

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA
Depto. de Físico-Química

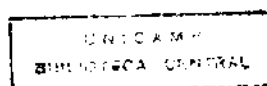


**CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA MAPEAMENTO RESOLVIDO
NO TEMPO DA EMISSÃO DE CHAMAS EXPLOSIVAS
ESTUDO DE MISTURAS DE VAPOR DE ETANOL E OXIGÊNIO**

Leandro Henrique Benvenuti

Dissertação de Mestrado
Agosto de 1995

Orientador: *Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran*



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
V.	Ex.
TCMBO BC	26.474
PROC.	667/94
C	D
PRECO	11.00
N.º CPD	82516-4

Benvenuti, Leandro Henrique

Construção de um sistema para
mapeamento resolvido ao tempo
da emissão de chamas explosiva
T/UNICAMP/B447a

(26474/95)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Benvenuti, Leandro Henrique

B447a Construção de um sistema para mapeamento resolvido no tempo da emissão de chamas explosivas : estudo de misturas de vapor e etanol e oxigênio / Leandro Henrique Benvenuti. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

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

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

*Aos meus pais, Nestor e Odila,
irmãos, Dani e Fabi
e, é claro, à Patrícia.*

Agradecimentos

Ao final de dois anos de trabalho é muito difícil lembrar de todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que ele fosse concluído. Porém há alguns cuja colaboração foi de vital importância, não fosse pelas boas idéias do Bertran, por exemplo, o trabalho não estaria finalizado. Gostaria de mencionar que ele não foi apenas o orientador, mas principalmente um grande amigo e fiador incondicional.

Quero agradecer também a ajuda e companhia da Carlinha no laboratório e a todo pessoal que colaborou com sugestões e críticas, estas sempre relacionadas ao barulho das explosões, como o Pessine, Claudia, Gilmar, Débora, Zé Antônio, Márcio, Idê, Reinaldo, Teresa, João, Carmen e Sahori. A estes devo também algumas desculpas pelos sustos que proporcionei.

Ao pessoal de casa, Daniel e Júlio, por dois anos de convivência pacífica.

Ao Mário e demais funcionários da oficina mecânica, que tiraram o sistema do papel.

Aos incontáveis amigos que deram apoio e incentivo.

A direção e demais funcionários do Instituto, pelas facilidades proporcionadas.

Ao CNPq e PADCT pelo apoio financeiro ao projeto.

Índice Geral

Índice Geral	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	viii
Resumo	1
Abstract	3
1. Introdução	4
1.1 Aspectos Econômicos da Utilização de Etanol como Combustível.	5
1.2 Aspectos Teóricos de Chamas Produzidas em Misturas Gasosas.	8
1.2.1 Dinâmica de propagação de chamas.	8
1.2.2 Métodos de análise de chamas.	
Determinação de propriedades físicas.	12
Métodos para obtenção de fotografias em chamas.	12
Métodos para medidas de velocidade de combustão.	14
Métodos para medidas de temperatura em chamas.	15
1.2.3 Métodos para detecção de espécies presentes em chamas.	16
Modelamento computacional.	18
1.3 Objetivos.	20
2. Experimental	21
2.1 Arranjo Experimental.	23
2.1.1 Detalhamento das características dos componentes do arranjo experimental.	25
Tubo de explosão.	25
Sistema de detecção.	27
Construção do "housing" para a fotomultiplicadora.	27
Sistema de produção de descargas elétricas.	29
2.1.2 Características de resposta do arranjo experimental.	31
Velocidade de resposta do sistema de detecção.	31
Alinhamento do sistema de detecção.	32
Correção do ganho da fotomultiplicadora e da reflexão da grade de difração.	32
Correção devido à troca de fendas.	34
2.2 Preparação de Misturas Explosivas e Obtenção de Registros de Emissão.	36
2.3 Medidas Realizadas.	37

