5 Análise e Discussão dos Resultados

Os resultados da aplicação das técnicas experimentais descritas no capítulo 4, isto é, em chamas laminares não pré-misturadas de etileno e ar, são apresentados neste capítulo. Primeiro, a região de reação da chama é estudada analisando a emissão radiativa espontânea. Em seguida, a radiação térmica oriunda da fuligem é empregada para calcular o campo de temperaturas da chama. Finalmente, a técnica de excitação laser é aplicada à chama permitindo evidenciar a distribuição espacial de fuligem e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

5.1 Condições de operação estudadas

O queimador do tipo Gülder empregado aqui é amplamente utilizado para estudar a formação de fuligem por processos de combustão, tal como visto no capítulo 2. Em particular, as vazões de etileno e de ar de $\dot{V}_f = 194 \ sccm$ e $\dot{V}_{ar} =$ 280 *slpm*, respectivamente, correspondem ao regime de combustão conhecido como "chama Gülder", a qual é uma das chamas padrão para fins de calibração da técnica de LII [15]. No entanto, tal como indicado na revisão da literatura apresentada no capítulo 2, são poucos os estudos disponíveis a respeito da formação e crescimento de precursores (PAHs) da fuligem. Por isso, com o objetivo de melhorar a compreensão dos processos de crescimento dos precursores e da formação da fuligem, foram estudadas chamas obtidas com diversas vazões de combustível e ar, próximos aos desta chama padrão.

A Tabela 7 apresenta os diferentes casos estudados neste trabalho. Em todos os casos, a vazão de ar foi mantida fixa em $\dot{V}_{ar} = 60 \ slpm$ e variou-se a vazão de etileno entre $\dot{V}_f = 80 \ scmm$ e $\dot{V}_f = 194 \ sccm$. O etileno é fornecido pela White Martins com 99,5 % *Mol/Mol* de pureza. A escolha desta vazão de ar, menor do que a clássica, é devida à máxima pressão disponível na linha de ar comprimido do laboratório que permite um funcionamento estável e que leva ao regime laminar e

a chamas estáveis. Note-se que as chamas estudadas são todas hiperventiladas, com máxima riqueza global $\Phi_{glob} = 0,046$.

A altura da chama, h_f , que também é reportada na Tabela 7, corresponde ao máximo valor da coordenada vertical (*z*) onde observa-se a emissão natural da chama na faixa de quimiluminescência do radical CH^* (ver seção 3.1.1). A vazão mássica de combustível, \dot{m}_f , é calculada utilizando densidade de $\rho_f = 1,167 \ kg/m^3 \ @ T = 20^\circ C$. A correlação entre altura da chama e a vazão de combustível é expressa como:

$$h_f = 0,4148 \, \dot{V}_f - 10,001 \, [mm]$$
 , $R^2 = 0,9987.$ (50)

Note-se que, para o caso G, regime similar ao de Gülder, a altura é cerca de 9% maior do que o valor de 65 mm reportado na literatura [15]. Acedita-se que esta discrepância possa ser atribuída à menor vazão de ar aqui empregada. A Tabela 7 também traz uma estimativa do tempo de residência, τ_{res} , é definido como h_f/u_f , onde, u_f , é a velocidade média do escoamento de etileno.

Caso	└ _f [sccm]	Φ_{glob}	h _f [mm]	$\frac{\dot{m}_f}{\left[\frac{kg}{s}.10^{-6}\right]}$	$\frac{u_f}{\left[\frac{mm}{s}\right]}$	$ au_{res}$ [S]
Α	$80 \pm 1,6$	0,019	23,9	1,56	14,0	1,70
В	100 ± 1.8	0,024	31,6	1,95	17,5	1,80
C	121 ± 2	0,029	39,7	2,35	21,2	1,87
D	140 ± 2	0,033	47,2	2,72	24,6	1,92
E	150 ± 2.2	0,036	51,8	2,92	26,3	1,97
F	170 ± 3	0,040	60,8	3,31	29,8	2,04
G	194 ± 2.6	0,046	71,1	3,77	34,0	2,09

Tabela 7 - Condição de operação dos casos estudados, $\dot{V}_{ar} = 60 \pm 0, 68 \ slpm$

Note-se que as medidas de emissão induzidas por laser empregam um tempo curto de abertura da câmara (20 *ns*), quando comparados ao das técnicas de espectroscopia por emissão (800 μ s) e portanto, as possíveis instabilidades da chama poderiam ser evidenciadas no caso do uso das técnicas de LII e LIF, nas imagens obtidas num mesmo experimento. De fato, oscilação da chama foi observada para vazões de combustíveis superiores a $V_f > 150$ sccm. Por isto, apenas os resultados das medidas de incandescência e fluorescência induzida por laser dos quatro primeiros casos são apresentados.

5.2 Estudo da zona reativa mediante a emissão espontânea da chama

Como o mostrado nas seções 3.1.1 e 3.1.2, a radiação emitida no processo de queima rica em combustível é devida à emissão espectral, contínua, da fuligem, e às espécies químicas intermediárias formadas nas chamas. Devido à alta temperatura dos processos de combustão, os elétrons de algumas espécies intermediárias atingem níveis excitados de energia emitindo quimiluminescência em bandas espectrais conhecidas.

A detecção de radiação numa determinada banda espectral permitiria identificar e determinar a quantidade e distribuição de uma espécie química, caso não haja sobreposição espectral com outras espécies emissoras. Porém, os compostos carbonáceos da fuligem emitem em todo o espectro e esta emissão pode se sobrepor espacialmente àquelas das espécies químicas de interesse, por exemplo OH^* ou CH^* , limitando assim sua adequada detecção.

