

### 3

## Embasamento das técnicas de medição

Neste capítulo são apresentados os fundamentos das técnicas de medição empregadas neste estudo. Primeiro se descrevem as técnicas baseadas na radiação emitida naturalmente pela chama, que empregam a espectroscopia de emissão das espécies químicas formadas. Estas técnicas envolvem a quimiluminescência de radicais químicos e a radiação térmica das partículas de fuligem, a qual é utilizada na técnica de pirometria óptica de duas cores. Em seguida, são descritas as técnicas que fazem uso da medição por laser, isto é (1) a extinção da luz pelas partículas da fuligem, (2) a incandescência induzida por laser (LII) da fuligem e (3) a fluorescência induzida por plano laser (PLIF) dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH).

### 3.1

#### Técnicas baseadas na espectroscopia de emissão da chama

No processo de queima de hidrocarbonetos, combustível e oxidante reagem formando produtos de combustão, com liberação de energia na forma de emissão radiante na chama. Alguns dos compostos químicos formados emitem radiação eletromagnética que pode ser objeto de medição. Assim, o espectro de emissão da chama de hidrocarbonetos queimando com ar é constituído, em parte, pela superposição de espectros de banda cujas espécies emissoras principais são: CH, OH, C<sub>2</sub>, CN e NH, principalmente, e espectros de banda larga associados a CO<sub>2</sub> e fuligem [45]. Portanto, a detecção e análise destes espectros permitem caracterizar as regiões da chama onde estes compostos estão presentes.

#### 3.1.1

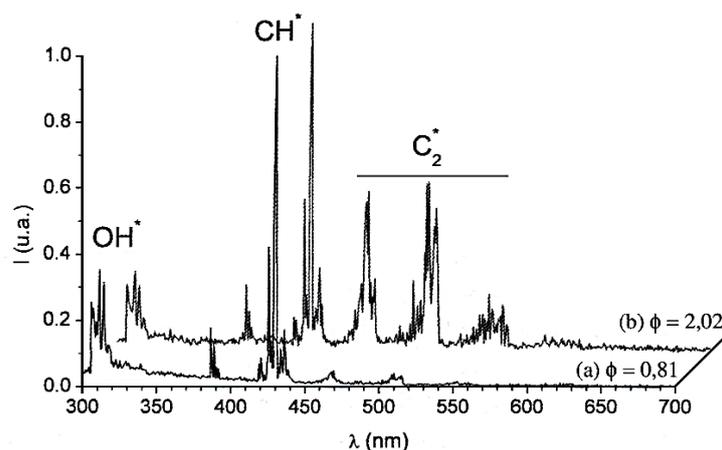
##### Quimiluminescência de radicais químicos

A quimiluminescência é definida como a emissão de luz proveniente de uma espécie química excitada, formada numa reação, quando ocorre relaxação para um nível de menor energia [46]. Estas espécies emitem radiação, isto é, possuem um espectro de emissão, em regiões, de banda ou contínuas, do espectro

eletromagnético. Estas regiões estão associadas às possíveis transições entre os estados de energia excitado e fundamental, os quais são próprios de cada molécula e dependem da complexidade de sua estrutura interna. Quando não há sobreposição de bandas espectrais de emissão de diferentes compostos, é possível identificar a presença de uma espécie química em particular.

Na combustão de chamas pré-misturadas de hidrocarbonetos se observa que as espécies intermediárias no processo de queima, como os radicais livres  $CH$ ,  $OH$ ,  $C_2$  e  $CO_2$ , são os principais responsáveis pela emissão nas regiões ultravioleta e visível [47]. Estas espécies, quando eletronicamente excitadas, apresentam um tempo de vida médio relativamente curto, antes de emitir um quantum de luz e retornar ao seu estado fundamental. Por isto, a emissão quimiluminescente pode ser relacionada com o local onde estas espécies são encontradas [45,47]. Note-se que a energia das moléculas excitadas também pode ser transferida pela reação com outras moléculas ou pela colisão não reativa e sem a emissão de luz (*quenching*).

A Figura 3 mostra os espectros de emissão normalizados para um determinado ponto de duas chamas pré-misturadas, pobre e rica, de gás liquefeito de petróleo (GLP) com ar. O GLP é principalmente composto de propano e butano na proporção de 1: 1 [48]. Nesta figura é possível observar a existência de bandas de emissão atribuídas aos radicais  $OH^*$ ,  $CH^*$  e  $C_2^*$ , o símbolo asterisco representa o estado excitado da espécie química.

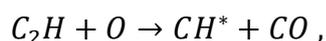


**Figura 3 - Espectros normalizados de uma chama de GLP e ar para mistura (a) pobre  $\phi = 0,81$  e (b) rica  $\phi = 2,02$ , adaptado de [48]**

As bandas de emissão do  $C_2$ , também conhecidas como bandas de Swan, se localizam na região visível do espectro, centradas em torno de  $473\text{ nm}$ ,  $516\text{ nm}$ ,  $563\text{ nm}$  e  $618\text{ nm}$  [34,35,45]. É possível observar na Figura 3 que, ao aumentar a

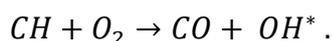
riqueza da mistura, se incrementa a intensidade relativa nos espectros do radical  $C_2$ , cuja produção pode ser atribuída à maior presença de átomos de  $H$  quando há excesso de combustível [48,49].

A emissão do radical  $CH^*$  se encontra na região visível (violeta-azul) e apresenta duas bandas, em torno de  $390\text{ nm}$  ( $B^2\Sigma$ ) e  $431\text{ nm}$  ( $A^2\Delta$ ). A segunda concentra cerca de 80% da energia emitida por esta espécie [50,51]. Esta maior intensidade da banda centrada em  $431\text{ nm}$ , que pode ser observada na Figura 3, é responsável pela cor azul da região de reação da chama, local onde este radical preferencialmente se encontra. O radical  $CH$  tem sido muito utilizado como marcador da frente de chama, pois existe numa camada fina, próxima da região de máxima temperatura e participa do processo de decomposição das moléculas de hidrocarbonetos [52,53]. A formação do radical  $CH^*$  é principalmente atribuída à reação entre um radical etinil e oxigênio molecular:



e a subsequente emissão quimiluminescente é dada pela reação  $CH^* \rightarrow CH + hv$  [53].

A emissão do radical  $OH^*$  ocorre na região ultravioleta, com máxima intensidade na banda em torno de  $309\text{ nm}$  e um pequeno extremo em  $285\text{ nm}$ , ambos os quais oriundos do estado  $OH(A^2\Sigma^+)$  [50,51]. O caminho dominante de formação do radical  $OH^*$  é a reação [54]:



Assim a oxidação do radical  $CH$  desempenha um papel importante na produção de  $OH^*$ . A Figura 3 mostra a banda de emissão do  $OH^*$  e, também, como sua intensidade relativa diminui quando se enriquece a proporção de combustível, o que pode ser explicado pela dependência da sua formação com a concentração de  $O_2$  [48].

A intensidade da quimiluminescência depende de muitos fatores, tais como o tipo de combustível, a temperatura local na chama e a densidade de espécies excitadas. As taxas das reações de combustão são dependentes da temperatura, e a radiação detectável de cada composto quimiluminescente é, efetivamente, produto das excitações química e térmica [13]. Portanto, as espécies químicas próximas às regiões de maior temperatura apresentaram maior intensidade quimiluminescente, sem que isto corresponda necessariamente à maior concentração. Assim a

quantificação da quimiluminescência como a concentração de espécies químicas não é tarefa evidente.

### 3.1.2

#### Luminosidade natural da fuligem

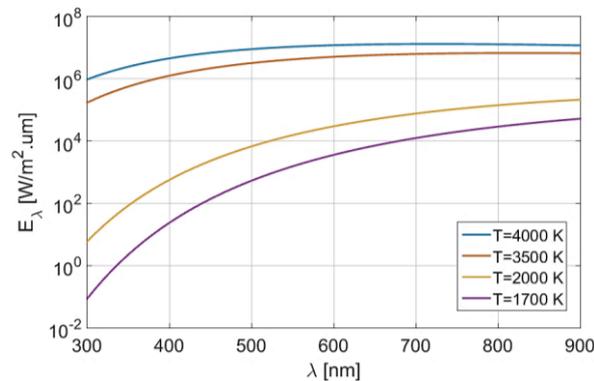
Durante a combustão de misturas ricas de hidrocarbonetos há excesso de carbono ou hidrogênio, o que pode ocasionar a formação de fuligem nas regiões da chama com excesso de combustível. Uma parte importante do espectro de emissão observado nas regiões ricas provem da radiação térmica de banda larga (contínua) das partículas de fuligem aquecidas. Devido à sua natureza carbonácea, estas são caracterizadas por distribuição espectral similar à de corpo negro na temperatura da chama. Porém, estas partículas de fuligem são pequenas, com diâmetros de 5 – 100 nm [1], quando comparadas ao comprimento de onda da luz visível (400 – 700 nm). Por isto, sua emissividade tende a aumentar para comprimentos de onda mais curtos, o que leva a uma distribuição de intensidade diferente daquela de um corpo negro na temperatura da chama [45].

Nas chamas não pré-misturadas de hidrocarbonetos e de ar, objetos deste estudo, o combustível e oxidante escoam lado a lado e a composição da mistura varia de rica a pobre. A fuligem é sempre formada no lado rico da chama. As chamas fuliginosas apresentam uma forte emissão radiante, contínua, associada à estas partículas aquecidas, a qual se sobrepõe ao espectro de quimiluminescência dos radicais livres  $CH^*$  ou  $OH^*$ . Métodos de filtragem, empregando a função de temperatura da chama com diferentes combinações de filtros, permitem subtrair a emissão de fundo da fuligem [55], mas estes não são utilizados neste trabalho.

As curvas de emissão de um corpo negro, mostradas na Figura 4, são utilizadas como uma aproximação para o estudo da fuligem formada nas chamas [35,56]. As curvas de intensidade para temperaturas típicas encontradas nas chamas (1600 K e 2000 K) permitem indicar a intensidade de radiação emitida por chamas fuliginosas, enquanto que as outras duas curvas (3500 K e 4000 K) são relevantes para medições da incandescência induzida por laser (LII).

