

## 2

### Revisão Bibliográfica: Formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e fuligem em chamas

Neste capítulo são discutidos os principais trabalhos recentes envolvendo as técnicas laser para o estudo de formação da fuligem e dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) em processos de combustão.

#### 2.1

##### Estudos em chamas laminares

Diversos tipos de chamas são empregados para o estudo da formação da fuligem em chamas, escolhidas de acordo ao tipo de fenômeno a ser estudado e estabilizadas em diferentes tipos de queimadores [15,18]. Por exemplo, quatro tipos de chamas laminares foram estudados por Kholghy et al. [19], baseado na classificação do International Flame Workshop [18]. As três primeiras representam configurações axi-simétricas do tipo *co-flow*, para chamas de difusão de etileno. O tipo A representa o queimador do tipo Santoro, que precisa de uma chaminé para estabilização, apresenta dois subtipos: “*Coflow 1<sup>a</sup>*” e “*Coflow 4*”, diferenciadas principalmente pela velocidade do ar que é 3,5 vezes maior para a última. A do tipo B é também realizada em um queimador do tipo Santoro, porém trata-se de uma chama parcialmente pré-misturada com oxigênio. A chama tipo C é obtida num queimador do tipo Gülder, que é muito utilizada para calibração da técnica de LII. O quarto tipo de chama, D, é obtida em um queimador de chama plana McKenna, o qual é constituído de uma placa porosa de metal sintetizado, sobre a qual é estabilizada uma chama pré-misturada de etileno e oxigênio, com uma cortina de proteção de ar ou nitrogênio.

Quay et al. [20] aplicaram a técnica de incandescência induzida por laser (LII), para medir a distribuição bidimensional da fração volumétrica de fuligem  $f_v$ , numa chama laminar hiperventilada *co-flow* de etileno e ar. Os resultados bidimensional permitem eliminar muitas das limitações associadas às medidas tradicionais de  $f_v$  obtidas pela técnica de extinção laser, tal como a inversão tomográfica de um conjunto de medições integrais,  $\int f_v dl$ , ao longo do caminho

óptico do feixe,  $l$ . A comparação dos resultados destas duas técnicas mostrou uma excelente concordância entre os valores medidos.

Axelsson et al. [21] utilizaram a técnica de extinção laser para calibrar os resultados da técnica de incandescência induzida por laser (LII) em chamas planas pré-misturadas de etileno e ar. As medidas de extinção determinam a integral da fração volumétrica de fuligem,  $\int f_v dr$ , que pode ser correlacionada aos resultados qualitativos de  $LII(r, z)$ , se o caminho óptico,  $r$ , se superpõe ao plano laser de incandescência utilizado. Foi observado que a hipótese de chama unidimensional é estritamente válida até aproximadamente 15 mm acima da superfície do queimador. A partir desta altura há influência do maior tamanho das partículas de fuligem nas bordas da chama. Os autores recomendaram o uso de extinção para a calibração simultânea/*on-line* para partículas de fuligem de até 10 nm.

O efeito do aquecimento das partículas de fuligem pela fluência de irradiação laser (razão entre a energia do laser e a área transversal do plano) foi modelado por Michelsen et al. [22]. Dois regimes de operação foram analisados para um feixe de 532 nm, um de baixa ( $0,05 J/cm^2$ ) e outro de alta fluência ( $0,7 J/cm^2$ ). No regime de alta fluência ocorre a sublimação da fuligem e os processos físicos e químicos como hibridação, fotodesorção e oxidação se tornam importantes. O nível de incerteza para este segundo regime é maior do que do primeiro, onde a sublimação de fuligem pode ser negligenciada. No primeiro regime, os processos de interação do laser com a fuligem são mais simples, e os modelos obtêm um alto nível de coincidência com as medidas. As principais fontes de incerteza estão associadas às propriedades da fuligem: densidade  $\rho_s$ , calor sensível, coeficientes de acomodação térmica  $\alpha_T$  e a função de absorção do índice de refração  $E(m)$ .