2.4 Determinação do Instante do Impacto da Onda de Choque.	38
3. Resultados e Discussão	39
3.1 Registros de Intensidade de Emissão Luminosa em Função do Tempo.	39
3.1.1 Escolha de comprimentos de onda para os registros de emissão de luz.	41
3.1.2 Reprodutibilidade dos registros de emissão a comprimentos de onda constantes.	41
3.1.3 Determinação da faixa de intensidade de sinal para a detecção.	43
3.2 Tratamento de dados.	45
3.2.1 Somatória de registros.	45
3.2.2 Correção da intensidade de emissão dos registros em função do comprimento de onda.	47
3.2.3 Obtenção de uma curva única a partir dos registros sobrepostos. "Smoothing".	47
3.2.4 Superfícies correlacionando comprimento de onda, tempo e intensidade de emissão.	48
3.2.5 "Curvas de nível" obtidas a partir das superfícies.	51
3.3 Análise dos Resultados.	53
3.3.1 Informações geradas pelo microfone.	53
3.3.2 Medidas de velocidade de propagação das chamas.	55
3.3.3 Mapeamento de espécies luminescentes.	59
Radical OH (300 a 350 nm).	61
Radical CH (400 a 450 nm).	62
Radical C ₂ (500 a 600 nm).	62
3.4 Conclusões.	64
4. Referências	66
5. Apêndices	70
5.1 Apêndice 1.	71
5.2 Apêndice 2.	77
5.3 Apêndice 3.	82
5.4 Apêndice 4.	87
5.4.1 Programa SOMAT.	87
5.4.2 Programa CUT.	89
5.4.3 Programa GNUPLOT.	92

Índice de Figuras

Figura 1:	Perfil esquemático de alguns parâmetros através de uma chama.	10
Figura 2:	Arranjo experimental básico para obtenção de fotografias schlieren.	13
Figura 3:	Diagrama do sistema para registros de emissões de chamas explosivas.	23
Figura 4:	Visão detalhada de um dos segmento que compõe o sistema.	25
Figura 5:	Sistema metálico para obtenção de registros de emissões de chamas explosivas.	26
Figura 6:	Corte AB na figura 5.	26
Figura 7:	Ilustração da modificação no sistema inicial, apresentado na figura 5.	27
Figura 8:	Corte lateral no "housing" da fotomultiplicadora.	28
Figura 9:	Divisor de tensão da fotomultiplicadora.	28
Figura 10:	Sistema de descarga elétrica de alta tensão para iniciar a reação explosiva.	29
Figura 11:	Registros do sinal de engatilhamento.	30
Figura 12:	Teste com obturador para verificação da velocidade de resposta do sistema de detecção.	31
Figura 13:	Eficiência de reflexão da grade de difração.	32
Figura 14:	Resposta da fotomultiplicadora.	32
Figura 15:	Registros selecionados para representar o comprimento de onda de 500 nm na primeira série de medidas, (S1) .	42
Figura 16:	Espectros da janela de quartzo utilizada.	43
Figura 17:	Sobreposição dos seis registros mostrados na figura 15, que se refere às explosões obtidas em 500 nm a partir da mistura A, com o sistema como mostrado na figura 5.	46
Figura 18:	Resultado da aplicação do programa "Smoothing of Data" em vermelho, sobre o gráfico da figura 17, em preto.	48
Figura 19:	Superfície gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1) .	49
Figura 20:	Superfície gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2) .	50
Figura 21:	Superfície gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3) .	50
Figura 22:	Curva de nível gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1) .	51

Figura 23:	Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2) .	52
Figura 24:	Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3) .	52
Figura 25:	Registro simultâneo dos sinais enviados pela fotomultiplicadora e pelo microfone, durante um experimento.	53
Figura 26:	Ilustração de observações sobre velocidades médias de propagação das chamas.	56
Figura 27:	Diagrama demonstrando a formação de "tulipas" em uma explosão no interior de um tubo fechado.	57
Figura 28:	Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1) .	59
Figura 29:	Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2) .	59
Figura 30:	Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3) .	60
Figura A1.1:	Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 250 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.	71
Figura A1.2:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 275 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	72
Figura A1.3:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 300 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	72
Figura A1.4:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 306,4 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	73
Figura A1.5:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 350 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	73

Figura A1.6:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 400 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	74
Figura A1.7:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 431,3 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	74
Figura A1.8:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 450 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	75
Figura A1.9:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 550 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	75
Figura A1.10:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 600 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	76
Figura A2.1:	Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 300 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.	77
Figura A2.2:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 306,4 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	78
Figura A2.3:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 350 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	78
Figura A2.4:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 400 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	79

Figura A2.5:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 431,3 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	79
Figura A2.6:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 450 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	80
Figura A2.7:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 500 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	80
Figura A2.8:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 550 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	81
Figura A2.9:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 600 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	81
Figura A3.1:	Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 300 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.	82
Figura A3.2:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 306,4 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	83
Figura A3.3:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 350 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	83
Figura A3.4:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 400 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	84

Figura A3.5:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 431,3 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	84
Figura A3.6:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 450 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	85
Figura A3.7:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 500 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	85
Figura A3.8:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 550 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	86
Figura A3.9:	Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 600 nm , após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".	86

