

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA
Depto. de Físico Química

DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES LUMINESCENTES EM
CHAMAS EXPLOSIVAS DE C_2H_2/O_2

Carla Simone Tafuri Marques

Dissertação de Mestrado
Fevereiro de 1996

Orientador : *Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran*

UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA	T/UNICAMP		
	M348d		
V.	Ex.		
TCMBO BC	27233		
PROC.	667/96		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	2/03/96		
N.º CPD			

CM-00086215-9

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Marques, Carla Simone Tafuri
M348d Distribuição de espécies luminescentes em chamas ex-
plosivas de C_2H_2/O_2 / Carla Simone Tafuri Marques. --
Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. Acetileno. 2. Luminescência. 3. Detonação. I.
Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais, Joaquim e Rachel,
avós, Luis, Lica, Emygdio e Maria
e irmãos, Kátia e Filipe.*

Agradecimentos

A conclusão desse trabalho não seria possível sem a colaboração direta ou indireta de inúmeras pessoas, que sugeriram, criticaram, incentivaram, apoiaram e sobretudo, participaram do meu convívio.

Agradeço especialmente ao Bertran, pelas idéias que resultaram nesse trabalho, por sua orientação, dedicação, atenção e amizade.

Quero agradecer também, a todas as pessoas do laboratório, que colaboraram diariamente com suas sugestões, empréstimos, etc.

Aos meus amigos por sua compreensão, solidariedade, carinho e pelos incontáveis momentos de alegria que me proporcionaram. Em especial ao amigo Leandro, por todo o seu companheirismo nesses anos de trabalho e convivência.

Ao pessoal da banda Eta Nós pelos momentos eternos de alegria, satisfação, de música.

Ao pessoal de casa pelos anos agradáveis de convivência, em especial este último.

À todos os meus familiares, que sempre me apoiaram e incentivaram.

Aos funcionários da oficina mecânica e da vidraria pela construção do sistema. Ao Prof. Nivaldo e aos técnicos Divino, Joyce, Claudete e Bete, que possibilitaram a utilização do acetileno nos experimentos.

À direção e demais funcionários pelas facilidades proporcionadas.

À FAPESP e ao PADCT pelo apoio financeiro ao projeto.

Índice

Resumo	1
Abstract	2
1. Introdução	3
1.1 Combustão de Hidrocarbonetos	4
1.1.1 Aspectos Gerais	4
Combustão	4
Simulação Computacional	6
1.1.2 Propagação de Chamas	7
Deflagração (Queima) e Detonação	8
Deflagração ou Queima	9
Detonação	11
Formação de “Tulipas”	13
1.2 Combustão de C_2H_2/O_2	14
1.3 Objetivos	19
2. Parte Experimental	20
2.1 Arranjo Experimental	21
2.1.1 Tubo de Explosão	22
2.1.2 “Silencioso”	25
2.1.3 Sistema de Descarga Elétrica	25
Características do Sistema de Descarga Elétrica	26
2.1.4 Sistema de Detecção	28
Características do Sistema de Detecção	29
Alinhamento Óptico do Sistema de Detecção	29
Correção da Resposta da Fotomultiplicadora e da Eficiência Relativa de Reflexão da Grade de Difração	29
2.2 Preparação das Misturas Explosivas e Obtenção dos Registos de Emissão	33
2.3 Medidas Realizadas	34
2.4 Determinação do Instante de Impacto da Onda de Choque	36

3.	Resultados e Discussão	37
3.1	Registros de Intensidade de Emissão em Função do Tempo	38
3.1.1	Reprodutibilidade dos Registros de Intensidade de Emissão em Função do Tempo	38
3.1.2	Comprimentos de onda em que foram obtidos os Registros de Intensidade de Emissão em função do Tempo	42
3.2	Processos de Combustão	44
3.2.1	Impacto da Onda de Choque na Tampa de “Celeron”	44
3.2.2	Configuração do Tubo de Explosão	49
3.3	Características das Diferentes Chamas	50
3.3.1	Formação de Espécies Contaminantes	50
3.3.2	Velocidade Média de Propagação das Chamas de C_2H_2/O_2 Formação de “Tulipas”	51 54
3.3.3	Avaliação da Intensidade do Impacto da Onda de Choque na abertura do Tubo de Explosão	56
3.4	Tratamento dos Dados	57
3.4.1	Seleção dos Registros de Emissão Reprodutíveis	57
3.4.2	Normalização dos Registros de Emissão Seleccionados	57
3.4.3	Somatória dos Arquivos de Pontos dos Registros Normalizados	58
3.4.4	Correção da Resposta da Fotomultiplicadora e da Eficiência Relativa de Reflexão da Grade de Difração	59
3.4.5	Filtragem das Somatórias	59
3.4.6	Superfícies e “Curvas de Nível”	60
3.5	Distribuição das Espécies Luminescentes nas Chamas produzidas por Misturas de C_2H_2/O_2	66
3.5.1	Mistura 2 com Pressão Total de 69 mmHg e $R = 0,28$	66
3.5.2	Mistura 3 com Pressão Total de 69 mmHg e $R \cong 1,0$	66
3.5.3	Mistura 4 com Pressão Total de 140 mmHg e $R = 1,0$	67
3.5.4	Mistura 5 com Pressão Total de 140 mmHg e $R \cong 0,28$	68
3.5.5	Análise Comparativa da Distribuição das Espécies Luminescentes nas Chamas de C_2H_2/O_2	68
	Radical OH ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi$)	69
	Radical CH ($A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$ - Sistema Azul-Violeta)	70
	Radical C_2 ($A^3 \Pi_g \rightarrow X^3 \Pi_u$ - Sistema Swan)	72
	Fuligem	73

3.5.6	Formação dos Radicais OH ($A^2 \Sigma^+$), CH ($A^2 \Delta$) e C ₂ ($A^3 \Pi_g$) no Estado Eletrônico Excitado em Chamas de C ₂ H ₂ /O ₂	74
3.6	Conclusões	77
4.	Referências	79
5.	Apêndices	85
5.1	Apêndice 1	86
5.1.1	Resultados obtidos para a Mistura 1	86
5.2	Apêndice 2	90
5.2.1	Resultados obtidos para a Mistura 2	90
5.3	Apêndice 3	96
5.3.1	Resultados obtidos para a Mistura 3	96
5.4	Apêndice 4	101
5.4.1	Resultados obtidos para a Mistura 4	101
5.5	Apêndice 5	107
5.5.1	Resultados obtidos para a Mistura 5	107

Resumo

Distribuição de Espécies Luminescentes em Chamas Explosivas de C_2H_2/O_2 .

Autora : Carla S. Tafuri Marques

Orientador : Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Neste trabalho, foram estudadas as emissões luminosas produzidas pela combustão de acetileno e oxigênio em diferentes composições. O sistema utilizado para as medidas é formado por um tubo longo de alumínio, no qual foram preparadas e detonadas as misturas explosivas; um sistema de descarga elétrica, que inicia a combustão e um sistema de detecção, responsável pela obtenção dos registros de emissão. As emissões em um determinado comprimento de onda são registradas, enquanto a chama passa pelo detector.

Os registros de emissão foram obtidos nos comprimentos de onda da região espectral de 300 nm a 600 nm e foram adequadamente tratados por programas computacionais. O resultado são “curvas de nível”, que permitiram obter a distribuição das espécies OH^* , CH^* , C_2^* e possivelmente fuligem nas chamas explosivas produzidas em diferentes misturas de C_2H_2/O_2 .

Foram estudadas cinco misturas explosivas com pressões parciais diferentes e que podem ser divididas em dois conjuntos. O primeiro composto de misturas com a mesma razão ($R = P_{C_2H_2}/P_{O_2}$) e o segundo composto por misturas com a mesma pressão total.

Os resultados obtidos mostraram a existência de dois processos de combustão distintos: um relacionado com a composição de C_2H_2/O_2 admitida no sistema e outro referente a entrada de ar atmosférico no sistema, após a abertura do tubo. Os radicais OH^* , CH^* e C_2^* e partículas de fuligem estão presentes na frente de chama da maioria das misturas, sendo que a distribuição espacial e temporal dessas espécies é dependente da composição da mistura. O enriquecimento da chama de C_2H_2/O_2 com acetileno resultou em uma diminuição da formação do radical CH^* e um aumento da formação do radical C_2^* . Observou-se que o aumento da pressão total resultou em uma distribuição espacial e temporal diferente, principalmente das espécies luminescentes OH^* e C_2^* .

Abstract

Distribution of Luminescent Species in Explosive C₂H₂/O₂ Flames.

Authoress : Carla S. Tafuri Marques

Supervisor : Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

In this work, the luminescence following the combustion of several acetylene/oxygen mixtures was studied. The apparatus for the measurements is composed of long aluminium tube where the explosive mixtures were prepared and burnt, a spark plug system that starts the combustion, and an optical detection system to acquire the emission records. The light emissions were recorded for a selective wavelengths, while the flame was passing through the detector.

The emission was recorded in the range of 300 nm to 600 nm and was treated by softwares to produce "level curves". These "level curves" gave the distribution of OH*, CH*, C₂* radicals and probable soot for the different explosive C₂H₂/O₂ flames.

Five explosive mixtures with different partial pressures were analyzed. One series of mixtures is composed of mixtures with the same ratio ($R = P_{C_2H_2}/P_{O_2}$) and the other series is composed of mixtures with the same total pressure.

The results showed two distinct combustion processes : one related to the C₂H₂/O₂ mixture put in the system and the other related to the entrance of atmospheric air into the system, after opening the tube. The OH*, CH* and C₂* radicals and soot particles were found in flame front for the majority of mixtures. The spatial and time distributions of these species are different for each mixture composition. For acetylene-rich mixtures of C₂H₂/O₂ a decrease in the CH* radical formation and an increase in the C₂* radical formation was observed. The increase of the total pressure gave different spatial and time distributions mainly to the OH* and C₂* species.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo introdutório será dividido em duas seções. A primeira seção apresenta aspectos gerais da combustão de hidrocarbonetos, como reações de formação de anéis aromáticos, modelamento e aspectos dinâmicos de propagação de chamas nestas combustões, como queima, detonação e formação de “tulipas”. A segunda seção apresenta características reativas da combustão de misturas de C_2H_2/O_2 , tais como reações de formação dos radicais OH, CH e C_2 nos estados eletrônicos fundamental e excitado, reações de ionização, em geral, reações envolvidas nos mecanismos de combustão de C_2H_2/O_2 .

1.1 - Combustão de Hidrocarbonetos

1.1.1 - Aspectos Gerais

Combustão

Chamas produzidas pela combustão de diversos hidrocarbonetos em queimadores abertos à diferentes proporções de combustível/comburente têm sido objeto de intensa investigação, devido a correlação entre a queima destes compostos, os métodos de geração de energia e os problemas ambientais que deles são resultantes⁽¹⁻⁵⁾.

Esses estudos têm sido conduzidos geralmente de duas formas separadas : com ênfase nos aspectos físicos, dinâmicos⁽⁶⁻⁹⁾ ou com maior enfoque nos aspectos químicos, reacionais das chamas produzidas por esses hidrocarbonetos⁽¹⁰⁻¹³⁾.

Nos estudos de dinâmica das chamas, os maiores objetivos têm sido a determinação da velocidade de propagação da chama, a pressão desenvolvida durante o processo de combustão e a estrutura da chama (laminar ou turbulenta). As técnicas mais empregadas nesses estudos são Anemometria de Laser Doppler e Fotografias de Schlieren.

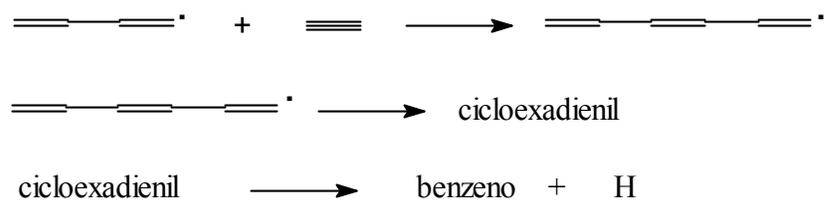
Nos estudos químicos de chamas, os principais objetivos têm sido a determinação da energia térmica de combustão, a distribuição de temperaturas nas diversas regiões da

chama e a identificação e distribuição espacial das espécies responsáveis pelos diversos processos e produtos da combustão. A maioria desses estudos emprega técnicas de Espectrometria de Massas, Espectroscopia de Emissão e Fluorescência Induzida por Laser (LIF).

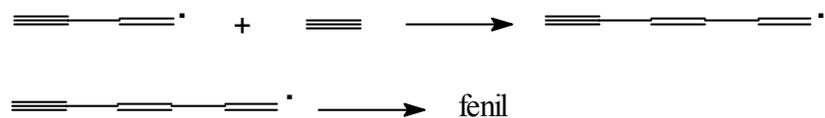
Nesses estudos, a combustão de hidrocarbonetos de pequena massa molecular tem sido usada com grande frequência como modelo para a determinação das características das chamas, principalmente no que tange à cinética de formação de espécies nas diferentes regiões da chama, tais como OH, C₂, CH, CH₄ e C₂H₂ ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

A combustão de misturas contendo acetileno destaca-se nestes estudos, devido a indicação de que esta substância seria um dos precursores em processos de formação de fuligem, de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de crescimento de cristais de diamante ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾.

Cole e colaboradores ⁽²⁰⁾, estudando por espectrometria de massas chamas de mistura de acetileno e 1,3-butadieno produzidas em queimadores, propuseram o seguinte mecanismo para a formação de anéis aromáticos :

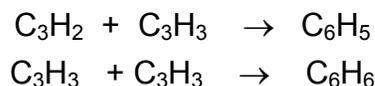


Enquanto que Frenklach e colaboradores ^(19,21), utilizando a mesma técnica, propuseram o mecanismo para a formação de fenil :



Glassman e Sidebotham ⁽²³⁾, em estudo recente, sugerem que o mecanismo de formação do benzeno, o primeiro anel aromático, pode ocorrer por uma via alternativa dependendo do tipo de chama em análise. Ao invés, das reações relativamente bem estabelecidas envolvendo espécies de dois e quatro carbonos, como descrito acima, observou-se que benzeno pode ser formado diretamente pela reação entre duas espécies de três

carbonos, para combustíveis que prontamente produzem essas espécies durante a combustão.



A importância do mecanismo de formação de anéis aromáticos, deve-se ao fato de que a formação do primeiro anel aromático é um dos fatores que controlam o processo de formação de fuligem^(17,22,23). Outro fator importante, que controla o aparecimento de fuligem, é a concentração de acetileno⁽²⁴⁾ produzido em diversas chamas de hidrocarbonetos. Daí decorre o fato de muitos pesquisadores se dedicarem ao estudo dos mecanismos de combustão de acetileno, na tentativa de obter melhor compreensão do rápido aparecimento de fuligem em função da concentração de acetileno.

Simulação Computacional

A simulação computacional têm sido uma ferramenta fundamental para uma melhor compreensão dos processos de combustão de hidrocarbonetos. A maioria dos estudos de simulação computacional está relacionada com mecanismos de combustão, tanto de reações de espécies intermediárias e produtos, como reações que levam a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e fuligem⁽²⁵⁻²⁷⁾.

Além dos mecanismos, a simulação têm também auxiliado significativamente na caracterização dos parâmetros dinâmicos da chama, como perfil de velocidades de queima e detonação, estrutura da chama, formação de “tulipas”, etc⁽²⁸⁻³⁰⁾.

O modelamento em pesquisas de combustão, segundo Frenklach⁽³¹⁾, pode ser definido como um método de dedução de uma representação matemática para um processo, a partir de observações experimentais.

Os modelos são geralmente classificados, de acordo com a sua natureza, como *empíricos* ou *físicos*.

Os modelos *empíricos* baseiam-se no fato de que a descrição física e química de um processo são completamente desconhecidas, ou propositalmente supostas e o pesquisador está interessado na relação formal entre as variáveis do processo. Modelos desenvolvidos a partir de considerações teóricas, baseados nas leis físicas e químicas que governam o processo de interesse, são chamados de modelos *físicos*.

A cinética química de sistemas de combustão não é habitualmente bem estabelecida. Entretanto, muitas vezes é possível construir mecanismos plausíveis considerando reações elementares, muitas vezes hipotéticas e nunca identificadas em experimentos diretos no laboratório. Esses modelos, sendo de natureza físico-empírica são chamados de modelos *mecanísticos*. Os modelos mecanísticos têm sido de grande importância nas simulações de combustão de hidrocarbonetos e muitos trabalhos têm utilizado essa ferramenta⁽²⁵⁻²⁷⁾.

1.1.2 - Propagação de Chamas

A propagação de uma chama é um aspecto de interesse, tanto do ponto de vista prático, como do ponto de vista científico para estudos envolvendo processos de combustão. O entendimento da propagação da chama pode permitir controlar e prevenir a propagação de explosões em minas, assim como encontrar uma velocidade de combustão adequada em sistemas fechados, como cilindros de motores a gasolina, etc⁽³⁵⁾.

Uma mistura gasosa, de acordo com o método utilizado para misturar os reagentes, pode produzir dois tipos de chamas com estrutura e propriedades diferentes. Quando o gás combustível é misturado com ar ou oxigênio, antes da combustão, obtém-se uma *chama pré-misturada* (como a de um Bico de Bunsen). Por outro lado, quando a mistura ocorre na própria zona de combustão, o resultado é uma *chama difusional* (como a chama de uma vela)⁽³²⁾.

A diferença fundamental entre esses dois tipos de chamas é que as chamas difusionais não possuem propriamente uma velocidade de combustão; a velocidade para essas chamas é determinada pela velocidade em que o combustível e o oxidante são conduzidos nas proporções adequadas para a reação⁽³³⁾.

Dessa forma, os conceitos que serão tratados a seguir se referem apenas às chamas pré-misturadas, que possuem uma velocidade de reação característica.

A propagação de uma chama depende de processos químicos e físicos, como velocidade de reação, energia de ativação, transferência de calor e difusão de espécies ativas e estáveis.

O perfil de temperatura da frente de chama, a localização da zona de reação, as concentrações dos radicais ativos e espécies intermediárias e as reações envolvidas nas frentes de chama, são fatores que definem a estrutura da frente de chama e que são muito importantes por estarem relacionados com a sua propagação⁽³⁴⁾.

A zona de reação ou frente de chama, separa os produtos da combustão “quente” da mistura reagente “fria”. Na frente de chama, a temperatura, a composição, a densidade e a velocidade são espacialmente diferentes na transição dos reagentes para os produtos. Dependendo dos mecanismos cinéticos, pelos quais os reagentes se transformam em produtos, várias espécies intermediárias estão presentes na frente de chama⁽³⁵⁾.

A zona de reação se propaga como uma consequência da forte ligação entre a química de combustão e o processo mecânico resultante da propagação da chama segundo os processos de deflagração (queima) ou detonação⁽³⁶⁾.

A emissão luminosa da zona de reação de chamas de hidrocarbonetos, se deve principalmente a emissão dos radicais OH, CH e C₂. Estudos do perfil de concentrações desses radicais nos estados eletrônicos fundamental e excitado, usando espectroscopia de absorção e emissão para chamas de metano e acetileno produzidas em queimadores, mostram que todos eles tem concentração máxima na zona de reação⁽³⁴⁾.

Deflagração (Queima) e Detonação

Uma mistura explosiva é aquela capaz de fornecer rapidamente por uma reação química, um volume de gases, que são aquecidos a altas temperaturas pelo calor desprendido na reação.

Uma explosão se propaga através de uma onda, denominada *onda de combustão*. A *onda de combustão* é similar a uma onda sonora, isto é, uma onda mecânica, que se propaga por um meio elástico com velocidade finita.

As explosões são frequentemente classificadas, dependendo do tipo de onda de combustão, como uma *deflagração (queima)* ou uma *detonação*, havendo para ambas limites de inflamabilidade ou de detonação.

Em geral, uma *deflagração* é uma onda subsônica mantida por uma reação química e uma *detonação* é uma onda supersônica mantida por uma reação química⁽³³⁾.

As velocidades de propagação da frente de chama para esses processos de queima e detonação são significativamente diferentes e correspondem a velocidades da ordem de dezenas e milhares de metros por segundo, respectivamente⁽³²⁾.

Em um sistema fechado, ambos os processos podem ocorrer dependendo da composição da mistura, dos aspectos físicos do sistema, das características da ignição, etc.

Deflagração ou Queima

A ignição de uma mistura combustível/comburente é produzida por uma fonte de calor, tal como uma descarga elétrica. Essa fonte de calor produz átomos e radicais livres, os quais devem agir como propagadores da reação química em cadeia.

O fluxo de calor e o fluxo dos propagadores da ignição iniciam a reação química em uma camada do meio explosivo, a qual gera calor e propagadores capazes de iniciar a reação química na próxima camada. Consequentemente, uma zona de queima se propaga pelo meio explosivo. Essa zona é constituída por uma onda, chamada de onda de combustão.

No fenômeno de deflagração, a onda de combustão é subsônica e se propaga pelos processos simultâneos de transferência de calor e de difusão⁽³⁷⁾.

No processo de propagação térmica, o calor liberado na reação química, responsável pela combustão, é transferido para o interior do gás não queimado propagando a reação. Para uma certa “temperatura de ignição”, a mistura que não queimou começa a reagir, devido a alta temperatura ou produção local de radicais pela decomposição de algum material⁽³⁸⁾.

No processo de propagação por difusão, radicais ou átomos formados na parte quente da chama se difundem para o interior do gás não queimado.

A chama se propaga por reações em cadeia ou reações ramificadas⁽³²⁾.

Os processos que acompanham uma deflagração são representados no diagrama da figura 1, que representa os processos simultâneos de transferência de calor e de difusão, através dos perfis de temperatura e concentração de reagentes e produtos.

Uma chama possui duas regiões bem características : a zona de pré-aquecimento e a zona de reação.

Na zona de pré-aquecimento, a temperatura inicial T_u é aumentada até T_1 , enquanto a concentração dos reagentes diminui e a concentração dos produtos e produtos intermediários aumenta.

Na zona de reação, a temperatura continua a aumentar até atingir a temperatura final T_b , enquanto a concentração dos reagentes diminui até a sua extinção e a concentração dos produtos intermediários atinge o máximo.

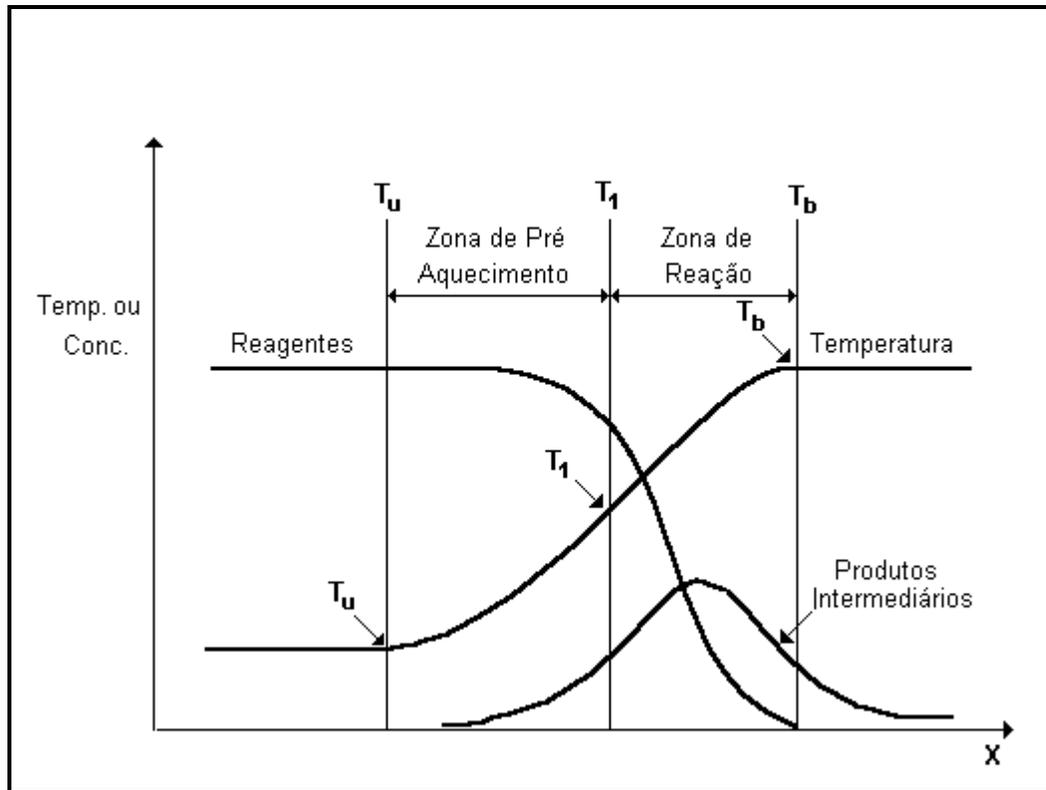


Figura 1 : Diagrama de uma Onda de Combustão mostrando os perfis de temperatura e concentração de reagentes e produtos para o processo de Queima⁽³⁷⁾.

O perfil da temperatura é definido pelo fluxo de calor dos gases não queimados (u) e queimados (b) e pelo desenvolvimento da reação química.

A reação química produz gradientes de concentração, os quais aumentam a difusão, moléculas de reagentes difundem na direção $u \rightarrow b$ e moléculas de produto difundem na direção $b \rightarrow u$, enquanto moléculas de produtos intermediários, originados na zona de reação, difundem em ambas as direções⁽³⁷⁾.

As velocidades de queima dependem de numerosos fatores, especialmente natureza e composição da mistura combustível; tamanho, natureza e estrutura do recipiente de combustão, da direção da chama e ainda da pressão inicial, temperatura e umidade⁽³²⁾.

Mavrodineanu e Boiteux⁽³²⁾ mostram velocidades de queima máxima para diversas misturas de combustível/comburente. Para as misturas de C_2H_2/O_2 , os valores de velocidade de queima máxima são de 24,8 m e 20,7 m para misturas com 11,9% e 63,5% de combustível, respectivamente.

Detonação

Um tubo contendo uma mistura explosiva e tendo uma ou ambas extremidades abertas, permite que uma onda de combustão, quando iniciada, se propague até a extremidade aberta com uma velocidade estável e não acelere para uma onda de detonação.

Se a mistura explosiva é iniciada em um tubo fechado, uma onda de combustão é formada e se o tubo for longo o suficiente, esta onda pode acelerar e resultar em uma detonação.

O fenômeno de detonação é iniciado de duas formas distintas : um modo lento, no qual há uma transição de deflagração (queima), algumas vezes chamado de iniciação térmica, e um modo rápido produzido por uma violenta ignição ou uma forte onda de choque. Alguns se referem a esses modos como auto-ignição e ignição direta, respectivamente.

Os produtos resultantes da deflagração inicial tem um volume da ordem de 5 a 15 vezes maior que o volume de gases não queimados, que antecedem a frente de chama. Esta variação de volume resulta em um aumento violento de pressão e esses gases comprimem adiabaticamente sua camada vizinha de gás combustível, resultando em um aumento instantâneo da temperatura, até atingir o ponto de ignição.

A próxima camada de gás combustível também é comprimida e assim sucessivamente. Conseqüentemente, a velocidade da chama é aumentada, acelerando a mistura gasosa não queimada e desenvolvendo uma turbulência nos gases não queimados. Portanto, obtém-se alta velocidade, aceleração dos gases não queimados e uma onda de compressão.

Essa sequência de eventos formam uma onda de choque, que precede a frente de chama e se propaga pela mistura combustível.

A zona de reação leva adiante uma onda de compressão contínua, que mantém a onda de choque e portanto, uma detonação é obtida⁽³³⁾.

A figura 2 mostra um modelo para a formação de uma onda de choque proposto por Becker⁽³⁷⁾.

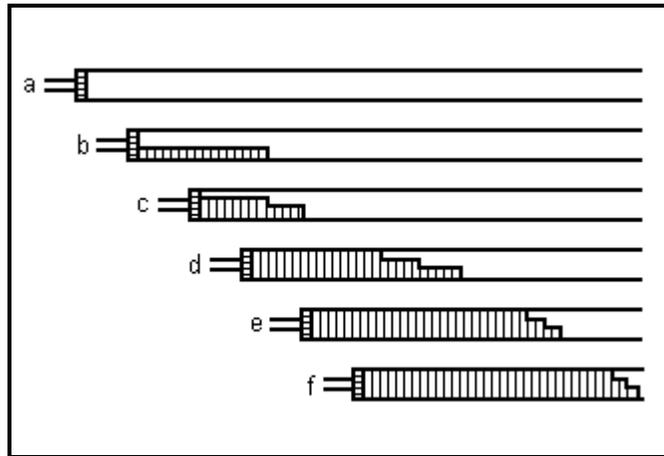


Figura 2 : Modelo de Becker para a formação de uma onda de choque⁽³⁷⁾.

O modelo considera um tubo longo e fechado à esquerda por um pistão. Inicialmente, uma pequena velocidade dv é dada ao pistão. Esse movimento produz no gás uma fraca onda de compressão, que viaja da esquerda para a direita com a velocidade do som. Num dado instante (b), o gás à direita da frente de onda não varia até o fim, enquanto que o gás entre o pistão e a frente de onda é comprimido adiabaticamente por uma quantidade dp e com uma velocidade dv . A velocidade do pistão é agora aumentada em outro incremento dv , produzindo uma segunda onda de compressão no gás (c), da mesma forma que a anterior. Pela frequente repetição desse procedimento, a velocidade do pistão é levada à velocidade final v .

A seqüência desses eventos produziu, no interior da massa gasosa, um conjunto de degraus de ondas, onde as partículas de gás do degrau superior possuem velocidade v (d). Observa-se nesse conjunto de ondas, que os degraus superiores têm velocidade maior que os degraus inferiores. Dessa forma, desde que a temperatura e portanto, a velocidade é maior nos degraus superiores e também que o próprio gás tenha uma velocidade de fluxo superior, a frente de onda aumentará fortemente aproximando os degraus (e), (f). Tão logo eles estejam juntos, uma onda de choque com um altíssimo gradiente de pressão, viaja a uma velocidade constante v ⁽³⁷⁾.

O modelo descreve uma típica onda de choque, formada durante a combustão de uma mistura explosiva pelo processo de detonação.

Formação de “Tulipas”

A combustão de misturas gasosas em tubos fechados dá origem ao fenômeno denominado "tulipa", um tipo de instabilidade⁽³⁷⁾. A figura 3 mostra um diagrama da formação de “tulipas”, elaborado a partir de fotografias estroboscópica de uma explosão ocorrendo no interior de um tubo de vidro fechado⁽³⁷⁾. As linhas representam a forma e a posição da frente de chama em função do tempo.

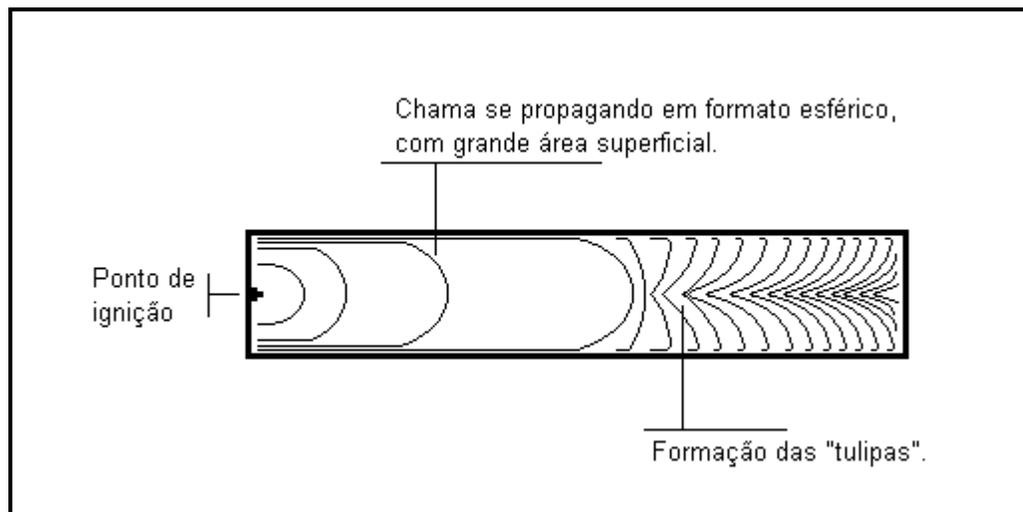


Figura 3 : Diagrama da formação de “tulipas”

Os fatores que levam à formação de “tulipas”, apesar dos numerosos estudos realizados, não estão bem definidos^(30,39-44).

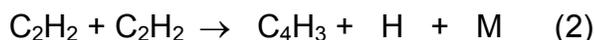
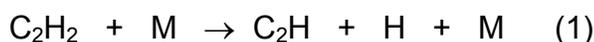
Segundo Markstein⁽³⁹⁾ os processos que dão origem às "tulipas" podem ser divididos em dois períodos. O primeiro, imediatamente após a ignição, onde a frente de chama é hemisférica passando a esferoidal. O segundo, iniciado pela supressão das reações da frente de chama com forma esferoidal, através das paredes do tubo. Conseqüentemente, ocorre redução da velocidade de propagação ocasionada pela turbulência dos gases no seu interior e o centro da frente de chama parece se atrasar em relação as bordas, resultando em uma chama com a forma de uma "tulipa".

1.2 - Combustão de Misturas de C_2H_2/O_2

A oxidação de acetileno acontece não apenas em chamas de C_2H_2/O_2 , mas também durante a combustão de hidrocarbonetos não acetilênicos de cadeias maiores, que formam principalmente acetileno, via uma sequência de reações em que radicais alquila formados por abstração de hidrogênio, decompõem pela eliminação térmica de alquenos para produzir fragmentos de um e dois carbonos, que são oxidados sequencialmente⁽⁴⁵⁾.

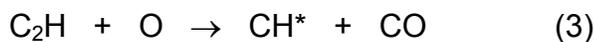
Daí a importância do estudo de chamas de acetileno, para melhor compreensão dos mecanismos de combustão, uma vez que as chamas produzidas por hidrocarbonetos de grande massa molecular servem de fonte de energia para processos mecânicos, como em motores de explosões e para processos térmicos, como nos fornos industriais, etc.

De acordo com o mecanismo mais aceito de combustão, as reações iniciais da combustão de acetileno são⁽³³⁾ :

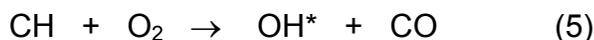


A reação (1) é dominante sob condições diluídas e a reação (2) é mais importante para altas concentrações de combustível.

A oxidação de C_2H pode levar a reações quimioluminescentes, que formam CH^* e C_2^* , espécies responsáveis pelo aparecimento da cor azul-esverdeado em chamas de hidrocarbonetos e que são excelentes indicadores da zona de reação (ou frente de chama), devido ao fato de possuírem tempo de vida extremamente curto na chama⁽³³⁾.



A espécie OH , formada no estado eletrônico excitado, também é uma excelente indicadora da zona de reação de chamas de hidrocarbonetos, embora sua emissão não seja no visível. Gaydon⁽⁴⁶⁾ sugere um mecanismo para sua formação em chamas de C_2H_2/O_2 :



Gaydon⁽⁴⁶⁾ ainda sugere a formação do radical CH*, via radicais C₂ e OH no estado eletrônico fundamental :



A espécie CH no estado eletrônico excitado pode ser formada também por radicais OH no estado eletrônico excitado⁽³²⁾ :

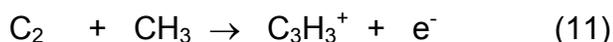


Muitos pesquisadores têm se dedicado a estudos dos mecanismos envolvidos nos processos de combustão de misturas de C₂H₂/O₂. Hayhurst e Jones⁽⁴⁷⁾ em estudo de quimionização de chamas de acetileno apresentam as reações que seguem :



Hayhurst e Jones⁽⁴⁷⁾ neste estudo realizado através de espectrometria de massas, geraram uma certa polêmica, quando sugerem que a reação (8) é predominante sobre a reação (9) para chamas ricas de C₂H₂/O₂.