Para Bladh et al. [23] a formação de fuligem em uma chama laminar não pré-misturada tem um comportamento difícil de ser interpretado. Ao contrário, uma chama pré-misturada plana é mais fácil de se caracterizar, pois pode ser considerada unidimensional. O crescimento da fuligem pode ser seguida no tempo, desde o início da formação das partículas até a agregação e aglomeração.

Hadef et al., [24] utilizaram a técnica de incandescência induzida por laser resolvida no tempo (TiRe LII) para determinar o diâmetro médio da distribuição de partículas primárias da fuligem (CMD) numa chama laminar não pré-misturada de

etileno com  $h_f = 65 \text{ mm}$  de altura. Devido à maior relação de área por unidade de volume, as partículas menores arrefecem mais rapidamente, e o decaimento temporal do sinal LII resulta ser diferente. Com a captura do sinal em dois diferentes instantes é possível inferir o diâmetro das partículas primárias sem necessidade de calibração. A distribuição radial de diâmetros apresenta uma dispersão em torno de  $20 \text{ nm}$ , para uma altura de  $z/h_f = 0,46$ . No entanto, a dispersão diminui a  $5 \text{ nm}$ , para alturas superiores a  $z/h_f = 0,79$ .

Vander Wall [16] estudou a formação da fuligem e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em chamas laminares fuliginosas não pré-misturadas, mediante a excitação laser de  $266 \text{ nm}$  e de  $1064 \text{ nm}$ . A excitação em  $1064 \text{ nm}$  induz a incandescência da fuligem, enquanto que a excitação em  $532 \text{ nm}$  induz simultaneamente a incandescência da fuligem e fluorescência de PAH. A comparação dos resultados permite distinguir entre as regiões de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e de incandescência da fuligem, onde não existe superposição espacial. Se observa também que existe uma região obscura no início da região de incandescência. Imagens por microscópio eletrônico de transmissão (TEM) de amostras de material obtidas nesta região, mostram a presença de partículas primárias precursoras da fuligem [25]. Na região de fluorescência, a distribuição dos PAH indica o crescimento dos PAH pelo deslocamento da sua distribuição no sentido vertical. No entanto, a emissão intensa da fuligem em todo o espectro eletromagnético se superpõe à débil emissão da fluorescência onde ambas as coexistem.

A separação espacial dos sinais de fluorescência e incandescência foi mostrada por Schoemaeker Moreau et al. [26], para uma chama pouco fuliginosa de metano, empregando a excitação laser a dois comprimentos de onda, também conhecida como LII de duas cores:  $532 \text{ nm}$  e  $1064 \text{ nm}$ . A excitação em  $532 \text{ nm}$  induz a emissão simultânea de fuligem e PAH, enquanto só a fuligem é excitada por  $1064 \text{ nm}$ . O sinal da fluorescência dos PAH é resultado da subtração destes duas sinais.

A medição simultânea de PAH e da fuligem é possível empregando uma detecção simultânea ou próximas à excitação laser, pois o tempo de vida da fluorescência é curto quando comparado com o da incandescência de partículas [27,28]. Por exemplo, Cignoli et al. [29] aplicaram tempos diferentes de detecção

para identificar os sinais de incandescência ou fluorescência, e assim determinar as distribuições dos campos de PAH e fuligem numa chama não pré-misturas, num queimador *co-flow*.

No entanto, a separação do sinal de fluorescência pelo método de LII por duas cores [26] requer de um adequado alinhamento das duas fontes laser. Uma variante a este método foi proposta por Bouvier et al. [30], chamada de detecção “prompt-delay”, que se baseia no curto tempo de vida da fluorescência  $\tau_F < 50 \text{ ns}$ . A detecção simultânea com o pulso laser (*prompt*) captura os sinais de fluorescência e incandescência e, por outro lado, uma detecção 50 ns após o pulso laser captura apenas o sinal de incandescência. Um fator de escala permite subtrair estes sinais e possibilitam que o sinal de fluorescência seja determinado.