As medidas de espectroscopia de emissão, isto é, de quimiluminescência de espécies, são de simples realização e não intrusivas. Tal como o descrito na seção 4.3.2., requerem apenas um sistema de captura da radiação, e que no presente caso é formado por um filtro passa banda, um conjunto de lentes, e por uma câmara intensificada, necessária para incrementar a intensidade do sinal.

5.2.1 Processo de deconvolução das imagens integrais da câmera

Nas medidas de quimiluminescência e termometria de duas cores, as emissões espontâneas das espécies detectadas são diretamente capturadas pelas câmares e representam resultados integrais, isto é, a intensidade medida representa o somatório de intensidades ao longo da linha de visada do sensor da câmera. Na Figura 23(a), à esquerda, pode ser vista uma imagem típica da intensidade normalizada, $I_{norm} = I(r, z)/max[I(r, z)]$, obtida na banda de 433 ± 10nm. Os resultados integrais (int) precisam ser matematicamente deconvoluídos (dec) a fim de se obter a distribuição de intensidades no plano de simetria da chama. A deconvolução permite, em particular, a comparação com os resultados de incandescência e fluorescência induzida por laser no plano de simetria. Para este fim é utilizada a metodologia de "Onion-pelling", assumindo-se a resolução da imagem como o espaçamento entre os anéis na deconvoluçao, ver seção 3.1.3.2. O resultado do processo de deconvolução normalizado, quando o valor do parâmetro de regularização é $\alpha_0 = 1 \cdot 10^{-4}$, é mostrado no lado direito da Figura 23(a).



Figura 23 - Campos normalizados da emissão, a $433 \pm 10nm$, do Caso B (a) integral e deconvoluído e (b) Perfis radiais a diferentes alturas

Comparando os campos normalizados integrais e deconvoluídos mostrados na Figura 23(a), pode ser claramente observado como a distribuição não monotônica (na base da chama) ou monotônica (no topo) resultam em sinais deconvoluídos significativamente diferentes. Os perfis radiais mostrados a diferentes alturas na Figura 23(b) permitem comparar as diferentes distribuições do sinal. Nas duas primeiras alturas (12,6 mm e 18,6 mm), quando ocorre um expressivo máximo da intensidade do sinal, há uma grande diferença entre a medição integrada e o sinal deconvoluído. Na vizinhança da extremidade da chama (25,3mm), onde o sinal varia monotônicamente com o raio, a diferença é significativamente menor.

5.2.2

Estudo da emissão espectral da chama

Classicamente [45,53], a zona de reação é identificada pela detecção de espécies intermediárias na combustão. Por exemplo, em chamas não pré-misturadas os radicais OH (310nm) ou CH (433nm), são empregados como marcadores da frente de chama [53,134,135]. No entanto, a quimiluminescência apenas evidencia

os radicais químicos devidamente excitados, numa temperatura suficiente para emitir radiação eletromagnética. De fato, em chamas não pré-misturadas como as estudadas aqui, estes radicais estão presentes numa fina região vizinha da zona de máxima temperatura, e participam do processo de decomposição das moléculas de hidrocarbonetos.

Nesta seção é investigada a emissão espontânea da chama pela fuligem e a possibilidade de determinar a zona de reação, mediante a distribuição de quimiluminescência do radical $OH^* e CH^*$, que acontecem em torno de 310 nm e 433 nm, respectivamente. Para isso é comparada a emissão da chama empregando quatro filtros, 310 ± 5 nm, 433 ± 5 nm, 530 ± 5 nm e 900 ± 5 nm, com transmitância de 20, 40, 51 e 53%, tal como o mostrado na Tabela 4 e Tabela 5. Devido a sua natureza carbonácea, a fuligem emite continuamente em todo o espectro e seu sinal pode se superpor espacialmente ao da quimiluminescência de OH^* e CH^* . Note-se que os resultados em 530 ± 5 nm e 900 ± 5 nm são empregadas mais adiante na determinação da temperatura da fuligem por termometria duas cores, pois nestas duas bandas espectrais não se espera nenhum tipo de emissão espontânea associada às espécies químicas de pequena massa molar, ou seja, apenas fuligem seria a responsável pelo sinal detectado.

Os campos de emissão espectral do caso B são apresentados na Figura 24 para os quatro filtros acima mencionados. Apenas os resultados obtidos para o caso B são mostrados aqui, mas cabe ressaltar que os diferentes casos estudados (Tabela 7) apresentam distribuições análogas. Como os resultados são obtidos por dois diferentes tipos de câmaras e diferentes intensidades são observadas para cada comprimento de onda de detecção, para facilitar a análise, os campos bidimensionais são normalizadas, em cada caso, pelo seu valor máximo, $I_{norm} = I_{\lambda}(r, z) / max(I_{\lambda}(r, z))$. Em cada uma destas imagens são mostrados, à esquerda, isolinhas e à direita, campos de intensidade do sinal normalizada. Estas isolinhas e campos são obtidos a partir da deconvolução do campo resultante da média de 100 imagens integrais.

Na Figura 24(a), se observa que apenas a banda espectral correspondente à quimiluminescência do radical OH^* , apresenta uma intensa distribuição na base da chama. Nesta imagem, há região externa com forma de cone tronco até uma altura de z = 20 mm, similar aos resultados reportados na literatura para chamas menos

fuliginosas [53]. Acima de z > 7 mm, a comparação dos campos obtidos mostram distribuições similares para a região cônica, e não permitem identificar significativas entre as diferentes distribuições dos sinais medidos, inclusive na banda correspondente ao CH^* , Figura 24(b).