Índice de Tabelas

Tabela 1:	Dados utilizados para obtenção dos fatores de correção dos registros em função da eficiência de reflexão da grade de difração e da fotomultiplicadora.	33
Tabela 2:	Fatores de correção obtidos a partir da tabela 1.	33
Tabela 3:	Resultado das medidas de intensidade de registro em função da variação da largura das fendas do monocromador.	35
Tabela 4:	Resultado das medidas de intensidade de registro em função da variação da largura das fendas do monocromador. Medidas apenas para 431 nm.	35
Tabela 5:	Condições utilizadas durante a realização das medidas experimentais.	37
Tabela 6:	Resultados obtidos a partir das medidas realizadas com o microfone.	54
Tabela 7:	Velocidades médias de propagação das chamas em determinadas porções do tubo.	55
Tabela 8:	Identificação das principais bandas observadas.	61

Resumo

Construção de um Sistema para Mapeamento Resolvido no Tempo da Emissão de Chamas Explosivas. Estudo de misturas de vapor de Etanol e Oxigênio.

Autor: Leandro Henrique Benvenutti

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de efetuar um mapeamento de espécies luminescentes presentes na chama, através de medidas de emissão.

Para alcançar este objetivo foi projetado um sistema que permitiu obter explosões em misturas gasosas com pressões parciais e temperatura dos gases controladas. O sistema foi constituído por um tubo metálico e equipado com uma janela de quartzo, com sua posição variada ao longo do comprimento do tubo. O sistema de detecção posicionado em frente a janela de quartzo, era composto por monocromador, fotomultiplicadora e osciloscópio.

A chama, iniciada em uma extremidade do tubo por uma descarga elétrica de alta tensão, se propagava através dele e a luminescência era detectada ao atravessar a região em frente à janela. O osciloscópio, disparado no mesmo instante do início da explosão, produzia um registro de intensidade de emissão em função do tempo.

A região espectral de interesse, de 300 a 600 nm, foi varrida de 50 em 50 nm, alterando-se o comprimento de onda de registro no monocromador. Cada registro foi repetido várias vezes visando assegurar a reprodutibilidade.

Os dados obtidos em cada comprimento de onda foram tratados por programas computacionais, para se obter uma curva média que representava a emissão em função do tempo, para aquele comprimento de onda. As medidas ao longo de toda a região espectral de interesse foram agrupadas produzindo uma superfície que relacionava intensidade de emissão, comprimento de onda e tempo de registro.

A partir desta superfície foram geradas "curvas de nível" relacionando os pontos com mesma intensidade de emissão. Estas "curvas de nível" permitiriam identificar as regiões das chamas que apresentavam abundância ou escassez de alguns radicais, como CH, OH e C₂.

Com o sistema foram estudadas duas misturas gasosa, compostas por vapor de Etanol e Oxigênio, nas pressões parciais de: 25 mmHg de vapor de Etanol e 50 mmHg de Oxigênio e de 25 mmHg de vapor de Etanol e 100 mmHg de Oxigênio. Na primeira mistura foram realizados experimentos com a janela de quartzo em duas posições diferentes no tubo de explosão.

Os resultados obtidos demonstraram a existência de dois processos distintos de combustão, um antes da abertura do tubo e outro em seguida. As chamas estudadas apresentaram velocidades médias de queima variando entre 100 e 400 metros por segundo, o que indica a ocorrência de processos de propagação de chamas entre as camadas gasosas baseados em condução térmica e difusão de espécies.

Dois resultados distintos indicam a formação de "tulipas" durante as explosões.

O aumento na pressão parcial de Oxigênio produz redução na emissão do radical CH e principalmente do radical C_2 . A presença de OH e CH na frente da chama não foi influenciada pela variação na pressão de Oxigênio ou pela ocorrência das "tulipas".

Abstract

Construction of a System to Get the Time Resolved Detection of Emissions from Explosion Flames. Studies of Ethanol and Oxygen Mixtures.

Author: Leandro Henrique Benvenutti

Supervisor: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

The objective of this work was mapping the luminescent species in explosion flames.

A system was construct to attained these objective and it was composed by a metallic tube where explosions are produced and a detection system to analyze the light emission of the explosion flames, through a quartz window on the tube. The system allows to control the temperature and partial pressure of the gases in the mixture.

The analysis of flame emission was made from 300 to 600 nm, with steps of 50 nm and at 306 and 431 nm, that correspond to the emission from OH and CH radicals, respectively. The experiment was replaced several times each wavelength.

The data was analyzed with adequate softwares to produce a surface, that relate emission intensity, wavelength and recording time. To make easy the study of results was obtained "level curves" of the surfaces.

Using this methodology we had studied two gaseous mixtures, with partial pressure of: 25 mmHg of Ethanol vapour and 50 mmHg of Oxygen and of 25 mmHg of Ethanol vapour and 100 mmHg of Oxygen.