Com o objetivo de caracterizar tipos de PAH, diferentes espectros de fluorescência foram obtidos por Satoh et al. [31]. Os espectros mostraram que os máximos valores de intensidade de fluorescência se deslocam no sentido do infravermelho conforme a complexidade (número de anéis) destas espécies aumenta. Comportamento similar é observado com relação ao aumento do comprimento de onda do laser de excitação. Estes resultados ilustram o fenômeno de redução da separação de energia entre o estado eletrônico excitado e o fundamental com o aumento do tamanho da molécula de PAHs. Portanto, a região de fluorescência se desloca para maiores comprimentos de onda com o incremento do tamanho dos PAH [32]. Este fenômeno pode ser empregado para caracterização do crescimento de PAH no interior das chamas.

Hayashida et al. [33] caracterizaram o processo de formação e oxidação da fuligem em chamas laminares, determinando as distribuições de PAH, fuligem e do radical hidroxila (*OH*). Os espectros de fluorescência induzida por plano laser (PLIF) medidos ao longo da chama mostraram um claro deslocamento para o vermelho, o que é representativo do crescimento das espécies aromáticas. O aumento do sinal da fuligem (LII) coincidiu com o decréscimo daquele de PAH (PLIF-PAH), pois a partir destes a fuligem é formada. Finalmente, o decaimento e desaparecimento da fuligem foram atribuídos à presença de *OH*, que é um agente oxidante da fuligem.

Os espectros de fluorescência dos PAHs percorrem as regiões do ultravioleta ao visível, sobrepondo-se às faixas de fluorescência de outras espécies químicas (*OH*, *CH*, etc.). Dentre estas, a fluorescência de  $C_2$ , localizadas nas bandas

de Swan (473, 516, 563, 618 *nm*) [34,35], causam interferência na medição de incandescência da fuligem e devem ser evitadas. Estas interferências são reduzidas ou evitadas mediante o emprego de filtros passa banda com boa resolução espectral.

A fim de avaliar o crescimento dos vários tipos de PAH, em termos do número de anéis, Xiao et al. [36] empregaram bandas centradas em 340 *nm*, para um e dois anéis, 400 *nm* para três e quatro anéis e 500 *nm* para detectar PAH de cinco ou mais anéis. Foi observado que a intensidade medida de fluorescência de PAH em chamas de propano é uma ordem de grandeza maior do que naquelas de metano. Uma vez que o aumento da vazão de ar incrementa a taxa de estiramento, ocorre a redução da formação de fuligem nas chamas estudadas.

A caracterização dos espectros de fluorescência de PAH em chamas pré-misturadas e difusivas foi realizada por Bejaoui et al. [37] mediante diferentes fontes de excitação laser, na região do UV até o visível. A chama de difusão parece proporcionar uma melhor seletividade às medidas de LIF devido à estratificação das classes de tamanhos dos PAH ao longo da altura da chama. Na chama pré-misturada, todas as classes de tamanho de PAH coexistem espacialmente, tornando mais complexa a análise das medidas de LIF. Os espectros de fluorescência mostram o deslocamento de seu máximo de intensidade para o infravermelho conforme se incrementa a distância vertical. Com excitação em 266 *nm* a fluorescência dos PAH de menor tamanho claramente domina os espectros de fluorescência resultantes e a contribuição dos PAH maiores é difícil de ser extraída do espectro, mesmo com sistemas de filtro óptico. Sob excitação em 355 *nm* os PAH pequenos (dois e três ciclos aromáticos) não são excitados eficientemente e os espectros de fluorescência resultantes são claramente mais deslocados para o vermelho, em comparação com a excitação em 266 *nm*. Finalmente, com excitação na região do visível, se excita seletivamente os PAH de maior tamanho formados na chama.