Na Figura 4, também pode ser observada a importante variação da potência emissiva (em escala logarítmica) com a temperatura e o comprimento de onda. Esta variação tem que ser levada em consideração para a seleção e o ajuste dos

parâmetros das câmaras utilizadas nos experimentos, em particular da sensibilidade dos fotodetectores.



**Figura 4 - Potência emissiva espectral de corpo negro a diferentes temperaturas**

As técnicas de medição por espectroscopia de emissão em chamas consistem no estudo espectral da radiação emitida naturalmente pela chama, isto é sem excitação externa. Trata-se de medida de execução relativamente simples e não intrusiva, requerendo um sistema de captura com resolução espacial e temporal adequada. No presente estudo, este é constituído por um filtro passa banda, um conjunto de lentes e por uma câmara intensificada.

Enfim, cabe ressaltar que a determinação da distribuição de concentração de espécies químicas na chama requer que sejam considerados não somente os aspectos acima discutidos, como também a possibilidade de haver superposição da emissão espectral dos diversos compostos presentes.

### 3.1.3 Termometria de duas cores

A técnica de pirometria óptica, ou termometria de duas cores, permite medir a temperatura em chamas, baseando-se na espectroscopia de emissão, capturando a emissão de radiação térmica emitida espontaneamente pela fuligem formada. A pirometria de duas cores tem sido amplamente utilizada em estudos de chamas laminares [57-61].

#### 3.1.3.1 Fundamentos teóricos

Nesta técnica, a radiação em dois diferentes comprimentos de onda situados na faixa visível ou infravermelha (IR) é medida. A temperatura da fuligem é

determinada a partir da razão destas intensidades e indiretamente a temperatura da chama é obtida [62].

Dada a natureza carbonácea da fuligem, a intensidade de radiação da fuligem é associada aquela da radiação de corpo negro  $I_\lambda^{bb}$  e à emissividade espectral da fuligem,  $\varepsilon_\lambda$ . O valor de  $I_\lambda^{bb}$  é dada pela equação de Planck [63],

$$I_\lambda^{bb} = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]}, \quad (1)$$

sendo que  $C_1 = 2\pi hc^2$  e  $C_2 = hc/k_B$ , representam as constantes da equação de Planck,  $\lambda$  é o comprimento de onda de emissão,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Portanto, a emissão monocromática da fuligem pode ser expressa como:

$$J_\lambda(T) = \varepsilon_\lambda I_\lambda^{bb}. \quad (2)$$

Na eq. (1) a temperatura,  $T$ , pode ser explicitada se o denominador é aproximado por  $\exp(C_2/\lambda T)$ , quando  $\exp(C_2/\lambda T) \gg 1$ , o que é válido para a condição  $\lambda T < 3000$  [ $\mu mK$ ] [64]. Para as faixas de detecção entre 530 nm e 900 nm, usadas neste estudo, esta condição é verificada se as temperaturas máximas inferiores a 3400 [K] e 5600 [K], respectivamente, as quais são muito maiores do que as encontradas em chamas. Com esta aproximação, a partir das medidas  $J_{\lambda_1}$  e  $J_{\lambda_2}$ , em cada comprimento de onda,  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , a eq. (2) pode ser usada para resolver a temperatura [57]:

$$T = \frac{C_2 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[ \frac{J_{\lambda_1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}{J_{\lambda_2}} \right]}. \quad (3)$$

Esta equação pode ser reescrita usando a eq. (2):

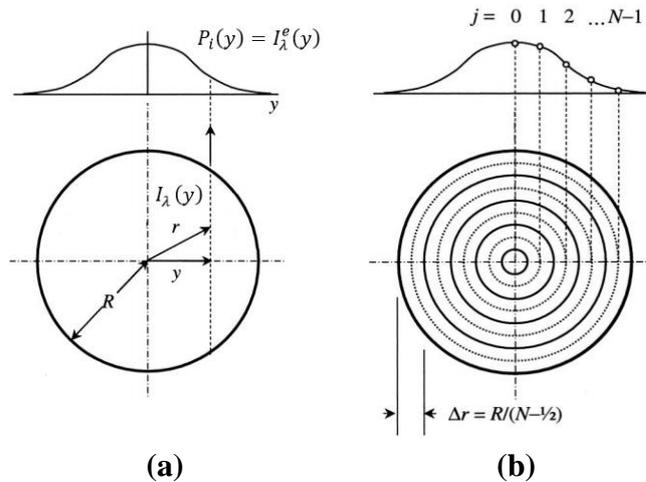
$$T = \frac{C_2 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[ \frac{I_{\lambda_1}^{bb} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5}{I_{\lambda_2}^{bb}} \right]}. \quad (4)$$

### 3.1.3.2

#### Implementação utilizada

A câmara ou fotodetector empregado na técnica de pirometria de duas cores mede a emissão monocromática total  $J_\lambda^e(y)$ , que representa o acumulado da

intensidade radiativa projetada o longo da corda ou caminho óptico,  $l$ , que atravessa a chama na posição radial  $y$ .



**Figura 5 - Emissão integrada de uma chama axisimétrica, (a) perfil horizontal e (b) discretização da seção transversal da chama, adaptado de [65]**

A Figura 5(a) mostra um corte transversal da chama numa determinada altura, onde a corda ou coordenada longitudinal do caminho óptico  $l$ , localizada numa posição  $y$  medida a partir do centro da chama,  $r$  é a coordenada radial da chama, igual a  $r = \sqrt{l^2 + y^2}$  e  $P_i(y)$  representa o perfil de intensidades acumulada medido nesta altura. Entretanto, para fazer uso das eq. (3) ou eq. (4), é necessário determinar a emissão  $J_\lambda(l)$  local num determinado ponto  $l$  do interior da chama. Isto requer o tratamento de dados medidos pela solução da equação de transferência radiante.

A energia emitida pelas partículas de fuligem pode ser atenuada no interior da chama, pois esta representa um meio *radiativo participante*, onde acontecem a emissão, absorção e espalhamento da energia. No entanto, a interação entre a luz e as partículas de fuligem ocorre no regime de Rayleigh, e portanto o espalhamento pode ser negligenciado (ver eficiência de espalhamento  $Q_{scat}$ , seção 3.2), desta forma, a equação de transferência radiativa num meio participante se escreve como [63]:

$$\frac{dI_\lambda}{dl} = J_\lambda(l) - k_{abs,\lambda}(l)I_\lambda, \quad (5)$$

onde  $I_\lambda$  é a intensidade de radiação espectral local,  $J_\lambda(l) = k_{abs,\lambda}(l)I_\lambda^{bb}$  representa o incremento de energia devido à emissão local da chama,  $k_{abs,\lambda}$  é conhecido como

o coeficiente de absorção (linear). O último termo da direita é a atenuação devida à absorção.

A solução da eq. (5) fornece a intensidade da emissão de radiação ao longo do caminho óptico,  $l$ , que atravessa a chama em  $y$ :

$$I_{\lambda}^e(y) = \int_{l_0(y)}^{l_1(y)} J_{\lambda}(l) \exp\left(-\int_{l_0(y)}^{l_1(y)} k_{abs,\lambda}(l') dl'\right) dl, \quad (6)$$

onde os termos  $l_0(y) = -\sqrt{R_f^2 - y^2}$  e  $l_1(y) = \sqrt{R_f^2 - y^2}$  representam os limites de integração da seção transversal da chama de raio  $R_f$ . A eq. (6) pode ser discretizada como [66]:

$$I_{\lambda}^e(y) = \sum_{i=1}^N \left[ k_{abs,\lambda}\left(\sqrt{l_i^2 + y^2}\right) I_{\lambda}^{bb}\left(\sqrt{l_i^2 + y^2}\right) \times \exp\left(-\sum_{m=i+1}^N k_{abs,\lambda}\left(\sqrt{l_m^2 + y^2}\right) \Delta l\right) \Delta l \right], \quad (7)$$

onde  $N$  é o número de seções (anéis) discretas e concêntricas da chama como é mostrado na Figura 5(b), na qual o coeficiente de absorção e a temperatura são considerados constantes. Neste caso, o algoritmo “Onion-peeling” foi empregado, por causa de sua simplicidade e adequação dada pela grade (resolução) das imagens capturadas. As relações geométricas para os anéis concêntricos e o caminho óptico são:

$$r_j = (j - 0,5)\Delta r, \quad y_j = (j - 1)\Delta r, \quad \Delta r = R_f/(N - 0,5).$$

Usando estas relações, a eq. (7) pode ser escrita como

$$P_i(y) = \sum_{i=j+1}^N \left\{ I_i^{bb} [1 - \exp(-k_i \Delta l_{i,j})] \exp\left[-\sum_{m=j}^{i-1} k_m \Delta l_{m,j}\right] - \sum_{m=j+1}^N k_m \Delta l_{m,j} \right\} + \sum_{i=j}^N \left\{ I_i^{bb} [1 - \exp(-k_i \Delta l_{i,j})] \exp\left[-\sum_{m=i+1}^N k_m \Delta l_{m,j}\right] \right\}, \quad (8)$$

onde a notação  $P_i(y) = I_{\lambda}^e(y)$  é empregada. Esta equação é um sistema linear  $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ , que permite determinar  $\mathbf{x} = [I_1^{bb}, I_2^{bb}, \dots, I_N^{bb}]^T$  a partir das medidas  $\mathbf{b} = [P_1, P_2, \dots, P_N]^T$ . Em outras palavras, obtém-se os valores de  $I^{bb}$  no plano de

simetria a partir de medidas de intensidade ao longo do caminho óptico. A partir dos valores de  $I_\lambda^{bb}$ , a eq. (4) permite determinar a temperatura. A matriz de coeficientes  $A$ , é dada por [59]:

$$A = \begin{cases} 0 & i < j \\ [1 - \exp(-k_i \Delta l_{i,j})] \exp \left[ - \sum_{m=i+1}^N k_m \Delta l_{m,j} \right] & i = j \\ [1 - \exp(-k_i \Delta l_{i,j})] \left\{ \exp \left[ - \sum_{m=j}^{i-1} k_m \Delta l_{m,j} \right] - \sum_{m=j+1}^N k_m \Delta l_{m,j} \right\} + \exp \left[ - \sum_{m=i+1}^N k_m \Delta l_{m,j} \right] & i > j \end{cases} \quad (9)$$

Resolvendo a matriz  $\mathbf{x}$  é obtido, e a distribuição radial da emissão de corpo negro (fuligem) na chama  $I_\lambda^{bb}(r)$  pode ser utilizada na eq. (4).