Figura 24 - Emissão normalizada, Caso B, observada a diferentes bandas espectrais (a) $310 nm (OH^*)$, (b) $433 nm (CH^*)$, (c) 530 nm (fuligem) e (d) 900 nm (fuligem)

Os perfis radiais na três alturas adimensionais, $z/h_f = 0,4$, 0,6 e 0,8, são mostrados na Figura 25(b). Nesta figura é possível observar a similaridade da distribuição de intensidade dos campos médios de emissão para as bandas restantes observadas. Com exceção da banda de 310 *nm*, todas as demais bandas restante apresentam uma distribuição monotônica de intensidade para $z/h_f = 0,4$. Para $z/h_f = 0,6$ e 0,8, a distribuição observada é sempre radial é monotônica. Na vizinhança da região oxidante os sinais são idênticos, mas diferem ligeiramente para alturas superiores, na região redutora ($r \rightarrow 0$) da chama. Esta similaridade observada em todos as bandas espectrais. Portanto, o segundo extremo mostrado no perfil de 310 *nm* em z = 12,6mm permite afirmar que a região de intensa emissão pode ser atribuída unicamente à quimiluminescência de *OH*^{*}.



Figura 25 - Perfis radiais da emissão normalizada, caso B, para as alturas adimensionais (a) $z/h_f = 0, 4$, (b) $z/h_f = 0, 6$ e (c) $z/h_f = 0, 8$

Devido à existência de superposição espacial observada nas três últimas bandas, não parece ser possível determinar a zona de reação da chama mediante a emissão do CH*, e se verifica o observado por [55]. A emissão da fuligem parece ser intensa o suficiente para se sobrepor à desta espécie química marcadora da chama. Um pós-procesamento baseado em vários filtros em torno da banda de CH* poderia ser aplicado [55], mas não foi tentado. Cabe ressaltar que os resultados deconvoluídos das emissões em 530 nm e 900 nm mostram distribuições similares, o que é compatível com a emissão de um mesmo composto, que neste caso supõe-se ser a fuligem. Estes dois últimos campos médios são utilizados na eq. (10), para se obter o campo médio de temperaturas da fuligem, como é discutido na seção seguinte.

5.3 Distribuição de temperatura da fuligem nas chamas

Nesta seção se apresenta a distribuição de temperatura da fuligem na chama, a qual é calculada pela técnica de termometria por duas cores, a partir da emissão espontânea nos comprimentos de onda de $530 \pm 5nm$ e $900 \pm 5nm$.

Com o objetivo de validar os resultado obtidos neste trabalho, se fazem comparações com os resultados reportados na literatura, disponíveis para a chama padrão de Gülder, cuja vazão de etileno é similar à do Caso G. Para este caso, o maior tempo de exposição (800 μ s) da câmara no permite observar flutuação da chama, ao contrário dos curtos tempos de *gate* nas medidas por laser (20 ns). Os perfis radiais de temperatura reportados na Figura 26, para $z/h_f = 0,46 mm$, indicam que existe boa concordância com resultados reportados na literatura dentro da faixa de incerteza estimada.



Figura 26 - Perfil radial de temperatura, $z/h_f = 0, 46$, comparados com os resultados de Gülder et al. por CARS [124], de Snelling et al. por emissão de comprimentos de onda múltipla [68] e Escudero et al. e por termometria duas cores [59]

Note-se que os resultados obtidos não consideram a atenuação local da radiação pela fuligem na equação da transferência radiativa, eq. (5), [68,69]. A incerteza experimental estimada é de $\pm 100 K$, obtida segundo [59,136] e apresentada no anexo A2. A máxima discrepância entre os resultados é de 5 %. Esta discrepância máxima ocorre na região mais quente, localizada em $r \approx 3 mm$. Notese que, para esta estimativa, foram consideradas a largura espectral dos filtros e a razão das intensidades deconvoluídas nos dois comprimentos de onda de detecção da luminosidade da fuligem. Esta faixa de incerteza é semelhante à dos resultados

encontrados na literatura para a técnica de termometria [59], mas são maiores que o da técnicas CARS (Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) $\pm 50 - 90 K$ [68,124]. A partir do bom acordo observado na Figura 26, admite-se que a técnica de termometria duas cores, tal como implementada, é capaz de medir a temperatura da fuligem.

Os campos de temperatura da fuligem obtidos a partir da razão de emissão natural em 530 nm (visível) e 900 nm (infravermelho) são mostrados na Figura 27 para os casos A, B e C. Estes campos mostram valores de temperatura abaixo da temperatura de chama adiabática do etileno ($T_{ad} = 2369 K$). Os perfis radiais correspondentes, em diferentes alturas, são apresentados na Figura 28. Nestas figuras se pode observar que, na vizinhança da injeção do etileno, as regiões de alta temperatura se encontram localizadas a uma certa distância do eixo de simetria, isto é, para r > 2mm.

Antes de analisar os resultados mostrados nestas figuras, é importante resaltar que a metodologia empregada tem como limitação medir a temperatura apenas onde existe a presença de fuligem, o que será corroborado pelos resultados de incandescência induzida por laser na seção 5.4. Por isso, valores claramente não realistas de temperatura calculados na região perto da saída do combustível são descartados. A menor intensidade e sua menor área de seção transversal na vizinhança da extremidade da chama faz com que emissão observada pela câmara, ao longo da linha de visada, seja menor. Isto ocasiona redução da razão sinal/ruído e, logo, valores de temperatura irreais são calculados nesta região. Por este motivo, os resultados acima de $z/h_f = 0.85$ são descartados.