Em estudo mais recente de quimionização de chamas ricas de acetileno, Eraslan e Brown⁽⁴⁸⁾, utilizando simulação computacional propõem quatro possibilidade de reações, as reações (8) e (9) citadas por Hayhurst e Jones⁽⁴⁷⁾ e duas adicionais :



Eraslan e Brown⁽⁴⁸⁾ identificaram o íon C₃H₃⁺ como o íon predominante, da mesma forma como Hayhurst e Jones⁽⁴⁷⁾. Porém, Eraslan e Brown⁽⁴⁸⁾ sugerem que esse íon seja produzido preferencialmente pelas reações íon-molécula a partir de CHO⁺ do que pela quimionização direta ou reação (8). Ainda sugerem, que a espécie CH no estado eletrônico excitado é muito importante para as reações de quimionização em chamas ricas de acetileno, porque a reação (10) tem maior contribuição para a formação de íons nos mecanismos de combustão.

Hirose e colaboradores⁽¹⁸⁾, em estudo recente do mecanismo de crescimento de cristais de diamante a partir de chamas de C₂H₂/O₂ em queimador aberto, determinaram as espécies presentes na região da cunha da chama em relação a razão molar com-

bustível/comburente ($R = C_2H_2/O_2$), utilizando técnicas de fluorescência induzida por laser (LIF) e espectrometria de massa.

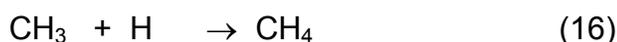
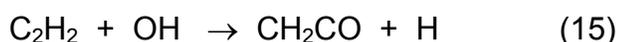
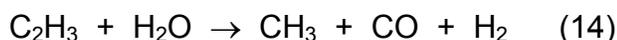
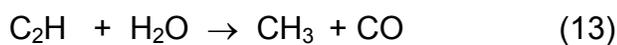
Os resultados mostram que para $R = 1,0$ a reação predominante é :



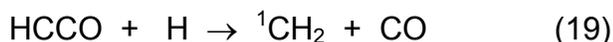
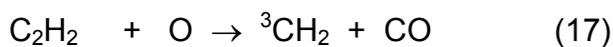
enquanto que para $R < 0,95$ radicais contendo oxigênio, como O e OH estão presentes em grande quantidade, resultando na oxidação de parte do CO a CO_2 .

Por outro lado, os radicais contendo carbono aumentam rapidamente para $R > 1,04$. As espécies C_2H_2 e C_2H são predominantes e os radicais C_3 , C e C_2 estão em maior quantidade que radicais CH_x ($x = 1-3$). Carbono sólido, C(s) aparece quando $R > 1,15$.

Apesar de estar presente em pequena quantidade na região da cunha da chama, Kaiser⁽¹⁶⁾ em recente estudo, mostrou a importância da formação de metano em chamas ricas de acetileno a pressão atmosférica. Ele propôs que acetileno é convertido em metano na cauda da chama e portanto, as reações nesta região ocorrem a partir de metano, propondo como mecanismo de formação dessa espécie :



Mecanismos de formação desses e de outros radicais encontrados nas diversas regiões da chama são propostos por Westmoreland⁽⁴⁹⁾ em estudos realizados utilizando a técnica de espectrometria de massas, para chamas de C_2H_2/O_2 em queimador aberto. As reações de acetileno com a espécie atômica O, levam à formação do radical CH_2 tanto no estado singlete como no triplete.

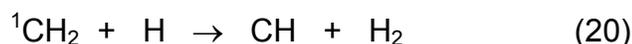


O metileno é visto como um intermediário importante na combustão de chamas de acetileno, devido ao consumo apreciável de C_2H_2 pela espécie O. Estudos recentes da cinética dessa combustão mostram que a reação que leva à formação de $H + HCCO$ (18) é favorecida em relação a reação que leva à formação de triplete, ${}^3CH_2 + CO$ (17). Isso im-

plica que o estado singlete, $^1\text{CH}_2$, deve ser produzido preferencialmente em chamas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$.

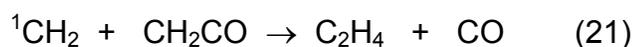
Como consequência, através das reações mais favorecidas da espécie metileno no estado singlete, essas diferentes cinéticas da espécie CH_2 no estado fundamental, $^3\text{CH}_2$, e no estado eletrônico excitado, $^1\text{CH}_2$, seriam facilmente percebidas em novos mecanismos de combustão.

A espécie $^1\text{CH}_2$ participa de reações com H gerando CH :



Murray e colaboradores⁽⁴⁵⁾ em estudos recentes realizados em chamas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ por espectrometria de massas, confirmaram que a reação (18) é dominante (60% - 80%) em relação a reação (17) não somente à temperatura ambiente como à temperatura da chama e portanto, a formação do metileno no estado singlete, reação (19), deve ser predominante. Porém, a reação (18) é dominante em chamas ricas em acetileno, onde a concentração do radical H é extremamente alta. Para chamas pobres em acetileno, a espécie HCCO deve reagir prioritariamente com a espécie O_2 , cuja concentração é no mínimo 100 vezes maior que a concentração dos radicais livres produzidos na chama.

Nesse estudo, Murray e colaboradores⁽⁴⁵⁾ sugerem outra proposta de reação para a espécie $^1\text{CH}_2$:



Além das reações propostas entre C_2H_2 e O , Westmoreland⁽⁴⁹⁾ propõe reações entre C_2H_2 e OH, H, C_2H e O_2 :



Como pode ser observado, muitos dos mecanismos propostos envolvem a formação dos radicais OH, CH e C_2 , aos quais Gaydon⁽⁴⁶⁾ e Dickey⁽⁵⁰⁾ atribuíram emissões típicas

das chamas de acetileno, assim como Alden⁽⁵¹⁾, Allen⁽⁵²⁾ e Joklik⁽⁵³⁾ atribuíram emissões de fluorescência induzida por laser.

Os mecanismos de formação dos produtos de uma combustão são influenciados por vários aspectos como composição da mistura (razão combustível/comburente), pressão inicial, velocidade de propagação da chama, temperatura, etc. Esses parâmetros combinados determinam diferentes processos de combustão e conseqüentemente, diferentes distribuições das espécies formadas são estabelecidas, durante o processo. Portanto, é de fundamental importância o estudo conjunto dos aspectos dinâmicos e químicos de uma combustão para a obtenção de maiores informações sobre o impacto desses parâmetros, na formação de espécies envolvidas nos mecanismos de combustão.

Considerando que várias das espécies participantes da combustão do acetileno foram identificadas, que existem mecanismos propostos para a formação dessas e que tem composição simples (geralmente diatômicas e triatômicas), portanto com espectros de emissão e absorção bem determinados; podemos através da emissão das espécies luminescentes presentes nas chamas de C_2H_2/O_2 , determinar a distribuição espacial e temporal das espécies e observar a influência de parâmetros dinâmicos e químicos nos mecanismos de combustão em chamas turbulentas de C_2H_2/O_2 , pouco estudadas.

O estudo de chamas explosivas turbulentas em sistemas fechados, apesar das dificuldades técnicas envolvidas, tem como vantagem o perfeito controle da composição da mistura em combustão sem a participação do ar circundante e uma maior semelhança com as condições de combustão de hidrocarbonetos de cadeias maiores em câmara de combustão fechadas, como ocorre nos motores de explosão.

Estes estudos podem permitir uma melhor compreensão dos processos de combustão deste hidrocarboneto, a partir do mapeamento de radicais formados no estado eletrônico excitado nesta reação e das mudanças observadas neste mapeamento em função do tempo, após o início da explosão. Não se encontra na literatura estudos de mapeamento de espécies luminescentes em chamas turbulentas e os encontrados, envolvem estudos das distribuições espacial e temporal de espécies luminescentes em chamas não turbulentas, que utilizam predominante a técnica de fluorescência induzida por laser (LIF), obtendo-se assim, características das espécies formadas no estado eletrônico fundamental, não no estado eletrônico excitado, como neste trabalho.

1.3 - *Objetivos*

Este trabalho de Mestrado teve como proposta central o estudo de chamas explosivas de C_2H_2/O_2 em um sistema fechado, possibilitando uma correlação entre as características da combustão, a composição e a pressão da mistura que queima.

Para atingir esta proposta central, as etapas desenvolvidas foram :

- 1 - A otimização do sistema. Muitas misturas foram testadas para a determinação adequada da composição e pressão das misturas analisadas.
- 2 - A obtenção do registro da intensidade de emissão em comprimentos de onda fixos para misturas explosivas de C_2H_2/O_2 , em diversas pressões e composições.
- 3 - A determinação da distribuição espacial e temporal das espécies luminescentes nas chamas e sua variação com a composição e a pressão total inicial da mistura explosiva.
- 4 - A determinação da relação entre as distribuições espacial e temporal observadas e os mecanismos propostos na literatura para a formação das espécies luminescentes,.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - *Arranjo Experimental*

O arranjo experimental (figura 4), desenvolvido para o estudo das emissões das chamas explosivas de C_2H_2/O_2 , é constituído de um tubo de explosão, no qual são preparadas e detonadas as misturas; um sistema de descarga elétrica, que inicia a combustão e um sistema de detecção, responsável pela obtenção dos registros de emissão. As emissões são registradas, enquanto a chama passa pelo detector (fotomultiplicadora).

O sistema de detecção é composto por monocromador e fotomultiplicadora. A fenda de entrada do monocromador, foi acoplada diretamente à janela de quartzo do tubo de explosão. A fotomultiplicadora foi alimentada com uma tensão de 1000 V, durante as medidas e o sinal produzido foi registrado pelo osciloscópio, a ela acoplada.

Para se obter os registros de emissão em um determinado comprimento de onda, o osciloscópio é disparado simultaneamente com a descarga elétrica iniciadora do processo de combustão, por um sistema de engatilhamento. O sistema de engatilhamento é constituído por uma pequena bobina, enrolada em torno do cabo central da vela automotiva. Ao disparo da descarga elétrica, uma corrente é induzida na bobina, produzindo uma tensão no resistor conectado em paralelo com o gatilho do osciloscópio. Este sinal, dispara o osciloscópio no mesmo instante em que a mistura explosiva é detonada.

Cada uma das explosões resulta em um registro que mostra a intensidade de emissão em função do tempo, num dado comprimento de onda. A intensidade de emissão é expressa em volts, devido a conversão da corrente elétrica proveniente da fotomultiplicadora por um amplificador operacional ou por um resistor.

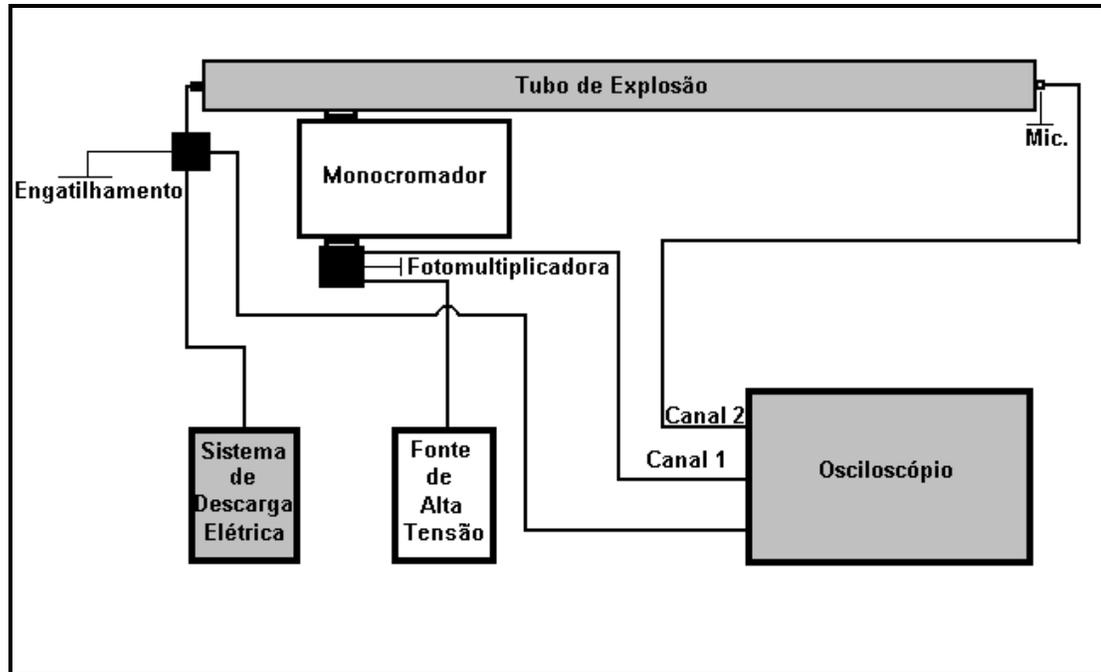


Figura 4 : Diagrama do Arranjo Experimental.

2.1.1 - Tubo de Explosão

O tubo de explosão (figura 4) foi construído no próprio Instituto de Química e é constituído por um tubo de alumínio composto por 5 seções. Cada seção possui 180 mm de comprimento, 34 mm de diâmetro interno, 75 mm de diâmetro externo e flanges nas extremidades conforme ilustrado na figura 5.

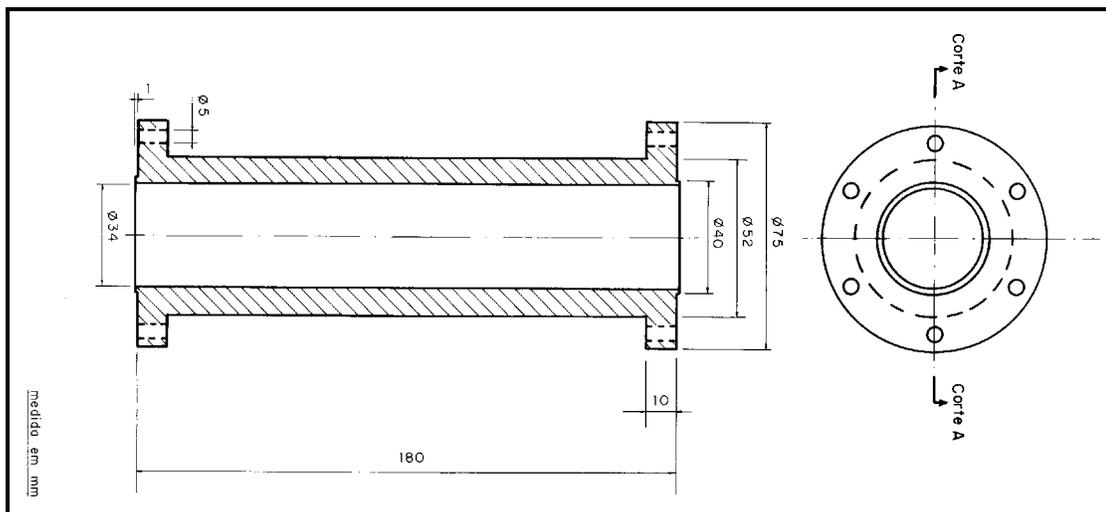


Figura 5 : Seção que compõe o tubo de explosão.

Todas as seções foram parafusadas e a vedação entre elas foi obtida com o uso de uma lâmina de teflon.

A seção inicial do tubo tem adaptada no sentido longitudinal ao tubo, uma vela auto-motiva. Uma outra seção contém uma janela de quartzo espessa, que permite a passagem de luz. A janela foi encaixada e apoiada sobre um anel de Viton, para evitar vazamentos.

Para permitir a passagem de luz, foi feito na parede do tubo atrás da janela, uma fenda de 3 mm por 13 mm. A janela foi fixada pela pressão de um suporte, apoiado sobre um anel de Viton e com fenda de mesma dimensão que a fenda do tubo. A montagem em detalhe é mostrada na figura 6.

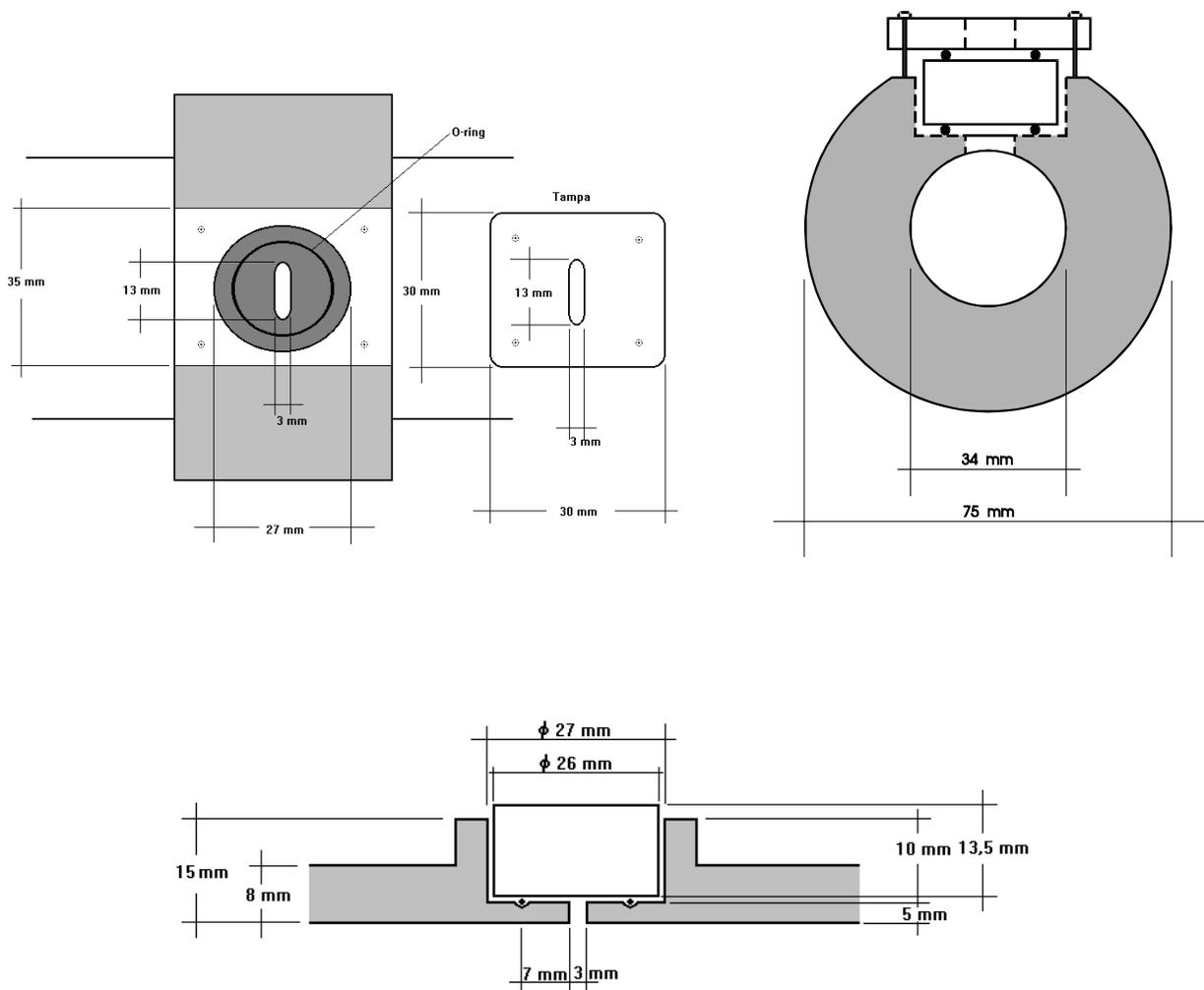


Figura 6 : Seção que comporta janela.

As torneiras, que permitem a preparação das misturas gasosas e a conexão do tubo com os manômetros e a linha de vácuo, foram colocadas na última seção do tubo. A extremidade aberta do tubo (5ª seção) foi fechada durante a preparação e explosão da mistura por um disco de “Celeron”¹, apoiado sobre um anel de Viton.

O tubo de explosão foi utilizado em duas configurações diferentes : com a janela de observação distante (1) e próxima (2) do ponto de ignição da mistura. As figuras 7 e 8 apresentam essas duas configurações.

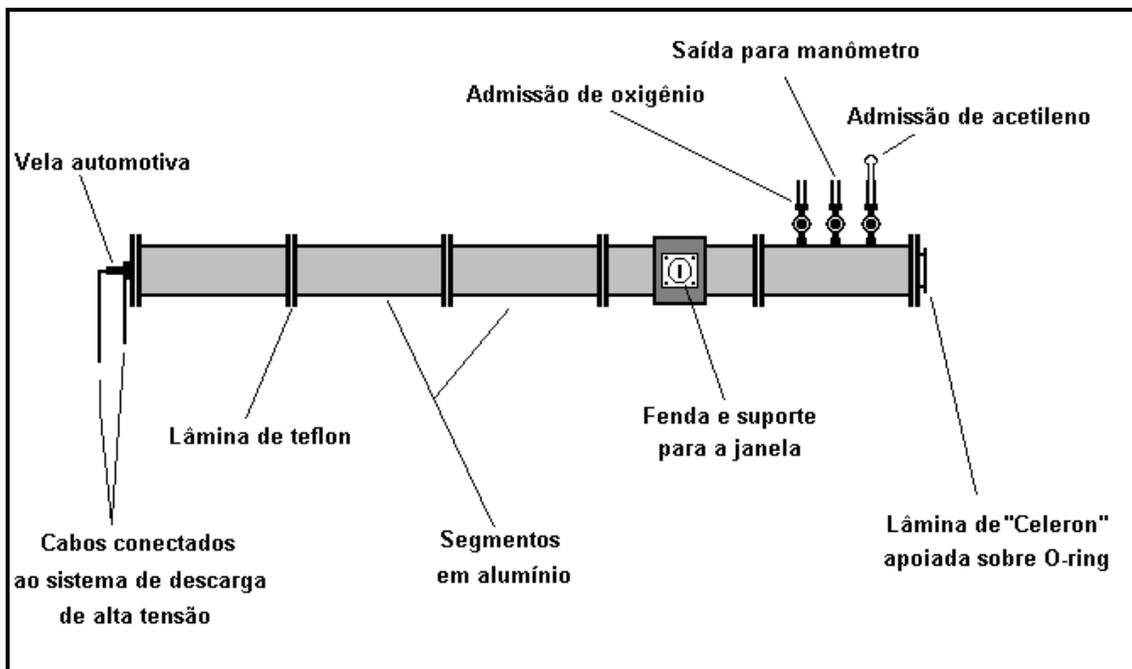


Figura 7 : Tubo de explosão na Configuração (1).

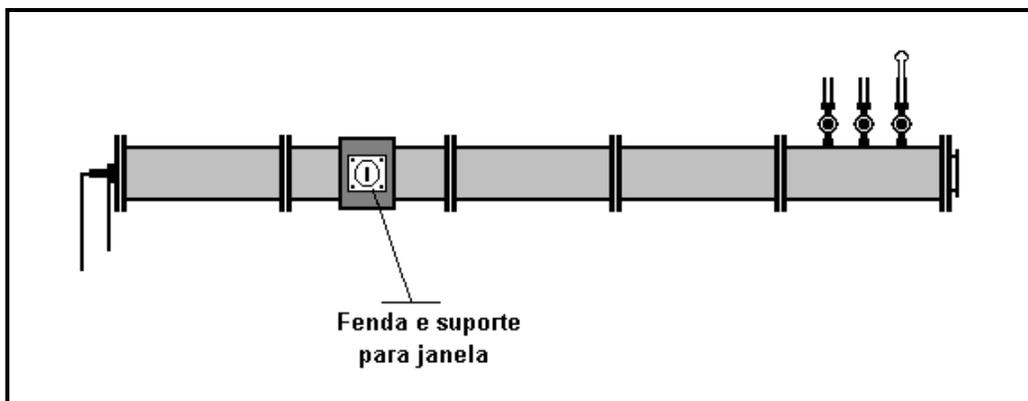


Figura 8 : Tubo de explosão na Configuração (2).

¹ “Celeron” é um material epóxico com fibras

2.1.2 - “Silencioso”

Para as Misturas 4 e 5, cuja pressão total é de 140 mmHg, foi necessário a construção de um "silencioso" para reduzir o som da explosão e diminuir os efeitos da onda de choque, garantindo segurança no ambiente de trabalho. Este “silencioso” foi adaptado ao final do tubo de explosão, antes de serem realizadas as explosões.

O silencioso é composto por dois cilindros de 40 cm de comprimento, montados de forma concêntrica : o cilindro interno com diâmetro de 75 mm e o cilindro externo com diâmetro de 100 mm. O cilindro interno possui furos por toda a sua extensão, igualmente espaçados, com diâmetro de aproximadamente 25 mm e com uma das extremidades fechada. Este cilindro foi revestido com material fono absorvedor e adaptado ao cilindro externo.

2.1.3 - Sistema de Descarga Elétrica

O sistema de descarga elétrica também foi construído no laboratório e pode produzir uma tensão de aproximadamente 20.000 V, na vela automotiva acoplada ao tubo de explosão. A energia estimada para cada descarga é de 20 J.

O sistema é composto por um diodo, um resistor, quatro capacitores, um relê eletro-mecânico e um transformador de alta tensão. Este sistema ao ser acionado, produz uma descarga elétrica indutiva-capacitiva de curta duração (da ordem de microsegundos), iniciadora do processo de combustão e que é responsável também pelo gatilho do osciloscópio.

O sistema funciona pela ação do relê, o qual permite que o banco de capacitores carregados com uma tensão de aproximadamente 300 V, descarregue sobre o primário do transformador de alta tensão.

A figura 9 apresenta o circuito do sistema de descarga elétrica.

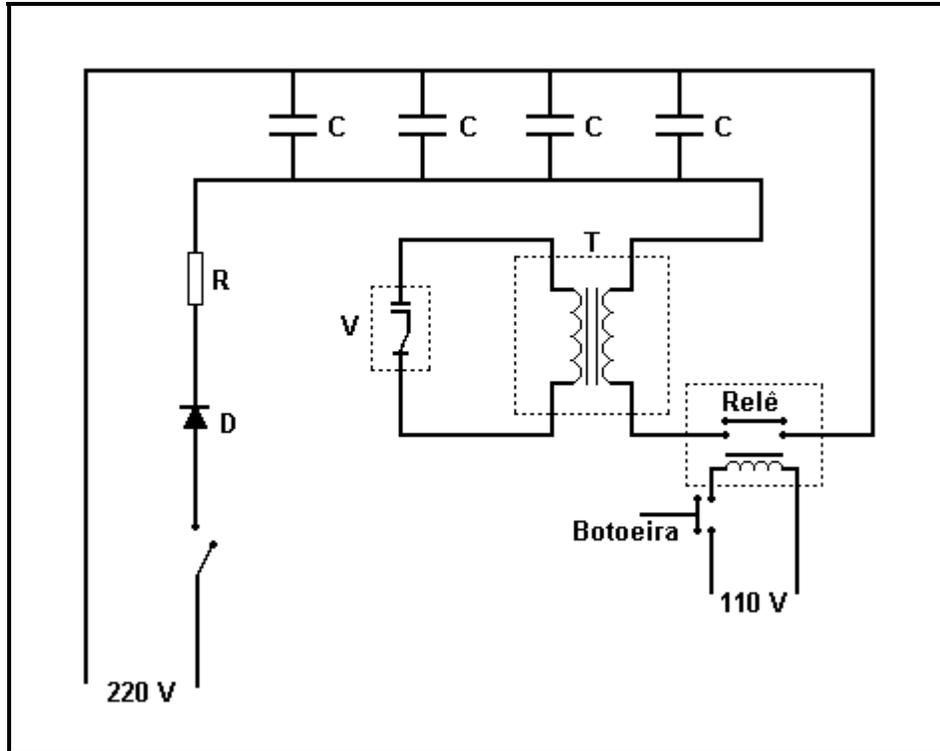


Figura 9 : Circuito do Sistema de Descarga Elétrica - **D** = Diodo SKE 1/08, **R** = Resistor $2k\Omega/25W$, **C** = Capacitor $200\mu F/450V$, **T** = Transformador de alta tensão, **V** = Vela automotiva.

Esse sistema foi capaz de garantir uma boa reprodutibilidade da intensidade e do tempo de duração da descarga elétrica, permitindo reprodutibilidade nos registros de emissão da chama.

Características do Sistema de Descarga Elétrica

A reprodutibilidade dos registros de emissão em função do tempo, depende de algumas características do sistema de descarga elétrica, que conhecidas e controladas garantem essa reprodutibilidade.

Quando há um desgaste excessivo nos contatos do relê eletro-mecânico, eles passam a gerar um ruído eletromagnético, que se propaga pelos cabos e provocava o disparo do osciloscópio, antes da descarga elétrica. Isso resulta em uma flutuação do tempo de início dos registros de intensidade de emissão em função do tempo. O tempo de início dos registros é o intervalo de tempo em que aparece a primeira emissão, resultante da chegada da frente de chama na janela de observação. A não reprodutibilidade temporal é corrigida pela substituição do relê.

Um fator importante para o sistema ser eficiente, é se obter uma descarga elétrica com uma boa intensidade, por um longo tempo de duração. Dessa forma, haverá uma reação inicial em um volume maior da mistura gasosa, presente entre os eletrodos da vela automotiva. A figura 10, mostra registros obtidos pelo osciloscópio do sinal do sistema de engatilhamento, produzido pelo sistema de descarga elétrica.

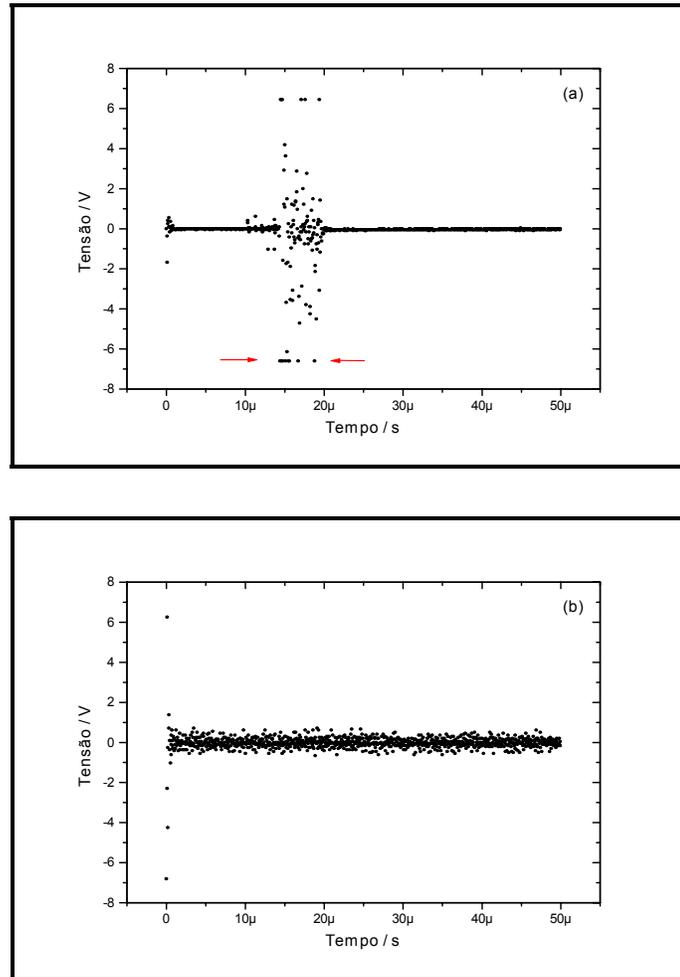


Figura 10 : Sinal produzido pelo Sistema de Engatilhamento : (a) sistema de descarga elétrica com problemas e (b) sistema de descarga elétrica sem problemas.

Através da figura 10 (b), observa-se que o sinal do sistema de engatilhamento produzido pela descarga elétrica sem problemas, possui um tempo de duração maior. Consequentemente, a descarga reside entre os eletrodos por um tempo mais longo, o que torna o processo de transferência de energia mais eficiente. Entretanto, é importante salientar que o tempo de descarga elétrica, de cerca de 50 μ s é extremamente curto, quando comparado com o tempo de emissão da chama da ordem de milissegundos, o que

permite considerar o evento da descarga elétrica, instantâneo em relação a propagação da chama.

2.1.4 - Sistema de Detecção

O sistema de detecção é constituído por um monocromador com grade de difração de 1200 l/mm, blaze em 450 nm para luz não polarizada e dispersão recíproca de 2,86 mm/nm, marca Oriel, modelo 77200 e uma fotomultiplicadora Burle, modelo 1P28A. Inicialmente, a fotomultiplicadora foi acoplada a um amplificador operacional CA 3140T, que posteriormente foi substituído por um terminador resistivo de 330 Ω . Este valor de resistor foi encontrado após a realização de vários testes com resistores de diversos valores, sempre com a preocupação de adequar o tempo de resposta do sinal e a intensidade de emissão da chama.

Os registros de emissão para as Misturas 1 e 2, foram obtidos com o amplificador operacional acoplado à fotomultiplicadora. Como as Misturas 3, 4 e 5 apresentaram uma alta intensidade de emissão, a utilização de um terminador resistivo em paralelo com a entrada do osciloscópio e a saída da fotomultiplicadora, permitiu adequar o valor do resistor para que o sinal produzido fosse registrado sem que houvesse uma saturação da fotomultiplicadora. Como consequência, o uso do terminador resistivo permitiu também uma diminuição do ruído, no registro do sinal. Essa substituição, possibilitou a observação da intensidade de emissão produzida pela mistura 3, utilizando uma fenda maior no monocromador, quando comparada com a fenda utilizada nas medidas de intensidade de emissão para a mistura 2, com mesma pressão total.

O sinal óptico produzido é registrado por um osciloscópio digital Nicolet modelo 450. Para a obtenção dos registros da emissão de luz da chama, o sistema de detecção deve estar opticamente alinhado.

Características do Sistema de Detecção

Alinhamento Óptico do Sistema de Detecção

O alinhamento óptico do sistema foi feito com o auxílio do laser de hélio-neônio de baixa potência (0,5 mW).

O monocromador foi montado perpendicularmente ao tubo e posicionado no comprimento de onda do laser de hélio-neônio ($\lambda = 632,8$ nm). Incidiu-se o laser pela fenda de saída do monocromador. A posição de incidência, o tamanho das fendas e a posição do monocromador foram variadas, até se observar um ponto de luz no centro do tubo de explosão, tendo-se o sistema alinhado.

Correção da Resposta da Fotomultiplicadora e da Eficiência Relativa de Reflexão da Grade de Difração

Os registros de emissão obtidos foram adequadamente multiplicados por um fator de correção. Esse fator corrige a intensidade de emissão dos registros em relação a resposta da fotomultiplicadora e da eficiência relativa de reflexão da grade de difração, para cada comprimento de onda.

Os fatores de correção foram calculados a partir dos gráficos que representam a eficiência relativa de reflexão da grade de difração e da resposta da fotomultiplicadora utilizadas no experimento, sendo características destes componentes.

A figura 11 mostra as curvas da eficiência relativa de reflexão da grade de difração e da resposta da fotomultiplicadora em função do comprimento de onda, fornecidas pelo fabricante^(54,55).

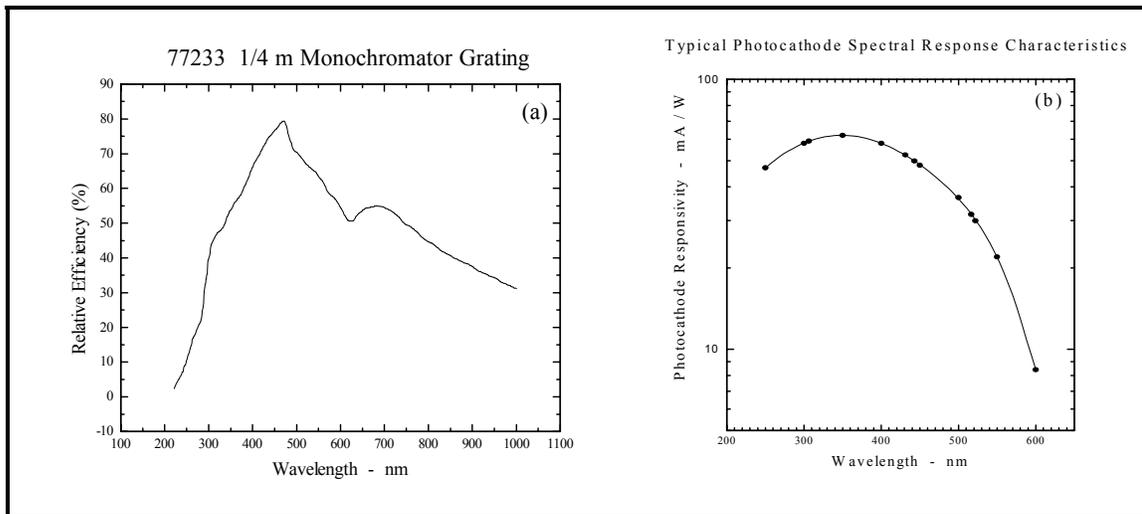


Figura 11 : O gráfico (a) mostra a curva de Eficiência Relativa de Reflexão da Grade de Difração em função do comprimento de onda e o gráfico (b) mostra a curva de Resposta da Fotomultiplicadora em função do comprimento de onda.