Na seção 3.2 é mostrado que existe uma relação entre o coeficiente de extinção e o comprimento de onda, eq. (17). Assim, considerando que a concentração de fuligem é uma propriedade física independente do comprimento de onda, a eq. (4) pode ser reescrita em termos da emissão local da chama a diferentes comprimentos de onda, segundo [59]:

$$T = \frac{C_2 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[ \frac{J_{\lambda_1} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^6 K_{e_2}}{J_{\lambda_2} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^6 K_{e_1}} \right]}, \quad (10)$$

onde  $K_e = 6\pi E(m)$  representa o coeficiente adimensional de extinção, e a função de absorção  $E(m)$  é determinada aqui a partir das correlações de Chang e Charalampopoulos [67].

O tratamento mostrado na eq. (8) necessita dos valores do coeficiente de absorção local na chama,  $k_{abs}(l)$ . Para chamas similares às estudadas neste trabalho foi determinado que a reabsorção, ou atenuação da radiação devido à presença da fuligem é pequena [68,69]. Assim, pode ser assumido que a chama é opticamente fina. Recentemente, medições dos campos de temperaturas feitos pelo grupo da USM (CHILE) [57-61] empregando procedimento similar ao usado aqui, confirmaram que a influência da atenuação é negligenciável [59]. Logo, neste trabalho não será considerado o efeito da atenuação da radiação da chama. Com isto, a eq. (7) pode ser simplificada e os coeficientes da eq. (9) se tornam [70]:

$$A = \begin{cases} 0 & i < j, \\ 2\Delta r[(j + 0.5)^2 - i^2]^{1/2} & i = j, \\ 2\Delta r[(j + 0.5)^2 - i^2]^{1/2} - [(j - 0.5)^2 - i^2]^{1/2} & i > j. \end{cases} \quad (11)$$

Cabe ressaltar que a equação integral, eq. (6), é mal colocada, ou seja, sua solução é sensível a pequenas perturbações nos valores de  $P_i(y)$ . Conseqüentemente, o sistema linear correspondente é mal condicionado. Para tratar esta dificuldade, uma regularização de ordem zero de Tikhonov é aplicada à solução do problema linear [65]. A regularização de Tikhonov consiste em adicionar uma matriz de regularização ao conjunto de equações lineares mal condicionadas [65] previamente obtidas pela deconvolução de “Onion-peeling”. Desta forma o problema original é aproximado, por um sistema linear mais bem condicionado:

$$(A^T A + \alpha_0 L^T L) \mathbf{x} = A^T \mathbf{b}, \quad (12)$$

onde  $L$  é a  $(N - 1) \times N$  é uma matriz suavizada que aproxima um operador diferencial de  $P_i(y)$  no espaço discreto e  $\alpha_0$  é o parâmetro de regularização. É necessário identificar o nível adequado do valor da regularização para cada conjunto de dados projetados no caminho óptico, de modo a obter uma distribuição de  $I^{bb}$  que sejam simultaneamente suaves e precisas [65]. Isto pode ser feito com a ajuda do critério da curva  $L$  ( $LCC$ ) [71], que é formada pelas normas de solução e dos vetores residuais ao usar diferentes níveis de regularização [65,71,72]. Neste estudo, foi determinado que um valor de  $\alpha_0 = 1 \times 10^{-4}$  regulariza adequadamente sem influir no resultado final de temperatura.

### 3.2 Extinção laser (LE)

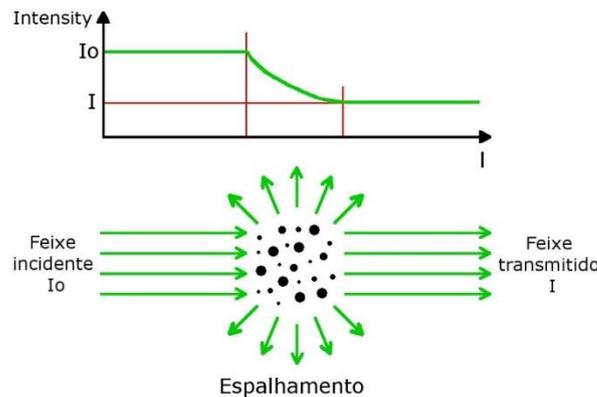
A técnica de extinção de luz é amplamente empregada para o diagnóstico da formação da fuligem em chamas, devido à sua simplicidade de implementação e exatidão. Esta técnica permite medir a integral da fração volumétrica da fuligem ao longo do caminho óptico percorrido na chama. Por extinção, aqui se entende a perda de energia de um feixe de luz colimado ao atravessar um meio que absorve e espalha a luz, como são as partículas de fuligem. Estes fenômenos são mostrados na Figura 6.

Zhao e Ladommatos [62] apresentam uma revisão da descrição das equações que governam o uso da técnica de extinção e sua relação com a fração volumétrica de fuligem. A lei de Beer-Lambert estabelece uma relação entre as

propriedades ópticas do meio atenuante e as intensidades do feixe colimado antes ( $I_0$ ) e depois ( $I$ ) deste meio:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\int_0^L k_{ex} dl\right), \quad (13)$$

onde  $L$  é o caminho óptico percorrido pelo laser no interior da chama e  $k_{ex}$  é o coeficiente de extinção.



**Figura 6 - Extinção da luz devido a uma nuvem de partículas, adaptado de [62]**

O coeficiente de extinção para uma nuvem de partículas esféricas é previsto pela teoria de espalhamento da luz, e relaciona o número, o tamanho e as propriedades das partículas como:

$$k_{ex} = \frac{\pi}{4} C_n \int_0^{\infty} Q_{ext} N(d_p) d_p^2 d(d_p), \quad (14)$$

onde  $C_n$  é o número de partículas por unidade de volume,  $Q_{ext}$  é a eficiência de extinção,  $d_p$  o diâmetro da partícula primária de fuligem e  $N(d_p)$  a função distribuição de probabilidade do diâmetro de partículas  $\int N(d_p) d(d_p) = 1$ .

Pode-se obter uma expressão matemática aproximada da eficiência de extinção,  $Q_{ext}$ , empregando a teoria do espalhamento de Rayleigh para esferas isotrópicas com diâmetro muito menor que o comprimento de onda do feixe. Esta aproximação é válida quando  $a \ll 1$  e  $a|m - 1| \ll 1$ , onde  $m$  é o índice de refração complexo e  $a = \pi d_p / \lambda_{exc}$ . Por exemplo, neste trabalho é empregado um feixe de extinção em  $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ , logo, para que a teoria de Rayleigh seja válida, é necessário que as partículas tenham diâmetros muito menores que  $170 \text{ nm}$ . Medições dos diâmetros típicos das partículas primárias mostram que estes estão em torno de  $5 - 30 \text{ nm}$  [23,73,74]. Assim é razoável empregar a teoria de Rayleigh para se descrever  $Q_{ext}$ , pois a extinção é resultado da eficiência de absorção  $Q_{abs}$ , e do espalhamento  $Q_{scat}$ . Portanto o valor de  $Q_{ext}$ , pode ser expresso como:

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{scat} = 4a \left[ -Im \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \right] + \frac{8}{3} a^4 Re \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (15)$$

Observa-se que quando  $a \ll 1$ ,  $Q_{scat}(a^4) \ll Q_{abs}(a)$ . Portanto, no presente estudo,  $Q_{ext} \approx Q_{abs}$ . Substituindo este resultado na eq. (14) introduzindo a definição de fração volumétrica da fuligem:

$$f_v = \frac{\pi}{6} C_n \int_0^\infty N(d_p) d_p^3 d(d_p), \quad (16)$$

assim, o coeficiente de extinção local pode ser expresso como [63]:

$$k_{ex} = 6\pi E(m) \frac{f_v}{\lambda_{ext}} = K_e \frac{f_v}{\lambda_{ext}}, \quad (17)$$

onde  $K_e$  é o coeficiente adimensional de extinção igual a  $K_e = 6\pi E(m)$  e,  $E(m) = -Im \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$  é a função de absorção do índice complexo de refração da fuligem  $m = n - ik$ . Finalmente, a lei de Beer-Lambert resulta em [63]:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left( - \frac{\int_0^L K_e f_v dl}{\lambda_{exc}} \right). \quad (18)$$

O parâmetro  $E(m)$  é função do índice de refração complexo da fuligem,  $m = n - ik$ , avaliado aqui no comprimento de onda da medição por extinção  $\lambda_{ext} = 532 \text{ nm}$ , como [63]:

$$E(m) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}. \quad (19)$$

Os valores de  $m$ ,  $E(m)$  ou  $K_e$  reportados na literatura apresentam grande dispersão entre os diferentes estudos [75-78]. Ainda não existe um consenso em sua determinação, tornando sua escolha num assunto aberto. Estes valores dependem entre outras coisas, do tipo de chama, do combustível utilizado, e da técnica de medição empregada na determinação destes valores. No presente estudo, as correlações dos índices do coeficiente de refração reportados por Chang e Charalampopoulos [67] são empregados aqui, e podem ser obtidos de:

$$\begin{aligned} n &= 1,811 + 0,1263 \ln \lambda + 0,027(\ln \lambda)^2 + 0,0417(\ln \lambda)^3, \\ k &= 0,5821 + 0,1213 \ln \lambda + 0,2309(\ln \lambda)^2 - 0,01(\ln \lambda)^3. \end{aligned} \quad (20)$$

Para o comprimento de onda do laser de extinção empregado,  $\lambda_{ext} = 0,532 \mu\text{m}$ , obtém-se um valor de  $m = 1,7316 - i 0,6$  e, por conseguinte,  $E(m) = 0,2395$ .