As Figura 27 e Figura 28 indicam que, para as três vazões mostradas, a temperatura máxima observada na parte inferior da chama $(z/h_f = 0,4)$ é quase invariante, enquanto a temperatura da linha intermediária aumenta significativamente (de 1500 K a 1600 K) com a vazão de combustível. Por outro lado, mais perto da ponta da chama $(z/h_f = 0,8)$, o perfil de temperatura radial é quase invariante e o valor diminui (de 2100 K para 1900 K) quando aumenta a vazão de combustível. O comportamento na altura intermediária, $z/h_f = 0,6$, é pouco característico da região da ponta, uma vez que os valores globais de temperatura diminuem, embora exibam uma diferença significativa entre a região central e a região de máxima temperatura.



Figura 27 - Campos e iso-linhas de temperatura, (a) Caso A, (b) Caso B e (c) Caso C



Figura 28 - Perfis radiais de temperatura a três alturas adimensionais, $z/h_f = 0, 4$ (linha contínua), 0, 6 (linha tracejada) e 0, 8 (linha traço-ponto), (a) Caso A, (b) Caso B e (a) Caso C

Como mostrado na Figura 29, conforme se incrementa a vazão de etileno, \dot{V}_f , a distribuição de temperatura mantém uma forma similar, porém os valores máximos diminuem sistematicamente. Esta figura traz os perfis radiais de temperatura na chama em duas alturas adimensionais para os sete casos estudados, cujas vazões e tempos de residência são dados na Tabela 7. Pode ser constatado que, na maior altura, a máxima temperatura na chama vai de 2100 *K* (Caso A) para 1750 *K* (caso G). Mais a jusante, este decréscimo é mais importante, sendo a máxima temperatura de 2150 *K* e 1750 *K* nos casos A e G respectivamente.



Figura 29 - Perfis radiais de temperatura da fuligem para (a) $z/h_f = 0, 6$ e (b) $z/h_f = 0, 8$ e diferentes vazões de etileno

Este comportamento poderia ser explicado à luz da fração volumétrica de fuligem integrada ao longo da direção radial, que será mostrada na seção 5.4.6. Como será mostrado nas seções seguintes, uma maior vazão de combustível leva a um aumento da quantidade total (integrada) de fuligem produzida. Este aumento provocaria uma maior transferência de calor por radiação das regiões fuliginosas para o meio e, consequentemente, a redução da temperatura da chama.

5.4 Distributi

Distribuição de fuligem e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos aromáticos

Nesta seção é estudada a distribuição de PAH, no interior da chama, empregando-se diferentes bandas de detecção espectral. Inicialmente é caracterizada a excitação laser, tanto no que diz respeito à sua distribuição espacial quanto à sua capacidade de realizar a técnica LII. Em seguida, são apresentados os sinais medidos com detecção imediata e atrasada, e a partir deste último, valida-se a medição da fração volumétrica de fuligem. Por fim, extrai-se do sinal espectral imediato aquele que se acredita estar relacionado à presença de PAH na chama, cuja distribuição é investigada de forma sistemática como função da vazão do combustível. São estes os resultados originais obtidos nesta tese.

5.4.1 Campos de sinais imediatos "prompt" e com atraso "delay"

Os campos médios de sinais "prompt" e "delay" para o caso B da Tabela 7 são mostrados na Figura 30. As imagens imediatas $S_0^{\lambda_{det}}$ (0 ns) são reportadas à esquerda e as imagens com atraso $S_{50}^{\lambda_{det}}$ (50 *ns*) à direita. Os resultados obtidos com filtros de interferência de 340 *nm*, 400 *nm*, 450 *nm*, 500 *nm* e 550 *nm* são apresentados nesta figura. A variação do fundo da escala de cores é devida à diferente intensidade da emissão em cada banda espectral.



Figura 30 - Campos de sinais $S_0^{\lambda_{det}}$ (esquerda) e $S_{50}^{\lambda_{det}}$ (direita) obtidos nos comprimentos de onda de $\lambda_{det} = 340nm$, 400nm, 450nm, 500nm e 550nm, Caso B

Comparando os diferentes resultados com atraso, $S_{50}^{\lambda_{det}}$, se pode observar uma distribuição espacial similar em todas as bandas espectrais. Isto é indicativo de que apenas a fuligem é a responsável pela emissão medida após 50 *ns* nesta região. Desta forma, na sequência dos resultados apresentados, o sinal $S_{50}^{\lambda_{det}}$ será sempre identificado como a fuligem na chama. O padrão de distribuição de fuligem mostrado na Figura 30 é clássico e tem sido observado para chamas abaixo do ponto de escape da fuligem (*smoke point*), como estudado por [16,25].

Comparando os resultados $S_0^{\lambda_{det}}$ e $S_{50}^{\lambda_{det}}$ numa determinada banda espectral, podem ser identificadas duas regiões nos resultados $S_0^{\lambda_{det}}$, uma externa, coincidente com a presença de fuligem, e outra interna, na base da chama, cujo tempo de vida curto corresponde àquele típico da fluorescência. Nos resultados $S_0^{\lambda_{det}}$ (0 *ns*) não é possível afirmar que a região externa seja constituída apenas de fuligem, pois esta pode coexistir com as espécies fluorescentes, como os PAH de grande tamanho. Nas regiões mais baixas da chama, z < 15 mm, perto da linha central, a extensão ocupada pelos sinais de fluorescência diminui conforme se incrementa o comprimento de onda de detecção (λ_{det}). Com base na revisão da literatura, se acredita que a distribuição do sinal de fluorescência em diferentes bandas espectrais seja indicativa da presença de PAH [16].