## 2.2

### Estudos em chamas turbulentas

O processo de formação da fuligem em chamas turbulentas tipo jato foi estudado por Lee et al. [38] empregando LII, LIF-OH e LIF-PAH quando da combustão de etileno e de ar. As imagens da fuligem mostraram estruturas intermitentes, anisotrópicas e finas e alinhadas com o eixo da chama. Já o radical

OH exibe estruturas corrugadas e distribuídos pela turbulência. Três regiões distintas e relacionadas foram observadas. Primeiro, uma região de crescimento da fuligem, onde OH e fuligem encontram-se irregularmente distribuídos, mas com o OH mais perto da linha central. O sinal medido LIF-PAH se encontra quase sempre sobre a linha central, marcando a zona de crescimento da fuligem. Em seguida foi observada uma região de mistura, que é afetada diretamente pela velocidade de injeção do jato de combustível. Finalmente, fuligem e OH interagem superpondo-se na região da extremidade da chama, onde ocorre sua oxidação. Nesta região permanecem apenas algumas parcelas de fuligem formada nas regiões precedentes.

Diversos tipos de queimadores têm sido utilizados a fim de estudar a formação de fuligem [39]. A quantidade de fuligem formada depende do tipo de combustível, da disponibilidade de oxigênio e do tempo de residência na chama e, logo, das características de mistura na chama. Infelizmente, não parece ser possível variar as taxas de mistura numa chama turbulenta independentemente de outros parâmetros que também influenciam a formação de fuligem. Por exemplo, a altura de descolamento da chama num queimador tipo “bluff-body” pode ser incrementada aumentando-se a taxa de estiramento aerodinâmica com um aumento da vazão [40] ou, então, pela redução do diâmetro do queimador. Isto, por sua vez, reduz a quantidade de fuligem na chama devido à pré-mistura entre combustível e ar que ocorre a montante da frente de chama descolada.

Qamar et al. [39] realizaram um estudo comparativo da fração volumétrica instantânea  $f_v(t)$  e média  $\bar{f}_v(t)$  da fuligem em chamas difusivas turbulentas em três tipos de queimadores: jato de precessão (PJ), jato simples (SJ), “bluff-body” (BB). A taxa de mistura é definida como o inverso do tempo de residência calculado como a razão da vazão de combustível e o volume da chama [41]. As chamas PJ e BB apresentaram a menor e maior taxa de mistura, respectivamente. Foi determinada uma relação inversa entre a taxa global de mistura e fração volumétrica de fuligem. Na chama PJ foi medida duas vezes mais fuligem do que na chama BB, quando a taxa global de mistura da chama PJ é uma ordem de grandeza maior que a BB. A fuligem foi observada mais perto do bocal para a chama PJ, devido à menor taxa de mistura. As maiores intensidades instantâneas  $f_v(t)$  são vistas nas chamas BB. Neste tipo de queimador, a fuligem aparece primeiro na zona de recirculação, que é seguida de uma região de ausência de fuligem, conhecida como garganta, onde as

taxas de estiramento são elevadas e evitam a formação de fuligem. Finalmente, na região de pluma é encontrada a maior presença de fuligem.

Qamar et al. [42] realizaram medições por LII para caracterizar a distribuição da  $f_v(t)$  na região superior da chama “Delft Flame III”. A função densidade de probabilidade (PDF) do valor máximo da fração volumétrica instantânea de fuligem,  $P(f_{v,max}(t))$ , em cada altura da chama foi usada para caracterizar a variação instantânea de  $f_v(t)$  nos diferentes planos de medição. A distribuição média,  $\bar{f}_v(t)$ , apresenta valores muito pequenos,  $\sim 2,5$  ppb, longe da região inicial da chama. No entanto,  $P(f_{v,max}(t))$  indica valores de  $\sim 0,3$  ppm, ou seja, duas ordens de grandeza maiores do que  $\bar{f}_v(t)$ . Os autores concluíram que a combinação de uma chama turbulenta de grande taxa de estiramento e a utilização de gás natural, com baixa propensão fuliginosa, resultou numa chama com baixa probabilidade de formar fuligem. Devido à elevada intermitência (97%) das estruturas fuliginosas, é necessário dispor de um grande número de amostras para que as medidas sejam estatisticamente representativas.