Note-se que a técnica de extinção apresenta incertezas intrínsecas, pois as partículas primárias não são perfeitamente esféricas e podem formar aglomerados (clusters) de geometria complexa conforme o tempo de residência na chama aumenta. Ademais, mesmo para chamas simples, não é razoável esperar que a distribuição de fuligem seja uniforme ao longo do caminho óptico [79]. Portanto, o valor de  $K_e$  poderia variar no interior das chamas [77]. Em chamas turbulentas não pré-misturadas, as estruturas da fuligem nas regiões superiores da chama (maior tempo de residência) são grandes e contém centenas de partículas primárias [80]. Medições feitas nestas regiões mostram que o espalhamento da luz representa cerca de 20 – 30% da extinção total [78], deixando assim de ser negligenciável, tal como pode ser assumido para as regiões inferiores, onde são encontradas partículas primárias. Nestas regiões inferiores da chama a absorção não pode ser atribuída unicamente às partículas primárias de fuligem, pois co-existem compostos, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que tem propriedades absorventes da luz do laser em comprimentos de onda UV ou visível [81]. No entanto, estudos em chamas laminares não pré-misturadas de etileno [77] mostraram variações pouco significativas de  $K_e$  ao longo da chama, resultado que é assumido aqui.

Utilizando a hipótese simplificadora de que o coeficiente adimensional de extinção  $K_e$  é constante ao longo do caminho óptico,  $L$ , a técnica de extinção permite calcular um valor médio  $\bar{f}_v$  a partir do valor integrado da fração volumétrica de fuligem,  $\bar{f}_v L = F_v = \int_0^L f_v dl$ , como:

$$\bar{f}_v = -\frac{\lambda}{K_e L} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (21)$$

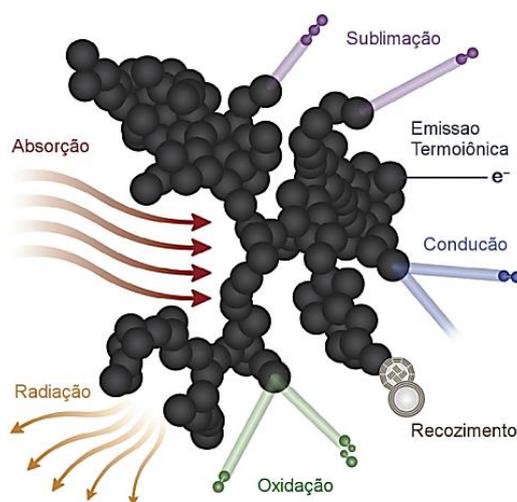
Medições feitas nas chamas pré-misturadas estabilizadas num queimador McKenna, mostraram que a porcentagem do espalhamento/absorção a diferentes comprimentos de onda de extinção se encontram entorno de 4 % a 450 nm e 1,6 % a 800 nm [82], confirmando que a aproximação de espalhamento negligenciável é adequada neste caso. Estudos recentes neste tipo de chama [83,84] indicam que a fração volumétrica inferida das medições por extinção é sempre maior ao utilizar feixes na região espectral visível (400 – 700 nm) do que na região do infravermelho, devido à absorção adicional dos PAHs. Por este motivo, as medidas por extinção deveriam ser realizadas em regiões livres de PAHs, ou utilizando  $\lambda_{ext}$  no infravermelho para evitar sua absorção pelos PAHs [84]. Neste trabalho as

medidas de calibração por extinção são feitas numa altura intermediária da chama, onde a presença dos PAH é pequena e sua contribuição para a atenuação negligenciável. Portanto, se assume que a extinção da luz é devida apenas à presença da fuligem.

### 3.3

#### Técnica de incandescência induzida por laser (LII)

A técnica de medição de incandescência induzida por laser (LII) é mais complexa do que as precedentes, pois envolve vários fenômenos físicos e/ou químicos que ainda não são completamente entendidos. Os principais fenômenos no processo de incandescência de um aglomerado de partículas primárias de fuligem podem ser observados na Figura 7. O princípio básico da LII é o rápido aquecimento das partículas primárias que compõem o aglomerado, até valores próximos da temperatura de sublimação do carbono  $\approx 3800\text{ K}$ , com o objetivo de estimular a emissão de radiação [56]. Os compostos de carbono que compõem a fuligem são bons absorvedores da radiação eletromagnética numa larga banda de comprimentos de onda de excitação,  $\lambda_{exc}$ . O rápido aquecimento da fuligem por irradiação de um intenso pulso laser gera emissão de radiação similar à do corpo negro. Se detectada e medida, esta permite evidenciar assim a distribuição de fuligem na região excitada. O sinal de incandescência,  $S_{LII}$ , é influenciado pelo tamanho e pela forma das partículas, sua localização, sua fração volumétrica da fuligem, sua temperatura, entre outros.



**Figura 7 - Processos de transferência de energia num aglomerado de partículas de fuligem, adaptado de [85]**

A adequada aplicação e interpretação dos resultados obtidos ao empregar esta técnica, requerem conhecer e entender estes fenômenos. Sendo esta a primeira experiência em usar *LII* no laboratório de combustão e turbulência da PUC-Rio, uma revisão destes é apresentada na seção seguinte.

### 3.3.1

#### Processos físico-químicos associados à incandescência

Michelsen [85] apresenta uma revisão recente da descrição dos fenômenos envolvidos na técnica de LII. O balanço de energia para uma partícula de fuligem de diâmetro  $d_p$ , densidade  $\rho_s$ , e calor específico  $C_s$ ; permite escrever a taxa de variação da temperatura,  $T$ , com o tempo,  $t$ , como [85]:

$$\rho_s c_s \frac{\pi d_p^3}{6} \frac{dT}{dt} = \dot{E}_{abs} + \dot{E}_{rad} + \dot{E}_{cond} + \dot{E}_{sub} + \dot{E}_{ox} + \dot{E}_{rec} + \dot{E}_{ter}, \quad (22)$$

onde  $\dot{E}_{abs}$  é a taxa de aquecimento por absorção,  $\dot{E}_{rad}$  é a taxa de resfriamento por radiação,  $\dot{E}_{cond}$  é a taxa de resfriamento por condução,  $\dot{E}_{sub}$  é a taxa de resfriamento por sublimação,  $\dot{E}_{ox}$  é a taxa de aquecimento por oxidação,  $\dot{E}_{rec}$  é a taxa de aquecimento por recozimento (*annealing*) e  $\dot{E}_{ter}$  é a taxa de resfriamento por emissão termoiônica.

O aquecimento das partículas devido à absorção da energia do feixe laser  $\dot{E}_{abs}$  é o primeiro e mais importante passo do processo *LII*. O aquecimento da partícula depende da irradiação do laser  $G_e(t)$  e da seção transversal de absorção da partícula  $\sigma_{abs}$ .

$$\dot{E}_{abs} = \sigma_{abs} G_e(t). \quad (23)$$

O regime de Rayleigh é aplicável quando o diâmetro das partículas é muito menor do que o comprimento de onda de excitação laser ( $d_p \ll \lambda_{exc}$ ) e permite expressar o valor de  $\sigma_{abs}$  como [86]:

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m)}{\lambda_{exc}}, \quad (24)$$

onde  $E(m)$  é a função de absorção do índice de refração complexo,  $m$ . A eq. (24) indica que a absorção da energia do laser é inversamente proporcional ao comprimento de onda do laser. Assim, a escolha de menores  $\lambda_{exc}$  incrementa o aquecimento das partículas.

A taxa de resfriamento devido à radiação das partículas de fuligem,  $\dot{E}_{rad}$ , é dada pela emissão de um corpo negro  $I_{\lambda}^{bb}$ , eq. (1), modificada pela emissividade da fuligem  $\varepsilon_{\lambda}$ , e integrada em todo o espectro:

$$\dot{E}_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} I_{\lambda}^{bb} d\lambda. \quad (25)$$

Considerando-se válida a aproximação de Rayleigh, a emissividade  $\varepsilon_{\lambda}$ , está relacionada à seção transversal de absorção  $\sigma_{abs}$ , como:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{4\sigma_{abs}}{\pi d_p^2} = \frac{4\pi d_p E_{\lambda}(m)}{\lambda}. \quad (26)$$

O valor da função de absorção  $E_{\lambda}(m)$  depende do comprimento de onda e levando-se em conta a lei de Kirchhoff [63], também descreve as propriedades de emissão das partículas. A integração da eq. (25) assumindo que  $E_{\lambda}(m)$  é independente de  $\lambda$  e usando a eq. (26) permite exprimir o valor de  $\dot{E}_{rad}$  como [87]:

$$\dot{E}_{rad} = -\frac{198,97\pi^3 d_p^3 (k_B T)^5 E(m)}{h(hc)^3}. \quad (27)$$

O resfriamento radiativo é consideravelmente menor do que o mecanismo de resfriamento condutivo a pressão atmosférica, ou do que o resfriamento evaporativo a elevadas fluências do laser. No entanto, o resfriamento radiativo é o mecanismo dominante em condições de baixa fluência e ou no vácuo [88].

A seguir, são descritas as demais formas de resfriamento das partículas mostradas na eq. (22). Note-se que, a emissão de radiação das partículas de fuligem é o sinal responsável detectado na técnica de incandescência induzida por laser. Assim, a leitura dos parágrafos seguintes pode ser evitada sem perda do entendimento das próximas seções da tese.