O detalhe da região da base da chama, onde se observa apenas fluorescência no sinal, $S_0^{\lambda_{det}} = S_{LIF}^{\lambda_{det}}$, é mostrado na Figura 31, pela aplicação, arbitrária, de uma máscara de forma parabólica, $z < -h_p[(r/4)^2 - 1]$, que se aproxima à fronteira inferior do sinal $S_{50}^{\lambda_{det}}$ fuligem-fluorescência, a partir da região $z/h_f > 0,16$. Aqui o valor h_p representa o ponto de mínimo local do sinal imediato, $S_0^{\lambda_{det}}(0, z)$, na linha de simetria da chama. Esta fronteira determina a região física onde se observam as primeiras partículas de fuligem [16], mas não determina a região onde finaliza a formação dos PAH.

Estes resultados sugerem uma hierarquia na distribuição espacial dos sinais obtidos com cada um dos filtros. De fato, para os maiores comprimentos de onda de detecção, o sinal de fluorescência apresenta uma forma de Λ (V invertido), que se aproxima da região de formação da fuligem conforme se incrementa λ_{det} , o que poderia ser indicativo do crescimento dos PAH.



Figura 31 - Campos de $S_0^{\lambda_{det}}$ na base da chama do caso B, na região $z < -13[(r/4)^2 - 1]$, para todas as bandas espectrais de detecção λ_{det} empregadas



Figura 32 - Campo de $S_0^{\lambda_{det}}$ na base da chama do caso B, mostrado por isolinhas de 70% do máximo de intensidade normalizada, para diferentes λ_{det}

Uma outra forma de observar esta região é mostrada na Figura 32, onde são traçadas as isolinhas de intensidade normalizada 0,7 para todas as bandas de detecção na região de inferior chama. Estas isolinhas indicam que as intensidades

normalizadas superiores a este patamar se deslocam na direção vertical, e se aproximam da região de fuligem à medida que λ_{det} cresce.

5.4.2 Validação das medidas da fração volumétrica da fuligem

Da comparação dos resultados *prompt* e *delay* discutidos na seção anterior, é possível determinar a região onde a fuligem se encontra presente. Para obter a fração volumétrica da fuligem, são utilizados, classicamente, os resultados obtidos na banda $\lambda_{det} = 400 \ nm$. De fato esta banda não é influenciável pela emissão da fluorescência de C_2 , característica da bandas de Swan (ver seção 3.3.4). A influência da fluorescência dos PAH será discutida mais adiante. Para verificar se os resultados medidos da fração volumétrica da fuligem são aceitáveis, se fazem comparações com aqueles disponíveis na literatura para a chama padrão do tipo Gülder (Caso G). A calibração por extinção foi aplicada no caminho óptico que atravessa o eixo de simetria da chama, numa altura $z/h_f = 0,65$. O valor do coeficiente adimensional de extinção foi calculado segundo o trabalho de Chang e Charalampopoulos [67], se obtendo um valor de $K_e = 4,51$ para o feixe de extinção $\lambda_{ext} = 532 \ nm$ utilizado aqui.



Figura 33 - Perfil radial de fração volumétrica de fuligem em f_v , $z/h_f = 0, 65$. Comparação entre os resultados do presente estudo e os de Hadef et al. [24]

Os perfis radiais de f_v reportados na Figura 33 indicam que existe boa concordância com resultados reportados na literatura [24] dentro da faixa de incerteza estimada de $\delta_{f_v} = 16,4$ %, obtidas segundo [59,137] e apresentada no anexo A3. Note-se que, para esta estimativa, não foram considerados os efeitos de atenuação do feixe laser e auto atenuação do sinal de S_{LII} fora do plano laser, ambos devido às partículas de fuligem. Esta figura indica que há uma discrepância nos valores máximos, isto é, uma diferença de 1 *ppm* é encontrada. Esta discrepância pode ser comparada com aquela de 12% da temperatura da fuligem nas regiões mais quentes, discutida na seção 5.3.

Note-se que Hadef et al. [24], aplicaram correções da luminosidade da chama, da não homogeneidade na sensibilidade dos pixels do chip ICCD, o que não é feito neste estudo. Uma outra possível explicação da discrepância dos resultados é a instabilidade da chama para vazões de combustível superiores a $V_f = 140 \ sccm$, como foi mencionado na seção 5.1. De fato a oscilação observada na chama para as maiores vazões de etileno poderia incrementar as emissões excitadas na borda da chama. No entanto, para vazões menores do que a do caso G, estas instabilidades não são observadas. Com base no exposto acima, se acredita que a calibração da fração volumétrica de fuligem pode ser feita, pela aplicação da técnica de extinção da luz (ver sePAção 4.4.3), aos resultados de incandescência induzida por laser medidos com $\lambda_{det} = 400 \ nm$.

A Figura 34 mostra a distribuição espacial da fuligem, em termos da fração volumétrica, obtida para o caso B, resultado da aplicação da calibração por extinção. Cabe ressaltar que foi empregado o campo do sinal *prompt* pois neste instante o sinal S_{LII} deve ser proporcional à fração volumétrica de fuligem f_v [100,138]. Não se emprega o sinal *delay* devido a influência do diâmetro das partículas de fuligem sobre o decaimento do sinal de incandescência e, logo sobre o valor de f_v medido. Se considera aqui que o erro envolvido ao negligenciar o sinal dos PAH no cálculo de f_v , é menor que o efeito do resfriamento das partículas e, por isso, se escolhe o sinal *prompt* para avaliar. Devido à grande atenuação da energia do feixe ao atravessar a chama, os resultados mostrados nesta figura foram simetrizados, empregando-se para este fim o campo com máximo sinal. O campo simetrizado se obtém ao fazer uma média dos resultados em ambos os lados da chama, esquerda e direita, com a finalidade de diminuir o efeito da atenuação da energia do plano laser pelas partículas de fuligem.