Mueller et al. [43] realizaram um estudo experimental (LII) e computacional da distribuição da fuligem numa chama turbulenta de etileno e de ar num queimador BB operando em regime dominado pelo jato central. Elevados valores máximos da fração volumétrica média  $\bar{f}_v(t)$  e baixa intermitência das estruturas de fuligem foram observados na região de recirculação. Isto foi atribuído à baixa taxa de deformação nesta zona. A intermitência aqui é definida como a probabilidade de não observar fuligem nas medidas. Ao contrário, a fuligem encontra-se distribuída principalmente na região de propagação do jato, mas com elevada intermitência. Na região intermediária, ou de garganta, é livre de fuligem, o que pode ser explicado pelas elevadas taxas de deformação que impedem a formação de PAH. Como consequência, pequenas quantidades de fuligem são encontradas, tendo sido atribuídas à não oxidação e ao transporte das estruturas fuliginosas provenientes da região de recirculação.

Narayanaswamy et al. [44] estudaram os campos instantâneos de velocidade e da  $f_v(t)$  na região de formação de uma chama turbulenta de etileno e ar variando-se o número de Reynolds do combustível. Foi determinado que as estruturas de fuligem se encontram quase sempre na região rica da chama, onde as maiores temperaturas favorecem a sua formação. A chama com menor taxa de estiramento

mostra um alongamento e continuidade das estruturas de  $f_v(t)$ . O incremento da velocidade do jato ocasiona uma maior intermitência e irregularidades nas estruturas de fuligem. Estas estruturas são formadas nas regiões de baixa taxa de deformação e, em seguida, transportadas e estiradas segundo as direções preferenciais das taxas de deformação.

## 2.3

### Conclusões parciais

A revisão de trabalhos da literatura mostra que diversos estudos apontam para a viabilidade da detecção dos PAH e fuligem em chamas laminares e turbulentas, ver Tabela 1. A fração volumétrica de fuligem e a fluorescência de PAH podem ser adequadamente detectadas, mas são poucos os estudos que fazem a excitação e detecção simultânea de ambos [16,30]. Na detecção dos PAH, apenas no trabalho de Vander Wal, et al [16] emprega três bandas espectrais de detecção para estudar o crescimento dos PAH no interior de chamas de etileno. Por este motivo, cinco filtros passa-banda são utilizados neste trabalho para determinar a distribuição dos PAH. Os estudos aplicados em chamas turbulentas apresentam apenas a caracterização da fração volumétrica de fuligem, e não da distribuição dos PAH. A dificuldade principal é a discriminação dos sinais, o que deve ser resolvido pela análise de imagens instantâneas.

Assim, o presente trabalho se justifica tanto pela contribuição ao estudo da distribuição dos PAH no interior das chamas, quanto como etapa intermediária para aplicação em chamas turbulentas de interesse industrial.