Para baixas e moderadas fluências do laser, o resfriamento condutivo,  $\dot{E}_{cond}$ , é o mais importante processo de perda de energia pela partícula, em particular a pressão atmosférica e menores do que esta. Considerando que, na escala da partícula, ocorra o regime de escoamento molecular livre, onde o livre caminho médio é maior do que o diâmetro das partículas, a taxa de transferência de calor por condução entre a superfície de uma partícula de fuligem e as moléculas do gás circundante,  $\dot{E}_{cond}$ , pode ser expressa como [89]:

$$\dot{E}_{cond} = -\pi d_p^2 Z_{surf} \Delta h, \quad (28)$$

onde  $Z_{surf}$  é a taxa de colisão molar do gás e  $\Delta h$  é a variação de entalpia das partículas devido às colisões gás-superfície. O termo  $Z_{surf}$  é dado por [89]:

$$Z_{surf} = \frac{P_0}{RT_0} \left( \frac{RT_0}{2\pi W_a} \right)^{0.5}, \quad (29)$$

onde  $T_0$  e  $P_0$  são a temperatura e pressão ambiente respectivamente,  $R$  é a constante universal dos gases e  $W_a$  é a massa molecular do ar. Note-se que o ar é geralmente usado como substituto dos gases presentes em chamas, cuja composição é a priori desconhecida. Utilizando uma abordagem de volume de controle a pressão constante [89], a variação de entalpia  $\Delta h$  pode ser calculada a partir das propriedades do gás circundante como:

$$\Delta h = \int_{T_0}^{T_f} \left[ C_p(T) + \frac{R}{2} \right] dT \approx \alpha_T \int_{T_0}^T C_p(T) dT + \frac{R}{2} (T - T_0), \quad (30)$$

onde  $C_p$  é o calor específico a pressão constante e  $T_f$  é a temperatura das moléculas depois do impacto com a superfície. Como  $T_f$  é desconhecido,  $\Delta h$  pode ser aproximada empregando-se o coeficiente de acomodação térmica,  $\alpha_T$ , que leva em conta o fato que a temperatura das moléculas de gás e das partículas poderiam ser diferentes, depois do impacto com a superfície. Quando  $\alpha_T = 0$ , as moléculas se dispersam elasticamente da superfície, e se  $\alpha_T = 1$  os graus de liberdade das moléculas são completamente equilibrados com a superfície [89]. O termo adicional  $R/2$  surge da energia adicional de translação do grupo de moléculas do gás que colidem com a superfície das partículas [90,91]. O valor de  $C_p(T)$  na eq. (30) pode ser suposto constante, o que teria pouco impacto no valor de  $\dot{E}_{cond}$ . Porém negligenciar o trabalho de expansão, empregando-se  $C_v$  no lugar de  $C_p$ , pode decrescer o valor de  $\dot{E}_{cond}$  em 22 – 29% [89]. Finalmente, a taxa de resfriamento por condução  $\dot{E}_{cond}$  pode ser expressa como:

$$\dot{E}_{cond} = -\pi d_p^2 \frac{\alpha_T P_0}{RT_0} \left( \frac{RT_0}{2\pi W_a} \right)^{0.5} \left[ \int_{T_0}^T C_p(T) dT + \frac{R}{2} (T - T_0) \right]. \quad (31)$$

Para elevadas fluências do laser, as perdas de energia por sublimação  $\dot{E}_{sub}$  são o mais significativo mecanismo de transferência de calor. Este pode ser responsável pelo rápido decaimento do sinal de incandescência  $S_{LII}$  devido à perda de massa durante o pulso laser [85]. A taxa de perda de energia das partículas de fuligem por sublimação,  $\dot{E}_{sub}$ , pode ser calculada como:

$$\dot{E}_{sub} = \frac{\Delta H_V}{W_V} \left( \frac{dM}{dt} \right)_{sub}, \quad (32)$$

onde  $\Delta H_V$  é a entalpia de formação média de um aglomerado de partículas de fuligem sublimado, de massa molecular média  $W_V$ . A taxa de perda de massa por sublimação  $\left( \frac{dM}{dt} \right)_{sub}$  é dada por [85]:

$$\left( \frac{dM}{dt} \right)_{sub} = \frac{-\pi d_p^2 W_V \alpha_M p_V}{RT} \left( \frac{RT}{2\pi W_V} \right)^K, \quad (33)$$

onde  $\alpha_M$  é o coeficiente de acomodação mássica dos aglomerados vaporizados, que leva em conta o desequilíbrio da cinética da evaporação e os efeitos reais do vapor,  $p_V$  é pressão parcial dos aglomerados de carbono sublimados, e o valor do expoente  $K$  situa-se entre 0,5 e 0,4 [92].

A oxidação das partículas  $\dot{E}_{ox}$  leva a um acréscimo da temperatura e redução do tamanho. Porém, este mecanismo é lento e menos significativo do que a perda de calor por sublimação a fluências elevadas [85]. A elevadas temperaturas a reação na superfície da partícula produz principalmente  $CO$  [93,94], e, assim, o aquecimento devido à oxidação  $\dot{E}_{ox}$  pode ser expresso como [89]:

$$\begin{aligned} \dot{E}_{ox} = \frac{1}{W_1} \left\{ \Delta H_{OX} + \int_{T_{ref}}^{T_f^{CO}} \left[ C_P^{CO}(T) + \frac{R}{2} \right] dT \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int_{T_{ref}}^{T_0} \left[ C_P^{O_2}(T) + \frac{R}{2} \right] dT \right\} \left( \frac{dM}{dt} \right)_{ox}, \end{aligned} \quad (34)$$

onde  $W_1$  é a massa molecular de um átomo de carbono,  $\Delta H_{OX}$  é a entalpia da reação  $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$  (à temperatura de referencia  $T_{ref}$ ),  $T_f^{CO}$  é a temperatura com que o  $CO$  deixa a superfície da partícula,  $C_P^{CO}$  é o calor específico do  $CO$ ,  $C_P^{O_2}$  é o calor específico do  $O_2$ . A taxa de perda de massa devido à oxidação é dada por [89]:

$$\left( \frac{dM}{dt} \right)_{ox} = \frac{\pi d_p^2 W_1 2k_{ox}}{N_a}, \quad (35)$$

onde  $N_a$  é a constante de Avogadro,  $k_{ox}$  é a taxa da reação  $2CO + O_2 \rightarrow 2CO$ . Note-se que a concentração de outras espécies, como os radicais  $OH$  e  $O$ , podem ser significativas, o que incrementaria a taxa de oxidação [95,96]. Porém a oxidação por  $O_2$  nas temperaturas típicas do LII é rápida e quase controlada por difusão, sendo usada para modelar o efeito das espécies oxigenadas [85].

Devido à irradiação laser, partículas primárias de fuligem podem passar por um processo de recozimento (*annealing*) a temperaturas superiores a 2500 K [97].

Isto tem por efeito alterar a sua estrutura interna [98]. O recozimento, que se espera ser de natureza exotérmica, tem sua taxa de aquecimento,  $\dot{E}_{rec}$ , expressa como [85]:

$$\dot{E}_{rec} = \frac{-\Delta H_{ann} k_{ann} N_d}{N_A}, \quad (36)$$

onde  $\Delta H_{ann}$  é a entalpia de recozimento,  $k_{ann}$  é a constante do modelo, e  $N_d$  considera o número de sítios de defeitos na partícula.

O último processo de transferência de calor descrito aqui é a emissão termoiônica,  $\dot{E}_{ter}$ , que é a liberação de elétrons pelas partículas de fuligem aquecidas. A taxa de resfriamento,  $\dot{E}_{ter}$ , pode ser calculada pela aproximação de Richardson-Dushman [22]:

$$\dot{E}_{ter} = \frac{4\phi m_c (\pi d_p k_B T)^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right), \quad (37)$$

onde  $\phi$  é uma função trabalho própria do material ( $\phi = 7,37 \times 10^{-19} J$  para o carvão) [99], e  $m_c$  é a massa do elétron. Acredita-se que a emissão termoiônica tenha pequena influência na taxa de resfriamento e, geralmente, seu aporte é negligenciado [22].

### 3.3.2

#### Relação do sinal de incandescência $S_{LII}$ com a fração volumétrica de fuligem $f_v$

O sinal de incandescência,  $S_{LII}$ , que um fotodetector captura resulta da emissão de radiação,  $\dot{E}_{rad}$ , de uma distribuição de partículas aquecidas de fuligem. Este sinal pode ser determinado a partir das equação eq. (25) quando integrada num ângulo sólido  $\Omega$ , como segue [62]:

$$S_{LII} = V_{mv} \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{t_0} C_n(t) W(t) \int_0^\infty N(d_p) \int_0^\infty Q_{abs} I_\lambda^{bb} d\lambda d(d_p) dt, \quad (38)$$

onde  $V_{mv}$  é o volume de medição,  $C_n(t)$  é o número de partículas por unidade de volume,  $\lambda$  é o comprimento de onda da emissão do sinal,  $W(t)$  é a função de amostragem (definida abaixo),  $N(d_p)$  é a distribuição normalizada do diâmetro, i.e.,  $\int N(d_p) d(d_p) = 1$ . A emissividade das partículas,  $\varepsilon_\lambda$ , é assumida aqui como sendo igual à eficiência por absorção  $Q_{abs}$  das partículas. Para simplificar a discussão, se considera que as variações temporais do pulso laser são negligenciados e que a fluorescência do vapor proveniente da sublimação das partículas de fuligem é negligenciável na faixa espectral estudada.

O sinal integrado, eq. (38), leva em conta a variação temporal do pulso laser, o comportamento dos fotodetectores e processamento do sinal. Desta forma,  $W(t)$ , modela a integração do sinal pelo fotodetector e poderia ser representado, por exemplo, pela função de Dirac,  $\delta(t - t_0)$ , o que certamente não é o caso do presente trabalho.