A tabela 1 mostra as interpolações nestes gráficos, nos comprimentos de onda de interesse.

Os valores dos fatores de correção foram obtidos utilizando como referência, o máximo de resposta da fotomultiplicadora em 350 nm e atribuindo-se a ele o fator 1. Os demais valores dos fatores de correção, nos demais comprimentos de onda, foram obtidos em função do valor correspondente a 350 nm. No caso da grade de difração, seu máximo de reflexão para luz não polarizada ocorre em 450 nm. Porém, para efeito do cálculo do fator de correção, o valor 1 foi atribuído a eficiência relativa de reflexão a 350 nm. Os fatores de correção utilizados, são resultantes da multiplicação dos fatores encontrados para a resposta da fotomultiplicadora e para a eficiência relativa da grade de difração. Os valores obtidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 1 : Fatores de correção da Eficiência de reflexão da grade de difração e da Resposta da fotomultiplicadora.

Comprimento de onda / nm	Eficiência relativa de reflexão da grade / %	Resposta da fotomultiplicadora/ mAW ⁻¹
300,0	39,8	58,0
306,4	44,0	59,1
350,0	53,7	62,0
400,0	66,0	58,0
431,3	73,6	52,5
443,0	75,5	49,8
450,0	76,6	48,0
500,0	70,4	36,5
516,5	67,9	31,6
522,0	67,0	29,9
550,0	63,4	22,0
600,0	54,5	8,40

Tabela 2 : Fatores de correção para as Intensidades Luminosas.

Comp. de onda / nm	Fator de correção referente a grade de difração (1)	Fator de correção referente a fotomultiplicadora (2)	Fator de correção utilizado (1) X (2)
300,0	1,4	1,1	1,54
306,4	1,2	1,0	1,20
350,0	1,0	1,0	1,00
400,0	0,8	1,1	0,88
431,3	0,7	1,2	0,84
443,0	0,7	1,2	0,84
450,0	0,7	1,3	0,91
500,0	0,8	1,7	1,36
516,5	0,8	2,0	1,60
522,0	0,8	2,0	1,60
550,0	0,8	2,8	2,24
600,0	1,0	7,4	7,40

2.2 - Preparação das Misturas Explosivas e Obtenção dos Registros de Emissão

O sistema foi submetido a testes para verificar a existência de vazamentos, antes de se iniciar a preparação e combustão de misturas de C_2H_2/O_2 , em diferentes composições. O teste foi feito com o auxílio dos dois manômetros de mercúrio, um conectado à linha de vácuo e o outro ao tubo de explosão.

Considerou-se o sistema totalmente hermético, quando após uma hora com todas as torneiras fechadas e com o sistema isolado da linha de vácuo, não se observou qualquer alteração na altura das colunas de mercúrio dos manômetros.

A mistura gasosa foi preparada na composição desejada, pela admissão separada de acetileno e oxigênio, através da linha de vácuo e do conjunto de torneiras do tubo. A pressão de cada componente foi determinada com o auxílio dos manômetros. Todas as misturas foram preparadas admitindo-se no tubo, primeiro o oxigênio na pressão desejada e depois C_2H_2 até a pressão total da mistura. O tempo de homogeneização foi estabelecido após diversas tentativas, nas quais este tempo foi modificado e a mistura detonada. Observou-se, que após 40 minutos de homogeneização, os registros de emissão da chama eram reprodutíveis.

Após cada explosão, o sistema foi lavado com nitrogênio gasoso e evacuado por cerca de 30 minutos, para minimizar a presença de possíveis substâncias formadas durante a explosão e que interferem no processo de combustão. Depois desta operação, o sistema foi novamente carregado e a mistura explosiva detonada.

Para se obter os registros de emissão em um determinado comprimento de onda, o osciloscópio foi disparado simultaneamente com a descarga elétrica iniciadora da combustão, pelo sistema de engatilhamento. Cada explosão resultou em um registro de emissão, que mostra a intensidade da emissão em função do tempo num dado comprimento de onda.

Após um determinado número de explosões, o tubo de explosão necessitava de uma limpeza. Essa limpeza foi efetuada periodicamente, sendo que a periodicidade é diferente para cada mistura explosiva de C_2H_2/O_2 estudada. Para efetuar esta limpeza, a tampa, na qual a vela automotiva está acoplada, foi aberta e o disco de "Celeron" da outra extremidade, retirado. Um chumaço de palha de aço amarrado à um pedaço de fio, foi passado várias vezes no interior do tubo de alumínio. Os resíduos de alumínio juntamente com os contaminantes (substâncias formadas durante a explosão), foram retirados passando-se um pano seco e depois um pano umedecido com acetona. A seção que comporta a janela

de quartzo, foi desmontada e limpa com algodão umedecido com acetona. Além da limpeza no interior do tubo, os eletrodos da vela automotiva foram lixados, retirando possíveis partículas de fuligem, que lá se acumulariam, diminuindo a intensidade e modificando o perfil da descarga elétrica.

Essa limpeza foi efetuada depois de um certo número de explosões, porque os registros de emissão não eram mais reproduzíveis. Provavelmente, a existência de contaminantes aderidos às paredes do tubo e/ ou janela de observação ou acumulados nos eletrodos da vela automotiva, que não eram arrastados pelo vácuo, modificavam o processo de combustão, chegando até a inibi-lo.

2.3 - Medidas Realizadas

Neste trabalho, foram estudadas cinco misturas explosivas de C_2H_2/O_2 . Apenas as medidas para a primeira mistura, foram realizadas com o tubo de explosão na configuração (1), ou seja com a janela de observação distante do ponto de ignição da mistura (figura 7).

As intensidades de emissão provenientes das Misturas 1 e 2 foram obtidas pelo sistema de detecção, no qual a fotomultiplicadora está acoplada a um amplificador operacional. Isso proporcionou uma maior intensidade do sinal óptico obtido.

As cinco misturas estudadas possuem pressões parciais diferentes e podem ser divididas em dois conjuntos. O primeiro conjunto, composto de misturas com a mesma razão ($R = P_{C_2H_2}/P_{O_2}$) e o segundo conjunto, composto de misturas com mesma pressão total.

A estequiometria para a reação de combustão completa entre acetileno e oxigênio é de 1 mol de C_2H_2 , para 2,5 mol de O_2 ($R = 0,4$). A partir desta relação, procurou-se estabelecer conjuntos de misturas abaixo e acima da estequiometria, com mesma pressão total. Desta forma, pôde-se avaliar o comportamento da chama em relação ao seu enriquecimento ou empobrecimento da mistura explosiva com o combustível, para duas pressões totais e em relação ao aumento da pressão total da mistura, para duas razões.

A composição das misturas explosivas de C_2H_2/O_2 e as condições experimentais das misturas estudadas, estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 : Misturas Explosivas de C₂H₂/O₂ analisadas

	$P_{\text{total}} /$ mmHg	$P_{\text{C}_2\text{H}_2} /$ mmHg	$P_{\text{O}_2} /$ mmHg	$R = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}}$	Fenda / mm	Comprimentos de Onda em que foram realizadas medidas de intensidade de c emissão / nm
Mistura 1	46	10	36	0,28	0,120	300 a 600 espaçado em 50
Mistura 2	69	15	54	0,28	0,05	300 a 600 espaçado em 50 e 306,4; 431,3 e 516,5
Mistura 3	69	34	35	~1,0	0,280	300; 306,4; 350; 431,3; 443; 516,5; 522 e 600
Mistura 4	140	70	70	1,0	0,05	300; 306,4; 350; 400; 431,3; 443; 516,5; 522; 550 e 600
Mistura 5	140	30	110	~0,28	0,280	300; 306,4; 350; 400; 431,3; 443; 516,5; 522; 550 e 600

2.4 - Determinação do Instante de Impacto da Onda de Choque

A onda de choque, que se propaga pela mistura combustível de C_2H_2/O_2 atinge a tampa de “Celeron”, expulsando-a e promovendo a rápida entrada de ar atmosférico para o interior do tubo de explosão. A abertura do tubo e consequente entrada de ar, produz um processo de combustão diferente, daquele proporcionado pela mistura explosiva admitida no sistema. Portanto, é de fundamental importância o conhecimento do exato instante em que ocorre a abertura do tubo de explosão, para assim distinguir os dois diferentes processos de combustão.

Para a obtenção deste intervalo de tempo, um microfone adequadamente acoplado ao sistema foi colado na tampa de “Celeron”. Esse microfone foi alimentado por uma pilha de 1,5 V e o sinal gerado por ele, registrado no segundo canal do osciloscópio simultaneamente com a intensidade luminosa, proveniente da mistura explosiva. O registro simultâneo nos dois canais do osciloscópio, permite a comparação da intensidade de emissão em função do tempo com o registro do sinal do microfone, referente a chegada da onda de choque no final do tubo de explosão.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Registros de Intensidade de Emissão em Função do Tempo

Para todas as misturas estudadas, foram obtidas triplicatas ou quintuplicatas dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, em cada comprimento de onda, para que a média dos registros de emissão tivessem maior confiabilidade.

3.1.1 - Reprodutibilidade dos Registros de Intensidade de Emissão em função do Tempo

No início do projeto foram obtidas medidas de intensidade de emissão em função do tempo, no comprimento de onda de 500 nm para misturas de C_2H_2/O_2 à diferentes composições e pressões totais.

Essas diferentes composições foram detonadas, observando-se a reprodutibilidade dos registros de emissão : a intensidade de emissão, a estrutura do registro, o tempo de início da emissão, se após a descarga elétrica ocorria explosão em todas as tentativas e a sonoridade da explosão.

Essas medidas preliminares auxiliaram a estabelecer a composição das misturas analisadas e ajudaram a obter um melhor conhecimento do sistema em uso.

A composição das misturas explosivas de C_2H_2/O_2 , inicialmente estudadas, estão apresentadas na tabela 4.

Observou-se que apenas as misturas, que resultavam em uma explosão acompanhada de um som intenso, produziam registros de emissão reprodutíveis.

Tabela 4 : Misturas Explosivas de C_2H_2/O_2 em diferentes composições para otimização do sistema.

$P_{total}/mmHg$	$P_{C_2H_2}/mmHg$	$P_{O_2} / mmHg$	Sonoridade da Explosão	Reprodutibilidade dos Registros de Emissão
21	6	15	fraca	- ²
28	8	20	fraca	- ²
42	12	30	intensa	boa
47	12	35	variável	ruim
42	7	35	fraca	ruim
46	10	36	intensa	boa

O que se pode observar pela tabela 4 é que pequenas variações na composição da mistura explosiva, resultaram na variação da reprodutibilidade dos registros de emissão. Isso nos levou ao estabelecimento da composição de misturas, onde estas variações foram minimizadas. A primeira mistura a ser usada para análise da distribuição espacial e temporal das espécies emissoras presentes, segundo os critérios de reprodutibilidade, foi a Mistura 1 com pressão total de 46 mmHg (tabela 3).

A combustão da mistura explosiva de C_2H_2/O_2 nesta composição, resultou em uma explosão acompanhada de um som intenso. Apenas uma mistura, de um total de oito detonadas nessas mesmas condições, produziu uma explosão acompanhada de um som fraco e abafado após a descarga elétrica e conseqüentemente, um registro de emissão não reprodutível.

As figuras 12 e 13 mostram registros de intensidade de emissão em função do tempo não reprodutível e reprodutível para a Mistura 1 em 500 nm, respectivamente.

² para essas duas misturas não se obteve registros de emissão por problemas no sistema de detecção, porém observou-se a falta de reprodutibilidade das explosões, ou seja, não ocorria explosão após a descargas elétrica em todas as tentativas.

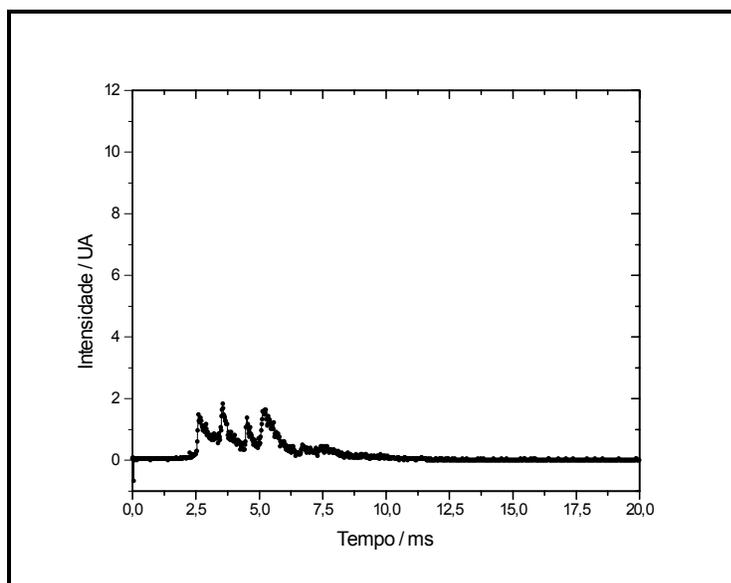


Figura 12 : Registro de Intensidade de Emissão em função do Tempo não Reprodutível para a Mistura 1 com explosão acompanhada de som fraco.

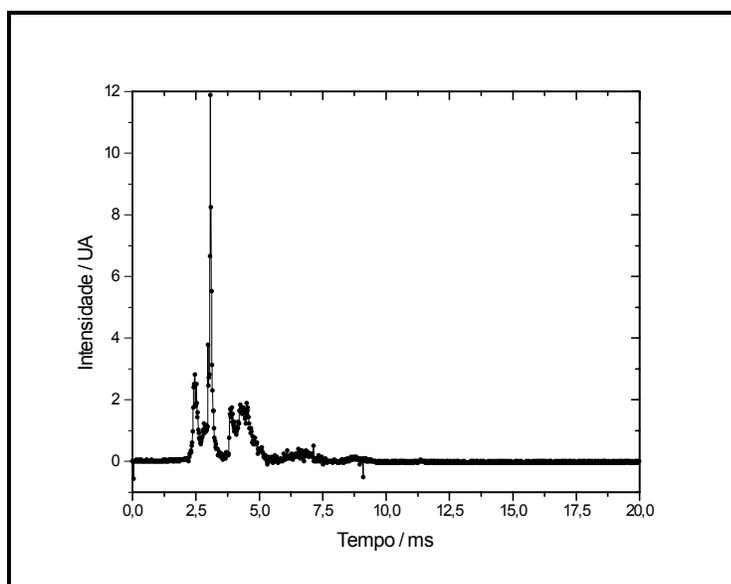


Figura 13 : Registro de Intensidade de Emissão em função do Tempo Reprodutível para a Mistura 1 com explosão acompanhada de som intenso. Foram obtidos 7 registros com esse mesmo perfil.

Entretanto, conforme foram executados mais experimentos com esta mistura, depois das condições de tempo de homogeneização, tempo de evacuação e composição bem estabelecidas; observou-se que a não reprodutibilidade dos registros de emissão não estavam associadas apenas à interferências ocasionadas por condições experimentais, estritamente correlacionadas com a composição da mistura explosiva. Novas interferências, capazes de provocar variações na intensidade de emissão e no perfil dos registros de emissão diminuindo sua reprodutibilidade, foram identificadas.

Uma dessas interferências, refere-se a compostos formados durante o processo de combustão e que aderem às paredes do tubo de alumínio. Esses compostos são possivelmente moléculas orgânicas grandes e que eventualmente poderiam levar a formação de fuligem.

Essas substâncias aderidas às paredes do tubo foram retiradas mediante limpeza do sistema a cada 15 explosões para as Misturas 1 e 2. Porém, houve a suspeita de que esses compostos poderiam estar aderindo à janela de quartzo e absorvendo parte da luz proveniente

da chama explosiva. Com isso, a intensidade de emissão da chama diminuiria conforme mais explosões eram executadas.

Para certificar de que a limpeza efetuada era suficiente, decidiu-se obter um espectro de absorção da janela de quartzo, após as 15 explosões da Mistura 2 e um espectro de absorção, depois de realizada a limpeza da janela com algodão umedecido com acetona. A figura 14 mostra uma comparação dos dois espectros, ficando comprovada a eficiência da limpeza.

O espectro com a janela "suja", mostra uma absorção desses possíveis contaminantes por todo o espectro. Porém, a absorção na região em que foram efetuadas as medidas (300nm a 600nm) não é suficiente para afetar a transmitância de luz proveniente da chama, diminuindo a intensidade de emissão dos registros.

Entretanto, esses espectros comprovam a existência de substâncias formadas durante a explosão, que aderidas ao tubo de alumínio e a janela, são capazes de modificar o processo de combustão, mesmo em pequenas quantidades, resultando em registros não reproduzíveis.

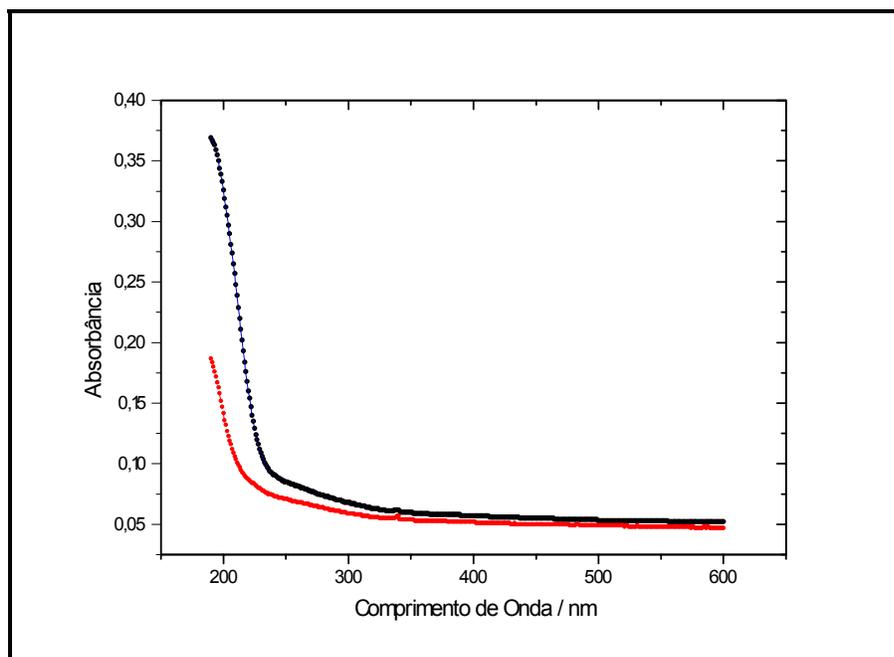


Figura 14 : Espectros de absorção da janela. O gráfico em azul representa o espectro de absorção da janela "suja" com possíveis contaminantes. O gráfico em vermelho representa o espectro de absorção da janela após a limpeza com algodão umedecido em acetona.

Para cada mistura, o número de explosões entre cada limpeza foi significativamente diferente, podendo se estabelecer uma relação entre a composição da mistura explosiva de

C_2H_2/O_2 e a formação de espécies contaminantes, durante o processo de combustão. Observou-se que para as misturas explosivas ricas em acetileno, esse intervalo de limpeza é menor.

Uma outra interferência na obtenção de registros de emissão reprodutíveis, foi identificada quando o sistema de descarga elétrica apresentou problemas. Pôde-se observar, que uma variação na intensidade e no tempo de duração da descarga elétrica também modificam o processo de combustão, resultando em registros de emissão não reprodutíveis.

3.1.2 - Comprimentos de Onda em que foram obtidos os Registros de Intensidade de Emissão em função do Tempo

Para as Misturas analisadas, exceto para a Mistura 1, foram obtidos registros de emissão nos comprimentos de onda característicos dos radicais OH, CH e C_2 , nos seus máximos de emissão 306,4 nm, 431,3 nm e 516,5 nm, respectivamente.

Além desses comprimentos de onda, para as Misturas 1 e 2, foram obtidos registros no intervalo de 300 nm a 600 nm com espaçamento de 50 nm.

Os registros de emissão em função do tempo para as Misturas 3, 4 e 5, foram obtidos em comprimentos de onda diferentes dos registros de emissão obtidos para as Misturas 1 e 2. Os comprimentos de onda de 443 nm e 522 nm foram escolhidos a partir do espectro de emissão da chama pré-misturada de C_2H_2/O_2 , apresentado na figura 15⁽³²⁾. A escolha desses comprimentos de onda, utilizou como critério uma melhor definição das linhas de contorno das "curvas de nível". Essa melhor definição é conseguida pelo conhecimento dos mínimos e máximos de emissão para as espécies emissoras.

Os comprimentos de onda de 400 nm e 443 nm, conforme indicado na figura 15, representam os mínimos de emissão referente ao radical CH, cujo máximo de emissão é em 431,3 nm ($v'=0 \rightarrow v''=0$). Da mesma forma, os comprimentos de onda de 500 nm e 522 nm, representam os mínimos de emissão referente a banda Swan do radical C_2 , cujo máximo de emissão se encontra em 516,5 nm ($v'=0 \rightarrow v''=0$). A definição da região de emissão referente ao radical OH se dá pelos comprimentos de onda de 300 nm, 350 nm e 306,4 nm ($v'=0 \rightarrow v''=0$), correspondentes aos mínimos de emissão e ao máximo de emissão, respectivamente, conforme indicado na figura 15.

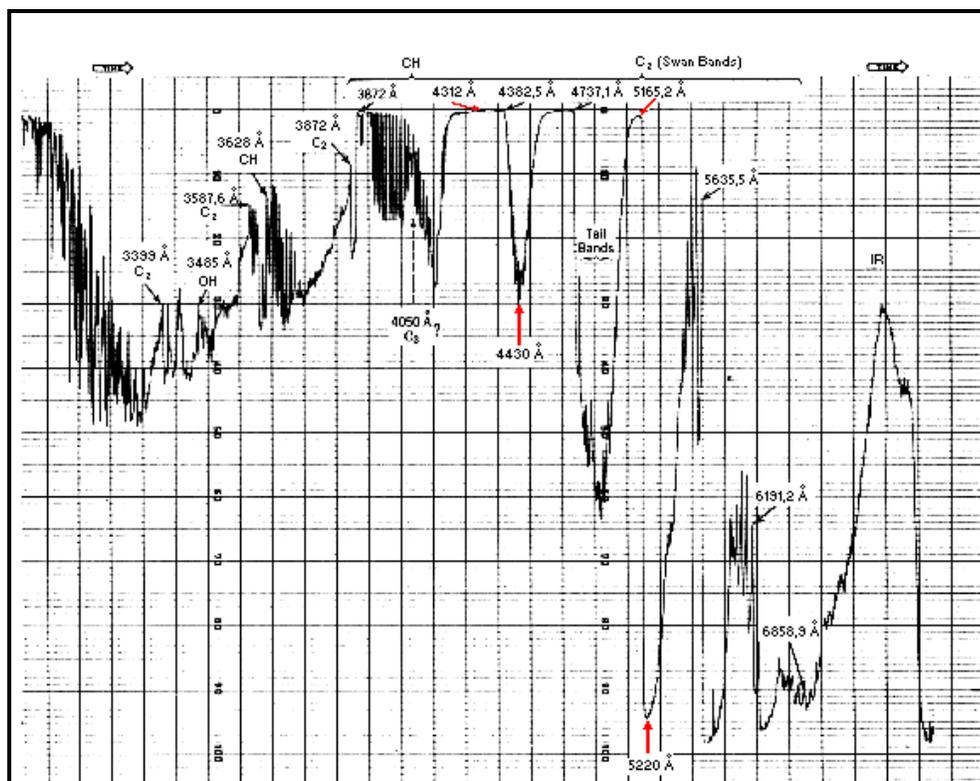
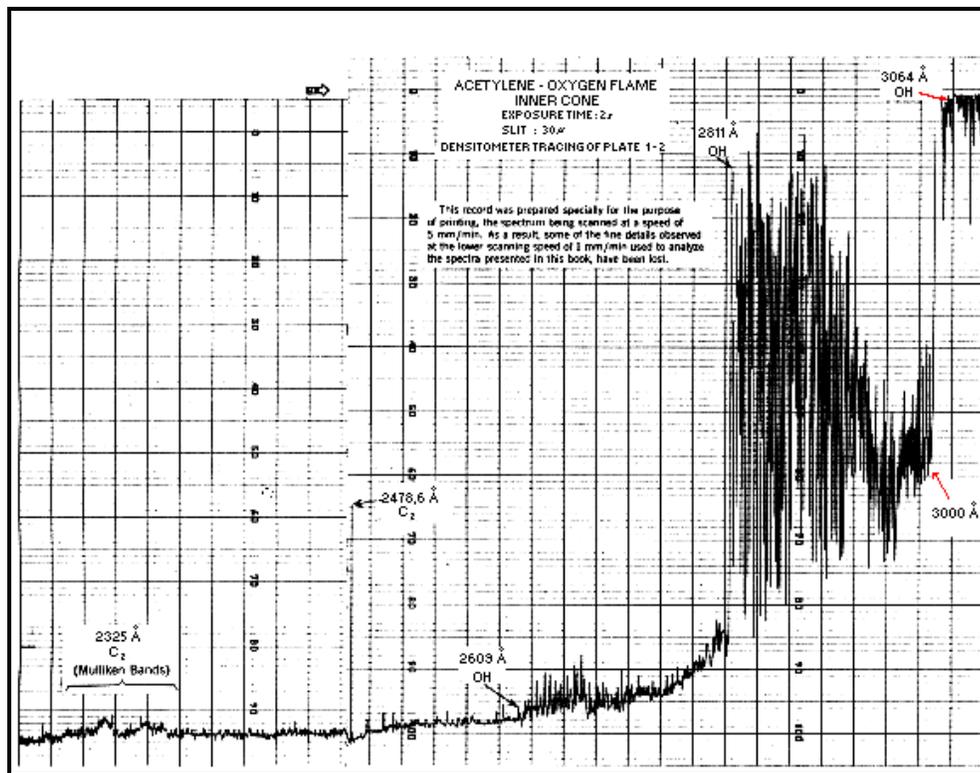


Figura 15 : Espectro de Emissão obtido por densitometria do cone interno da chama pré-misturada de C₂H₂/O₂ em queimador aberto⁽³²⁾.

3.2 - Processos de Combustão

3.2.1 - Impacto da Onda de Choque na Tampa de “Celeron”

Para a Mistura 1, foram obtidos registros de intensidade de emissão em função do tempo, com a configuração do tubo de explosão em que a janela de observação se encontra distante do ponto de ignição. Todos os registros obtidos (figura 13), nos diferentes comprimentos de onda, apresentaram um mesmo perfil : um pico estreito em 2,5 ms, outro pico estreito e intenso em 3,5 ms e uma banda larga no final do registro.

Observou-se, que esses registros foram produzidos por explosões acompanhadas de som intenso e que provocavam a expulsão da tampa de “Celeron” ao final do tubo de explosão, devido ao impacto da onda de choque.

A expulsão da tampa de “Celeron” e a proximidade da janela de observação com o final do tubo de explosão, nos levou a suspeitar que a banda larga de emissão presente no final dos registros de emissão, pudesse ser proveniente da perturbação causada pelo impacto da onda de choque da combustão, na tampa de “Celeron”.

Para verificar se esta suposição estava correta, primeiramente estimou-se a velocidade média de propagação da chama. Para tanto foi necessário fazer algumas considerações.

O tempo inicial de emissão dos registros varia de forma aleatória, devido ao não sincronismo entre a descarga elétrica , que inicia a combustão e o sinal de engatilhamento, que dispara o osciloscópio. Entretanto, a variação do tempo inicial é muito pequena, aproximadamente 0,5 ms.

Considerando que o osciloscópio foi disparado antes da descarga elétrica (o sinal de engatilhamento é de curta duração), o osciloscópio começa a registrar antes que a mistura contida no tubo seja detonada, resultando em um tempo inicial de emissão mais longo. Dessa forma, quando a descarga elétrica e o disparo do osciloscópio forem simultâneos, o osciloscópio inicia o registro no instante em que a mistura explosiva é detonada. Portanto pode-se considerar que os registros, onde o tempo de início de emissão são mais curtos, correspondem a essa situação (figura 13).

Observando-se os registros de emissão, nos quais considerou-se que houve um sincronismo entre a descarga elétrica e o sistema de engatilhamento , o intervalo de tempo entre o disparo do osciloscópio e o primeiro pico de emissão, permite determinar a velocidade média de propagação da chama.

Esse intervalo de tempo é de aproximadamente 2,5 ms e a distância entre o início da combustão e a posição da fenda do monocromador (3 seções e meia do tubo) é de 0,63 m, logo, a velocidade média de propagação da chama é de cerca de 250 m/s, nesta composição.

Para a chama se propagar por toda a extensão do tubo, ela deve percorrer mais 0,27 m, o que equivale à distância entre a posição da fenda do monocromador e a tampa de “Celeron” ao final do tubo de explosão. Assim, o intervalo de tempo necessário para a chama percorrer esta distância a uma velocidade de 250 m/s é de aproximadamente 1,0 ms. Com isso, ao final de cerca de 3,5 ms (figura 13) a chama se propagou por toda a extensão do tubo de explosão.

Observou-se, através dos registros de emissão, que esse intervalo de tempo coincide aproximadamente ao intervalo de tempo em que aparece o pico mais intenso (figura 13), presente em todos os registros de emissão. Consequentemente, esse pico pode eventualmente estar sendo perturbado pelo impacto da onda de choque da combustão na tampa de “Celeron” e não a banda larga ao final do registro de emissão, que inicialmente se suspeitou.

Para realmente se comprovar a possibilidade de interferência da onda de choque nos registros, a configuração do tubo de explosão foi alterada, como ilustrado na figura 8 e o registro das emissões da chama, passou a ser realizado na extremidade do tubo mais próxima do ponto de ignição da mistura explosiva. A mudança na posição de observação do tubo, na qual a emissão da chama é detectada, permitiu um aumento do tempo de observação da chama entre o instante do início da medida da emissão e o impacto da onda de choque no final do tubo de explosão.

As primeiras medidas, nesta nova configuração, foram realizadas com a Mistura 2 (15 mmHg de C_2H_2 e 54 mmHg de O_2) nos comprimentos de onda de 550 nm e 600 nm. Os registros foram obtidos com o tempo de amostragem por ponto do osciloscópio de 20 μs , correspondendo a um fundo de escala do osciloscópio de 20 ms, o mesmo utilizado para a obtenção dos registros para a Mistura 1.

A figura 16 apresenta 3 registros de emissão a 600nm, obtidos para a Mistura 2 nas condições apresentadas. A partir desse conjunto de medidas, observou-se que o pico inicial apresentava maior reprodutibilidade (assinalado com um retângulo e ampliado à direita na figura 16) em relação aos demais picos do registro. A intensidade dos picos subsequentes variavam significativamente de registro para registro, apesar do intervalo de tempo após a descarga elétrica, se manter praticamente constante. O mesmo comportamento foi observado para os registros obtidos no comprimento de onda de 550 nm.

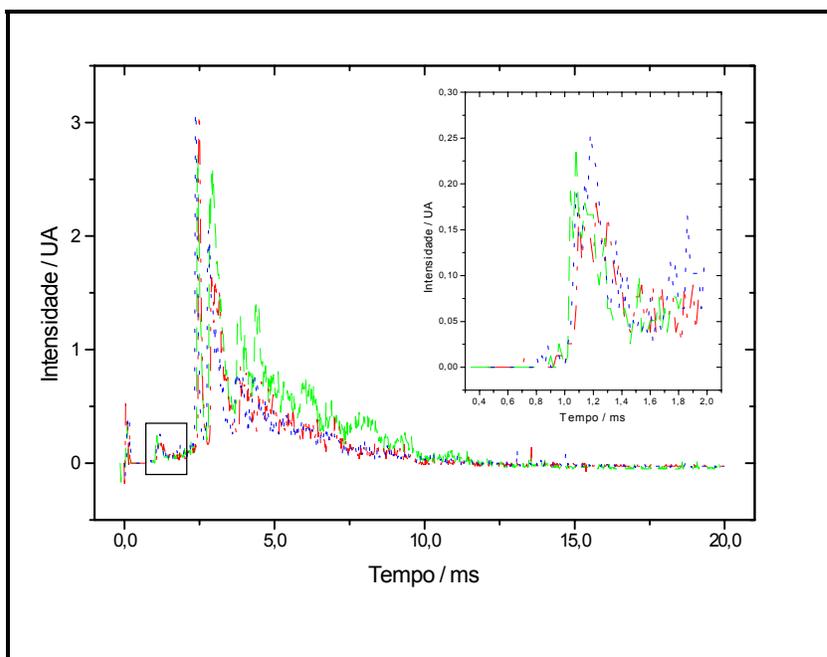


Figura 16 : Registros de Emissão sobrepostos para a Mistura 2 em 600 nm.

Esses resultados preliminares, nos levaram a observar o fenômeno em um tempo mais curto, isto é, com um fundo de escala de 5 ms, focalizando a atenção para o pico inicial. As primeiras medidas observando o fenômeno até 5 ms, foram realizadas nos comprimentos de onda característico dos radicais OH e CH e produziram registros de emissão muito reproduzíveis.

O conjunto de observações, nos levaram a suspeitar da possibilidade da existência de dois processos de combustão distintos.

Um processo seria a combustão que ocorria após a abertura do tubo para o ambiente, causada pelo impacto da onda de choque contra a tampa de “Celeron” que fecha o tubo, e a conseqüente entrada de ar atmosférico. A emissão para esse processo teria um tempo de duração mais longo. O outro processo seria a combustão da mistura explosiva, antes da abertura do tubo e portanto, na composição estabelecida e admitida no sistema.

Para comprovar esta hipótese, era necessário determinar o tempo que a chama leva para se propagar por toda a extensão do tubo, ou seja, determinar o exato instante do impacto da onda de choque na tampa de “Celeron”.

A determinação deste instante foi realizada com o auxílio de um microfone colado na tampa de “Celeron” e o sinal gerado por ele, foi registrado no segundo canal do osciloscópio, simultaneamente com o sinal da explosão gerado pela fotomultiplicadora, registrado no primeiro canal.

A figura 17 mostra os registros simultâneos, obtidos com os sinais gerados pela fotomultiplicadora e pelo microfone.

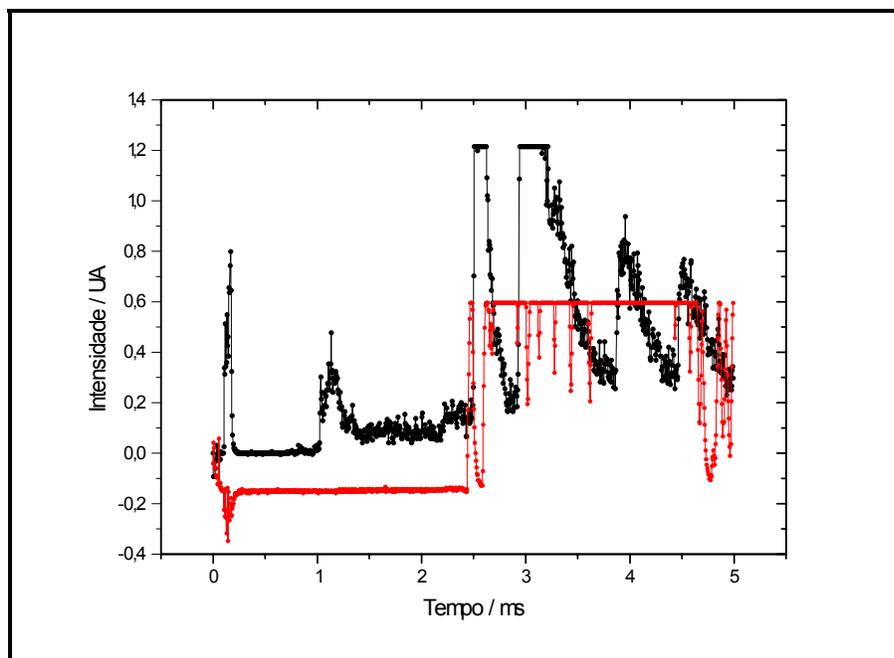


Figura 17 : Registros Simultâneos obtidos com o sinal da fotomultiplicadora e do microfone para a Mistura 2 em 350 nm. A linha preta representa o registro de emissão e a linha vermelha o registro do sinal do microfone.