Figura 34 - Fração volumétrica de fuligem do Caso B, resultados simetrizados: (a) campo de $f_v(r, z)$ e (b) perfis radiais para as alturas adimensionais, $z/h_f =$ 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8

A Figura 34 mostra que o máximo valor de f_v é cerca de 5,5 *ppm*, o que é condizente com os valores obtidos na literatura [60] para chamas de etileno e ar em condições similares. Nesta figura também é possível observar a distribuição radial de fração volumétrica de fuligem para quatro valores da coordenada longitudinal $z/h_f = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$. A distribuição radial da f_v também é clássica, apresentando um máximo que se desloca de $r \approx 3,5 mm$ na posição inferior, para r = 0, na posição superior.

5.4.3 Comparação dos sinais "delay" e "fluorescência"

Os resultados da seção precedente mostram que há uma diferença significativa entre os sinais imediatos medidos concomitantemente ao pulso laser, $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$, e os que resultam de um atraso na detecção, $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$. Nesta seção essa análise é expandida pela subtração das sinais imediatos e com atraso, e por sua comparação com o sinal atrasado, que se supõe representar apenas a fuligem.

Com o objetivo de eliminar o sinal de incandescência da fuligem dos resultados de, $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$, se propõe uma subtração dos campos normalizados de $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$ e

 $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$, a cada altura z_0 e desta forma se espera obter o sinal de fluorescência de PAH:

$$S_{(0ns-50ns)}^{\lambda_{det}}(r,z_0) = \frac{S_{0ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0)}{max \left[S_{0ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0)\right]} - \frac{S_{50ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0)}{max \left[S_{50ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0)\right]},$$
(51)

Desta forma os sinais de incandescência da fuligem, presente nas duas medidas, podem ser retirados dos resultados $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$. É importante ressaltar que a normalização empregada não permite comparar os resultados de PAH obtidos a diferentes alturas. A subtração a cada altura da chama tem por objetivo levar em conta as diferentes taxas de decaimentos temporais do sinal S_{LII} ao longo da chama, devido à variação longitudinal do tamanho da fuligem, i.e., à sua maturidade [24,30]. No entanto, para aplicar esta metodologia, se deve considerar que o resfriamento das partículas de fuligem numa mesma altura é similar. Se espera que este procedimento permita evidenciar o sinal de fluorescência e, consequentemente, o crescimento dos PAH, por esta razão o método é aplicado a toda banda espectral.

Os resultados correspondentes ao caso B são mostrados na Figura 35 para quatro alturas adimensionais, $z/h_f = 0,2, 0,4, 0,6$ e 0,8. Nesta figura são representados os perfis do sinal $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$ (fuligem) e aqueles resultantes da aplicação da eq. (51) para os sinais medidos com os cinco filtros considerados. A análise desta figura deve ser feita sem perder de vista que o sinal medido depende da temperatura, a qual é desconhecida na região não fuliginosa da chama, tal como evidenciado na seção 5.3. Ainda assim, para uma dada posição na chama é possível comparar os sinais entre si.

Observando-se, inicialmente, os perfis na parte baixa da chama $(z/h_f = 0,2)$, é notória a existência de dois máximos locais para cada filtro empregado, o primeiro, em r > 4 mm, está situado entre o máximo de fuligem e a região oxidante, e poderia corresponder à decomposição (oxidação) das partículas de fuligem. O segundo, interno ao máximo de fuligem, exibe duas tendências distintas, i.e., quanto menor o comprimento de onda do filtro: (1) maior o valor do máximo e (2) mais próximo ao centro (r = 0) se situa o máximo. Além disto, o valor do sinal em r = 0 decresce montonicamente com o comprimento de onda do filtro. Mais a jusante, em $z/h_f = 0,4$ e $z/h_f = 0,6$, esta estrutura em duas regiões (externa e interna) também pode ser observada. Entretanto, na região interna ocorre uma



redução progressiva dos valores medidos nos menores comprimentos de onda (340 nm e 400 nm) e um aumento daqueles correspondentes a 500 nm e 550 nm.

Figura 35 - Comparação dos resultados de $S_{(0ns-50ns)}^{\lambda_{det}}$ e $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$ em diferentes alturas adimensionais z/h_f (a) 0, 2, (b) 0, 4, (c) 0, 6 e (d) 0, 8, Caso B

Na última posição vertical, $z/h_f = 0,8$, o sinal de fluorescência medido pode ser considerado como sendo zero para todos os filtros utilizados. Isto indica que apenas fuligem existe nesta altura da chama. Nas posições a montante desta há uma clara superposição dos sinais de fluorescência e incandescência, o que dificulta a separação destes.

Esta estrutura pode ser também observada nos perfis longitudinais dos mesmos sinais obtidos na linha (r = 0), os quais são mostrados na Figura 36. Nesta figura o valor de f_v é resultado da composição de medidas nas quais o feixe de laser foi deslocado. Note-se que a máxima extensão axial mostrada, z < 13 mm evita a região onde PAH e fuligem parecem coexistir.