Melton [100] foi o primeiro a demonstrar que existe uma dependência entre  $d_p$  e  $S_{LII}$  quando a fluência do laser é suficientemente elevada para que a sublimação seja o principal processo responsável pela perda de energia das partículas. O sinal  $S_{LII}$  foi obtido como resposta a um pulso de laser idealizado, com base nas leis de radiação do corpo negro e no balanço de energia da partícula de fuligem, considerando que as partículas de fuligem atingem uma temperatura próximo ao ponto de sublimação e tem dimensões menores do que o comprimento de onda de detecção ( $d_p < \lambda_{det}$ ) [100]:

$$S_{LII} = C_{cal} \int_0^\tau C_n(t) W(t) \int_0^\infty N(d_p) \int_0^\infty d_p^x d\lambda d(d_p) dt, \quad (39)$$

onde  $C'_{cal}$  é um fator de calibração e,  $x$  é o fator da dependência da  $S_{LII}$  com o  $d_p$  igual a:

$$x = 3 + 0,154/\lambda_{det}. \quad (40)$$

Se a medida do sinal é feita num determinado comprimento de onda,  $S_{LII}^{\lambda_{det}}$ , e num determinado intervalo de tempo  $\Delta t$ , a eq. (39) pode ser simplificada como:

$$S_{LII}^{\lambda_{det}} = C_{cal} \cdot C_n \int_0^\infty N(d_p) d_p^x d(d_p). \quad (41)$$

Supondo  $x = 3$ , a combinação da equação anterior com a eq. (16) permite afirmar que o sinal  $S_{LII}$  é proporcional à fração volumétrica da fuligem,

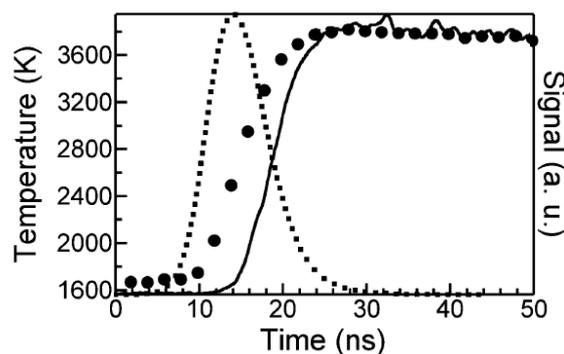
$$S_{LII}^{\lambda_{det}} = C_{cal} f_v, \quad (42)$$

para comprimentos de onda de detecção empregados neste trabalho; isto é,  $0,34 < \lambda_{det} < 0,55 \mu m$ ,  $x = 3,45$  a  $3,28$ , respectivamente. A aproximação de Melton, eq. (40), poderia ser grosseira [101], no entanto, devido a incertezas na análise termodinâmica, física e óptica, a aproximação de Melton [100] é empregada aqui e a técnica de extinção laser, descrita na seção 3.2 é adotada para calibração dos valores absolutos de  $f_v$  [21].

### 3.3.3

#### Excitação do sinal de incandescência $S_{LII}$ e seu decaimento temporal

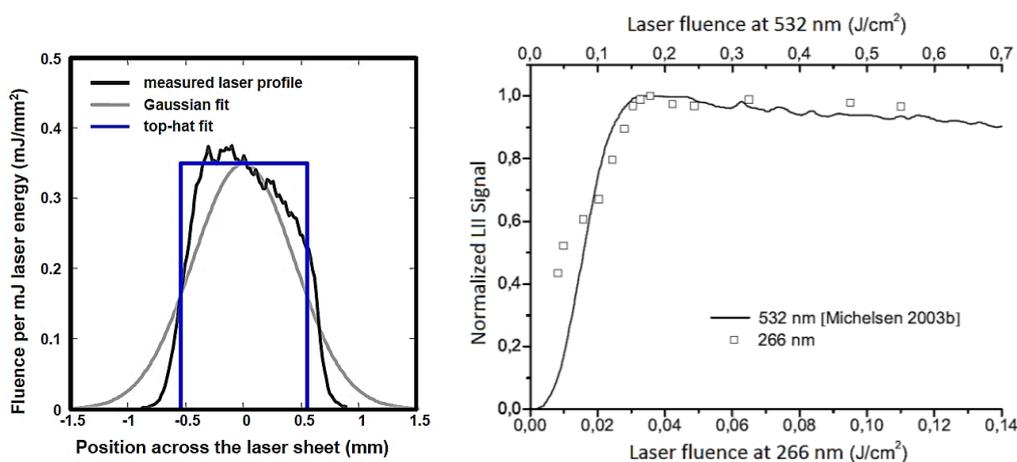
A eq. (22) indica que a temperatura da fuligem aumenta quando as partículas absorvem a energia do feixe durante o pulso laser. A Figura 8 mostra o rápido incremento da temperatura (símbolos) de uma partícula de fuligem quando um pulso laser (linha tracejada) a  $532\text{ nm}$ , com de baixa fluência ( $0,061\text{ J/cm}^2$ ), é empregado [102]. Para este valor de fluência, quando as partículas atingem o ponto de sublimação da fuligem ( $\sim 3800\text{ K}$  [56]), o incremento da temperatura começa a diminuir devido à perda de energia associada à mudança de fase. Finalmente, depois do pulso laser, a temperatura das partículas de fuligem decai devido à perda de calor por condução e por radiação para o meio. O sinal de incandescência  $S_{LII}$  [u. a.] (linha contínua), produto da radiação das partículas, atinge seu valor máximo ao mesmo tempo que a temperatura e em seguida decai lentamente após o pulso laser.



**Figura 8 - Perfil temporal do sinal de incandescência  $S_{LII}$ , temperatura da fuligem (símbolos) obtidos com um pulso laser (linha tracejada) de  $532\text{ nm}$  e fluência de  $0,061\text{ J/cm}^2$  [102]**

A forma do feixe laser tem um grande impacto sobre o sinal de incandescência  $S_{LII}$  [103]. Como pode ser observado na Figura 9(a), o perfil transversal da energia do feixe pode exibir uma distribuição gaussiana, plana “top-hat”, ou irregular. O sinal de incandescência muda com a fluência do laser, que é definida como a razão *intensidade/área transversal* que é diferente em cada caso. Como já foi mostrado na Figura 8, o aumento da fluência do laser incrementa a temperatura da fuligem e o valor do  $S_{LII}$  cresce linearmente até que a fuligem começa a sublimar. Quando os diferentes processos que influenciam o valor de  $S_{LII}$  se equilibram, um máximo é alcançado. Nesta região de máximo, também conhecido como “plateau”, o sinal de incandescência é proporcional à fração volumétrica de fuligem [100].

Embora a sublimação das partículas ocasione resfriamento e perda de massa das partículas, neste ponto o  $S_{LII}$  é independente da fluência. A partir deste ponto, um aumento da fluência do laser faz com que o sinal  $S_{LII}$  se torne quase constante ou decaia levemente, tal como pode ser visto na Figura 9(b), quando são empregados lasers com perfis gaussianos. O incremento em intensidade do perfil gaussiano ocasiona a sublimação das partículas principalmente na sua região central. Isto poderia ocasionar perda de sinal,  $S_{LII}$ , mas é compensado pelo sinal proveniente das bordas, menos intensas, do feixe. Assim, o sinal  $S_{LII}$  mantém-se quase constante. Ao contrário, um perfil de laser uniforme ocasionaria a sublimação em toda sua extensão, com conseqüente redução do sinal  $S_{LII}$  com o aumento da fluência.

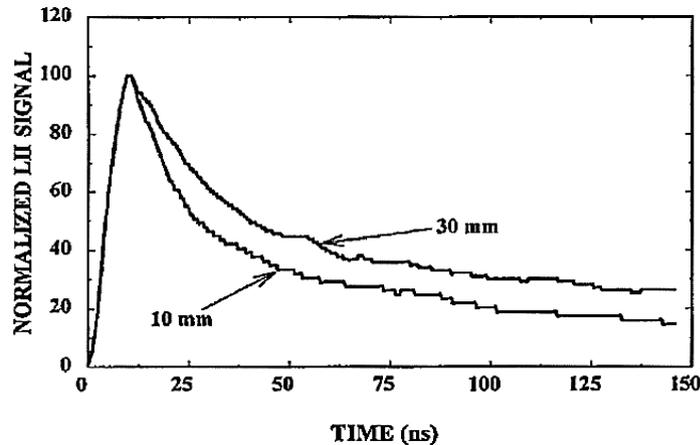


**Figura 9 - Efeitos da fluência do feixe laser: (a) perfil transversal do laser para dois tipos de feixe laser, adaptado de [104] e (b) curva da fluência,  $S_{LII}$ , para um laser de perfil gaussiano, adaptado de [105]**

Devido à natureza de corpo cinza da incandescência, a região espectral de emissão é bastante ampla e, diversos comprimentos de onda de detecção podem ser escolhidos. Entretanto, deve ser evitada a detecção nas regiões onde existe potencial interferência de sinais de PAHs [37], radicais de  $CH$  (435 nm) [53,55], ou de carbono  $C_2$  (438.3, 473.7, 516.5 e 563 nm) [34]. Para isso, filtros passa-banda devem ser empregados. A seleção do comprimento de detecção também deve ser realizada levando-se em conta a resposta espectral dos detectores disponíveis.

Como pode ser visto na Figura 10, a intensidade do sinal de fuligem,  $S_{LII}$ , apresenta diferentes taxas de decaimento a diferentes alturas de uma chama laminar, devido à variação do valor do diâmetro médio da fuligem nas posições 10 mm (64 nm) e 30 mm (160 nm). As partículas menores têm uma maior área de superfície por unidade de volume, e arrefecem mais rapidamente por condução,

ocasionando um rápido decaimento do  $S_{LII}$ . Portanto, o resultado da medição depende da escolha do instante e da janela de captura temporal empregada.