Este resultado mostra que o instante do impacto da onda de choque com a tampa de “Celeron”, no final do tubo de explosão, ocorre após cerca de 2,5 ms do início da detecção do sinal luminoso pela explosão. A repetição desta medida para outras explosões, comprovaram a reprodutibilidade deste valor de tempo, no qual o tubo é aberto pelo impacto da onda de choque.

Observou-se na maioria dos registros simultâneos de emissão e do sinal do microfone, um pico no início dos registros praticamente sobrepostos, cuja intensidade e estrutura variavam. A figura 17 apresenta o pico mencionado por volta de 0,15 ms.

O intervalo de tempo em que o pico aparece é extremamente curto, a chama deveria se propagar em altíssima velocidade para atingir o ponto de observação, neste intervalo de tempo. Então, suspeitou-se de que o pico poderia ser atribuído à ruídos eletro-magnéticos provenientes do sistema de descarga elétrica.

Para verificar a suposição, foi obtido um registro da emissão produzida pela mistura explosiva com a fenda entre o monocromador e a fotomultiplicadora fechada e um registro do sinal do microfone, disparando a descarga elétrica com o tubo de explosão evacuado.

A figura 18 mostra os dois registros acima citados sobrepostos.

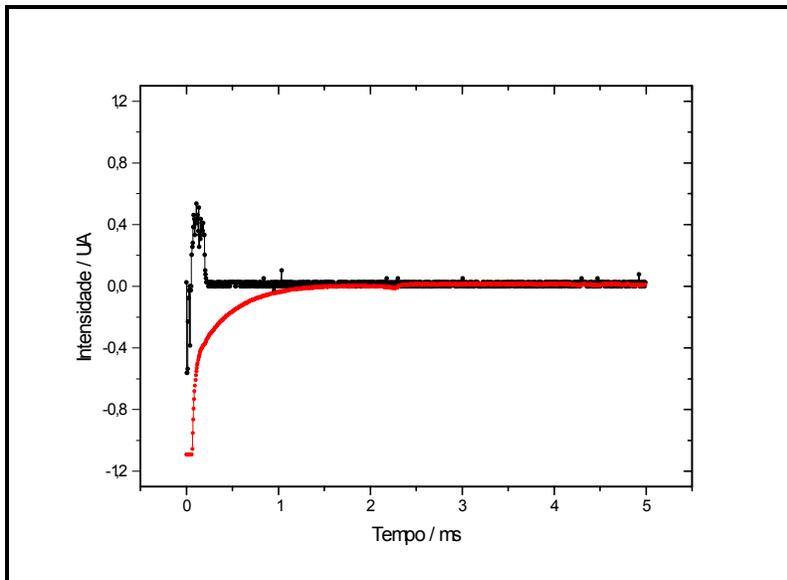


Figura 18 : Ruído Eletro-magnético provocado pela Descarga Elétrica.

O que se observa na figura 18 é que os picos iniciais presentes nos registros de emissão e no sinal do microfone, referem-se a ruídos eletro-magnéticos provocados pela descarga elétrica e provavelmente intensificados pelo amplificador operacional.

A determinação do instante do impacto da onda de choque na tampa de "Celeron", mostrou o exato instante em que ocorre a abertura do tubo.

Consequentemente, as emissões após esse intervalo

de tempo definido pelo sinal do microfone, não estão relacionadas ao processo de combustão da mistura explosiva de C_2H_2/O_2 na composição admitida no sistema. Da mesma forma, os picos iniciais presentes nos registros, também não estão relacionados com a emissão luminosa da mistura explosiva de C_2H_2/O_2 . Portanto, apenas o intervalo de tempo compreendido entre aproximadamente 0,5 ms e 2,5 ms deve ser considerado para a Mistura 2.

3.2.2 - Configuração do Tubo de Explosão

Os resultados obtidos para as Misturas 1 e 2 (seções 3.1.1 e 3.2.1) com as duas configurações do sistema de explosão, posição de observação próxima e distante do ponto de ignição e as informações fornecidas pelo microfone acoplado a esse sistema (apresentados na seção 3.2.1), mostraram a existência de dois processos de combustão distintos. Um correspondente à combustão após a abertura do tubo e consequente entrada de ar atmosférico, e outro referente à combustão da mistura explosiva na composição e pressão admitida no sistema.

A partir dessas observações, concluiu-se que a melhor configuração do sistema de explosão, seria aquela em que a janela de observação estivesse próxima do ponto de ignição. Esta posição possibilitou que as emissões da chama para as misturas explosivas de C_2H_2/O_2 fossem observadas por um intervalo de tempo maior entre o instante do início da detecção da emissão luminosa e o impacto da onda de choque na tampa de "Celeron", separando as emissões referentes a cada processo de combustão.

Outro motivo que reforça a utilização dessa configuração do sistema de explosão é a menor influência do fenômeno de formação de "tulipas" sobre as emissões da chama. A formação de "tulipas" ocorre em tubos fechados a partir da metade do tubo de explosão, aproximadamente. A turbulência no interior dos gases provoca uma modificação da forma da frente de chama e uma redução na velocidade de propagação^(37,39,41). Consequentemente, a formação de "tulipas" produzem um outro processo de combustão diferente, visto que a distribuição das espécies intermediárias e produtos da combustão na frente de chama ou zona de reação é dependente da natureza dessa frente de chama.

Portanto, a configuração do tubo de explosão com a janela de observação próxima do ponto de ignição, permitiu praticamente isolar as emissões produzidas por apenas um processo de combustão, a combustão da mistura explosiva de C_2H_2/O_2 na composição desejada e admitida no sistema. Dessa forma, podemos correlacionar diretamente as características da combustão com a composição da mistura que queima.

O estudo das Misturas 1 e 2 possibilitaram a definição de parâmetros experimentais importantes relacionados a reprodutibilidade dos registros de emissão e aos processos de combustão existentes, resultando em um melhor conhecimento do sistema. No entanto, como a Mistura 1 não foi estudada de maneira sistemática, não se obteve registros do sinal do microfone e registros de emissão nos comprimentos de onda característicos dos radicais OH, CH e C_2 , ela não será utilizada na análise da relação entre a composição da mistura explosiva de C_2H_2/O_2 e as características do processo de combustão produzido.

3.3 - Características das Diferentes Chamas

3.3.1 - Formação de Espécies Contaminantes

Conforme apresentado na seção 3.1.1, no estudo das misturas explosivas de C_2H_2/O_2 em diferentes pressões totais e diferentes razões combustível/comburente, observa-se que o número de explosões que podem ser realizadas, antes que o tubo necessite de uma limpeza é dependente da pressão total e da pressão parcial dos componentes (tabela 5). Conseqüentemente, a formação de possíveis contaminantes também é dependente da composição das misturas.

Tabela 5 : Relação entre a composição das misturas explosivas de C_2H_2/O_2 e o número de explosões realizadas entre as limpezas do sistema.

	P_{total} / mmHg	$R = \frac{P_{O_2}}{P_{C_2H_2}}$	Número de explosões para cada limpeza
Mistura 2	69	0,28	15
Mistura 3	69	~1,0	8
Mistura 4	140	1,0	7
Mistura 5	140	~0,28	11

Essa tabela mostra claramente as relações entre a limpeza do sistema de explosão e as condições experimentais. A mistura explosiva enriquecida com acetileno e com uma alta pressão total (Mistura 4) necessita de uma limpeza do sistema de explosão mais frequente. O resultado nos indica mais contundentemente uma maior formação de moléculas orgânicas grandes, hidrocarbonetos aromáticos e/ou fuligem durante o processo de combustão, concordando com os dados da literatura^(24,56), onde um enriquecimento da chama de C_2H_2/O_2 com acetileno favorece a formação dessas espécies. É interessante observar que de acordo com a literatura^(24,56), um empobrecimento da chama de C_2H_2/O_2 com acetileno diminui a formação dessas espécies, o que também justifica a menor frequência de limpeza observada para as Misturas 2 e 5.

A comparação do intervalo de limpeza para as misturas 2 e 5, que possuem aproximadamente a mesma razão ($R = 0,28$), sugere que o aumento da pressão total, fa-

vorece a formação dessas espécies. A mesma relação também é observada para as Misturas 3 e 4, onde o aumento da pressão total, aumentou a frequência de limpeza e conseqüentemente, aumentou a formação das espécies contaminantes. Porém, para essas misturas ricas em acetileno, o aumento da pressão total parece não aumentar significativamente a formação dessas espécies contaminantes.

3.3.2 - Velocidade Média de Propagação das Chamas de C₂H₂/O₂

As velocidades médias de propagação da frente de chama apresentadas na tabela 6 foram calculadas a partir da determinação do instante do impacto da onda de choque na tampa, que fecha a extremidade do tubo. Os resultados mostram que a composição da mistura explosiva é função da velocidade média de propagação.

Tabela 6 : Relação entre a composição das misturas explosivas de C₂H₂/O₂ e a velocidade média de propagação

	P_{total} / mmHg	$R = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{O_2}}$	Intervalo de Tempo ³ definido pelo sinal do microfone / ms	Velocidade média de propagação / m.s ⁻¹
Mistura 2	69	0,28	2,54 ± 0,09	354 ± 12
Mistura 3	69	~1,0	1,8 ± 0,1	500 ± 31
Mistura 4	140	1,0	0,80 ± 0,03	1125 ± 42
Mistura 5	140	~0,28	2,0 ± 0,1	450 ± 25

As velocidades médias de propagação da frente de chama apresentadas na tabela 6, não consideram os diversos processos que ocorrem durante a combustão dessas misturas e portanto, não devem representar as velocidades de propagação de todo percurso das chamas. Apesar desta consideração, essas velocidades médias de propagação possibilitam avaliar a ordem de grandeza da velocidade de propagação de uma determinada composição da mistura explosiva de C₂H₂/O₂.

Observa-se que o enriquecimento da chama com acetileno, aumenta a velocidade média de propagação.

³ o intervalo de tempo apresentado nesta tabela foi calculado como a média dos valores do sinal do microfone registrados.

No caso das misturas com pressão total de 69 mmHg, um aumento da razão acetileno/oxigênio de 0,28 para ~1,0 (mistura 2 → mistura 3), causou um aumento na velocidade média de propagação de aproximadamente 40%.

Para as misturas com pressão total de 140 mmHg, na qual a razão passou de ~0,28 para 1,0 (mistura 5 → mistura 4), a velocidade média de propagação teve um aumento de cerca de 150%.

A razão acetileno/oxigênio teve um aumento praticamente igual para os dois conjuntos de misturas, mas para a mistura explosiva, cuja pressão total é maior, observamos um aumento muito maior na velocidade média de propagação, indicando que a pressão total, também influencia a velocidade média de propagação.

Essa relação entre a velocidade média de propagação e a pressão total é bem observada na comparação das velocidades médias de propagação para as misturas 3 e 5. As velocidades médias de propagação para as duas misturas são próximas, se a razão faz com que a velocidade média de propagação seja maior para a mistura 3, isso é compensado pelo grande aumento da pressão total da mistura 5, resultando em uma diferença de apenas 10% entre as velocidades.

As relações entre velocidade de propagação da chama produzida por misturas de C_2H_2/O_2 e pressão total e composição (rica ou pobre em acetileno) da mistura explosiva são bem fundamentadas na literatura^(32,37).

A velocidade de propagação das chamas é um parâmetro utilizado para caracterizar os processos de combustão : queima ou detonação. Dados da literatura⁽³²⁾ mostram que a velocidade máxima de queima de uma chama produzida por uma mistura de C_2H_2/O_2 a pressão atmosférica e temperatura ambiente é de aproximadamente 25 m/s. De maneira geral, as velocidades de queima atingem dezenas de metros por segundo. Por outro lado, as velocidades de detonação chegam a atingir milhares de metros por segundo^(32,37).

A partir dessa classificação na literatura^(32,37), pode-se considerar que todas as chamas de C_2H_2/O_2 aqui estudadas se propagam pelo processo de detonação. Dessa forma, a propagação da chama ocorre devido a uma compressão adiabática, formando uma onda de choque, que se propaga por toda mistura combustível.

A figura 19 mostra um estudo⁽³⁷⁾ realizado para a propagação de chamas, pelo processo de detonação de misturas de C_2H_2/O_2 com pressão inicial de 1 atm. Este estudo, relaciona as velocidades de detonação em função da composição da mistura de C_2H_2/O_2 .

Essa tendência, apresentada na figura 19, será comparada com as velocidades médias de propagação obtidas em função das diferentes composições de misturas de C_2H_2/O_2 utilizadas neste trabalho.

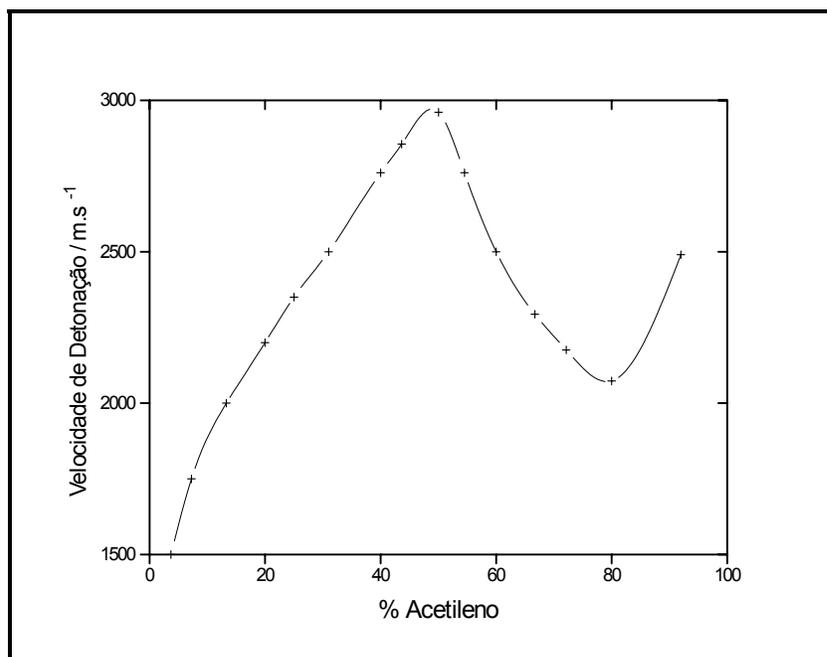


Figura 19 : Velocidades de Detonação de Misturas de C_2H_2/O_2 ⁽³⁷⁾.

Observando a relação entre as velocidades médias de detonação para as misturas de C_2H_2/O_2 estudadas com a tendência apresentada na figura 19, verifica-se uma boa concordância entre os nossos resultados e os dados da literatura⁽³⁷⁾.

O enriquecimento da chama de C_2H_2/O_2 com acetileno, resultou em um aumento significativo na velocidade de propagação, como também é observado na literatura (figura 19)⁽³⁷⁾.

Para as misturas analisadas de C_2H_2/O_2 pobres em acetileno ($R \cong 0,28$), a porcentagem de acetileno é de aproximadamente 22%, enquanto que para as misturas ricas em acetileno ($R \cong 1,0$), a porcentagem de acetileno é de 50%. O que se observou é que para o conjunto de misturas com pressão total maior, o enriquecimento provocou um aumento de 150% na velocidade de propagação; aproximadamente esse mesmo percentual é observado na literatura, quando se compara as velocidades de detonação das misturas com composição de 22% e 50% de acetileno (figura 19). Porém, o enriquecimento da mistura com acetileno para o conjunto de misturas com menor pressão total (69 mmHg), proporcionou um aumento na velocidade de propagação de apenas aproximadamente 40%, para os mesmos percentuais de acetileno nas misturas.

Como consequência, pode-se dizer apenas que misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno, proporcionam uma velocidade de propagação maior, de acordo com a literatura (figura 19)⁽³⁷⁾. Entretanto, não se pode comparar o aumento efetivo, uma vez que o

aumento da velocidade de propagação é ocasionado por dois fatores conjuntos : a composição e a pressão total inicial, e os dados da literatura ^(32,37) analisam esses fatores separadamente.

Um outro estudo^(32,37) realizado com acetileno puro mostra a influência da pressão total inicial na velocidade de propagação. Observa-se que o aumento da pressão total, resulta em um aumento da velocidade de propagação. Como as ondas de combustão para um componente simples e para uma mistura combustível não são significativamente diferentes, podemos dizer que o aumento da velocidade de propagação, devido ao aumento da pressão, total também é concordante com a literatura^(32,37).

Formação de “tulipas”

Como descrito na seção 3.2.2, a formação de “tulipas” produz um processo de combustão diferente com redução da velocidade de propagação.

Na tentativa de verificar se ocorre a formação de “tulipas” através da redução da velocidade de propagação, foram calculadas velocidades médias de propagação, considerando o intervalo de tempo compreendido entre o surgimento da primeira emissão e o sinal do microfone (tabela 7). O intervalo de tempo compreendido entre os dois detectores, fotomultiplicadora e microfone, corresponde à distância entre a janela de observação e o final do tubo (0,63 m). As velocidades de propagação apresentadas na tabela 7 foram calculadas para esta distância, enquanto que as velocidades de propagação apresentadas na tabela 6, foram calculadas para a distância total do tubo de explosão.

Os resultados apresentados nas duas tabelas 6 e 7 para as velocidades médias de propagação das misturas de C_2H_2/O_2 , mostram que não há uma velocidade constante em todo percurso da chama.

Como não há uma velocidade constante, a chama se propaga por um movimento caracterizado pela variação do valor da velocidade.

Tabela 7 : Velocidades Médias de Propagação para as diferentes Chamas de C₂H₂/O₂

	$P_{\text{total}} / \text{mmHg}$	Intervalo de Tempo /ms	Velocidade Média de Propagação / ms^{-1}
Mistura 2	69	$1,56 \pm 0,04$	404 ± 10
Mistura 3	69	$0,63 \pm 0,04$	1000 ± 63
Mistura 4	140	$0,288 \pm 0,005$	2188 ± 38
Mistura 5	140	$1,00 \pm 0,03$	630 ± 18

As velocidades médias de propagação que representam todo o percurso da chama (tabela 6), são sempre menores que as velocidades médias correspondentes a 70% do percurso (tabela 7).

Os resultados sugerem que a frente de chama em algum ponto de sua trajetória, sofre aceleração. Esse resultado não caracteriza a propagação da chama como um movimento variado acelerado e todavia, também não mostra uma desaceleração da frente de chama.

Apesar de não ter sido comprovada a formação de “tulipas”, os dados da literatura^(37,39) indicam que provavelmente o fenômeno ocorra, uma vez que as misturas são detonadas em um tubo fechado, o qual é apenas aberto pelo aumento de pressão. Além disso, pela literatura⁽³⁷⁾, a frente de chama é acelerada antes da formação de “tulipas” (figura 3) e se observa aceleração da frente de chama em todas as misturas analisadas (tabela 7).

3.3.3 - Avaliação da Intensidade do Impacto da Onda de Choque na abertura do Tubo de Explosão

Na seção 3.3.2 foram apresentadas as velocidades médias de propagação para cada mistura, calculadas através da determinação do exato instante do impacto da onda de choque na tampa de “Celeron”.

A figura 20 mostra uma foto da tampa do cilindro interno do “silencioso” (descrito na seção 2.1.2), utilizado para as medidas das Misturas 4 e 5, cujo estado permite avaliar a intensidade do impacto da onda de choque. A tampa de “Celeron”, que fecha o tubo de explosão é arremessada pelo impacto da onda de choque e atinge a tampa do “silencioso”, após 40 cm. O resultado são as marcas presentes na tampa do “silencioso” apresentada na figura 20, que demonstram a alta pressão desenvolvida durante a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 à pressões de 140 mmHg em um sistema fechado.



Figura 20 : Resultado do Impacto da Onda de Choque na tampa de “Celeron” ao atingir a tampa do “Silencioso”.

3.4 - Tratamento dos Dados

3.4.1 - Seleção do Registros de Emissão Reprodutíveis

A primeira etapa do tratamento de dados, consiste na transformação da tela gráfica do osciloscópio em um arquivo de pontos no formato ASCII. Isso é feito com o auxílio de um programa do próprio osciloscópio. Com os arquivos de pontos no formato ASCII e com o programa comercial "ORIGIN" consegue-se a impressão em papel dos registros de intensidade de emissão em função do tempo para cada explosão. Para cada mistura estudada, foram selecionados de 3 a 5 registros de emissão reprodutíveis para cada comprimento de onda, representando em média 75% do total.

3.4.2 - Normalização dos Registros de Emissão Selecionados

Os registros de emissão para todos os comprimentos de onda analisados, foram normalizados em função do tempo inicial dos registros, ou seja, do tempo em que surge a primeira emissão para cada mistura. Essa normalização foi realizada, porque observou-se uma variação do tempo inicial dos registros, devido às características do sistema de engatilhamento. A normalização foi feita utilizando-se, como referência, os picos de emissão mais estreitos e intensos ou o início da banda larga de emissão, dependendo da mistura, conforme mostra a tabela 8. Este procedimento foi possível, porque o sinal utilizado como referência foi observado em todos os comprimentos de onda para uma determinada mistura.

Tabela 8 : Normalização dos Registros de Emissão para cada Mistura analisada

Normalização dos Registros Selecionados para todos os Comprimentos de Onda	
Mistura 1	O pico de emissão estreito e intenso foi colocado em 1 ms
Mistura 2	O início da banda larga de emissão foi colocado em 0 ms
Mistura 3	O pico de emissão estreito e intenso foi colocado em 0,2 ms
Mistura 4	O pico de emissão estreito e intenso foi colocado em 0,2 ms
Mistura 5	O início da banda larga de emissão foi colocado em 0 ms

Os registros de emissão utilizados no tratamento de dados, foram considerados apenas dentro do intervalo de tempo em que o tubo permanecia fechado, enquanto ocorria a explosão, isto é, o intervalo de tempo definido pelo sinal inicial produzido pelo microfone.

A figura 21 mostra os registros antes e após a normalização para a Mistura 4. A flecha vermelha apresentada na figura 21 (b), indica o ponto de referência utilizado para esse caso.

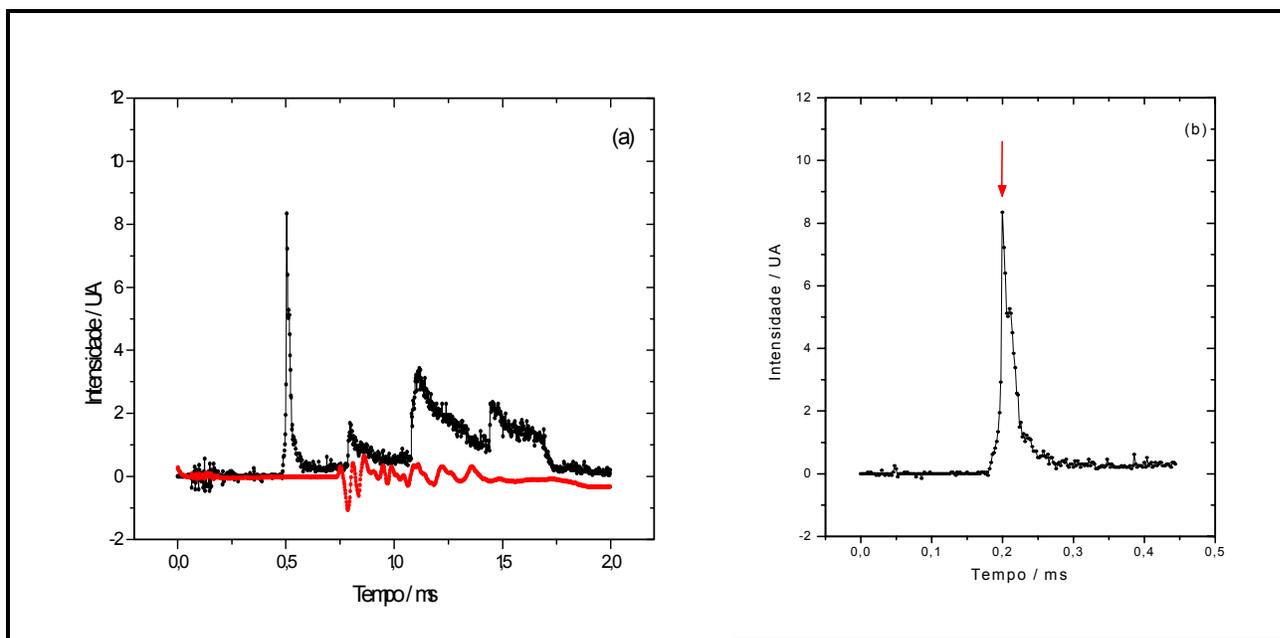


Figura 21 : Registros de Emissão obtidos para a Mistura 4 em 306,4 nm :

(a) antes da Normalização e (b) após a Normalização

3.4.3 - Somatória dos Arquivos de Pontos dos Registros Normalizados

A somatória consiste na sobreposição de todos os registros de emissão selecionados e normalizados em um determinado comprimento de onda. Essa somatória foi realizada com um programa chamado "Somat"⁽⁵⁷⁾, o qual carrega todos os pontos de cada registro de emissão normalizado e os reordena em ordem crescente de tempo (eixo x), gerando um arquivo de pontos para cada comprimento de onda.

3.4.4 - Fatores de Correção para a Resposta da Fotomultiplicadora e da Grade de Difração

Os arquivos de pontos resultantes do processo de somatória foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora e da eficiência de reflexão da grade de difração para cada comprimento de onda (seção 2.1.4).

Para fazer a correção utilizou-se o programa "Multifac"⁽⁵⁷⁾. Esse programa carrega o arquivo de pontos gerado pelo "Somat" e em seguida aplica à todos os pontos o valor do fator de correção calculado para cada comprimento de onda (tabela 2).

3.4.5 - Filtragem das Somatórias

A somatória dos arquivos apresenta uma dispersão entre os pontos para todos os comprimentos de onda. A dispersão dos pontos após a somatória (figura 22) indica o nível de reprodutibilidade dos registros de emissão. Em todos os comprimentos de onda e para todas as misturas, as somatórias apresentaram uma dispersão dos pontos, devido às pequenas diferenças existentes entre os registros de emissão. Como o sistema onde ocorre a explosão é fechado e completamente preenchido de mistura gasosa explosiva, o processo de combustão é turbulento, o que provoca variações no comportamento da chama e conseqüentemente no seu registro de emissão.

A dispersão é minimizada pela utilização de um programa chamado "Smoothing of Data"⁽⁵⁸⁾, implementado pelo Grupo de Físico-Química Teórica do Instituto de Química - UNICAMP. O programa carrega o arquivo de pontos obtidos após a correção e originados pelo programa "Multifac" e a partir de uma Transformada de Fourier o transforma em uma linha "média", diminuindo a dispersão dos pontos. Esse programa permite uma ampla variação do grau de filtragem, de zero a cem. Para todas as misturas utilizou-se grau de filtragem igual a três.

A figura 22 representa os gráficos correspondentes aos arquivos da somatória normalizada com aplicação dos fatores de correção e a filtragem dessa somatória.

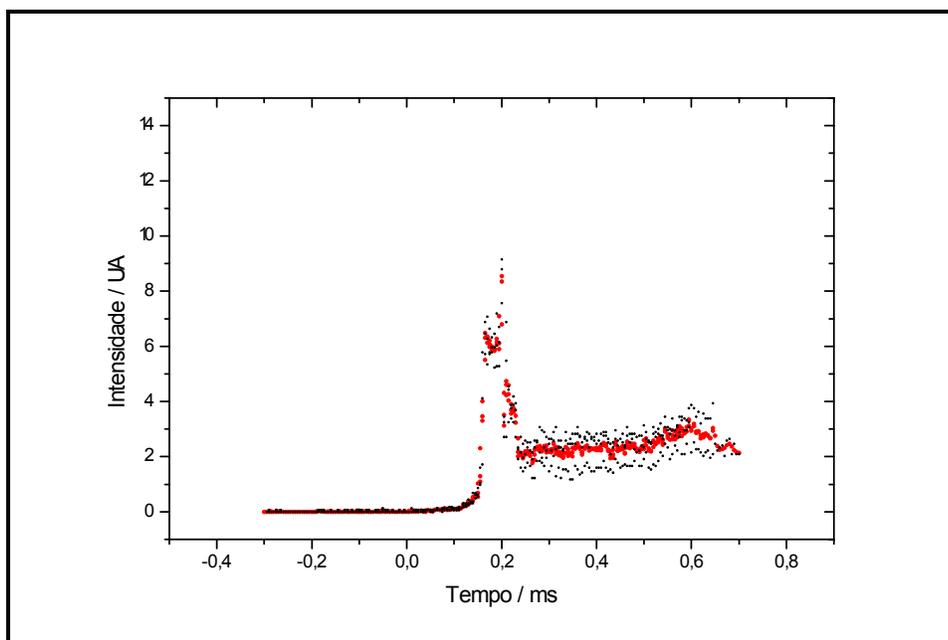


Figura 22 : Registros de Emissão obtidos para a Mistura 3 em 306,4 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição de 3 registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

3.4.6 - Superfícies e “Curvas de Nível”

A correlação entre comprimento de onda, tempo e intensidade da emissão das chamas explosivas, resultam em um gráfico tridimensional (superfícies). Esses gráficos tridimensionais representam a distribuição das espécies emissoras formadas no processo de combustão, isto é, um mapeamento das espécies luminescentes nas diversas regiões da chama.

Para a construção das superfícies para as misturas analisadas, foi gerado um arquivo de pontos x, y e z por um programa chamado "Cut"⁽⁵⁷⁾ a partir dos arquivos gerados pelo programa “Smoothing of Data”, utilizando como parâmetro um arquivo contendo valores de tempo selecionados.

Os arquivos de pontos x, y, z obtidos para cada mistura foram carregados no programa comercial "Gnuplot for Windows" para a construção das superfícies. As figuras 23, 24, 25 e 26 representam as superfícies geradas por esse programa para as misturas analisadas.

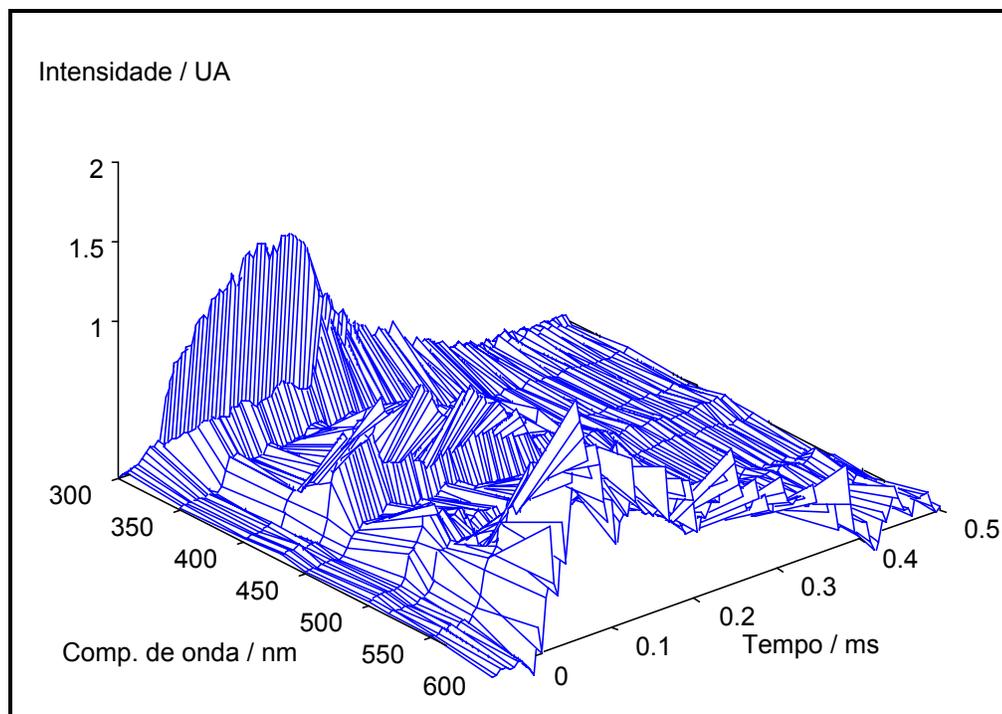


Figura 23 : Supeficie gerada pelo programa “Gnuplot for Windows” para a Mistura 2.

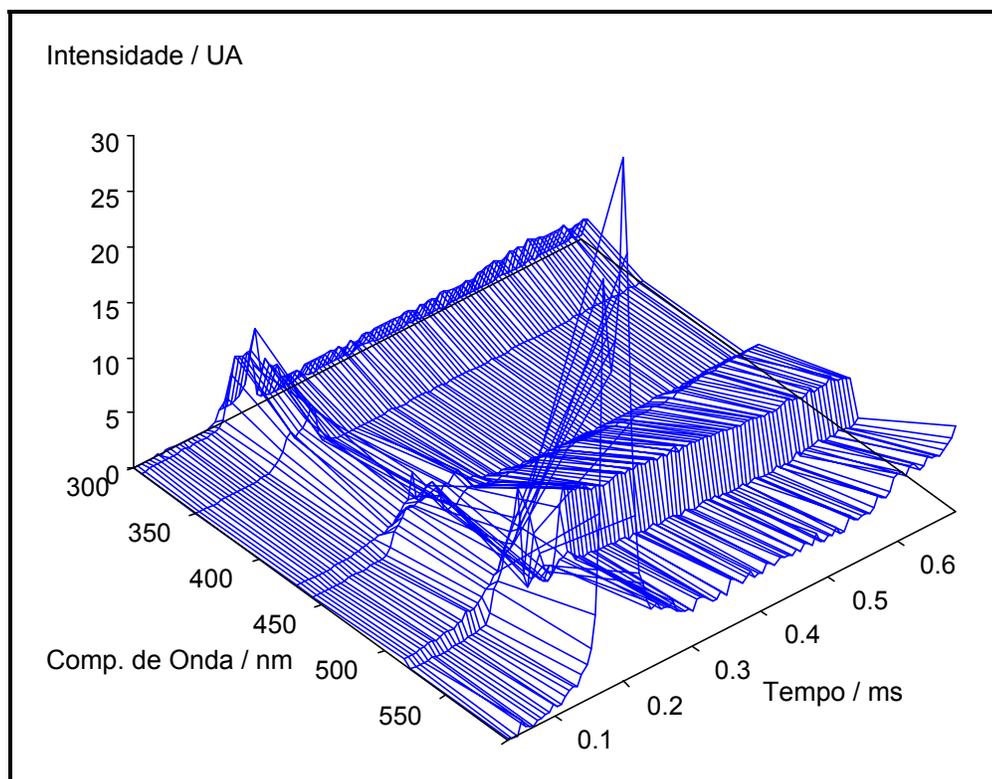


Figura 24 : Supeficie gerada pelo programa “Gnuplot for Windows” para a Mistura 3.