**Tabela 1 - Resumo dos estudos apresentados para chamas laminares**

Autores	Título	Técnicas $\lambda_{exc} - \lambda_{det} [nm]$	Tipo chama (Queimador) Combustível	Resultados relevantes
Quay et al. [20]	Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence.	LII: $\bar{f}_v$ 1064; 532 – 400 LE: $\bar{f}_v$ 532	Não pré-misturada (Santoro), Etileno	LII proporciona medidas 2-D, medidas 1-D por LE. A fuligem apresenta emissão espectral contínua e decaimento aproximado de 600 ns.
Axelsson et al. [21]	Laser-induced incandescence for soot particle size and volume fraction.	LII: $\bar{f}_v$ 1064 – 400; 470 LE: $\bar{f}_v$ 532 – 532	Pré-misturada (McKenna), Etileno	Calibração simultânea das medidas de LII, empregando extinção laser (LE).
Michelsen et al. [22]	Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models.	LII 532 – 500	Partícula primária de fuligem 30 nm	Elevada fluência ocasiona vaporização das partículas. Ampla dispersão dos resultados de 10 modelos temporais de LII.
Bladh et al. [23]	Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame.	2C-LII: $T$ da fuligem. 1064 – 445; 575  CARS: $T$ do gás	Pré-misturada (McKenna), Etileno	Incremento da temperatura da fuligem com a altura. O valor de $E(m)$ se incrementa de 0,2 – 0,45.
Hadef et al. [24]	The concept of 2D gated imaging for particle sizing in a laminar diffusion flame.	TiRe-LII: CMD 1064 – 450	Não pré-misturada (Santoro), Etileno	Distribuição do diâmetro médio das partículas de fuligem. Diâmetros mínimos de 10 nm na base e na ponta da chama. Valores máximos nas asas da chama (50 – 60 nm).
Vander Wal [16]	Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame.	LII: $\bar{f}_v$ LIF: PAHs 1064; 266 – 400; 500; 600	Não pré-misturada (Gulder), Etileno	Excitação UV induz sinais de LII e LIF. Deslocamento dos espectros de PAHs no sentido vertical, conforme se incrementa o $\lambda_{det}$ . Portanto, crescimento dos PAHs.
Schoemaeker Moreau et al. [26]	Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames.	LII: $\bar{f}_v$ LIF: PAHs 1064; 532 – 650; 410  CRD: Calibração LIF	Difusiva (Wolfhard–Parker) Metano-oxigênio-nitrogênio	Distribuição de PAH e fuligem (não simultâneo) Calibração de LII e PAH por CRD. A distribuição espacial de PAH e fuligem mostrou dependência da razão inicial de $C/O$ .

**Tabela 1 - Resumo dos estudos apresentados para chamas laminares (continuação)**

Cignoli et al. [29]	Time-delayed detection of laser-induced incandescence for the two-dimensional visualization of soot in flames.	LII: Fuligem 266 – (> 395)	Difusiva (Coflow) Propano	O sinal de fluorescência desaparece após 50 ns da excitação laser e depois só fuligem é observada.
Bouvier et al. [30]	Molecular species adsorbed on soot particles issued from low sooting methane and acetylene laminar flames: A laser-based experiment.	LII: fuligem LIF: PAHs 532 – <i>banda ampla</i>	Difusiva (McKenna híbrido) Metano	Detecção simultânea da fuligem e dos PAHs por: prompt-delay (0 – 50 ns). Sinal de PAHs obtida da imagem prompt (0 ns), empregando fator de proporcionalidade.
Satoh et al. [31]	Laser measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a flame.	LIF: PAHs 248; 290 – <i>espectografo</i>	Difusiva (Coflow) Propano	Os espectros de fluorescência dos PAH se deslocam para o IR, conforme se incrementa sua massa molar.
Hayashida et al. [33]	Grow characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons in dimethyl.	LII: fuligem LIF: PAHs 248; 457 – <i>espectografo</i>  LIF: OH	Difusiva (Coflow) Metano-Propano- Dimethyl Éter (DME)	Os PAH-LIF crescem até o início da formação de LII e desaparecem quando o máximo de LII é atingido. O máximo de OH é atingido quando a fuligem desaparece. O crescimento dos PAH dentro da chama DME é muito mais lento que o do metano e as chamas de propano.
Xiao et al. [36]	Relative polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in unsteady counterflow diffusion flames.	LIF:PAH 266 – 340; 400; 500	Counterflow diffusion flame Metano, propano	Com aumento da taxa de deformação, o sinal de LIF-PAH diminui drasticamente. O sinal LIF-PAH de propano é uma ordem de grandeza maior do que LIF-PAH de metano.
Bejaoui et al. [37]	Laser induced fluorescence spectroscopy of aromatic species produced in atmospheric sooting flames using UV and visible excitation wavelengths.	LIF:PAH <i>UV; visível</i> – <i>espectografo</i>	Pré-misturada (McKenna) Metano Difusiva-Turbulenta (McKenna híbrido) Diesel	Estudo dos espectros de fluorescência. Chama difusiva proporcionar melhor seletividade de LIF, devido à estratificação das classes de tamanho de PAH ao longo da altura da chama. Ao contrário da chama pré-misturada, onde todas as classes de tamanho PAH coexistem espacialmente. Com excitação visível, os PAH podem absorver e fluorescer até 680 nm.