**Figura 10 - Decaimento temporal do sinal  $S_{LII}$  numa chama laminar de eteno-ar. Diâmetro médio de partículas de 64 e 160 nm para alturas de 10 e 30 mm respectivamente [106]**

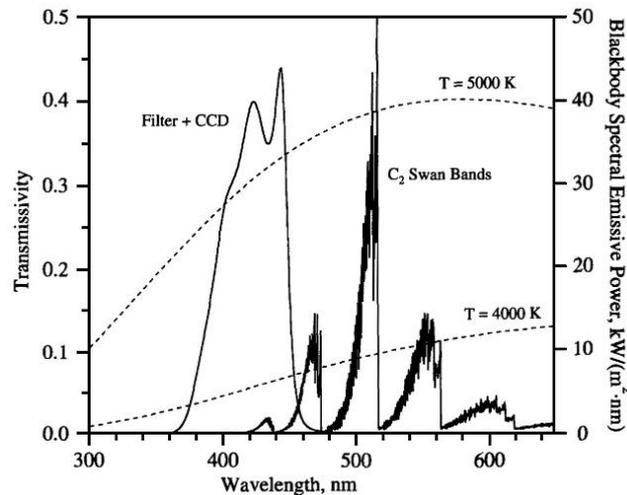
### 3.3.4

#### **Emissão da incandescência das partículas de fuligem**

As grandes fluências do laser utilizadas na técnica de LII ocasionam o rápido aquecimento e a conseqüente incandescência das partículas de fuligem, numa fina região plana da chama, e com uma intensidade distinguível da luminosidade de fundo. Esta excitação também pode ocasionar a emissão de outras espécies; tal como a fluorescência de  $C_2$  [107]. A luminosidade de fundo é principalmente atribuída a partículas de fuligem aquecidas à temperatura da chama (1600 – 2200 K), que apresentam intensidade muito menor que o sinal de LII (4000 – 5000 K), como pode ser verificado nas curvas de 2000 e 4000 K da Figura 4 da seção 3.1.2, se a radiação de corpo negro é assumida para a fuligem. Por isto, a diferença entre a luminosidade e incandescência diminui no sentido do infravermelho. Assim, sempre é recomendável incrementar a razão incandescência/luminosidade da medição da fuligem, utilizando filtros de detecção localizados nas faixas de menores comprimentos de onda (visível).

A escolha da faixa de detecção de LII também deve levar em conta a interferência da fluorescência de  $C_2$ , nas bandas de emissão de Swan, localizadas na região visível do espectro, em torno de 473 nm, 516 nm, 563 nm e 618 nm, e mostradas na Figura 11. O sinal excitado de  $C_2$  vaporizado não é necessariamente

proporcional à fração volumétrica de fuligem, podendo também atribuir-se à decomposição das grandes moléculas [107], por isto, estas faixas devem ser evitadas. Das curvas mostradas na Figura 4 pode ser concluído que a detecção da incandescência em comprimentos de onda menores do que  $410\text{ nm}$  é o mais adequado.



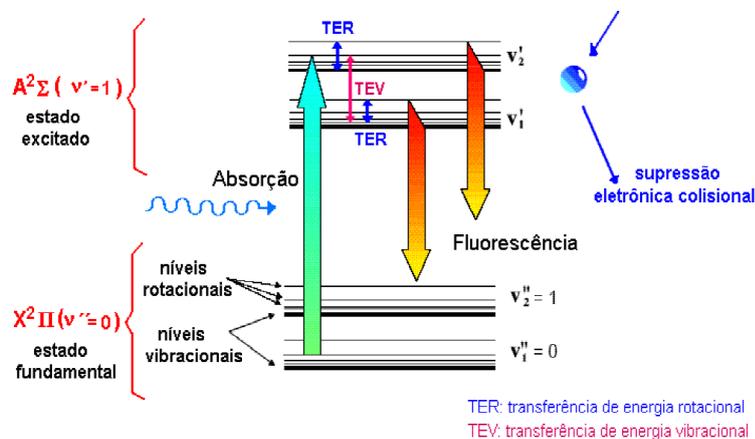
**Figura 11 - Bandas de emissão de Swan (LIF- $C_2$ ) e curvas de radiação de corpo negro para 4000 K e 5000 K, temperaturas típicas de emissão de LII, numa chama difusiva de etileno. O pico de emissão em  $516,5\text{ nm}$  foi escalado para 0,5 da transmissividade do sistema de detecção fitro-câmara CCD utilizado por [107]**

### 3.4 Técnica de fluorescência induzida por plano laser (PLIF)

A *fluorescência induzida por laser (LIF)* resulta da emissão de fótons por elétrons de átomos ou moléculas quando excitados por irradiação laser. Trata-se de uma técnica altamente sensível e seletiva, possibilitando medir a concentração e distribuição de quantidades escalares, como a concentração de espécies químicas intermediárias do processo da combustão, por exemplo:  $CH$ ,  $C_2$ ,  $HCO$ ,  $CN$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $H$ . Esta técnica pode ser empregada para caracterizar a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), pois estes apresentam propriedades fluorescentes tal como indicado no capítulo 2. Nos casos em que a irradiação da chama é feita com um feixe de geometria planar, pode ser obtida a distribuição bidimensional da *fluorescência induzida por plano laser (PLIF)* de uma espécie química de interesse.

### 3.4.1 Fundamentos do fenômeno de fluorescência

A fluorescência é um processo de absorção-emissão, onde a irradiação laser sobre átomos ou moléculas leva a absorção de fótons pelos elétrons, induzindo uma transição energética do nível fundamental para o nível energético excitado [13,108,109]. Em seguida, os elétrons retornam ao nível fundamental e a emissão espontânea de fótons (fluorescência) ocorre. A energia do fóton ( $E = h\nu$ ) necessária para ocasionar a transição energética é igual à diferença de energia entre os estados quânticos excitado e fundamental, e portanto a frequência ( $\nu_{exc} = c/\lambda_{exc}$ ) dos fótons fornecidos pela fonte de luz laser empregada deve ter esta mesma energia ( $E = h\nu_{exc}$ ).



**Figura 12 - Diagrama de níveis de energia num processo de fluorescência induzida, adaptado [110]**

A Figura 12 ilustra a transição energética existente entre o estado eletrônico fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula [110]. Durante a excitação o fóton é absorvido pelo elétron (com tempo característico de  $10^{-15}$  s) e passa a ocupar um nível vibracional do estado excitado. Em seguida, pode ocorrer um rápido relaxamento para um nível vibracional mais baixo (TER) deste estado excitado ( $10^{-15} - 10^{-12}$  s). Enfim, o retorno do elétron para o nível fundamental ( $\tau_F \sim 10^{-10} - 10^{-8}$  s) acontece com a emissão de um fóton (fluorescência) num comprimento de onda maior do que o fóton da excitação ( $\lambda_{exc} < \lambda$ ). O tempo de vida da fluorescência ( $\tau_F$ ) é relativamente longo quando comparado aos outros processos, mas tem duração semelhante ao pulso laser [111]. É importante mencionar que também pode ocorrer supressão eletrônica colisional (*quenching*) dos elétrons sem a emissão de fótons, devido à interação entre o composto

fluorescente excitado e as demais espécies químicas presentes no meio [108], como por exemplo a molécula de oxigênio.

A natureza da molécula determina o número possível de transições eletrônicas, i.e., o espectro de absorção e emissão de energia. Para realizar a fluorescência é necessária a irradiação do laser com fótons em comprimentos de onda determinados ( $\lambda_{exc} = c/\nu_{exc}$ ). Desta forma, para as espécies químicas caracterizadas por um número relativamente pequeno de níveis quânticos, a técnica PLIF é seletiva [12,109], o que não se espera ser o caso dos PAHs. O conhecimento detalhado dos espectros de absorção e de emissão é um pré-requisito para a aplicação da técnica [109].

### 3.4.2

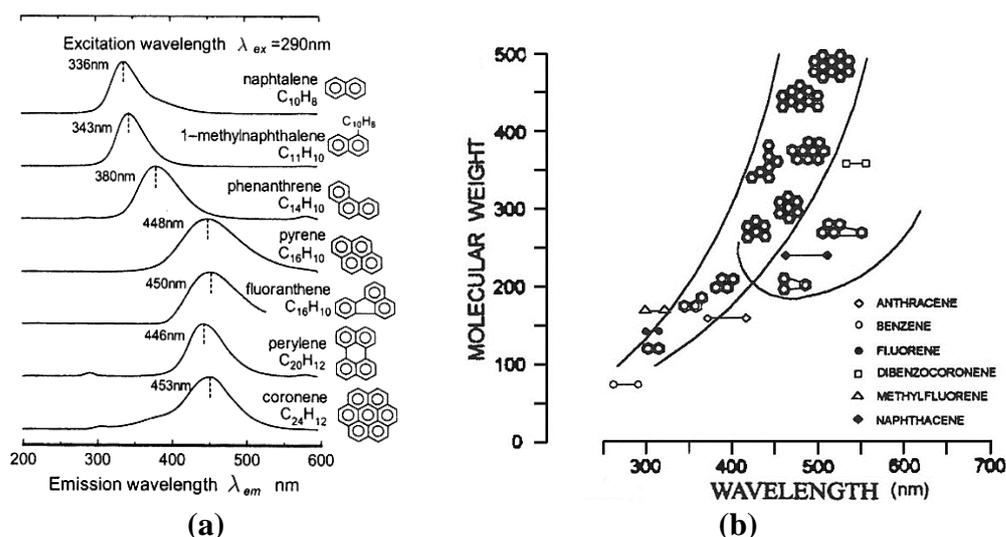
#### **Fluorescência induzida por laser de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (LIF-PAH)**

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são precursores da fuligem em chamas, e sua medição permite melhor compreender os processos de formação desta fuligem. Esta compreensão é a chave para o desenvolvimento de modelos de formação de fuligem em chamas.

Os PAH podem ser detectados mediante o emprego de LIF, pois apresentam grandes coeficientes de absorção ( $\sigma_{abs}$ ) e rendimentos quânticos da fluorescência [32], mas uma medição seletiva é de difícil realização. Contrariamente à emissão de banda estreita, típica dos radicais livres, os PAH exibem largas bandas espectrais de emissão/absorção. Isto ocorre pois nesta denominação há um grande número de compostos formados por anéis de 5 ou mais átomos de carbono, originando um grande número de transições eletrônicas possíveis. Dada sua natureza aromática, são as transições  $\pi^* - \pi$  dos elétrons que determinam os espectros na faixa UV-visível [112]. Entretanto, a medida que aumenta o tamanho do PAH se reduz a separação energética entre seus orbitais. Isto tem por efeito ampliar as bandas de absorção para grandes comprimentos de onda e deslocar as bandas de emissão para o infravermelho [113]. A grande variedade de PAH (incluindo seus isômeros) existentes nas chamas resulta numa superposição espectral da fluorescência quando submetidos a uma determinada excitação ( $\lambda_{exc}$ ). Esta é a razão pela qual sua individualização é uma tarefa difícil, tarefa está também impossibilitada devido à lacuna de conhecimento de propriedades espectroscópicas a altas temperaturas [37].