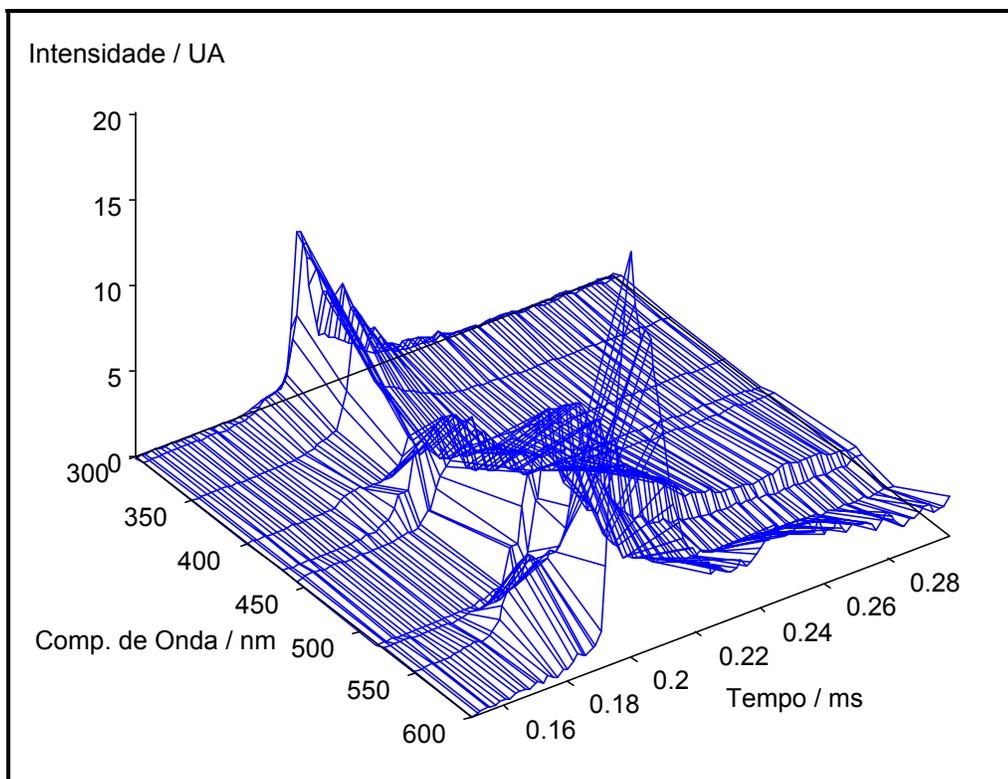


Figura 25 : Supeficie gerada pelo programa "Gnuplot for Windows" para a Mistura 4.

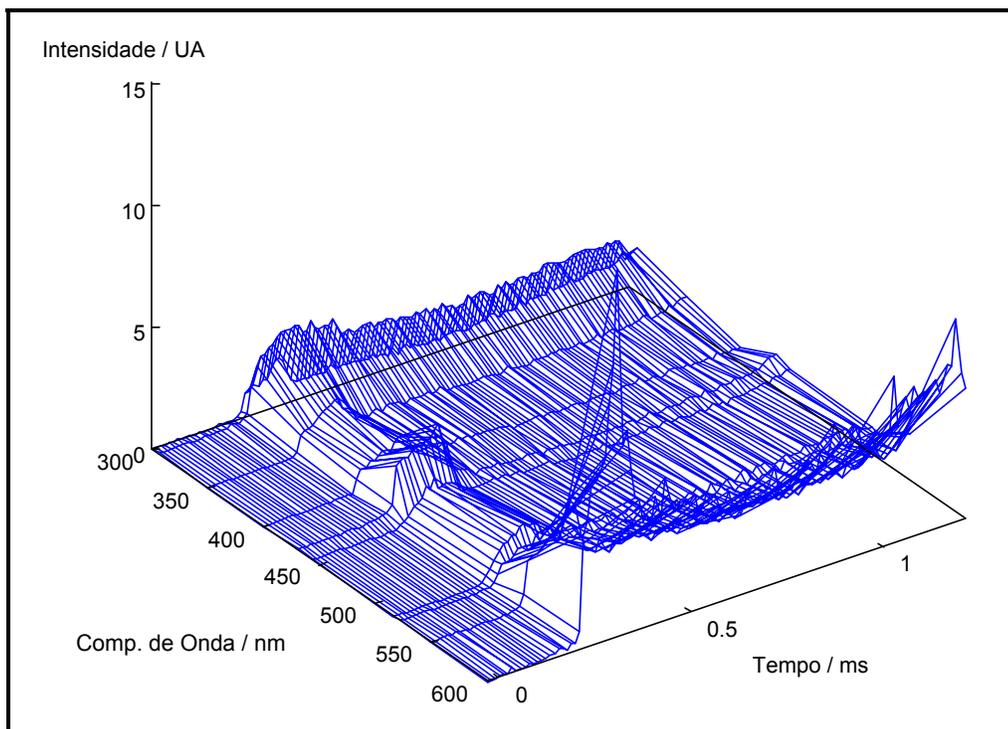


Figura 26 : Supeficie gerada pelo programa "Gnuplot for Windows" para a Mistura 5.

Com as superfícies, esse programa é capaz de construir as respectivas "curvas de nível". Essas "curvas de nível" são gráficos bidimensionais formados por linhas de contorno, que unem todos os pontos da superfície com a mesma intensidade de emissão. Esses gráficos permitem uma melhor visualização da distribuição dos radicais nas diversas regiões da chama, através da emissão característica em um determinado comprimento de onda e do tempo entre o início da explosão e o surgimento da emissão característica do radical. As figuras 27, 28, 29 e 30 mostram estas "curvas de nível" para as superfícies geradas para todas as misturas. As intensidades de emissão foram representadas por cores, como pode ser visto na legenda que acompanha as figuras.

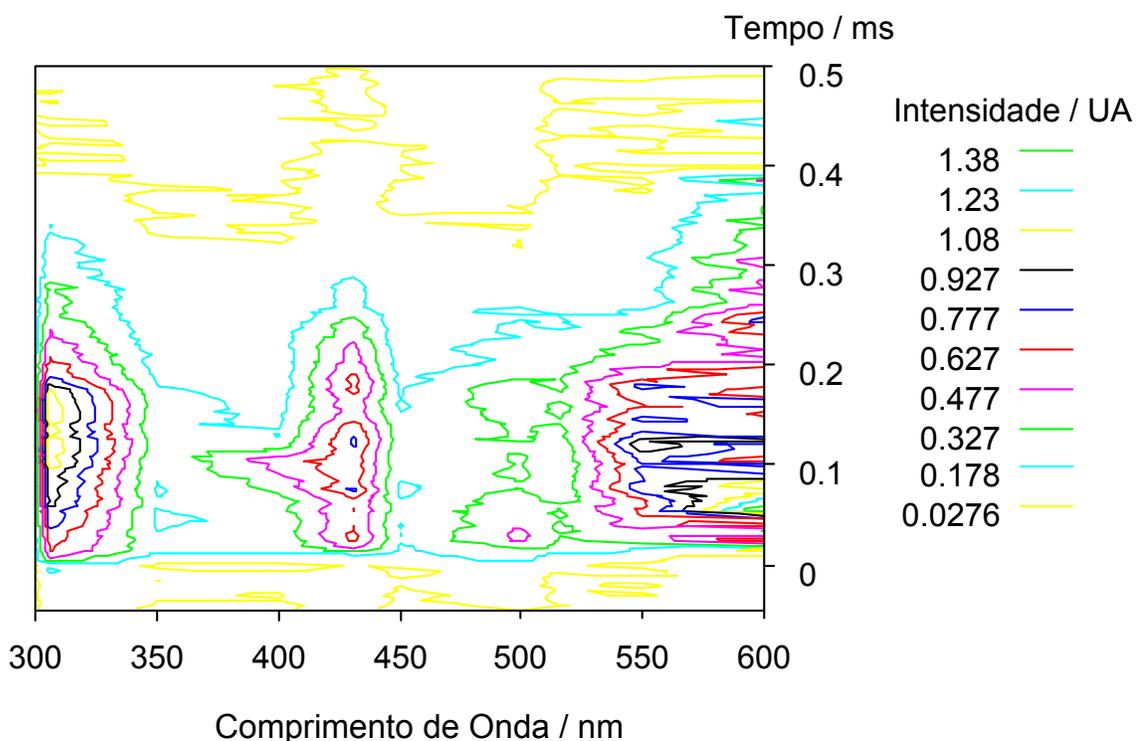


Figura 27 : "Curvas de Nível" obtidas para a Mistura 2. As linhas de contorno unem todos os pontos com mesma intensidade de emissão da superfície mostrada na figura 23.

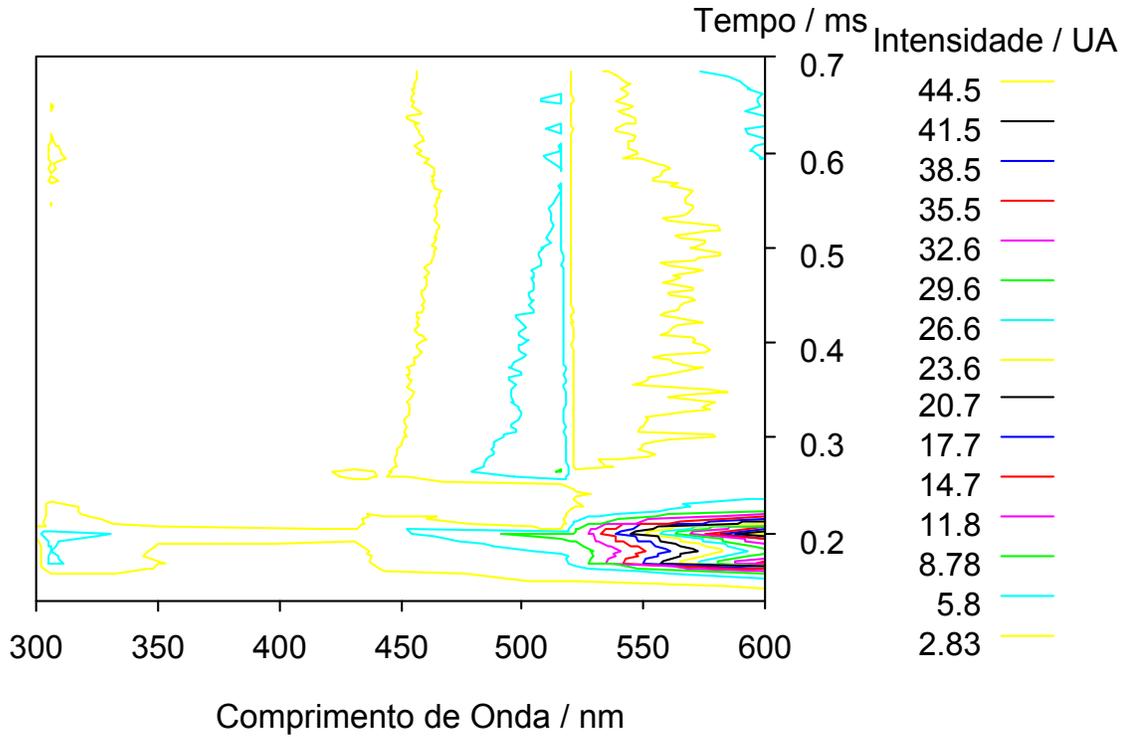


Figura 28 : “Curvas de Nível” obtidas para a Mistura 3. As linhas de contorno unem todos os pontos com mesma intensidade de emissão da superfície mostrada na figura 24.

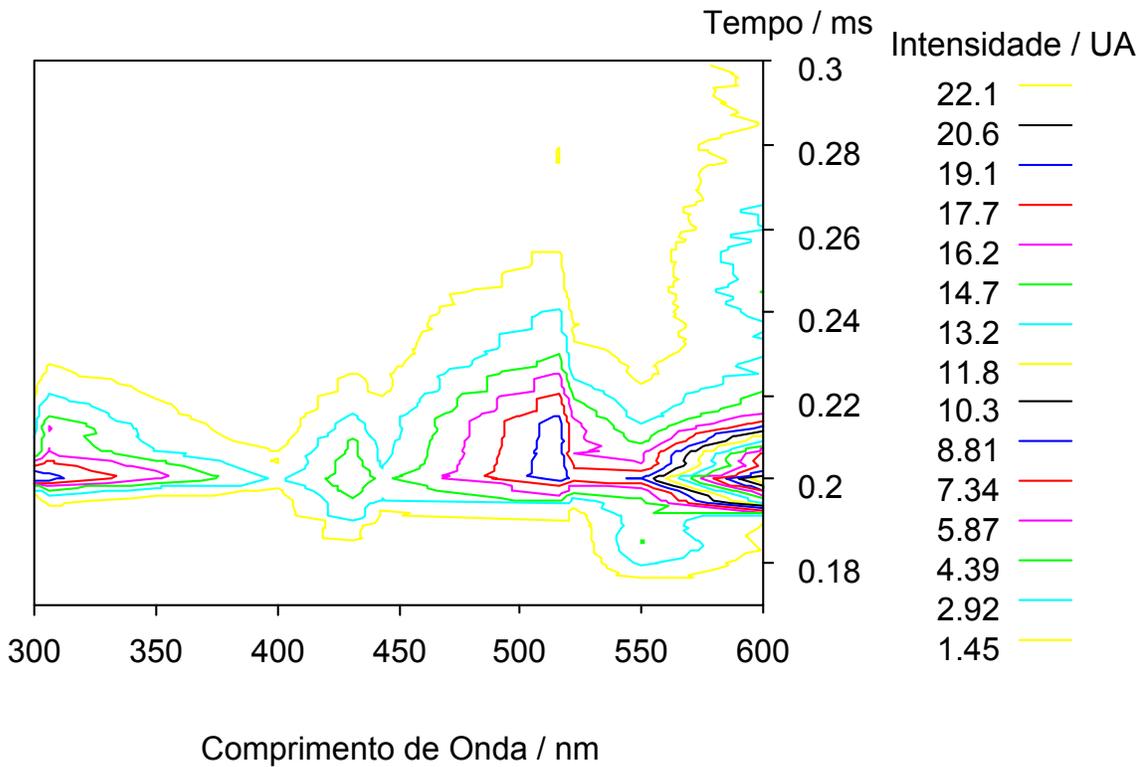


Figura 29 : “Curvas de Nível” obtidas para a Mistura 4. As linhas de contorno unem todos os pontos com mesma intensidade de emissão da superfície mostrada na figura 25.

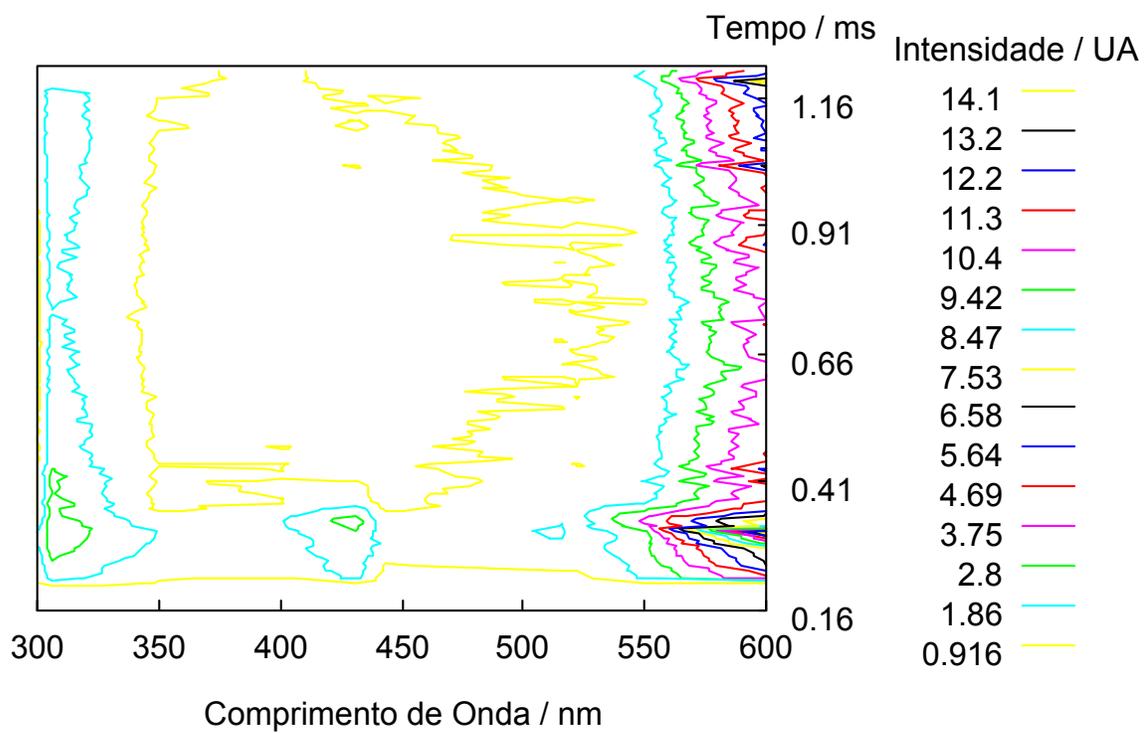


Figura 30 : “Curvas de Nível” obtidas para a Mistura 5. As linhas de contorno unem todos os pontos com mesma intensidade de emissão da superfície mostrada na figura 26.

3.5 - Distribuição das Espécies Luminescentes nas Chamas produzidas por Misturas de C_2H_2/O_2

3.5.1 - Mistura 2 com Pressão Total de 69 mmHg e $R = 0,28$

As “curvas de nível” apresentadas na figura 27, mostram a distribuição das espécies luminescentes para essa mistura. Observa-se quatro regiões bem definidas de emissão no intervalo de 0 ms a 0,3 ms.

A região de mais alta intensidade em torno de 550 nm e 600 nm, que provavelmente se refere à emissão do radical C_2 e/ou à emissão de partículas incandescentes de fuligem.

As outras três regiões se referem às emissões dos radicais OH, CH e C_2 , definidas em torno dos seus máximos de emissão : 306, 4 nm; 431,3 nm e 516,5 nm, respectivamente.

Para essa mistura de C_2H_2/O_2 pobre em acetileno, observa-se que a intensidade de emissão do radical OH é maior que a dos radicais CH e C_2 , sendo que a região de menor intensidade corresponde à do radical C_2 .

A região da chama, onde estão presentes os radicais OH, CH e C_2 aparece na literatura⁽³⁴⁾ como a zona de reação da chama . Todas as possíveis espécies luminescentes para essa mistura, estão presentes no intervalo de tempo de 0 ms a 0,3 ms. Portanto, essa região é a zona de reação para essa mistura e corresponde a 55% da largura total da chama, uma zona de reação bem larga.

3.5.2 - Mistura 3 com Pressão Total de 69 mmHg e $R \cong 1,0$

A distribuição das espécies luminescentes para a Mistura 3, rica em acetileno, está representada através das “curvas de nível” da figura 28.

Observa-se que no intervalo entre 0,14 ms e 0,25 ms, correspondente à frente de chama, as emissões são intensas entre 450 nm a 600 nm e de baixa intensidade entre 300 nm e 350 nm. As emissões da frente de chama observadas entre 450 nm e 600 nm, podem ser atribuídas à emissão conjunta de C_2 e fuligem. A região de emissão entre 300 nm e 350 nm, pode ser atribuída à emissão do radical OH. A intensidade de emissão do radical OH é observada na frente de chama e também na cauda da mesma, no intervalo de tempo de aproximadamente 0,55 ms a 0,65 ms.

A fraca emissão do radical CH (431,3 nm), mostrada pelas “curvas de nível” para esta Mistura (figura 28), é observada na frente de chama durante um intervalo de tempo muito menor (~0,04 ms), que o correspondente da frente de chama (~0,11 ms) e também por volta de 0,26 ms.

Na frente de chama, não se observa um contorno bem definido para a emissão do radical CH. Entretanto, em 0,26 ms, a emissão do radical CH, apesar de muito pouco intensa, apresenta um contorno muito bem definido e os registros de emissão no comprimento de onda 431,3 nm (máximo de emissão do radical CH) mostraram uma emissão muito característica e muito reprodutível : dois picos muito estreitos, sendo que o segundo é o de maior intensidade. Esses registros e a reprodutibilidade entre eles, podem ser observados na figura A.3.4 do apêndice 3. Portanto, podemos considerar que o radical CH praticamente não está presente na frente de chama, para esta mistura.

A emissão do radical C₂, definida pelos mínimos 500 nm e 522 nm e centrada no máximo de emissão 516,5 nm, é observada por toda a extensão da chama, de 0,15 ms a 0,7 ms. Da mesma forma, as espécies responsáveis pela emissão entre 550 nm e 600 nm, são também encontradas por toda a elongação da chama; porém, com uma abrupta diminuição da intensidade de emissão após 0,25 ms.

A frente de chama dessa mistura é bem estreita, o intervalo de tempo de 0,14 ms a 0,25 ms corresponde a aproximadamente 19% da largura total da chama.

3.5.3 - Mistura 4 com Pressão Total de 140 mmHg e R = 1,0

As “curvas de nível” apresentadas na figura 29, mostram uma frente de chama estreita, no intervalo de tempo de 0,19 ms a 0,22 ms. Nessa frente de chama existem quatro regiões de emissão bem definidas.

A primeira região, definida entre 300 nm e 350 nm, corresponde à emissão do radical OH. Uma segunda região, que se refere à emissão do radical CH, no intervalo de 400 nm a 450 nm. A terceira região correspondente à emissão característica do radical C₂, determinada pelos comprimentos de onda 500 nm e 522 nm. A quarta e última região, entre 550 nm e 600 nm, é a de mais alta intensidade e provavelmente, corresponde à emissão de C₂ e/ou partículas incandescentes de fuligem.

As intensidades de emissão dos radicais OH e C₂ são equivalentes, enquanto a do radical CH é a menor.

Observa-se que para essa mistura, a emissão de C_2 e/ou fuligem na região de 550 nm e 600 nm se estende por toda a chama, no intervalo de 0,18 ms a 0,3 ms; porém, com uma diminuição abrupta após 0,22 ms.

Para essa mistura rica em acetileno, a zona de reação ou frente de chama, corresponde a aproximadamente, 23% da largura total da chama.

3.5.4 - Mistura 5 com Pressão Total de 140 mmHg e $R \cong 0,28$

A figura 30 apresenta as “curvas de nível” para a Mistura 5, pobre em acetileno. Observa-se uma frente de chama estreita, no intervalo de 0,19 ms a 0,41 ms. Neste intervalo de tempo, observa-se quatro regiões de emissão bem definidas.

A região de mais alta intensidade de emissão, no intervalo de 550 nm e 600 nm provavelmente corresponde à emissão do radical C_2 e/ou fuligem. Uma outra região, a de mais baixa intensidade de emissão, definida entre 500 nm e 522 nm, refere-se à emissão do radical C_2 . As outras duas regiões, nos intervalos de 300 nm a 350 nm e 400 nm a 450 nm, possuem intensidades de emissão equivalentes e se referem aos radicais OH e CH, respectivamente.

Para essa mistura, observa-se que o radical OH e as espécies responsáveis pela emissão em 550 nm e 600 nm estão presentes em maior quantidade na frente de chama, mas também são encontradas ao longo da chama, no intervalo de 0,16 ms a 1,19 ms.

A frente de chama para essa mistura pobre em acetileno, corresponde a 25% da largura total da chama.

3.5.5 - Análise Comparativa da Distribuição das Espécies Luminescentes nas Chamas de C_2H_2/O_2

As espécies luminescentes OH ($A^2\Sigma^+$), CH ($A^2\Delta$) e C_2 ($A^3\Pi_g$) foram encontradas na frente de chama de quase todas as misturas. Essa frente de chama, sugerida pelos contornos das “curvas de nível” das misturas, pode ser chamada de zona de reação. A composição das misturas explosivas, determinam diferentes zonas de reação ou frentes de chama, de acordo com a distribuição espacial e temporal das espécies eletronicamente excitadas, formadas durante o processo de combustão.

Radical OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)

A região de emissão do radical OH é definida pelo máximo de emissão em 306,4 nm (banda 0-0 da transição vibrônica).

O radical OH está presente em todas as chamas de C_2H_2/O_2 produzidas pelas misturas estudadas, em suas frentes de chama ou zonas de reação.

Para as Misturas 2 e 5, pobres em acetileno ($R \cong 0,28$), observa-se que esse radical está presente praticamente por toda a extensão da chama. No caso da Mistura 2, no intervalo de 0 ms a 0,3 ms, correspondente a frente de chama e para a Mistura 5, no intervalo de 0,16 ms a 1,19 ms, com maior concentração na frente de chama.

Para as Misturas 3 e 4, ricas em acetileno ($R \cong 1,0$), a emissão do radical OH se dá apenas nas frentes de chama dessas misturas, nos intervalos de 0,14 ms a 0,25 ms e 0,19 ms a 0,22 ms, respectivamente.

Esses dois conjuntos de misturas com mesma razão acetileno/oxigênio, são capazes de mostrar a influência da pressão total na distribuição das espécies luminescentes em chamas de C_2H_2/O_2 .

Para a comparação das intensidades relativas de emissão dos radicais OH, CH e C_2 , utilizamos a razão entre os máximos de intensidade de emissão dos radicais. A tabela 9 apresenta as razões entre o máximo de intensidade de emissão do radical OH e os dos demais radicais.

Tabela 9 : Razão entre as Intensidades de Emissão do Radical OH e a dos demais radicais.

	P_{total} / mmHg	$R = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{O_2}}$	$\frac{I_{OH}}{I_{CH}}$	$\frac{I_{OH}}{I_{C_2}}$
Mistura 2	69	0,28	1,5	2,0
Mistura 3	69	1,0	2,0	0,7
Mistura 4	140	~1,0	2,0	1,0
Mistura 5	140	~0,28	1,0	1,5

onde I_{OH} é a intensidade relativa de emissão do radical OH, I_{CH} é a do radical CH e I_{C_2} é a do radical C_2 .

O aumento da pressão total resultou em um desfavorecimento da formação da espécie OH em relação às demais espécies para misturas de C_2H_2/O_2 , pobre em acetileno. Para o conjunto de misturas com $R \cong 0,28$, a intensidade de emissão do OH é aproximadamente 1,5 vezes maior que a do CH e 2 vezes maior que a do C_2 , para a Mistura 2. Já para a Mistura 5, a intensidade de emissão desse radical é equivalente a intensidade de emissão do radical CH e 1,5 vezes maior que a intensidade de emissão do radical C_2 .

Entretanto, para o conjunto de misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno ($R \cong 1,0$), o aumento da pressão total resultou em um favorecimento da formação do radical OH em relação ao radical C_2 . Para as Misturas 3 e 4, a intensidade de emissão do OH é 2 vezes maior que a do CH para as duas misturas. Por outro lado, para a Mistura 3, a intensidade de emissão do OH é 0,7 vezes maior, que a intensidade de emissão do C_2 . Enquanto para a Mistura 4, as intensidades de emissão dos radicais OH e C_2 são equivalentes.

Para analisar o comportamento da chama em relação ao enriquecimento dela com acetileno, é necessário observar o outro conjunto de misturas com mesma pressão total, comparando as Misturas 2 e 3 com pressão de 69 mmHg e as Misturas 5 e 4 com pressão total de 140 mmHg.

O enriquecimento da chama de C_2H_2/O_2 com acetileno, parece ter favorecido a formação do radical OH em relação ao radical CH e desfavorecido em relação ao radical C_2 . Observando as Misturas 2 e 3 com pressão total de 69 mmHg, a intensidade de emissão do OH é 1,5 vezes maior que a do CH e 2 vezes maior que a do C_2 para a Mistura 2, enquanto que para a Mistura 3, a intensidade de emissão do OH é 2 vezes maior que do CH e 0,7 vezes maior que do C_2 . Comparando as misturas 5 e 4, observa-se semelhante relação. Para a Mistura 5, a intensidade de emissão do OH é equivalente à do CH e 1,5 vezes maior que a do C_2 , enquanto para a Mistura 4, a intensidade de emissão do OH é 2 vezes maior que do CH e possui intensidade de emissão equivalente à do C_2 .

Radical CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ - Sistema Azul-Violeta)

A emissão do radical CH é definida pelo máximo de emissão a 431,3 nm (banda 0-0 da transição vibrônica), contida no Sistema Azul - Violeta de emissão.

O radical CH está presente em todas as frentes de chamas com exceção da Mistura 3 (figura 28), cuja frente de chama não apresentou um contorno bem definido de emissão para esse radical. Para a Mistura 3, apenas as espécies luminescentes OH, C_2 e/ou partículas incandescentes de fuligem estão presentes na frente de chama. A emissão do

radical CH para a Mistura 3 se dá no intervalo de 0,26 ms a 0,27 ms, fora do intervalo de tempo que as “curvas de nível”, para essa mistura, sugerem como frente de chama. Conforme apresentado na seção 3.5.2, este intervalo de tempo com um contorno de emissão definido representa a emissão característica do radical CH.

A análise do comportamento da emissão do radical CH produzido na combustão de misturas de C_2H_2/O_2 , em relação à elevação da pressão total da mistura e ao enriquecimento da mistura com acetileno, foi realizada analogamente àquela realizada para a emissão do radical OH. A tabela 10 apresenta as proporções de intensidade de emissão do radical CH em relação aos demais.

Porém, deve-se considerar que a baixa intensidade de emissão do radical CH (2,83 U.A.), no limite de resposta do sistema de detecção, pode estar diminuindo o grau de confiança dos resultados.

Analisando o conjunto de misturas com mesma razão (R), observa-se que o aumento da pressão total parece ter resultado em um pequeno favorecimento da formação do radical CH, tanto para a mistura pobre, como para a mistura rica em acetileno.

Tabela 10 : Razão entre as Intensidades de Emissão do Radical CH e a dos demais radicais.

	P_{total} / mmHg	$R = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{O_2}}$	$\frac{I_{CH}}{I_{OH}}$	$\frac{I_{CH}}{I_{C_2}}$
Mistura 2	69	0,28	0,7	1,5
Mistura 3	69	1,0	0,5	0,3
Mistura 4	140	~1,0	0,5	0,5
Mistura 5	140	~0,28	1,0	1,5

Para o conjunto de misturas com $R \cong 0,28$, a intensidade de emissão do CH antes 0,7 vezes maior que a do OH, passou a ser equivalente para a Mistura 5 com pressão total superior, enquanto as intensidades de emissão dos radicais CH e C_2 permaneceram constantes para as duas misturas. Para o conjunto de misturas com $R \cong 1,0$, a intensidade de emissão do CH para a Mistura 3 é 0,3 vezes maior que a do C_2 , enquanto que para a mistura 4 com pressão total maior, a intensidade de emissão do CH é 0,5 vezes maior que a do C_2 .

Observando-se o conjunto de misturas com mesma pressão total, o resultado é que o enriquecimento da mistura com acetileno, parece desfavorecer a formação da espécie CH.

Para o conjunto de misturas com pressão total de 69 mmHg, observa-se a diminuição da intensidade de emissão do radical CH em relação a dos radicais OH e C₂. Para a Mistura 2, a intensidade de emissão do CH é 0,7 vezes maior que a do OH e 1,5 vezes maior que a do C₂. Enquanto, para a Mistura 3, rica em acetileno, a intensidade de emissão do CH é 0,5 vezes maior que a do OH e 0,3 vezes maior que a do C₂. O mesmo é observado para o conjunto de misturas, cuja pressão total é de 140 mmHg. Para a Mistura 5, a intensidade de emissão do CH é equivalente à do OH e 1,5 vezes maior que a do C₂. Com o enriquecimento da mistura com acetileno (Mistura 4), a intensidade de emissão do radical CH passou a ser apenas 0,5 vezes maior que as dos radicais OH e C₂.

Radical C₂ (A ³Π_g → X ³Π_u - Sistema Swan)

A região de emissão referente à espécie C₂ é determinada pelo máximo de emissão em 516,5 nm ($\Delta v = 0$, transição vibrônica), dentro do Sistema Swan. O radical C₂ é encontrado na frente de chama ou zona de reação de todas as misturas de C₂H₂/O₂.

Para as Misturas 2 e 3, com pressão total de 69 mmHg, o radical C₂ é encontrado com maior concentração na frente de chama, mas está presente por toda a elongação da chama. Entretanto, para as Misturas 4 e 5 com pressão total de 140 mmHg, o radical C₂ é encontrado apenas no intervalo de tempo definido pelas respectivas frentes de chamas.

O comportamento da emissão desse radical, em relação ao aumento da pressão total da mistura e ao enriquecimento da mistura com acetileno, foi observado de maneira análoga à utilizada para as demais espécies luminescentes. A tabela 11 apresenta as intensidades de emissão do radical C₂ em relação aos demais.

A partir dessas relações de intensidade de emissão e observando o conjunto de misturas com mesma razão (R), o resultado é que para misturas de C₂H₂/O₂ pobres em acetileno, o aumento da pressão total resultou em um favorecimento da formação do radical C₂. Entretanto, para misturas de C₂H₂/O₂ ricas em acetileno, o aumento da pressão total, parece desfavorecer a formação desse radical.

Para o conjunto de misturas com $R \cong 0,28$, pobres em acetileno, a intensidade de emissão do radical C₂ para a Mistura 2 é 0,5 vezes maior que a dos radicais OH e CH. Enquanto, para a Mistura 5, a intensidade de emissão do radical C₂ é 0,7 vezes maior que a dos radicais OH e CH. Já para o conjunto de misturas com $R \cong 1,0$, ricas em acetileno, a

intensidade de emissão do C_2 para a Mistura 3 é 1,5 vezes maior que a do OH e 3,0 vezes maior que a do CH, enquanto para a Mistura 4, a intensidade de emissão do C_2 é equivalente à do OH e 2,0 vezes maior que a do CH.

Tabela 11 : Razão entre as Intensidades de Emissão do Radical C_2 e a dos demais radicais.

	P_{total} / mmHg	$R = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{O_2}}$	$\frac{I_{C_2}}{I_{OH}}$	$\frac{I_{C_2}}{I_{CH}}$
Mistura 2	69	0,28	0,5	0,5
Mistura 3	69	1,0	1,5	3,0
Mistura 4	140	~1,0	1,0	2,0
Mistura 5	140	~0,28	0,7	0,7

A partir dos conjuntos de misturas com mesma pressão total, observa-se que o enriquecimento da mistura explosiva com acetileno, favorece a formação do radical C_2 . Para o conjunto de misturas, cuja pressão total é de 69 mmHg, observa-se que a intensidade de emissão do radical C_2 , antes 0,5 vezes maior que as dos radicais OH e CH; com o enriquecimento da mistura com acetileno, passou a ser 1,5 vezes maior que a intensidade de emissão do OH e 3,0 vezes maior que a do CH. De forma semelhante, para as misturas com pressão total de 140 mmHg, a intensidade de emissão do radical C_2 para a Mistura 5 é 0,7 vezes maior que a dos radicais OH e CH, enquanto que para a Mistura 4, a intensidade de emissão é equivalente à do OH e 2,0 vezes maior que a do CH.

Fuligem

A emissão observada na faixa espectral de 550 nm a 600 nm pode ser atribuída, principalmente, à partículas de fuligem, cuja emissão se assemelha a de um corpo negro.

O radical C_2 possui transições vibrônicas do Sistema Swan compreendidas neste intervalo de comprimento de onda, conforme indicado na figura 15 : em 563,5 nm, $\Delta v = -1$ ($v' = 0 \rightarrow v'' = 1$) e em 619,1 nm, $\Delta v = -2$ ($v' = 0 \rightarrow v'' = 2$). Entretanto, a literatura⁽³⁰⁾ apresenta a atribuição qualitativa de intensidades de emissão dessas transições : em 563,5 nm e 619,1 nm, são meio forte e fraca, respectivamente, enquanto em 516,5 nm (máximo de emissão para C_2) é muito forte.

Como, a região de emissão entre 550 nm e 600 nm é sempre de maior intensidade do que àquela centrada em 516,5 nm e se observa que as intensidades de emissão referentes ao radical C_2 , em 563,5 nm e 619,1 nm, são significativamente inferiores à intensidade de emissão em 516,5 nm, a espécie C_2 deve contribuir muito pouco para a emissão nessa região.

Para todas as misturas explosivas de C_2H_2/O_2 , a emissão gerada pelas partículas de fuligem incandescente, está presente durante todo processo de propagação da chama. Além disso, a região de emissão de fuligem é a de maior intensidade para todas as misturas explosivas de C_2H_2/O_2 .

A análise do comportamento da emissão proveniente de partículas de fuligem em função do enriquecimento da mistura com acetileno e do aumento de pressão total não pode ser realizada. A emissão de fuligem é similar a de um corpo negro, ou seja, sua intensidade de emissão em um determinado comprimento de onda, varia com a temperatura. O aumento da temperatura desloca o máximo de emissão para comprimentos de onda menores e aumenta sua intensidade de emissão. Desta forma, as comparações utilizando a razão entre os máximos de intensidade de emissão da fuligem e dos demais radicais não teriam correlação, uma vez que as chamas produzidas por diferentes composições e pressões iniciais possuem diferentes temperaturas.