Figura 36 - Intensidades de fluorescência e fração volumétrica de fuligem ao longo da linha central, r = 0, (a) $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$ e (b) S_{0ns}^{400} , Caso B

Os sinais de fluorescência mostrados na Figura 36(a) enfatizam a mudança da posição do máximo, de z = 10 para 12 mm quando λ_{det} cresce. Esta figura mostra que o sinal medido com $\lambda_{det} = 340$ nm, exibe uma taxa de variação com zmais suave do que dos demais sinais. Isto poderia ser devido a uma taxa de produção mais distribuída ao longo da chama ou, então a presença de um outro componente no combustível, o que teria por efeito aumentar o valor do fundo. Os resultados obtidos não permitem determinar qual destas possibilidades é a mais provável. A distribuição dos sinais de fluorescência medidos com diferentes filtros é compatível com aquela de espécies químicas, com propriedades fluorescentes, de massa molar sucessivamente maior, de montante para jusante, e que resultam de um equilíbrio produção/difusão/ convecção na chama.

A Figura 36(b) indica um valor máximo de $f_v \approx 4,3 \, ppm$ em $z = 22 \, mm$ na linha r = 0, que é coincidente com a linha de corrente central. O ponto máximo separa a região onde as taxas de crescimento ($z < 22 \, mm$) e oxidação ($z < 22 \, mm$) da fuligem são majoritárias. A fração volumétrica decai para zero na extremidade, o que é característico de uma chama abaixo do ponto de escape de fuligem.

Embora os resultados obtidos não permitam afirmar categoricamente que os perfis $S_{(0ns-50ns)}^{\lambda_{det}}$ calculados representam somente PAH, esta hipótese será adotada nas seguintes seções.

5.4.4 Comparação dos sinais "delay" e "fluorescência", sem normalização

Os resultados da seção 5.4.3 mostraram uma forma possível de se analisar os resultados de $S_{0ns}^{\lambda_{det}}$ e $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$. Nesta seção outra formação de análise é proposta, que envolve subtrair os sinais imediatos e com atraso, sem utilizar normalização, para obter as distribuições do sinal de S_{LIF} . Bouvier et al. [30] empregaram a metodologia *prompt-delayed* LII, em chamas pouco fuliginosas, calculando um fator de escala para o sinal $S_{50ns}^{\lambda_{det}}$, que apenas representa fuligem, e desta forma levam em conta o decaimento temporal do sinal S_{LII} . Nesta seção o sinal de fluorescência é calculado como [30]:

$$S_{(0ns-50ns)}^{\lambda_{det}}(r,z_0) = S_{0ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0) - b(z_0) \cdot S_{50ns}^{\lambda_{det}}(r,z_0),$$
(52)

e o fator de escala $b(z_0)$ é calculado no lado oxidante da chama, onde a presença de PAH não é esperada, como:

$$b(z_0) = \frac{S_{50ns}^{\lambda_{det}}(z_0)}{S_{0ns}^{\lambda_{det}}(z_0)} \approx \frac{S_{50ns,fuligem}^{\lambda_{det}}}{S_{0ns,fuligem}^{\lambda_{det}}} .$$
(53)

A subtração entre o sinal imediato e o atrasado multiplicado pelo fator é feita a cada altura da chama, z_0 , e tem por objetivo levar em conta as diferentes taxas de decaimento temporal da incandescência da fuligem ao longo da chama, z. Estas são devido à variação longitudinal do tamanho da fuligem, isto é, de sua maturidade [24,30]. A hipótese necessária para escrever a eq. (52) é que a taxa de decaimento do sinal de incandescência, devido aos diferentes diâmetros de partículas de fuligem, independa de r [30]. Ao empregar esta forma de subtração se espera obter a sinal de PAH, com resultados comparáveis ao longo da chama, ao contrário dos resultados da seção precedente, pois esta possibilidade se perde ao adimensionalizar os perfis a cada altura.

Os resultados correspondentes ao caso B são mostrados na Figura 37 para quatro alturas adimensionais, $z/h_f = 0,2, 0,4, 0,6$ e 0,8. Nos perfis na parte baixa da chama ($z/h_f = 0,2$), novamente se observa máximos locais para cada filtro empregado. Duas tendências distintas podem ser constatadas, i.e., quanto menor o comprimento de onda do filtro: (1) maior o valor do máximo e (2) mais próximo ao centro (r = 0) se situa o máximo. Além disto, o valor do sinal em r = 0 decresce montonicamente com o comprimento de onda do filtro. Mais a jusante, em $z/h_f =$ 0,4 e $z/h_f = 0,6$, este comportamento também pode ser observado. A presente analise indica um comportamento distinto daquele observado quando a normalização é aplicada, em particular para $z/h_f = 0,6$. Nesta altura o perfil resultante a 500 nm é significativamente maior e aquele com o filtro de 340 nm é significativamente menor do que os demais.



Figura 37 - Comparação dos resultados de $S^{\lambda det}_{(0ns-50ns)}$ em diferentes alturas (a) z = 6, 3 mm, (b) z = 12, 6 mm, (c) z = 19 mm e (d) z = 25, 3 mm, Caso B

Na última posição vertical, $z/h_f = 0,8$, o sinal de fluorescência medido pode ser considerado como sendo zero para todos os filtros utilizados. Novamente, isto indica que apenas fuligem existe nesta altura da chama.