Assim, neste estudo não será individualizada a distribuição de cada tipo particular de PAH.

Note-se que a medição quantitativa e seletiva de PAH é possível pelo uso de técnicas ópticas *ex situ* [8]. Isto pode ser feito, por exemplo, utilizando a expansão supersônica das amostras provenientes da chama, acopladas com as técnicas *LIF* por jato resfriado (*JC-LIF*) e espectroscopia de massa por tempo de voo (*TOF-MS*) combinada com ressonância comportada ionização multifóton (*REMPI*) ou métodos de fotoionização (*PI*) [8].



**Figura 13 - (a) Espectros de fluorescência de vários PAHs na fase vapor, adaptado de [31] e (b) posição das bandas com máxima fluorescência conforme se incrementa o peso molecular, adaptado de [114]**

Na Figura 13(a) são mostrados os espectros de emissão e o valor de máximo comprimento de onda da fluorescência de alguns PAHs vaporizados quando excitados por luz UV. Observa-se que o valor deste máximo comprimento de onda da fluorescência se desloca para maiores comprimentos de onda conforme se incrementa sua estrutura e peso molecular [31,113,114]. Adicionalmente, na Figura 13(b) são representadas as faixas de máxima fluorescência obtidas conforme se incrementa o peso molecular dos PAHs [114]. Medições realizadas a elevadas temperaturas de (400 – 1200 K) mostram que os espectros de fluorescência também apresentam deslocamento para o infravermelho com o incremento da temperatura e, também, a diminuição do tempo de vida da fluorescência ( $\tau_F$ ) [27,28,37]. Assim, em chamas, é de se esperar uma alteração significativa dos espectros mostrados na Figura 13(b).

A partir do exposto acima, pode ser concluído que um certo grau de seletividade no tamanho ou na estrutura dos PAH talvez possa ser alcançado, se baseado na detecção espectral da fluorescência e emprego de uma filtragem espectral de banda estreita para detecção. Por exemplo, utilizando filtros passa-banda de 340 nm para detecção de PAH de um ou dois anéis, de 400 nm para PAH de três ou quatro anéis e filtros acima de 500 nm para cinco ou mais anéis [36]. A maioria dos PAH apresenta bandas de absorção na faixa do UV, isto é, na vizinhança de  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$ , qualquer seja seu tamanho [37]. Quando se incrementa o comprimento de onda da excitação para  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$  a intensidade da fluorescência medida diminui, e os PAH de dois ou três anéis não emitem apreciavelmente, embora a energia de excitação se mantenha constante [32,36,115]. Por isso, com o objetivo de excitar a fluorescência dos PAH de menor tamanho, neste estudo se utiliza o quarto harmônico ( $4\omega$ ) do laser Nd:YAG,  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$ .

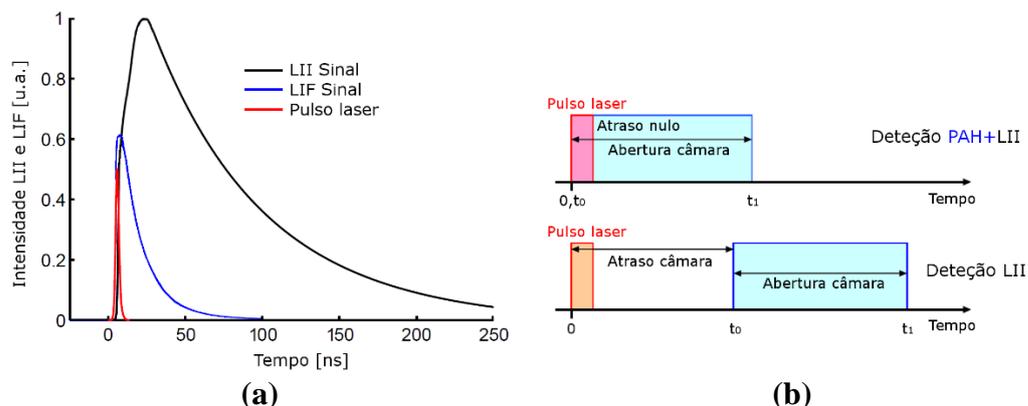
### 3.5

#### **Detecção simultânea dos sinais de incandescência e fluorescência induzida por laser**

Como foi discutido nas seções precedentes, a excitação da fluorescência dos PAHs ( $S_{PAH}$ ) ou da incandescência da fuligem ( $S_{LII}$ ) em chamas pode ser feita simultaneamente mediante excitação laser no visível ou no UV [16,25,116,117]. As faixas de emissão provenientes destas duas fontes (PAH e fuligem) se estendem sobre uma ampla banda espectral. Entretanto, a fluorescência apresenta tempos de vida curtos, da ordem das dezenas de nano segundos [111], quando comparado às centenas de nano segundos do decaimento da incandescência, o que é mostrado esquematicamente na Figura 14(a).

Esta particularidade torna possível uma discriminação entre os sinais de *LIF* e de *LII* empregando-se diferentes atrasos no início ( $t_0$ ) da janela temporal de detecção ( $\overline{t_0 t_1}$ ) com respeito ao pulso laser (0), tomado como origem desta escala temporal. Na Figura 14(b) se pode observar os dois tipos de abordagens utilizados na detecção: (a) abertura imediata (*prompt*), onde o início da janela de detecção ( $t_0$ ) é quase simultâneo com o pulso laser ( $t_0 \approx 0$ ) e (b) abertura com atraso (*delay*), onde a detecção se inicia um lapso de tempo após o pulso laser ( $t_0 > 0$ ). A utilização de pequenas janelas temporais de detecção permite diminuir o efeito do

resfriamento das partículas no decaimento do sinal de  $S_{LII}$ , mas a intensidade do sinal é menor.



**Figura 14 - Esquema da (a) evolução temporal da fluorescência e incandescência detectadas na faixa UV-Visível e (b) janelas temporais de detecção das câmaras, adaptado de [118]**

Neste estudo, os sinais medidos são notados na seguinte forma:

$$S_{dt}^{\lambda_{det}}, \quad (43)$$

onde  $\lambda_{det}$  [nm] é comprimento de onda do filtro passa-banda na câmara e  $dt$  [ns] é o atraso de detecção. No presente estudo de detecção com filtros passa-banda na faixa do UV ou visível, ao se empregar pequenos atrasos,  $t_0 < 50$  ns, acredita ser possível observar, simultaneamente, o sinal de fluorescência e o de incandescência,  $S_{t_1 < 50 \text{ ns}}^{UV \text{ ou Visível}} \approx S_{(LII+PAH)}$ . Isto ocorre pois a fuligem emite em todo o espectro eletromagnético. No caso de atraso da abertura superior a dezenas de nanossegundos,  $t_0 > 50$  ns, se espera evitar o sinal da fluorescência, devido a seu curto tempo de vida. Neste caso, por hipótese, apenas o sinal de incandescência da fuligem é observado durante o resfriamento das partículas, isto é,  $S_{t_1 > 50 \text{ ns}}^{UV \text{ ou Visível}} \approx S_{(LII)}$ . Estas hipóteses relativas aos sinais detectados são centrais para interpretação e discussão dos resultados apresentados neste trabalho.

### 3.6

#### Conclusões parciais

Este capítulo apresentou as técnicas de medição que serão empregados para caracterizar as chamas laminares não pré-misturadas de etileno e de ar. Esta caracterização envolverá a distribuição do radical  $CH^*$ , de temperatura da fuligem e de sua fração volumétrica e a distribuição do sinal de fluorescência dos PAHs. Na

Tabela 2 são apresentadas algumas características das técnicas empregadas. O aparato experimental associado será descrito no próximo capítulo.

**Tabela 2 - Características das técnicas de diagnóstico empregadas**

| Diagnostico                                     | Características  |
|---|--|
| Quimiluminescência de radicais: $OH^*$ , $CH^*$ | Emissão das espécies naturalmente excitadas.<br>Faixas de emissão em determinadas bandas espectrais.<br>Observação direta, requer deconvolução para obter resultados planares.<br>Sinal dependente da temperatura e concentração.  |
| Luminosidade da fuligem                         | Observação direta da emissão natural da fuligem, requer de deconvolução.<br>Emissão continua no espectro: UV-Visível-IR.<br>Intensidade incrementa rapidamente com o comprimento de onda e temperatura da fuligem.   |
| Termometria duas cores                          | Utiliza imagens diretas da luminosidade da fuligem, capturados em dois comprimentos de onda diferentes e livres de outras espécies.<br>Imagens precisam de adequado tratamento matemático: deconvolução e regularização de Tikonov.<br>Neste trabalho não se considera a auto-atenuação da fuligem.  |
| Extinção laser                                  | Medida pontual, mas integral. Valores integrais da fração volumétrica de fuligem.<br>Laser e um ou dois fotodetectores são necessários.<br>Negligenciar o espalhamento e assumir valores de vários parâmetros como $E(m)$ .  |
| Incandescência induzida por laser (LII)         | Medida bidimensional, onde um laser e uma câmara intensificada são os principais componentes.<br>Tempos de aquisição da ordem de dezenas de nano segundos.<br><br>LII: Incandescência induzida da fuligem pelo rápido aquecimento das partículas até valores próximos da sublimação.<br>$S_{LII}$ é proporcional à fração volumétrica de fuligem $f_v$ , na região de <i>plateau</i> .<br>Tempo de vida, $\tau_F > 100 ns$ . |
| Fluorescência induzida por laser (LIF)          | Faixa de detecção da fuligem: UV-Visível-IR.<br><br>LIF: emissão induzida de determinadas espécies devido a irradiação laser.<br>$S_{LIF}$ é seletiva e proporcional a concentração de PAHs, mas dependente da temperatura.<br>Tempo de vida: $\tau_F < 50 ns$ .<br>Faixa de detecção dos PAH: UV-Visível.   |