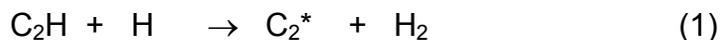
3.5.6 - Formação dos Radicais $OH (A^2 \Sigma^+)$, $CH (A^2 \Delta)$ e $C_2 (A^3 \Pi_g)$ no Estado Eletrônico Excitado em Chamas de C_2H_2/O_2

A intensa emissão das espécies $OH (A^2 \Sigma^+)$, $CH (A^2 \Delta)$ e $C_2 (A^3 \Pi_g)$ em chamas de hidrocarbonetos, se deve principalmente às reações quimioluminescentes produzindo estas espécies no estado eletrônico excitado, que perdem sua energia na forma de luz.

Os resultados obtidos (seção 3.5.5) mostram que o enriquecimento da mistura de C_2H_2/O_2 com acetileno, tanto para misturas com pressão total de 69 mmHg como para as misturas com pressão total de 140 mmHg, resulta na diminuição da emissão do radical CH^* e no aumento da emissão do radical C_2^* . A emissão do radical OH^* é aumentada em relação a do radical CH^* e diminuída em relação a do radical C_2^* .

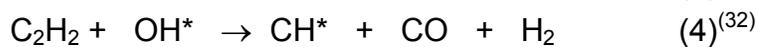
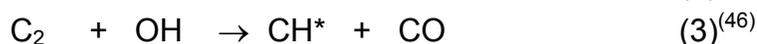
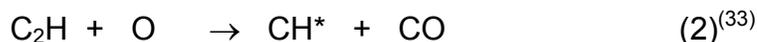
Estas correlações entre as variações de intensidade de emissão destes três radicais poderia ser melhor entendida com o auxílio de estudos de simulação computacional da cinética das reações envolvendo estas espécies. Porém, analisando-se as reações citadas na seção 1.2, podemos observar que a reação sugerida por Glassman⁽³³⁾ para a formação

do radical C_2^* , não envolve espécies oxigenadas e portanto, poderia ser favorecida nas misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno.

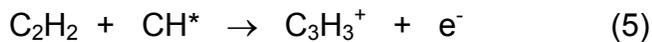


A reação (1) de formação do radical C_2^* é também favorecida, pelo fato do agente oxidante ser o átomo de hidrogênio, que está presente em grande quantidade em chamas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno⁽⁴⁵⁾. Outro fato a ser considerado é que o radical C_2 está presente em altas concentrações em chamas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno^(18,32,46), portanto, processos de transferência de energia entre as espécies excitadas presentes nas chamas e o radical C_2 no estado eletrônico fundamental em grande quantidade, poderiam também levar à formação do radical C_2^* .

Conforme apresentado na seção 1.2, as reações quimioluminescentes que resultam na formação do radical CH^* são :



Podemos observar que todas as reações de formação do radical CH^* envolvem espécies oxigenadas, cuja presença seria desfavorecida em chamas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno. Deve-se considerar também, que a espécie CH^* é extremamente reativa e pode ser a grande contribuidora da formação de espécies iônicas em chamas ricas de acetileno, como sugere Eraslan e Brown⁽⁴⁸⁾ :



Observa-se também, que a formação dessas espécies é dependente da relação existente entre os três radicais. Entretanto, a formação do radical OH parece ser fundamental para a formação dos demais radicais, visto que há sempre uma variação nas intensidades de emissão desse radical, em relação a composição da mistura. As reações também sugerem grande influência desse radical, tanto no estado eletrônico fundamental como no estado eletrônico excitado. A principal relação se refere à formação do radical CH, que é dependente do radical OH em ambos os estados fundamental e excitado.

Portanto, apesar da ressalva de que uma melhor compreensão destas correlações das intensidades de emissão possam ser eventualmente obtidas a partir da simulação da cinética das reações na frente de chama, os resultados obtidos são consistentes com as informações, embora limitadas, da literatura.

A variação da pressão total das misturas de C_2H_2/O_2 estudadas, ricas e pobres em acetileno, levou a uma correlação diferente entre as intensidades de emissão dos radicais OH^* , CH^* e C_2^* , para cada conjunto de misturas.

Para as misturas pobres em acetileno ($R \cong 0,28$), o aumento da pressão total resultou na diminuição da intensidade de emissão do radical OH^* e no aumento da intensidade de emissão dos radicais CH^* e C_2^* .

Entretanto, para as misturas ricas em acetileno ($R \cong 1,0$), o aumento da pressão total resultou na diminuição da intensidade de emissão do radical C_2^* e no aumento da intensidade de emissão dos radicais OH^* e CH^* . O aumento da pressão total não altera a formação do radical OH^* em relação à do CH^* ; suas intensidades de emissão são equivalentes.

Para correlacionar as variações de intensidade de emissão dessas espécies com o aumento de pressão e as reações quimioluminescentes apresentadas, seria necessário a realização de novos experimentos, nos quais as razões combustível/comburente ($R \cong 0,28$, $R \cong 1,0$) seria mantida e o aumento da pressão provocado pela adição de um gás inerte. Estudos dessa natureza, poderiam permitir o entendimento da influência da contribuição dos processos colisionais e de transferência de energia, na formação das espécies no estado eletrônico excitado, com o aumento da pressão total. Consequentemente, poderíamos conhecer a influência da pressão total nas reações quimioluminescentes de formação dos radicais OH^* , CH^* e C_2^* .

3.6 - Conclusões

Este projeto teve como objetivo central, o estudo da distribuição de espécies luminescentes produzidas com a ignição de misturas explosivas de C_2H_2/O_2 em um sistema fechado. A análise das características do sistema e do comportamento de cinco misturas explosivas possibilitaram as conclusões que seguem.

Observando-se a reprodutibilidade dos registros de emissão para diferentes composições de misturas de C_2H_2/O_2 , pôde-se identificar parâmetros que influenciam significativamente o processo de combustão. Os resultados mostraram que o tempo de homogeneização, a intensidade e o tempo de duração da descarga elétrica, pequenas variações na composição da mistura e principalmente o acúmulo de compostos formados durante a combustão de misturas aderidos às paredes do tubo, modificam o processo de combustão produzindo registros não reprodutíveis.

Os resultados mostraram a existência de dois processos distintos de combustão, separados mediante a determinação do exato instante em que ocorre o impacto da onda de choque na tampa de “Celeron”. A determinação desse intervalo de tempo possibilitou também calcular as velocidades médias de propagação da chama, para cada mistura.

As misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno, apresentaram velocidades médias de propagação mais elevadas. Para o conjunto de misturas com pressão total de 140 mmHg, o enriquecimento da mistura com acetileno, resultou em um aumento na velocidade média de propagação de 150%, enquanto para o conjunto de misturas com pressão total de 69mmHg o aumento foi de 40%.

As velocidades médias de propagação sugerem, que a combustão de todas as misturas estudadas, ocorre como processos de detonação.

As espécies luminescentes OH^* , CH^* , C_2^* e fuligem, estão presentes principalmente e com maior concentração, nas frentes de chama ou zonas de reação. Para a Mistura 3, o radical CH^* , praticamente não está presente na frente de chama.

As frentes de chama tem emissão intensa e são muito estreitas para as misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno e para as misturas com alta pressão total.

A emissão de partículas de fuligem incandescentes é a mais intensa e aparece por toda a alongação da chama para todas as misturas analisadas. Os radicais OH e C_2 também apresentam uma emissão durante todo o processo de combustão, o radical OH para a Mistura 5 e o radical C_2 para a Misturas 3.

Os resultados mostraram que o aumento da pressão total e o enriquecimento da mistura de C_2H_2/O_2 com acetileno, resultaram em diferentes distribuições espaciais e

temporais das espécies luminescentes, presentes nessas chamas e portanto, produzem processos de combustão diferentes.

O enriquecimento da mistura de C_2H_2/O_2 com acetileno provocou uma redução da emissão do radical CH ($A^2 \Delta$) e um aumento da emissão do radical C_2 ($A^3 \Pi_g$), para os conjuntos de misturas com pressão total de 69 mmHg e 140 mmHg. A intensidade de emissão do radical OH aumentou em relação ao radical CH ($A^2 \Delta$) e diminuiu em relação ao radical C_2 ($A^3 \Pi_g$) com o enriquecimento da mistura de C_2H_2/O_2 com acetileno.

Para as misturas de C_2H_2/O_2 ricas em acetileno ($R \cong 1,0$), o aumento da pressão total favoreceu a formação dos radicais OH ($A^2 \Sigma^+$) e CH ($A^2 \Delta$), enquanto a formação do radical C_2 ($A^3 \Pi_g$) foi desfavorecida. Por outro lado, para as misturas de C_2H_2/O_2 pobres em acetileno ($R \cong 0,28$), o aumento da pressão total desfavoreceu a formação do radical OH e favoreceu a formação do radical C_2 .

Os resultados para as distribuições das espécies luminescentes apresentadas, sugerem que a formação do radical OH nos estados eletrônicos fundamental e excitado é de grande importância para as reações de formação dos radicais CH ($A^2 \Delta$) e C_2 ($A^3 \Pi_g$).

Capítulo 4

REFERÊNCIAS

4 - REFERÊNCIAS

- (1) Walls, N. S.; e Wheeler, R. V., The Ignition of Gases. Part VI. Ignition by Flames. Mixtures of the Paraffins with Air. *J. Chem. Soc.* pt.1, p. 291-296 (1927).
- (2) Esseghir, M.; e Polymeripoulos, C. E., Spark Ignition of Near the Lean Limit CH₄-Air Mixtures at Low Pressures. *Combustion and Flame* **73**, p. 99-105 (1988).
- (3) Jachimowiski, C. J., Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Combustion of Propane. *Combustion and Flame* **55**, p. 213 (1984).
- (4) Axelsson, E. ; e Rosengren, L. G., Isooctane Combustion in a Flat Flame. *Combustion and Flame* **62**, p. 91 (1985).
- (5) Jones, W. P.; e Lindstedt, R. P., Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. *Combustion and Flame* **73**, p. 233-249 (1988).
- (6) Russo, R. E.; e Hieftje, G. M., Effects of Gas Composition and Flame Sheathing on the Spatial Velocity Profiles of Laminar Analytical Acetylene Flames. *Spectrochimica Acta* **36B**, 3, p. 231-241 (1981).
- (7) Andrews, G. E.; e Phylaktou, H., Gas Explosions in Long Closed Vessels. *Combust. Sci. Tech.* **77**, p.27-39 (1991).
- (8) Matovic, M.; Oka, S.; e Durst, F., Structure of the Mean Velocity and Turbulence in Premixed Axisymmetric Acetylene Flames. *Transaction of the ASME - Journal of the Fluids* **116**, p.631-642 (1994).
- (9) Smirnov, N. N.; e Tyurnikov, M. V., Transition from Combustion to Detonation in a Gaseous Hydrocarbon - Air Mixture. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **30**, 1, p.77-85 (1994).
- (10) Edwards, D. H.; e Phillips, D. E., Temperature Measurements in Detonation Waves by Emission - Absorption of the OH Ultraviolet Bands. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **9**, p. 1227-1238 (1976).
- (11) Fialkov, A. B. ; Larinova, I. A. ; e Fialkov, B. S., Distribution and Mechanism of Formation of Positive Ions in Flames of Organic Substances. I. Apparatus and Study of Ketone Flames. *Russian Journal of Physical Chemistry* **62**, 11, p. 1530-4 (1988).
- (12) Oostendorp, D. L. V. ; Borghols, T. A. ; e Levinsky, H. B., The Influence of Ambient Air Entrainment on Partially Premixed Burner Flames - LIF Imaging of CO and OH. *Combust. Sci. Tech.* **70**, p. 193-206 (1991).

- (13) Yip, B. ; e Samaniego, J. M., Direct C₂ Radical Imaging in Combustion Instabilities. *Combust. Sci. Tech.* **84**, p. 81-89 (1992).
- (14) Kaiser, E. W.; Marko, K.; Kilick, D.; Rimai, L.; e Wang, C. C., Measurement of OH Density Profiles in Atmospheric - Pressure Propane - Air Flames. *Combust. Sci. and Tech.* **50**, 163 (1986).
- (15) Fukutani, S.; Kunioh, N.; Sakaguchi, K.; e Jinno, H., Exothermic Reactions in C₂ Hydrocarbon Flames. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, p. 3098 (1991).
- (16) Kaiser, E. W., Measured and Computer - Simulated Hydrocarbon and OH Radical Profiles in Fuel-Rich Atmospheric-Pressure Flat Flames. Reactions of CH₄ and C₂H₂. *J. Phys. Chem.*, **94**, p. 4493 (1990).
- (17) Westmorelan, P. R. ; Dean, A. M.; e Longwell, J. P., Forming Benzene in Flames by Chemically Activated Isomerization. *J. Phys. Chem.* **93**, p. 8171 (1989).
- (18) Matsui, Y.; Yunk, A.; Sahara, M.; e Hirose, Y., Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch. *Jpn. Journal of Appl. Phys.* pt-1 **28**, p. 1718 (1989).
- (19) Frenklach, M.; e Warnatz, J., Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame. *Combust. Sci. and Tech.* **51**, p. 265 (1987).
- (20) Cole, J. A.; Bittner, J. P.; Howard, J. B. ; e Longwell, J. P., Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames. *Combustion and Flame* **56**, p. 51 (1984).
- (21) Frenklach, M.; Clary, D. W. ; Gardiner, W. C. Jr. ; e Stein, S. E., *Twentieth Symposium (International) on Combustion*; The Combustion Institute, Pittsburgh, PA. (1986).
- (22) Miller, J. A.; e Melius, C. F., Kinetic an Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels. *Combustion and Flame* **91**, p. 21 (1992).
- (23) Sidebotham, G. W.; e Glassman, I., Flame Temperature and Fuel Concentration Effects on Soot Formation in Inverse Diffusion Flames. *Combustion and Flame* **90**, p. 269 (1992).
- (24) Markatou, P.; Wang, H.; e Frenklach, M., A Computational Study of Sooting Limits in Laminar Premixed Flames of Ethane, Ethylene and Acetylene. *Combustion and Flame* **93**, p. 467 (1993).
- (25) Levy, J. M., Higher Hydrocarbon Combustion. 1. Primary Process in Fuel - Rich Acetylene Combustion. *Combustion and Flame* **46**, p. 7-16 (1982).
- (26) Ranzi, E.; Soaro, A.; Gaffur, P.; e Pennati, C., A New Comprehensive Reaction Mechanism for Combustion of Hydrocarbon Fuels. *Combustion and Flame* **99**, p. 201-211 (1994).

- (27) Frenklach, M.; e Wang, H., Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth. *Twenty - Third Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA. (1990).
- (28) Egolfopoulos, F. N.; Cho, P.; e Law, C. K., Laminar Flame Speeds of Methane-Air Mixtures under Reduced and Elevated Pressures. *Combustion and Flame* **76**, p. 201-211 (1989).
- (29) Poinot, T. J.; Haworth, D. C.; e Bruneaux, G., Direct Simulation and Modeling of Flame - Wall Interaction for Premixed Turbulent Combustion. *Combustion and Flame* **95**, p. 118-132 (1993).
- (30) Guillard, H.; Fernandez, G.; e N’Konga, B., Numerical Investigations of the Tulip Flame Instability Comparisons with Experimental Results. *Combust. Sci. and Tech.* **87**, p. 69-89 (1992).
- (31) Frenklach, M., “Modeling” em “Combustion Chemistry”, Ed. W. C. Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York, cap. 7, p.423-427 (1984).
- (32) Mavrodineanu, R. e Boiteux, H., “Flame Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 12-20, 330-333, 539-540, 576-577 (1965).
- (33) Glassman, I., “Combustion”, Academic Press, Inc., London, p. 90-94, 197-200, 238-239 (1987).
- (34) Gaydon, A. G.; e Wolfhard, H. G., “The Structure of the Reaction Zone and Its Relation to Flame Propagation” em “Flames, Their Structure, Radiation and Temperature”, 3^a Ed., Chapman and Hall Ltd., cap. 5, p. 85-94 (1970).
- (35) Kanury, A. M., “Flames in Premixed Gases” em “Introduction to Combustion Phenomena”, 2^a Ed., Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, cap.8, p. 270-278 (1975).
- (36) Lewis, G. D., “Computer Modeling of Combustion Reaction in Flowing System with Transport” em “Combustion Chemistry”, Ed. W. C. Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York, cap. 2, p. 21 (1984).
- (37) Lewis, B.; e Elbe, G. V., “Combustion, Flames and Explosion of Gases”, 2^a Ed. Academic Press, Inc., New York, p. 199-205, 511-513, 532-534 (1961).
- (38) Hoyermann, K. H., “Flame Structure” em “Physical Chemistry, An Advanced Treatise”, Ed. Eyring, H., Henderson, D., e Jost, W., Academic Press, Inc., New York, v. VIB/Kinetics of Gas Reactions, cap. 12, p. 956-979 (1975).
- (39) Markstein, G. H., “Nonsteady Flame Propagation”, Pergamon Press, Oxford, (1964).
- (40) Oppenheim, A. K.; e Ghoniem, A. F., *AIAA 21st Aerospace Science Meeting*, p. 1-10 (1983).

- (41) Roth, P.; e Starke, R., An Experimental Investigation of Flame Behavior During Cylindrical Vessel Explosions. *Combustion and Flame* **66**, p. 249-259 (1986).
- (42) Roth, P.; e Starke, R., An Experimental Investigation of Flame Behavior During Explosions in Cylindrical Enclosures with Obstacles. *Combustion and Flame* **75**, p. 111-121 (1989).
- (43) Gonzalez, M.; Borghi, R.; e Squab, A., Interaction of a Flame Front with Its Self Generate Flow in an Enclosure: The "Tulip Flame" Phenomenon. *Combustion and Flame* **88**, p. 201-220 (1992).
- (44) Dold, J. W.; e Joulin, G., An Evolution Equation Modeling Inversion of Tulip Flames. *Combustion and Flame* **100**, p. 450-456 (1995).
- (45) Murray, K. K.; Unfried, K. G.; Galss, G. P.; e Curl, R. F., Acetylene Combustion Reactions. Constant Measurements of HCCO with O₂ and C₂H₂. *Chemical Physics Letters* **192**, 5-6, p. 512-516 (1992).
- (46) Gaydon, A. G., "Flame Structure and Reaction Processes" em "The Spectroscopy of Flames". John Wiley & Sons, 3^a Ed., New York, cap.10, p.266-273 (1974).
- (47) Hayhurst, A. N.; e Jones, H. R., Chemi - Ionization in Acetylene Flames - Reply. *Nature*, **300**, 5888, p.199-200 (1982).
- (48) Eraslan, A. N.; e Brown, R. C., Chemiionization and Ion - Molecule Reactions in Fuel-Rich Acetylene Flames. *Combustion and Flame* **74**, 1, p.19-37 (1988).
- (49) Garo, A.; Westmorelan, P. R.; Howard, J. B.; e Longwell, J. P., Analysis of Fuel Lean Combustion Using Chemical Mechanisms. *Combustion and Flame* **72**, p. 271 (1988).
- (50) Allen, M. G.; Howe, R. D.; e Hanson, R. K., Digital Imaging of Reaction Zones in Hydrocarbon - Air Flames Using Planar Laser - Induced Fluorescence. *Optics Letters* **11**, p. 127.(1986).
- (51) Joklik, R. G.; e Daily, J. W., LIF Study of CH A²Δ Collision Dynamics in a Low Pressure Oxy-Acetylene Flame. *Combustion and Flame* **69**, p. 211 (1987).
- (52) Dickey, F. P.; e Hoffman, J. M., Emission Spectrum of the OH radical in a Oxyacetylene Flame. *J. Chem. Phys.* **28**, p. 1253. (1958).
- (53) Alden, M.; Hertz, H. M.; Svanberg, S.; e Wallin, S., Imaging Laser - Induced Fluorescence of Oxygen Atoms in a Flame. *Applied Optics* **23**, p. 3255 (1984).
- (54) Oriel Booklet of Grating Efficiency Curves, Oriel Corporation, Stratford, p. 26.
- (55) Catálogo BURLE para Fotomultiplicadoras. Burle Electron Tubes, Lancaster, p.39.
- (56) Smedley, J. M.; Williams, A.; e Bartle, K. D., A Mechanism for the Formation of Soot Particles and Soot Deposits. *Combustion and Flame* **91**, p. 71-82 (1992).

- (57) Benvenuto, L. H. e Bertran, C. A., Construção de um Sistema para Mapeamento Resolvido no Tempo da Emissão de Chamas Explosivas. Estudo de Misturas de vapor de Etanol e Oxigênio. *Dissertação de Mestrado*, p. 87-92, Instituto de Química - Unicamp, SP (1995).
- (58) Vazquez, P. A. M. e Guadagnini, P. H., Filtragem Digital de Ruídos em Dados Espectroscópicos por Transformada de Fourier. *14^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambú - MG (1991).

Capítulo 5

APÊNDICES

5 - APÊNDICES

5.1 - *Apêndice 1*

5.1.1 - Resultados obtidos para a Mistura 1

As figuras apresentadas neste apêndice representam os gráficos referentes a sobreposição dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, a somatória e a respectiva filtragem em cada comprimento de onda para a Mistura 1. A Mistura 1 possui pressão total de 46 mmHg e $R = 0,28$. É importante observar que para a Mistura 1 não foram obtidos registros do sinal do microfone, portanto a emissão desta mistura se refere aos dois processos de combustão citados.

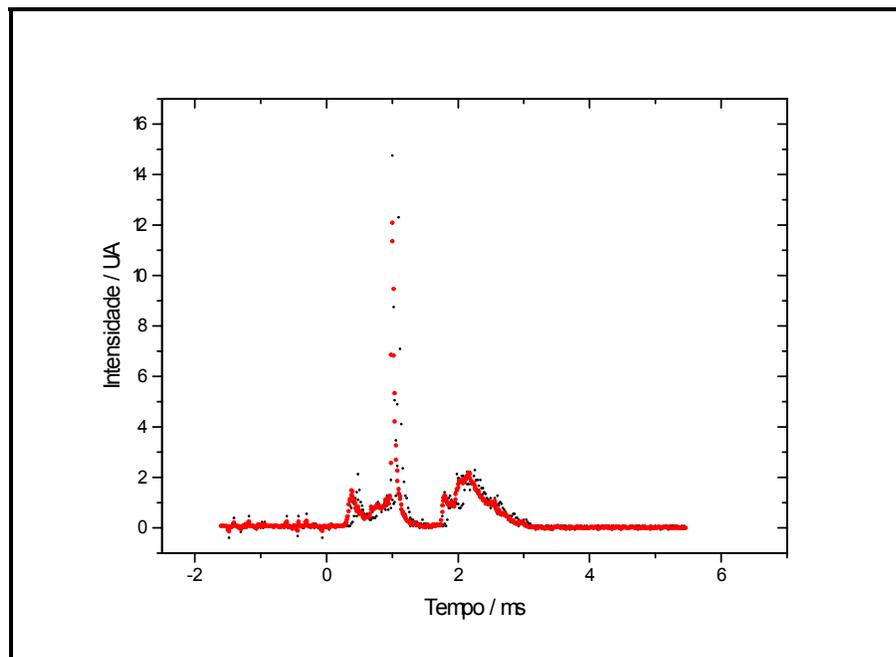


Figura A.1. 1 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 300 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

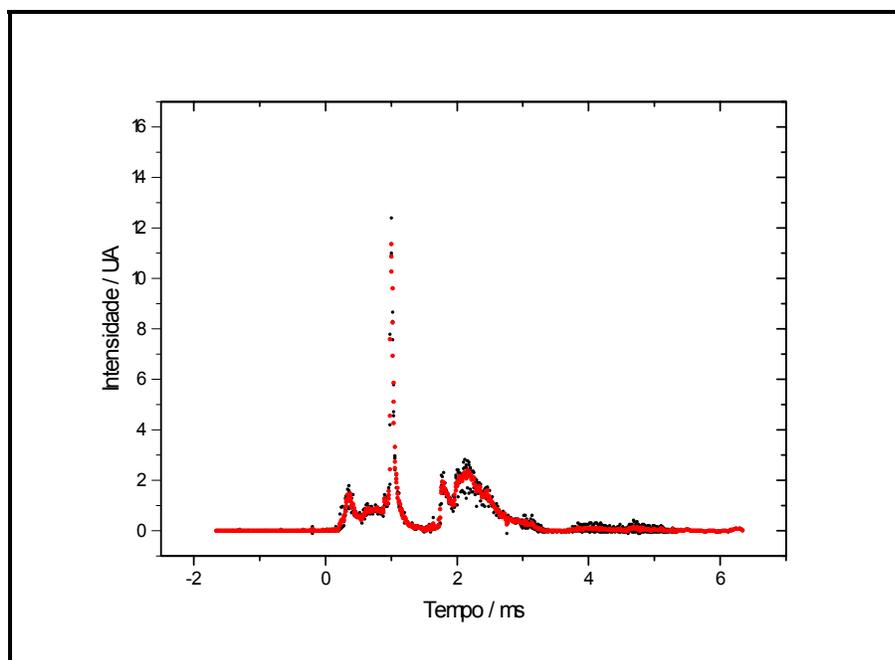


Figura A.1. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 350 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

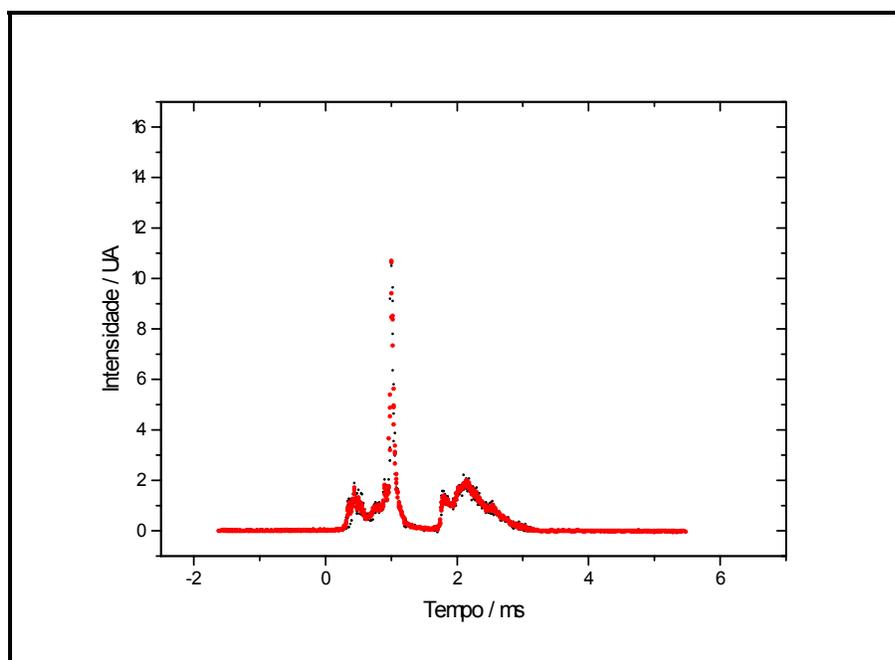


Figura A.1. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 400 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

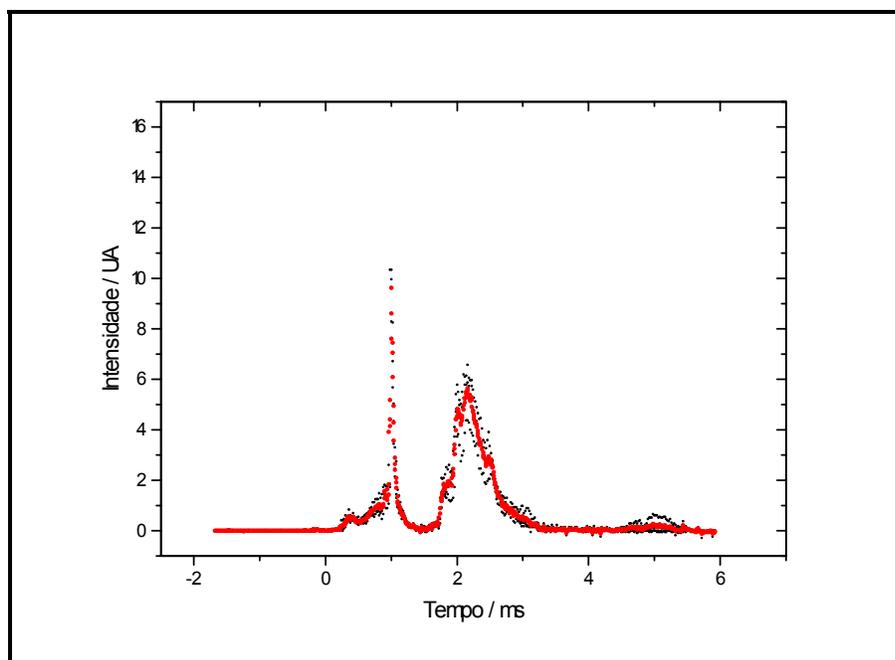


Figura A.1. 3 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 450 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

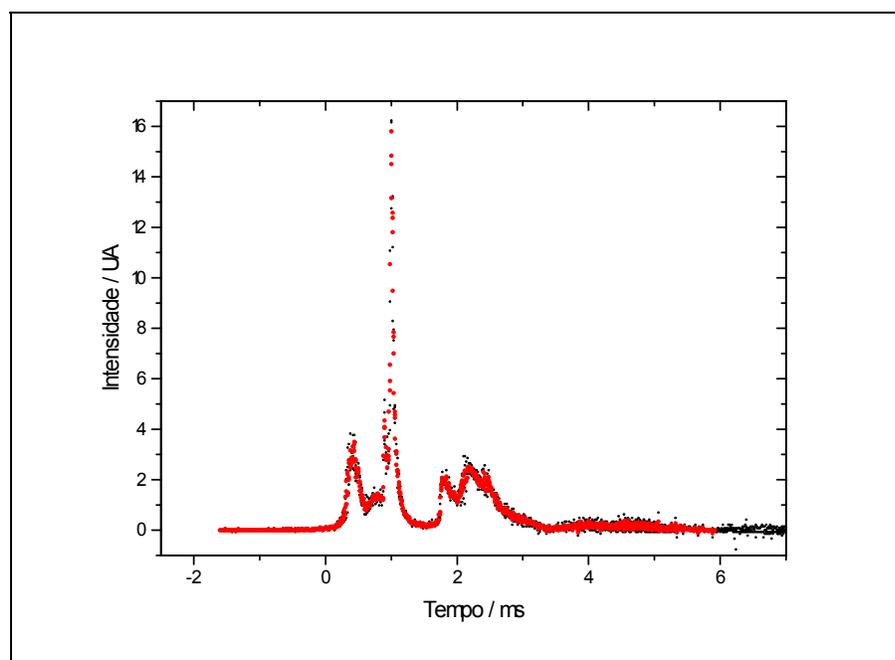


Figura A.1. 4 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 500 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

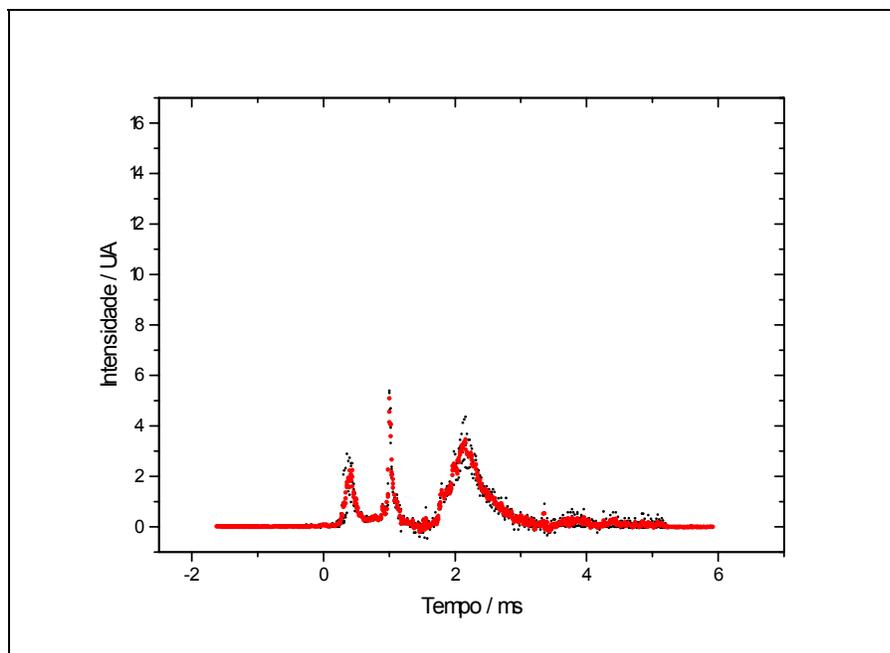


Figura A.1.6 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 550 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

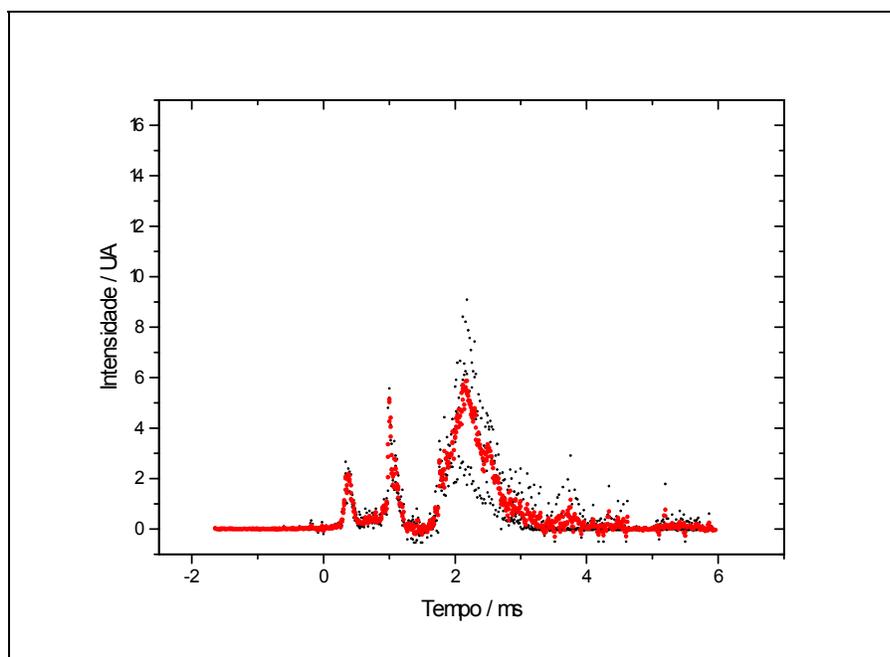


Figura A.1.7 : Registros de Emissão para a Mistura 1 em 600 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

5.2 - Apêndice 2

5.2.1 - Resultados obtidos para a Mistura 2

As figuras apresentadas neste apêndice representam os gráficos referentes a sobreposição dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, a somatória e a respectiva filtragem em cada comprimento de onda para a Mistura 2. A Mistura 2 possui pressão total de 69 mmHg e $R= 0,28$.