Figura 38 - Intensidades de fluorescência ao longo da linha central, r = 0, (a) $S^{\lambda_{det}}_{(0ns-50ns)}$, Caso B

Esta estrutura também pode ser observada nos perfis longitudinais dos sinais obtidos na linha r = 0, os quais são mostrados na Figura 38. Os sinais de fluorescência mostram, novamente, que a distribuição medidas com diferentes filtros é compatível com a de PAH de massa molar sucessivamente maior, pelo menos para z < 13mm. A região de z > 13mm é de interpretação mais delicada, devido à presença da fuligem. A partir destas alturas, a tendência do sinal de diferentes comprimentos de onda se inverte, até uma altura de z = 21mm, a partir da qual todos caem para zero, indicando a ausência de PAH. O ponto de z = 21mm também é coincidente com a região de maior produção da fuligem, Figura 36(b). Os resultados mostrados na região 13mm < z < 21mm permitem questionar a hipótese de que b(r, z) é constante ao longo da coordenada radial, uma vez que não se espera um aumento da concentração de PAH nesta região. De fato, para chamas similares às estudadas aqui, é reportada uma grande dispersão radial do tamanho das partículas de fuligem numa mesma altura [24], assim como seu valor de T, ver Figura 34, o que invalidaria a hipótese de b(z) e, logo, de $S_{(0ns-50ns)}^{\lambda_{det}} \approx S_{LIF}^{\lambda_{det}}$.

5.4.5 Influência da vazão de combustível sobre a formação de fuligem e PAH

O efeito do incremento da vazão de etileno sobre a fluorescência e a incandescência é mostrado na Figura 39, para os casos A, B e C. Para estas três vazões de combustível são apresentados resultados obtidos a duas alturas diferentes e para dois valores de λ_{det} , 340 nm e 450 nm. O lado direito dos gráficos mostra a fração volumétrica de fuligem obtida calibrando-se os sinais S_{0ns}^{400nm} . A fração volumétrica de fuligem é mostrada aqui principalmente para fins de referência. Analisando a distribuição de PAH, na primeira altura mostrada, $z/h_f = 0,2$, ambos os valores de λ_{det} exibem um comportamento semelhante, ou seja, a medida que aumenta a vazão de etileno, é reduzida a quantidade de PAH detectada, O comportamento observado mais a jusante, $z/h_f = 0,4$, difere significativamente para cada filtro. Por um lado, para $\lambda_{det} = 340$ nm, a diferença entre os sinais PAH é insignificante, por outro, para $\lambda_{det} = 340$ nm, há um comportamento não monotonico, isto é, maiores valores do sinal de fluorescência são obtidos para $\dot{V}_f = 100$ sccm.



Figura 39 - Influência do aumento da vazão de combustível sobre os resultados "promt-delay" e "delay" a duas diferentes alturas adimensionais z/h_f (a) 0, 2, (b) 0, 4

Na Figura 40 se pode observar a influência do aumento da vazão de etileno sobre a fração volumétrica de fuligem, de 3,3 *ppm* para $V_f = 80$ *sccm*, até 5,3 *ppm* para $V_f = 140$ *sccm*, numa altura adimensional de $z/h_f = 0,7$. Esta figura também mostra que, nesta altura, a temperatura diminui de 2000 *K* para 1800 *K*. Isto indica que o incremento da presença de fuligem, que está relacionado a uma maior taxa de transferência de calor por radiação para o entorno, pode ser responsável por uma redistribuição de energia na chama, com consequente redução da temperatura.

Figura 40 - Fração volumétrica de fuligem e temperatura ao longo da linha r = 0, para as vazões de etileno V_f de (a) 80*sccm*, (b) 100*sccm* e (c) 140*sccm*

Os resultados de temperatura e fração volumétrica de fuligem mostrados aqui foram comparados com aqueles de uma modelagem numérica feita pelo grupo da USM (CHILE) [57-61]. Tendência similares decrescente da temperatura com o incremento da vazão de etileno foram obtidas. Essa tendência é acompanhada, também, pelo aumento da fração volumétrica de fuligem de forma semelhante aos resultados experimentais reportados neste estudo. A comparação permitiu determinar que o aumento da f_v está diretamente relacionado à radiação térmica emitida pela chama, sendo responsável pelo decaimento da temperatura depende da emissão espectral da fuligem, a temperatura não pode ser determinada em regiões com ausência desta, isto é, além de um certo raio, na região externa do envelope da chama (não visível), e que é rica em oxidante. Nesta região, os resultados calculados mostram que a tendência de temperatura se inverte na região

oxidante, para alturas superiores da chama ($z/h_f > 0,6$). Um artigo foi escrito com os resultados deste trabalho colaborativo, e submetido para um congresso internacional [139].

5.4.6 Análise das propriedades integrais

A fim de investigar as relações que existem entre as propriedades medidas nas diferentes regiões da chama, os resultados são integrados radialmente segundo [140]:

$$\bar{\beta}(z) = 2\pi \int_0^R \beta(r, z) r dr,$$
(54)

onde, β representa tanto o sinal LII quanto qualquer outra sinal de interesse.

Figura 41 - Influência da vazão de etileno sobre a fração volumétrica integral da fuligem (a) função de z e (b) função de z/h_f , $\lambda_{det} = 400 nm$

A primeira destas propriedades integrais é a fração volumétrica de fuligem, mostrada na Figura 41 como função de z e de z/h_f para todas as vazões de etileno. O comportamento observado é clássico, isto é, quanto maior a vazão de etileno maior (1) a quantidade de fuligem formada e (2) a posição axial no qual o máximo de fuligem ocorre. No entanto, a posição deste máximo se mantem invariante em coordenadas $z/h_f = 0,54$. Esta figura também corrobora a afirmação, feita no inicio do capítulo, de que todas as chamas estudadas correspondem a vazão abaixo do ponto de escape da fuligem (*smoke point*). Além disto, a explicação avançada no final da seção 5.3 para redução de temperatura da chama com o aumento da vazão de etileno é compatível com os valores de fração volumétrica da fuligem mostrados nesta figura.