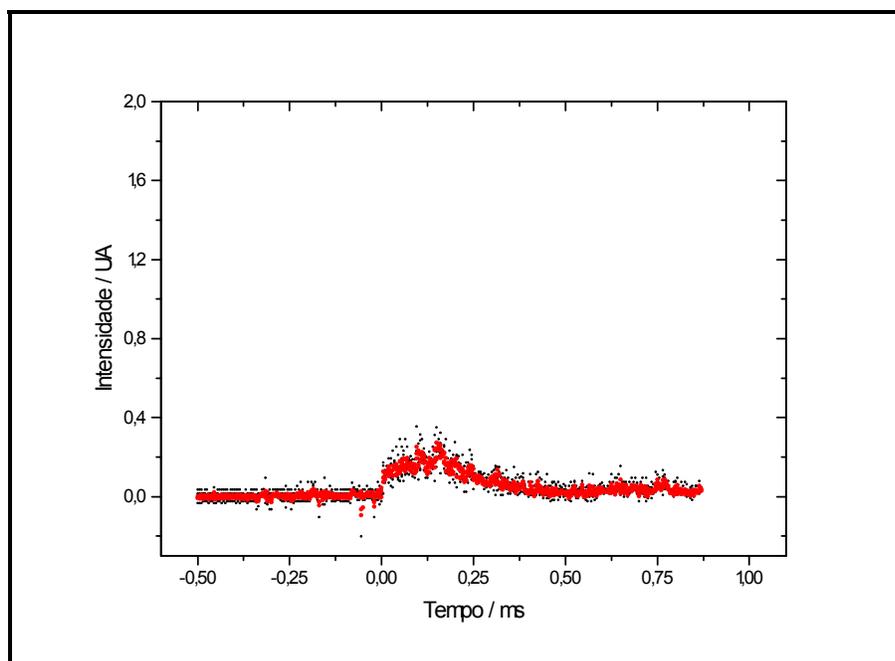


Figura A.2. 1 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 300 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

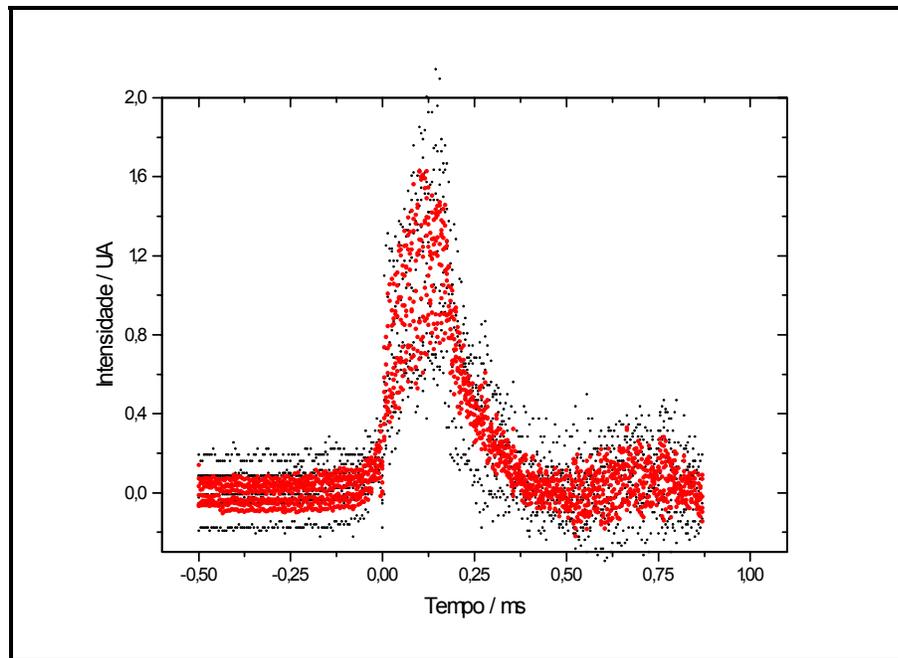


Figura A.2. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 306,4 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

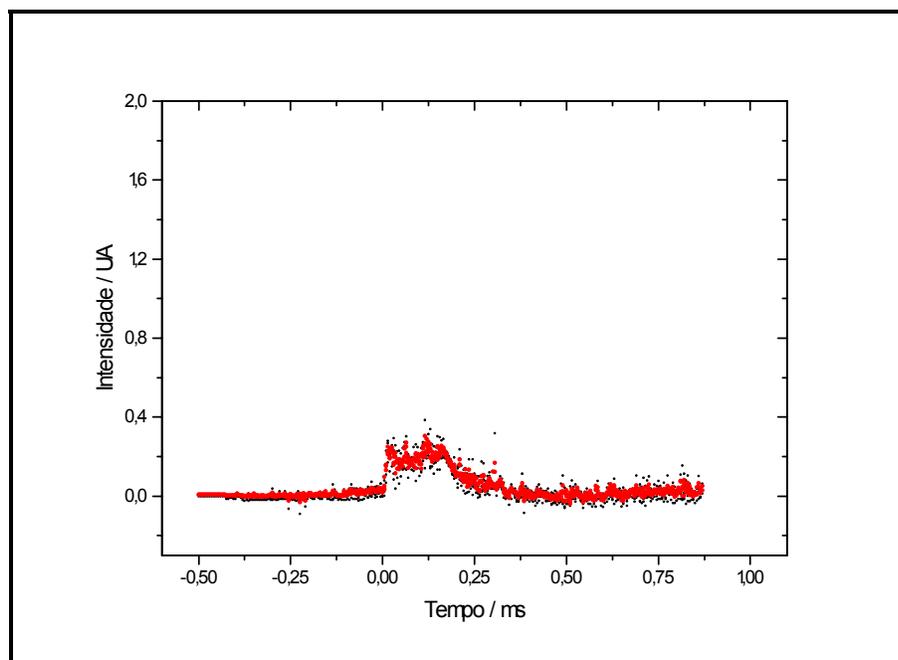


Figura A.2. 3 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 350 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

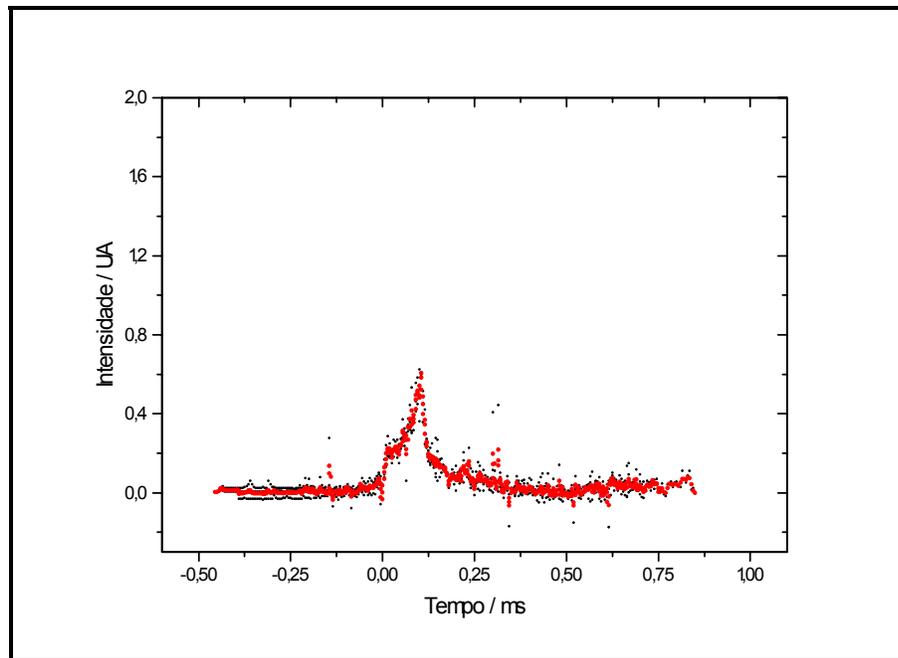


Figura A.2. 4 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 400 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

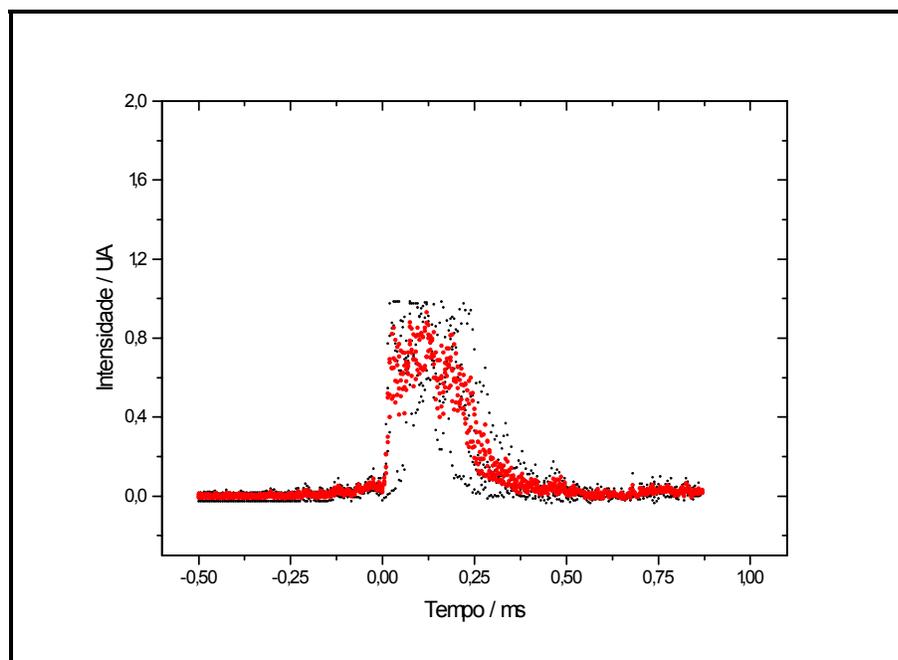


Figura A.2. 5 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 431,3 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

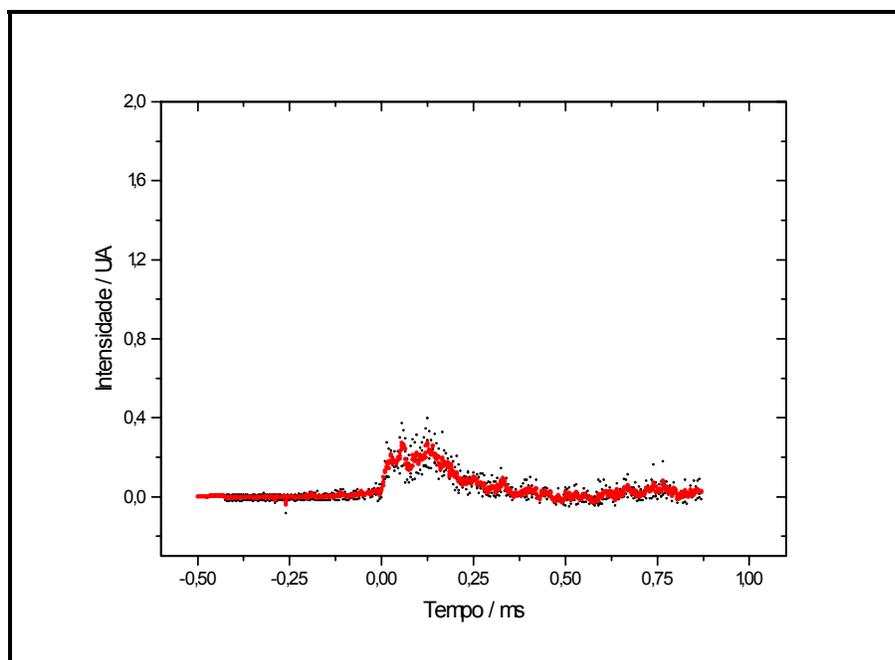


Figura A.2. 6 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 450 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

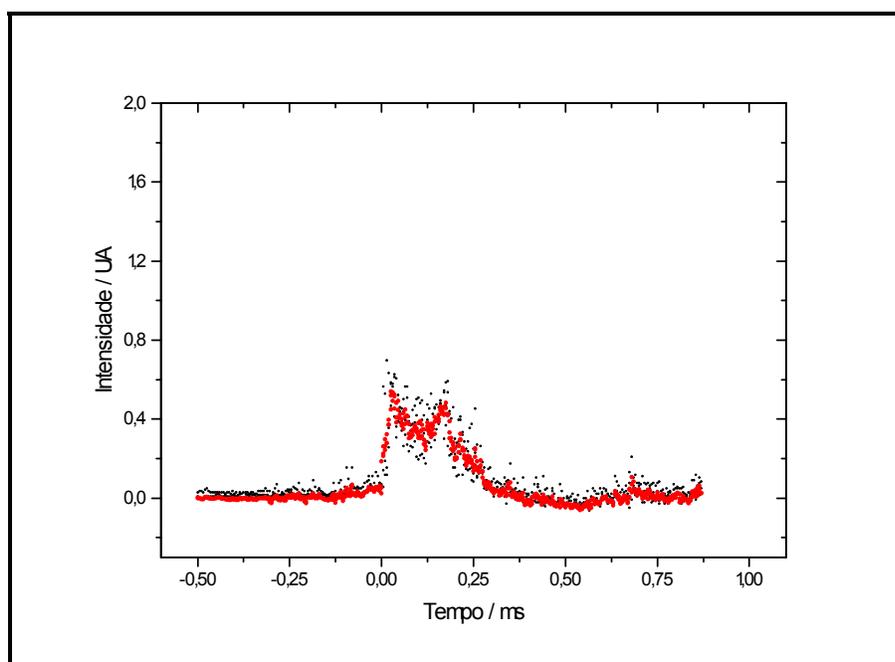


Figura A.2. 7 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 500 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

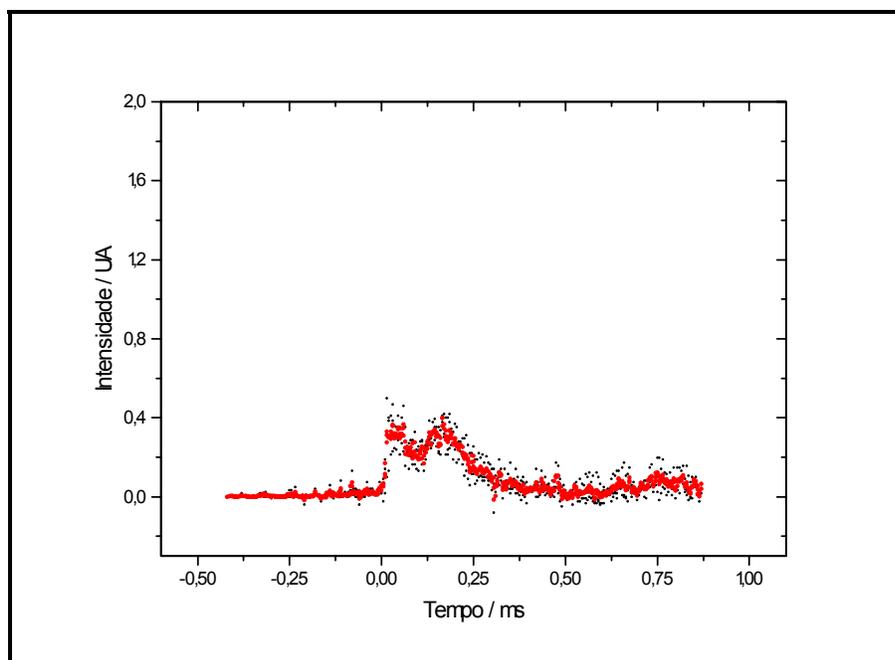


Figura A.2. 8 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 516,5 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

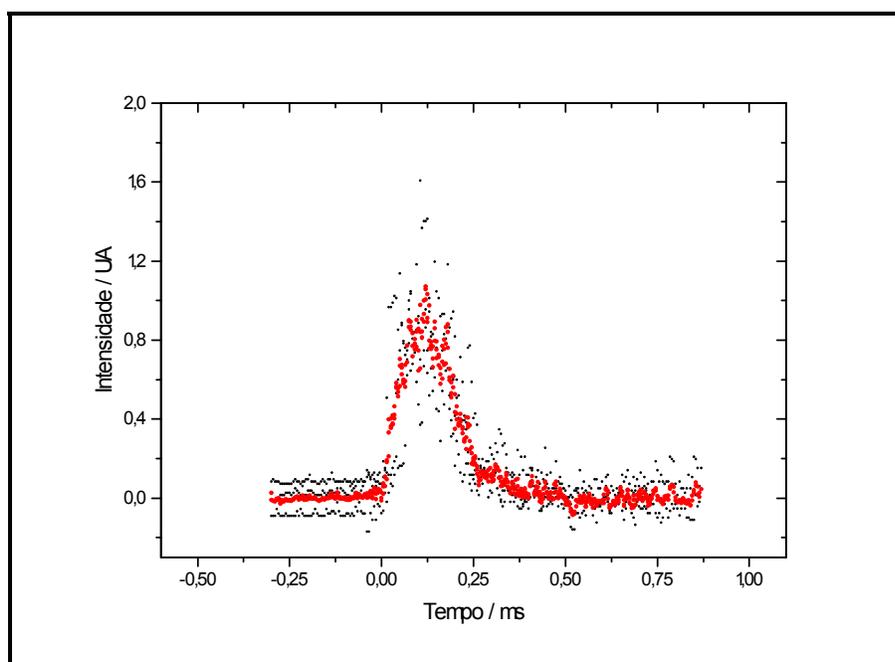


Figura A.2. 9 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 550 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

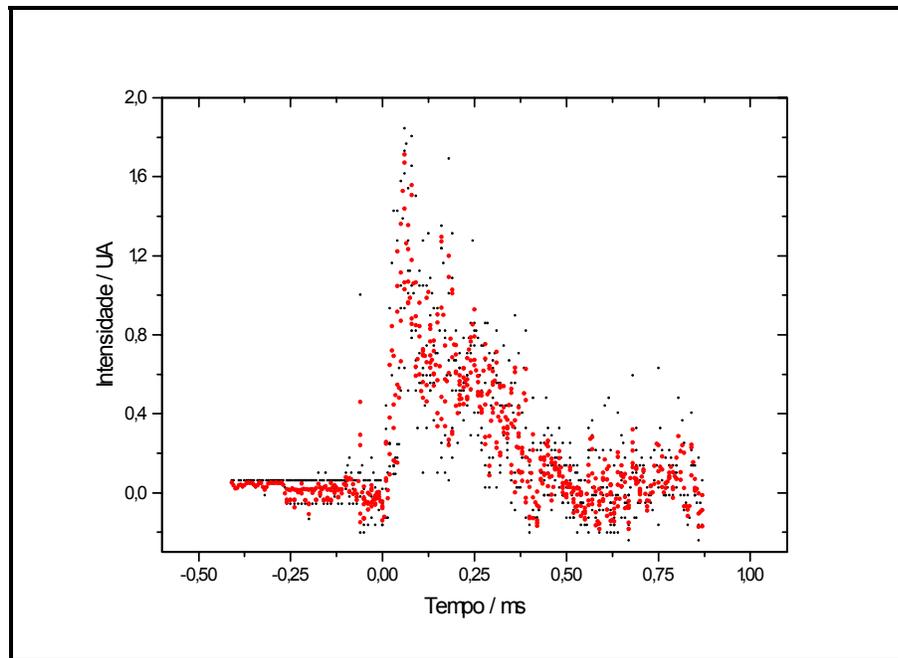


Figura A.2. 10 : Registros de Emissão para a Mistura 2 em 600 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

5.3 - Apêndice 3

5.3.1 - Resultados obtidos para a Mistura 3

As figuras apresentadas neste apêndice representam os gráficos referentes a sobreposição dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, a somatória e a respectiva filtragem em cada comprimento de onda para a Mistura 3. A Mistura 3 possui pressão total de 69 mmHg e $R \cong 1,0$.

Para esta Mistura, não foi possível colocar os gráficos obtidos na mesma escala de intensidade. Isto se deve ao fato de que as intensidades entre os comprimentos de onda se mostraram muito diferentes.

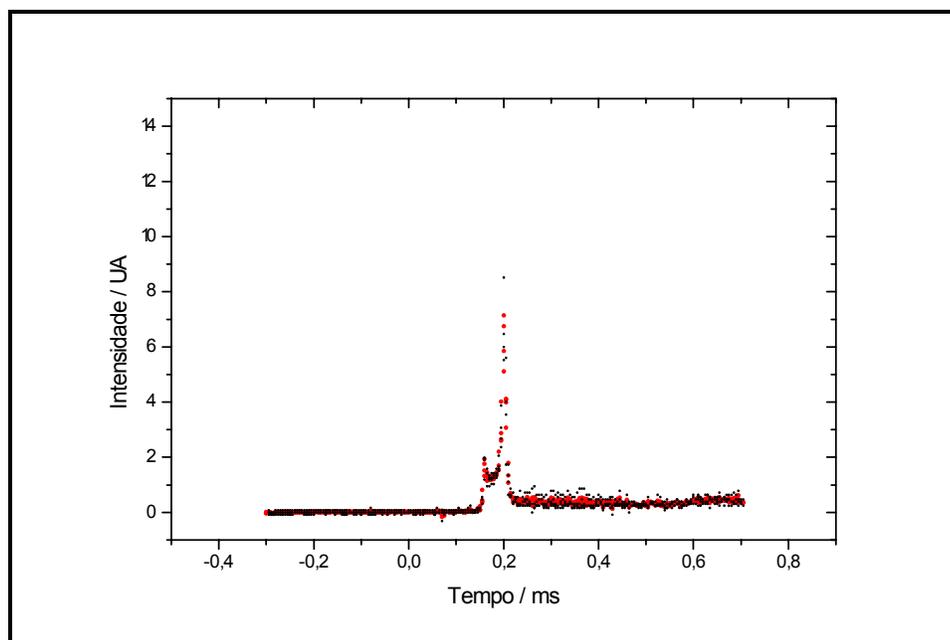


Figura A.3. 1 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 300 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

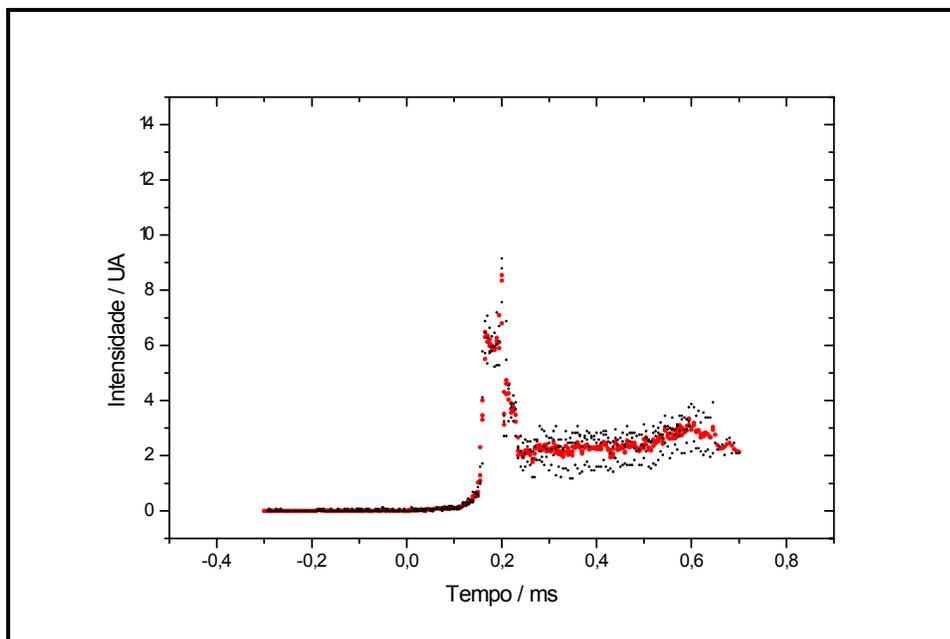


Figura A.3. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 306,4 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

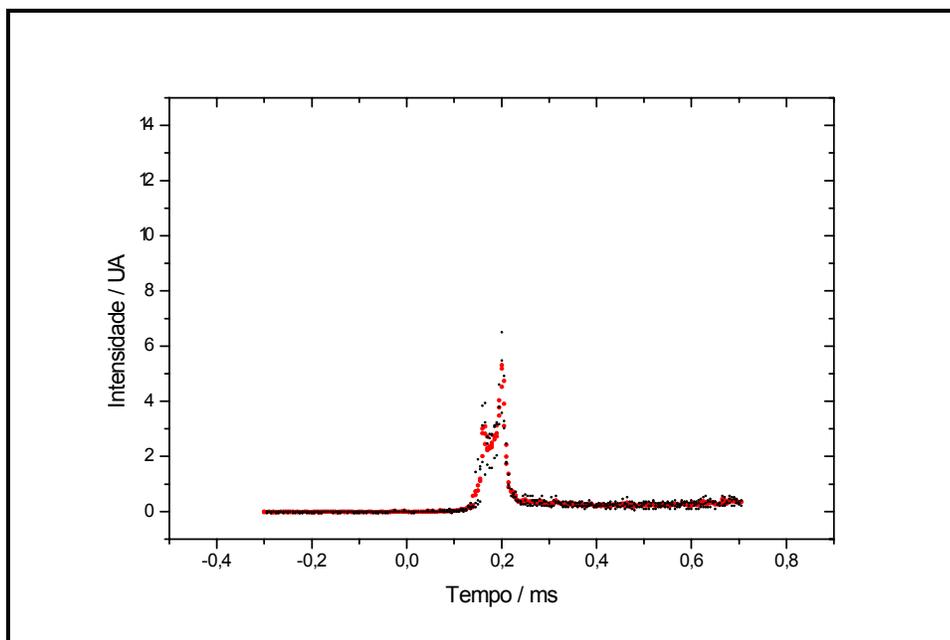


Figura A.3. 3 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 350 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

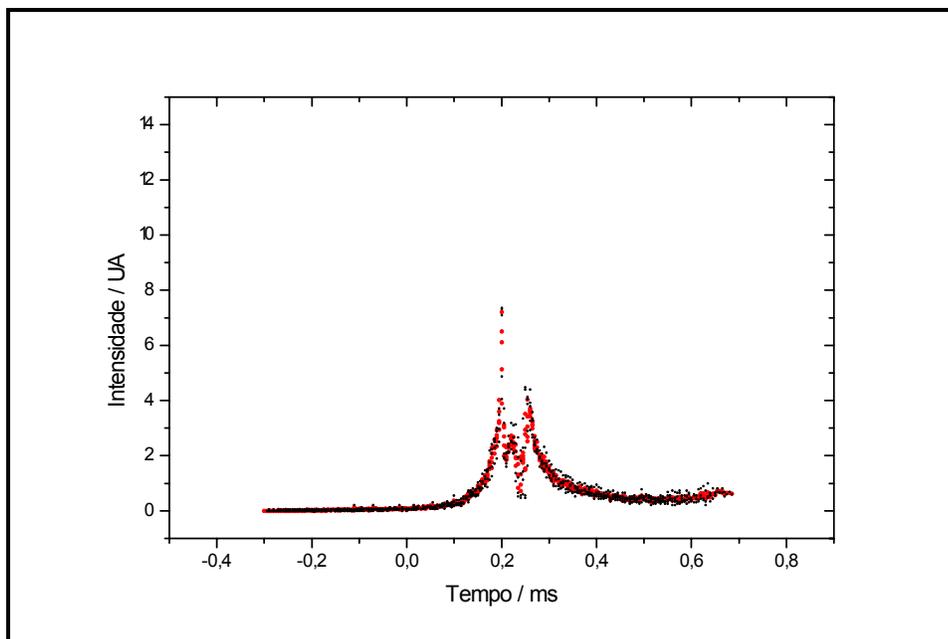


Figura A.3. 4 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 431,3 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

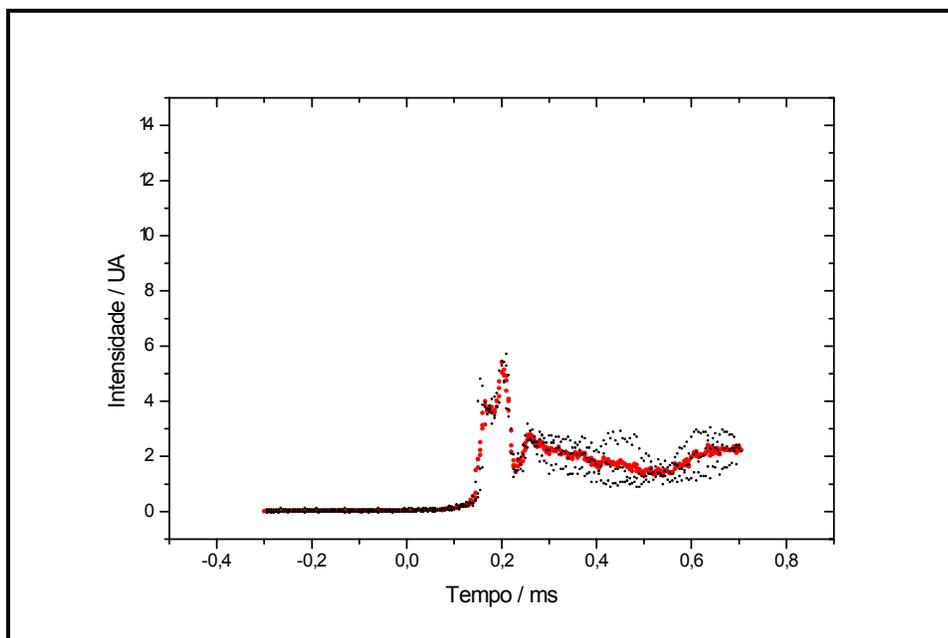


Figura A.3. 5 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 443 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

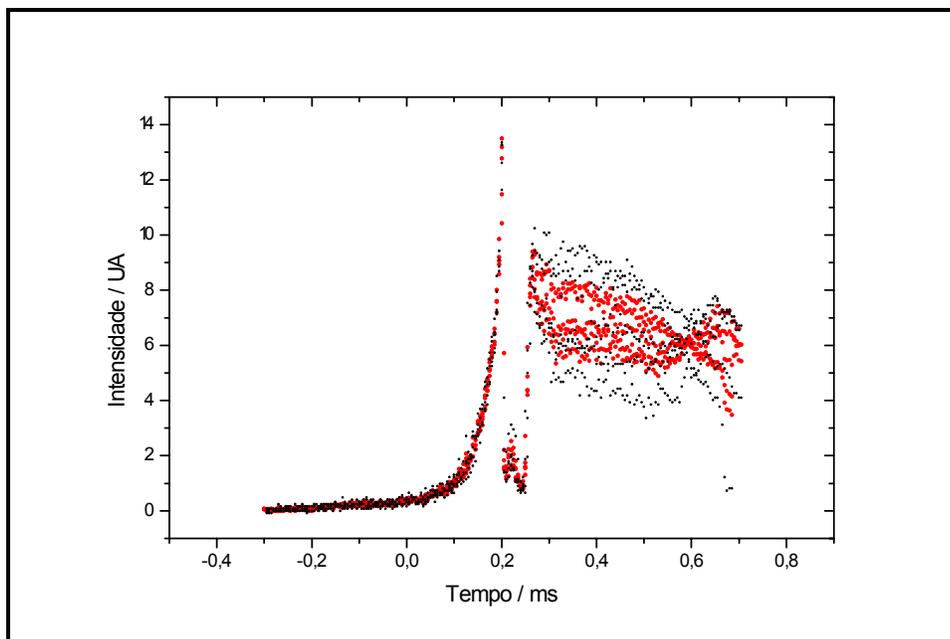


Figura A.3. 6 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 516,5 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

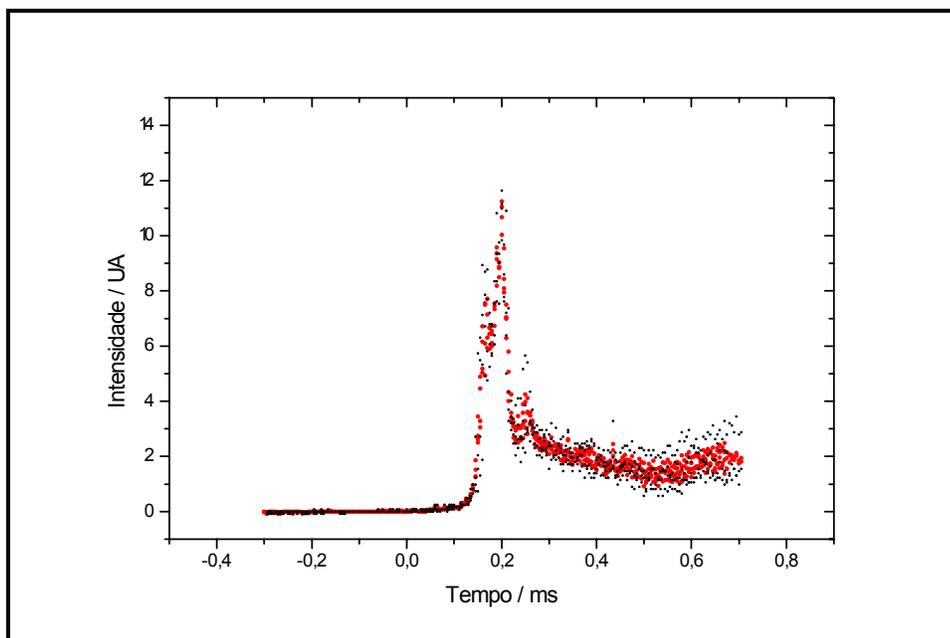


Figura A.3. 7 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 522 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

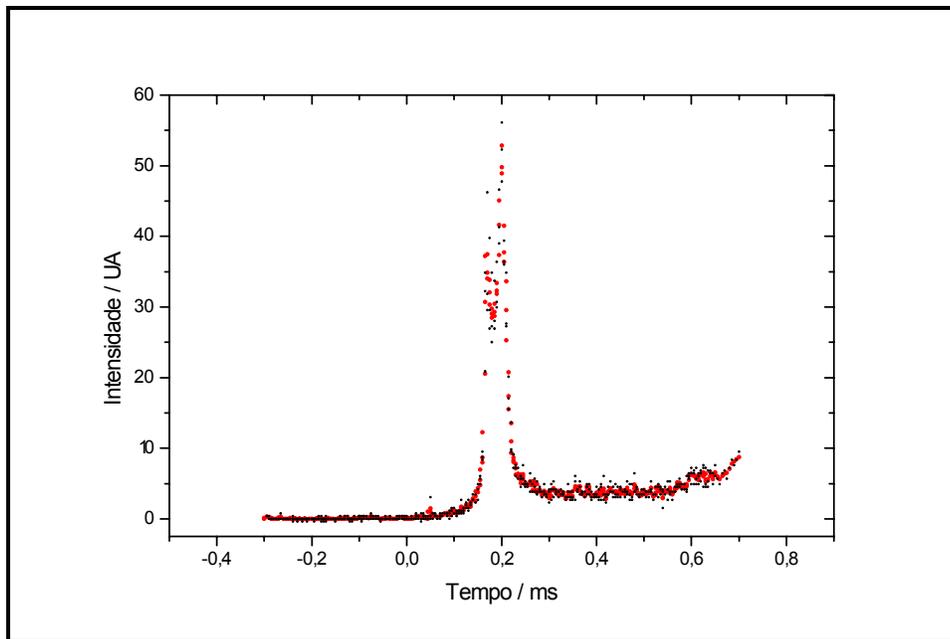


Figura A.3. 8 : Registros de Emissão para a Mistura 3 em 600 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

5.4 - Apêndice 4

5.4.1 - Resultados obtidos para a Mistura 4

As figuras apresentadas neste apêndice representam os gráficos referentes a sobreposição dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, a somatória e a respectiva filtragem em cada comprimento de onda para a Mistura 4. A Mistura 4 possui pressão total de 140 mmHg e $R = 1,0$.

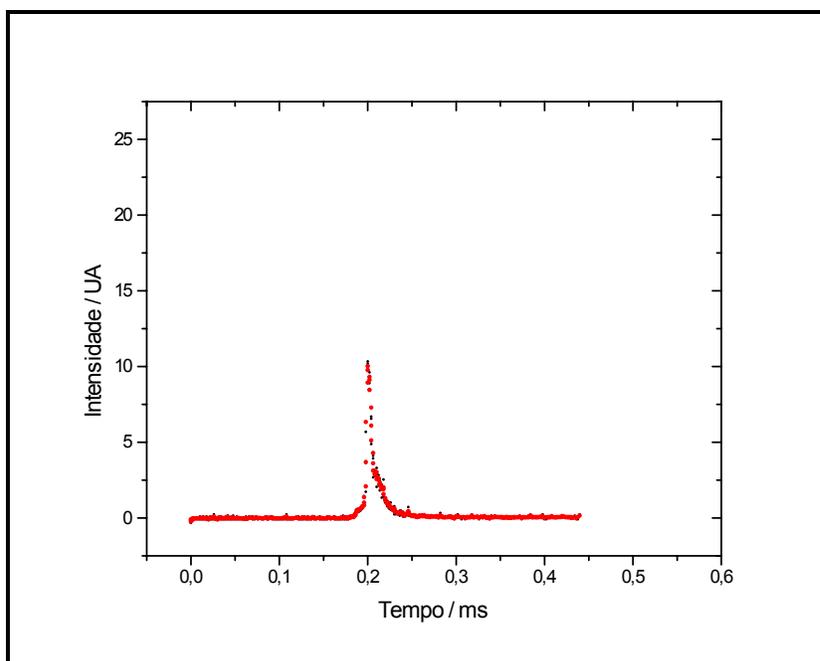


Figura A.4. 1 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 300 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

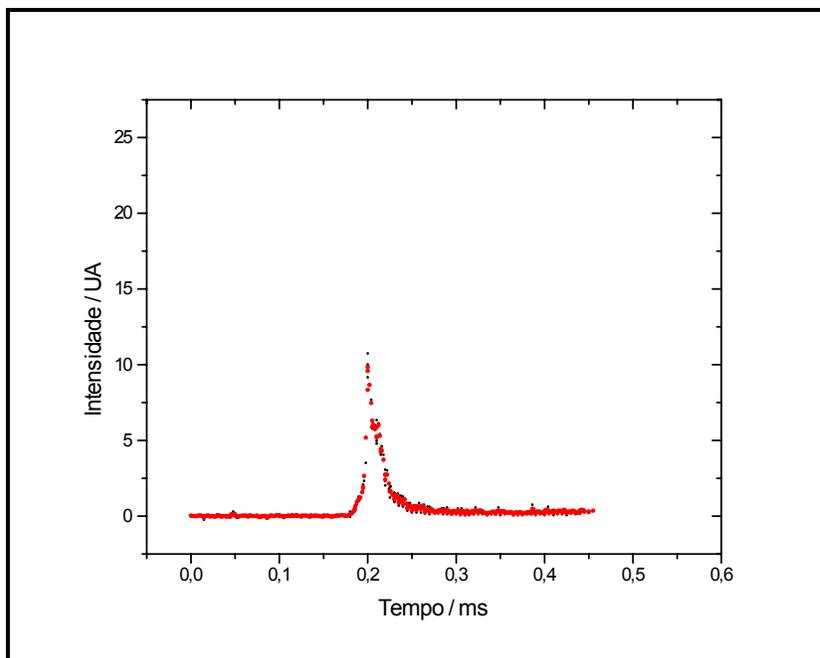


Figura A.4. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 306,4 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

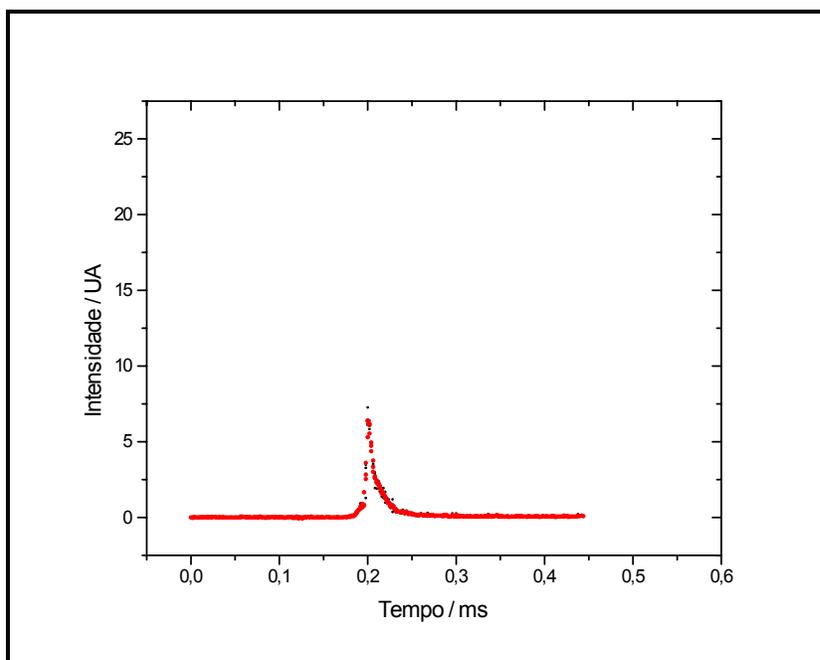


Figura A.4. 3 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 350 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

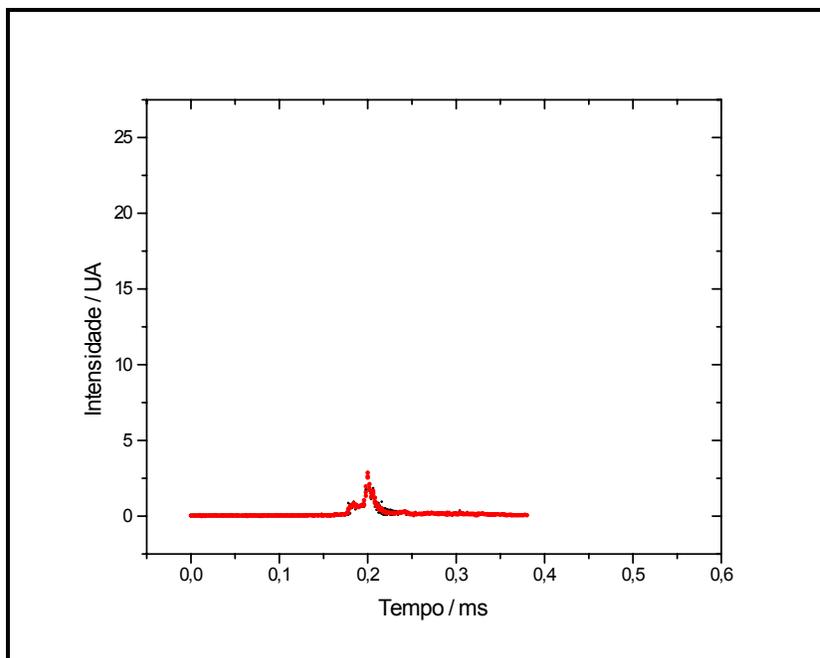


Figura A.4. 4 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 400 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

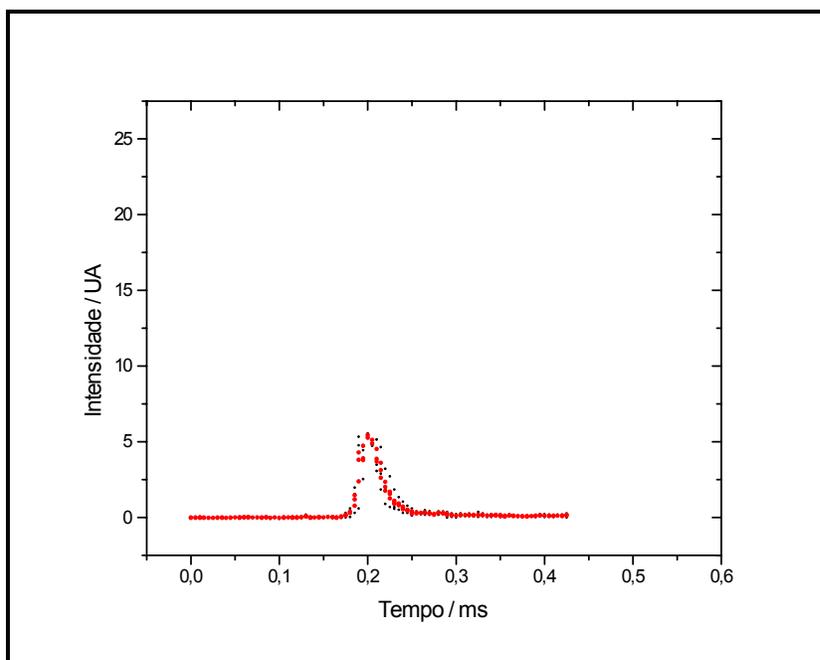


Figura A.4. 5 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 431,3 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

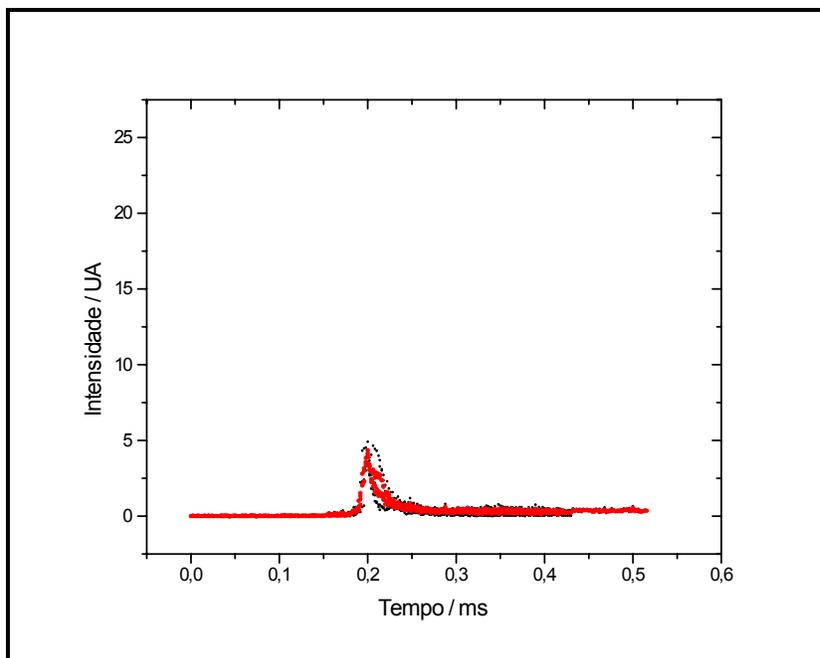


Figura A.4. 6 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 443 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

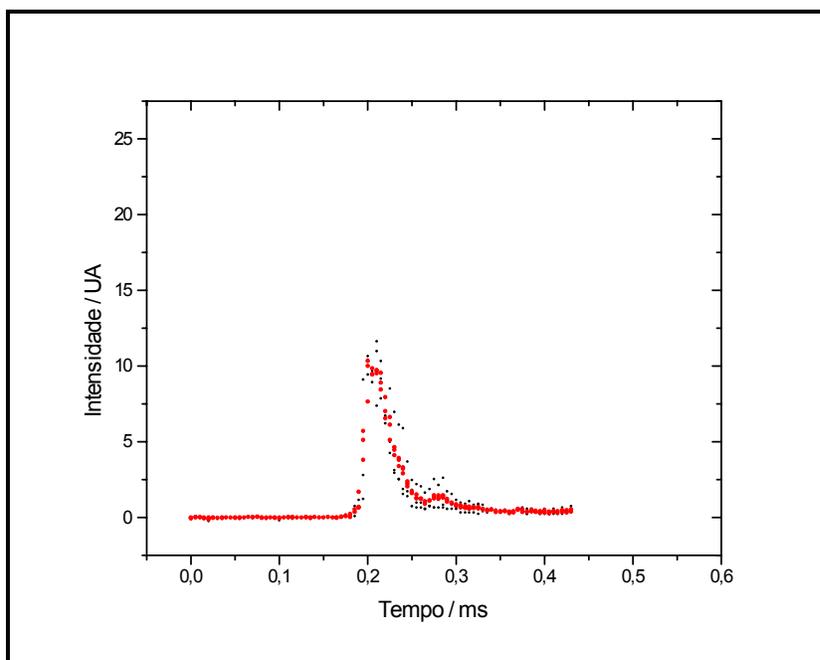


Figura A.4. 7 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 516,5 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

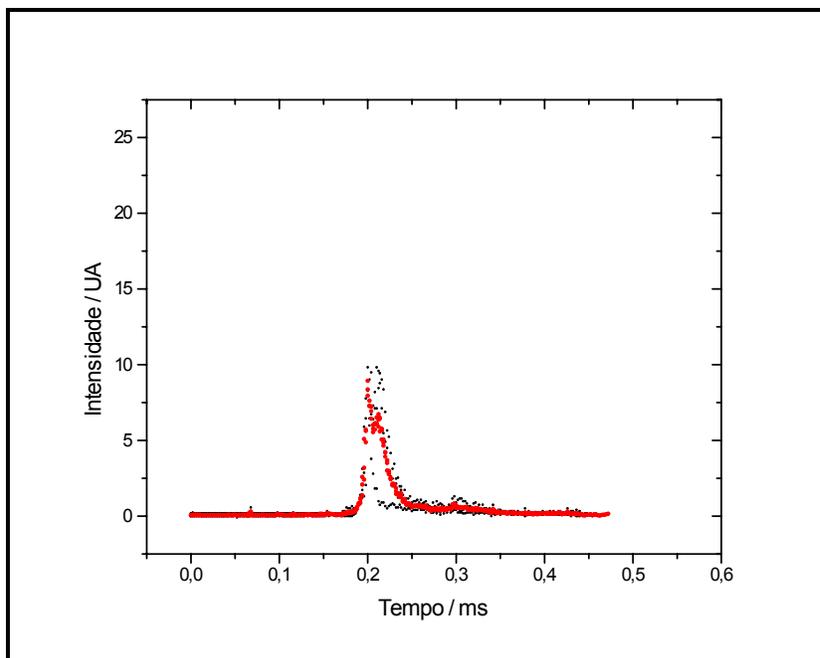


Figura A.4. 8 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 522nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

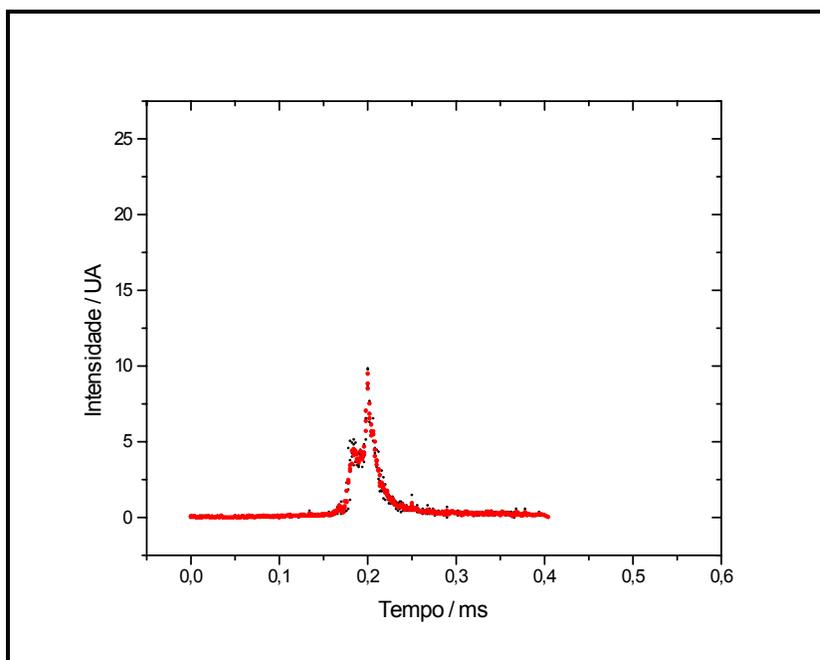


Figura A.4. 9 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 550 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

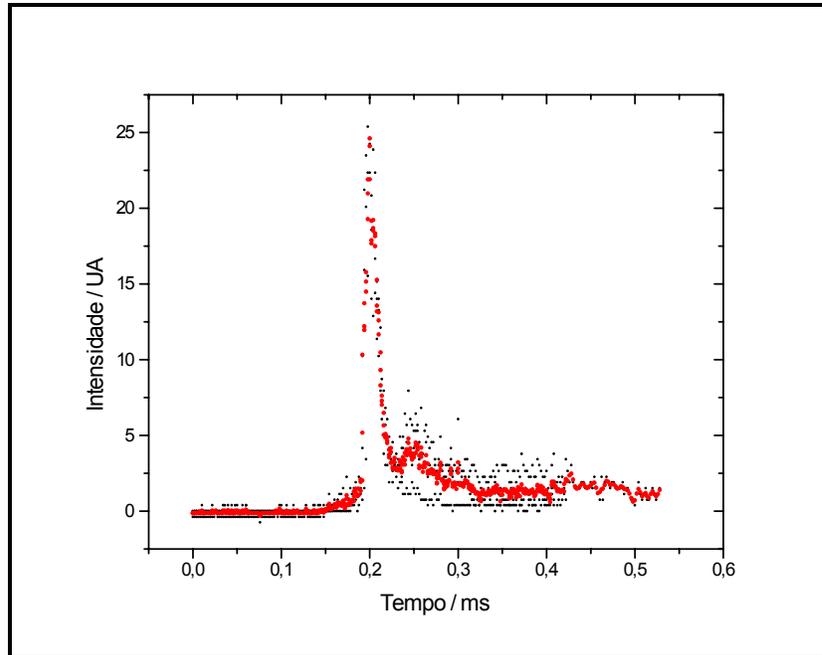


Figura A.4. 10 : Registros de Emissão para a Mistura 4 em 600 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

5.5 - Apêndice 5

5.5.1 - Resultados obtidos para a Mistura 5

As figuras apresentadas neste apêndice representam os gráficos referentes a sobreposição dos registros de intensidade de emissão em função do tempo, a somatória e a respectiva filtragem em cada comprimento de onda para a Mistura 5. A Mistura 5 possui pressão total de 140 mmHg e $R \cong 0,28$.

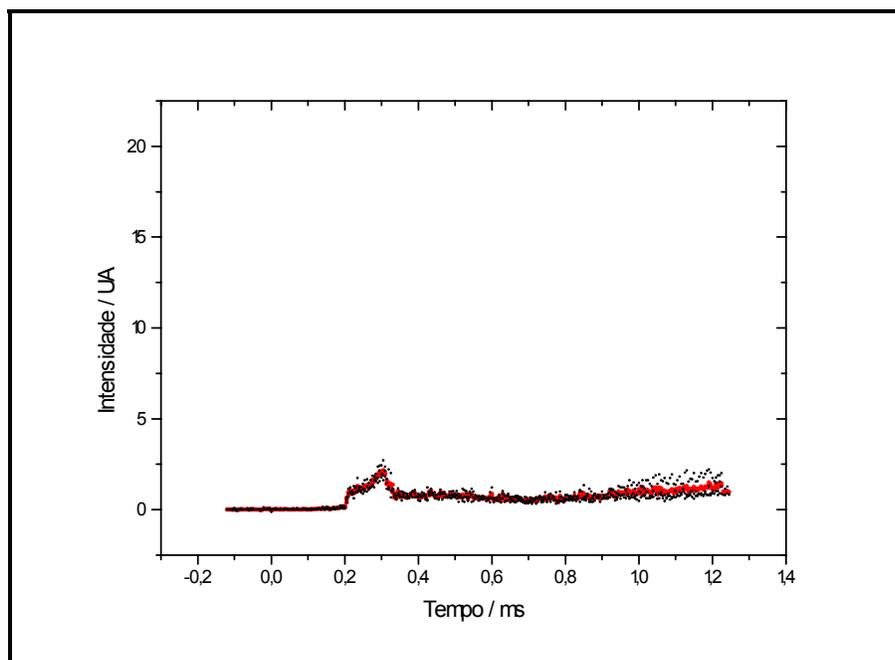


Figura A.5. 1 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 300 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

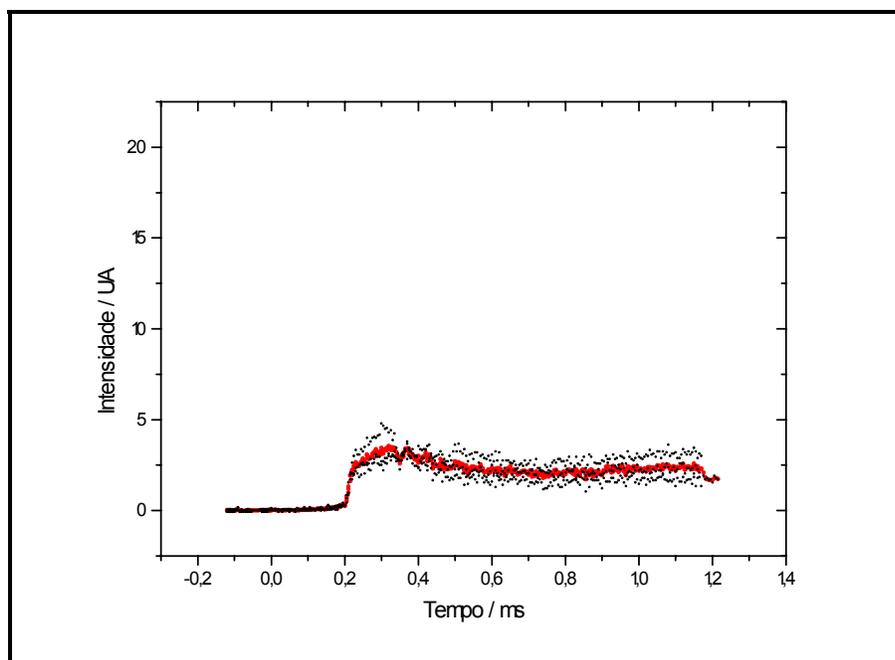


Figura A.5. 2 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 306,4 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

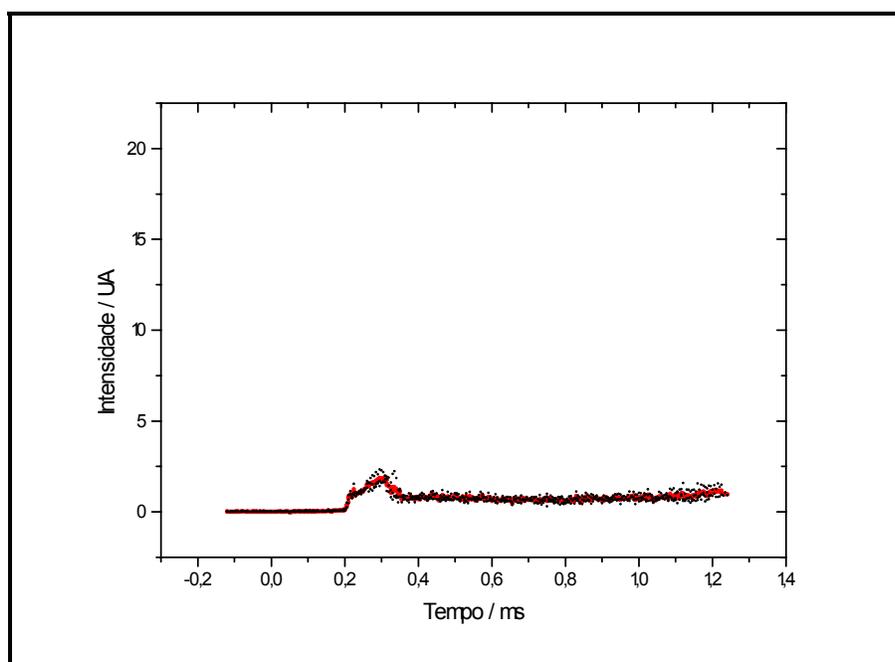


Figura A.5. 3 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 350 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

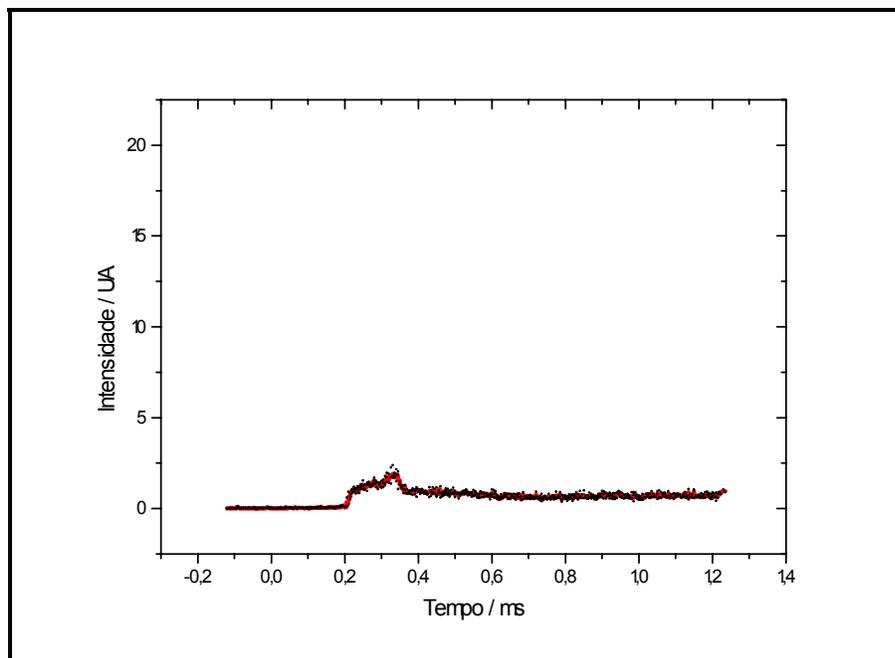


Figura A.5. 4 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 400 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

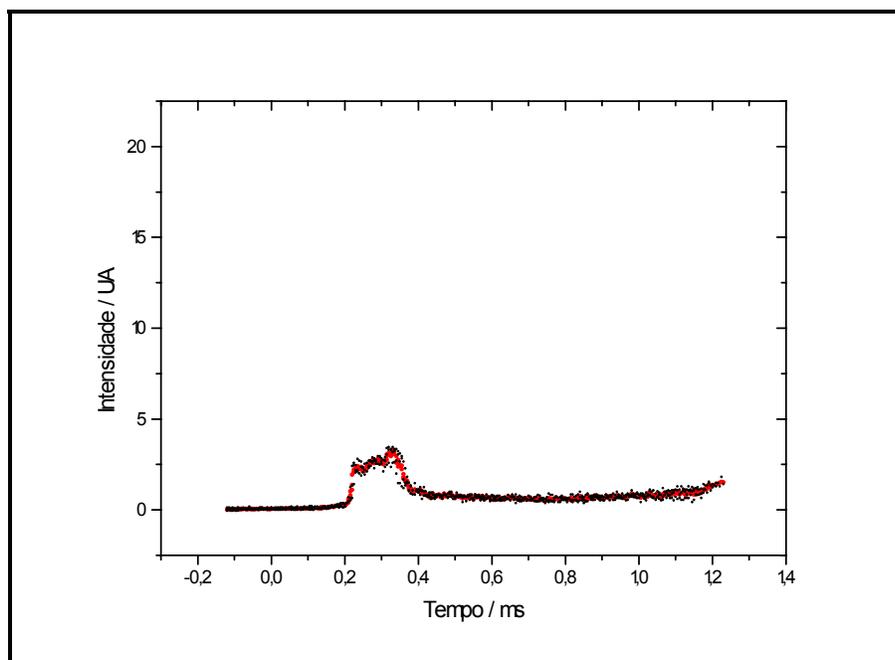


Figura A.5. 5 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 431,3 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

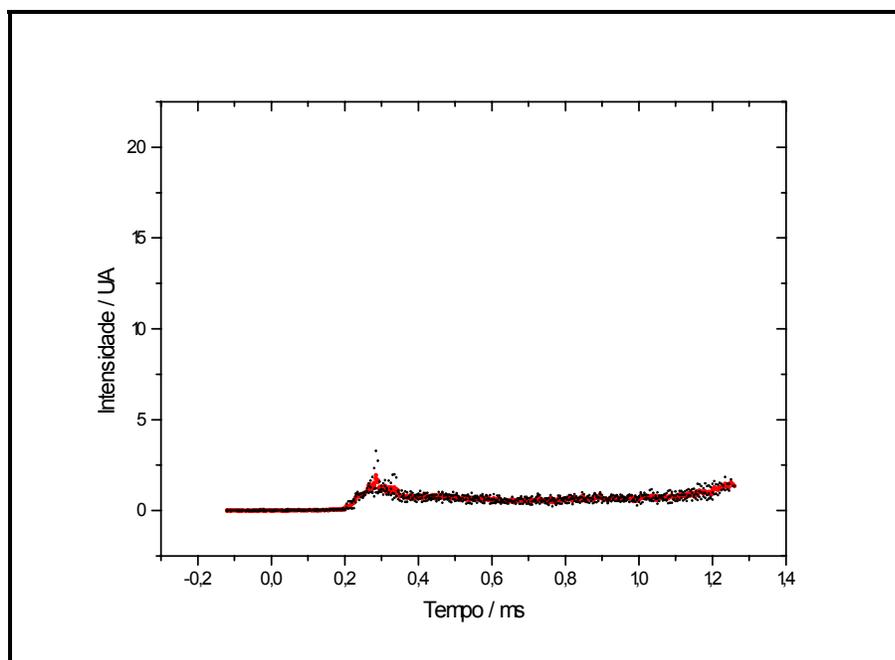


Figura A.5. 6 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 443 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

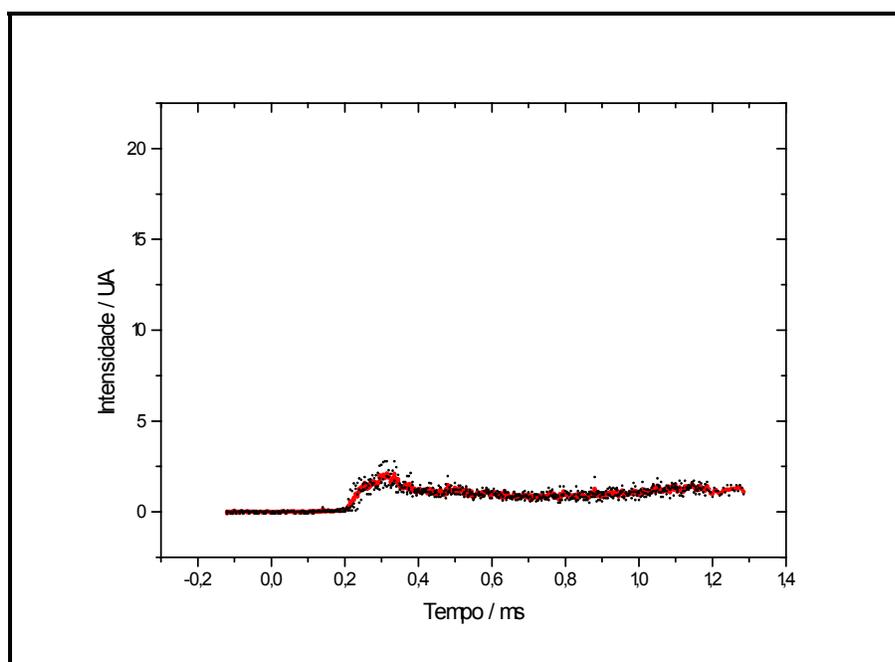


Figura A.5. 7 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 516,5 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

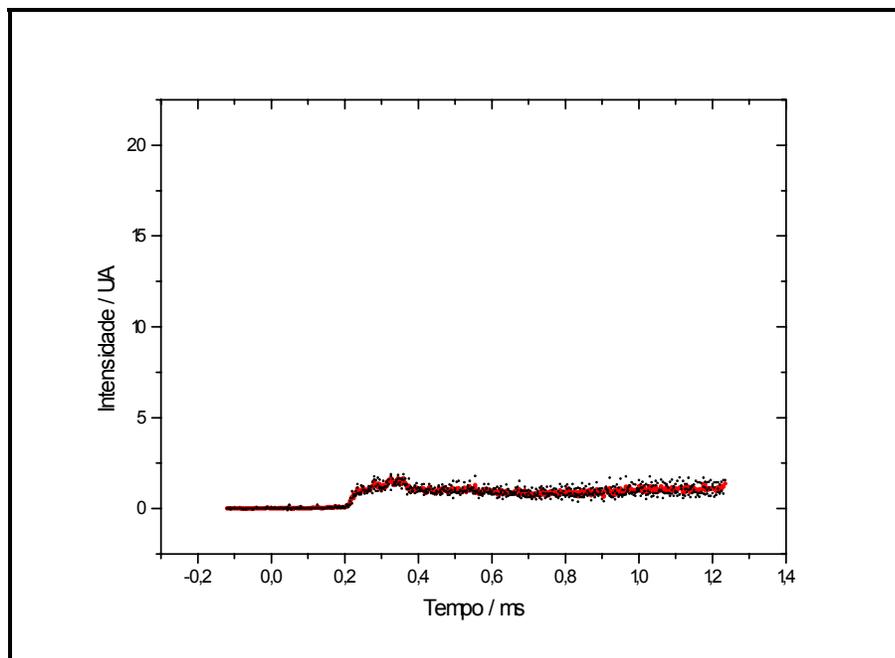


Figura A.5. 8 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 522 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

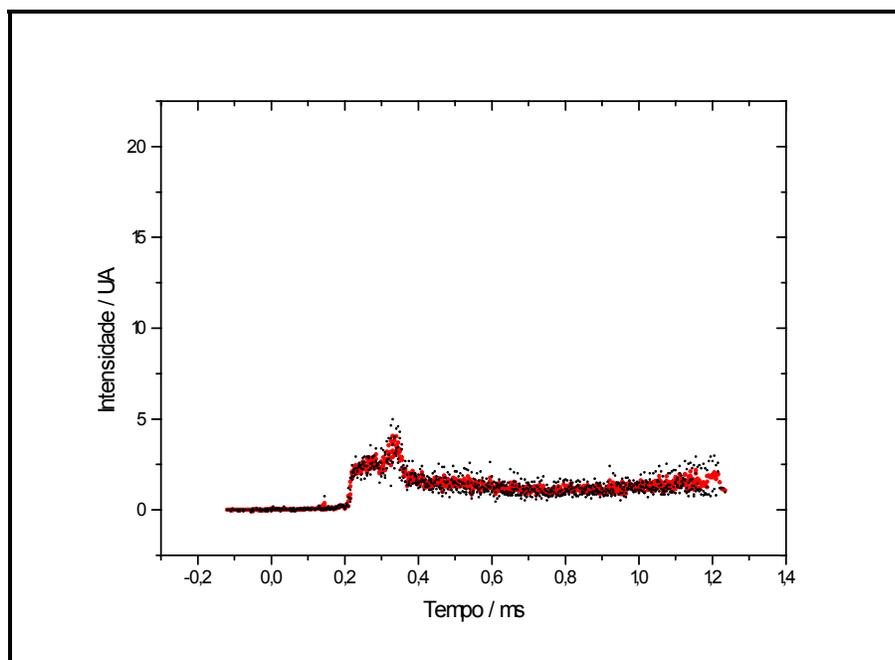


Figura A.5. 9 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 550 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa "Multifac" (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.

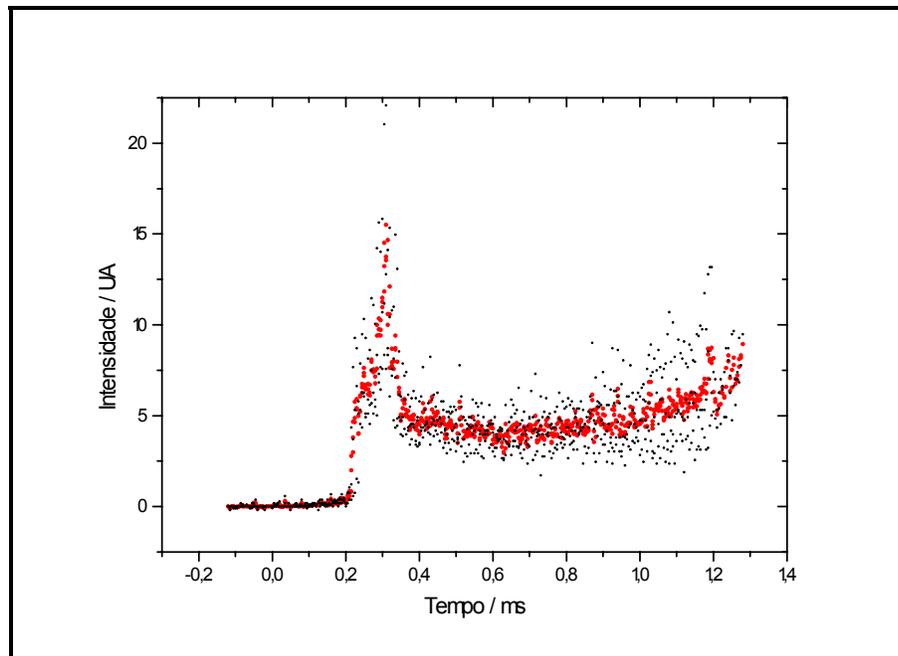


Figura A.5. 10 : Registros de Emissão para a Mistura 5 em 600 nm. Os pontos pretos mostram a Somatória corrigida pelo programa “Multifac” (sobreposição dos registros de emissão) e os pontos em vermelho representam o resultado da Filtragem da Somatória.