The results show two different burning process during the analysis, one before the opening of the tube and other after the opening. The flames studied show burning velocities from 100 to 400 meters per second, that indicate propagation processes based on thermal conduction and diffusion of species, between the burned and unburned gases.

Two different results indicate the "tulip" formation during the explosions.

The increase of Oxygen partial pressure produced reduction on the CH and C₂ radical emissions. The presence of OH and CH radicals in the front flame wasn't influenced by the Oxygen pressure or by the "tulip" formation.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1) INTRODUÇÃO

1.1) *Aspectos Políticos e Econômicos da Utilização de Etanol como Combustível*

O petróleo consumido no Brasil até a década de 70, era em sua maior parte importado. Nesta época a estrutura de produção de energia do país poderia ser considerada como originária de três fontes:

- 1) Biomassa, particularmente madeira no setor rural, porém com o consumo em declínio devido a penetração do gás liquefeito de petróleo (GLP).
- 2) Eletricidade, com uma participação quase que absoluta das hidroelétricas para sua geração, e com uma tendência de grande aumento de consumo.
- 3) Petróleo, com um consumo crescente, devido à expansão da indústria automobilística, a falta de um sistema extensivo de estradas de ferro e o aumento da malha rodoviária.

Neste período as características principais da política energética foram: a intensificação da produção de óleo vegetal¹, a criação do Programa Nacional do Alcool (Pró-Alcool), o programa nuclear e o aumento na produção interna do petróleo.

O objetivo da adoção desta política era conseguir uma diminuição gradual da quantidade de petróleo importado e a manutenção de seu nível de consumo num patamar estável. Portanto todo aumento no consumo deveria ser suprido por fontes energéticas alternativas, que resultaria na auto suficiência energética em 1993, segundo previsões feitas em 1984. Ref. 1

O aumento na produção de petróleo foi uma das medidas utilizadas na tentativa de atingir a auto suficiência. Durante toda a década de 70 a produção anual de petróleo se

¹ Segundo F. Rosilo-Calle, em 1979 foi lançado no Brasil um programa denominado Pró-Óleo, com o objetivo de encontrar uma solução para o problema do óleo diesel. De todos os óleos estudados os mais promissores eram o óleo de mamona e o óleo de dendê.

O programa não obteve sucesso devido a vários problemas, os mais importantes foram: conflitos de prioridades entre o Governo Federal e as montadoras de veículos pesados. Também a grande quantidade de óleo vegetal necessário, quando se acrescenta a alta demanda do óleo de cozinha. (Nota do autor)

Ref. 1 F. Rosilo-Calle, "Brazil: A Biomass Society", em "Biomass - Regenerable Energy", Ed. D.O. Hall, R.P. Overend, John Wiley & Sons, Chichester (1987), cap. 16.

manteve no patamar de 9,5 bilhões de litros, porém em 1985 a produção atingiu os 32,6 bilhões de litros.

Este aumento na produção não teve um recíproco na descoberta de reservas na mesma proporção. A produção mais que triplicou enquanto que as reservas tiveram um aumento de apenas 50%. Ref. 2

O futuro do álcool combustível está ligado ao futuro do petróleo. O álcool permitirá ao petróleo brasileiro estender sua vida, embora não indefinidamente. A crise do petróleo, em 1973, despertou no mundo ocidental a consciência de que os combustíveis fósseis se esgotarão um dia e de que o cartel constituído por países exportadores de petróleo dispõe de um poderoso instrumento de poder político e econômico. Ref. 2

A implantação do Pró-Álcool foi acompanhada pelo esforço das montadoras em adequar os automóveis para o consumo de Etanol hidratado. O consumo cresceu, atingindo a marca de 11,2 bilhões de litros de Etanol em 1991, correspondendo a uma frota circulante de cerca de 70% da frota total de veículos leves em circulação, sendo também empregado, numa escala bem menor, em veículos pesados. Ref. 1

Atualmente o custo de produção do Etanol é maior do que o da gasolina, obrigando o subsídio governamental para torná-lo competitivo no mercado, porém estimativas de custo dos combustíveis derivados do petróleo e do Etanol, mostram que estes serão equivalentes por volta do ano 2000 Ref. 3. Esse custo de produção deve diminuir com a implementação de uma tecnologia de cultivo e de produção do Etanol no nordeste do país, que possa ser equiparada à tecnologia utilizada no sudeste. Ref. 2 e Ref. 4

Atualmente a venda de carros a Álcool no Brasil é pequena e um dos motivos é a grande demanda de carros populares (cerca de 50% dos carros vendidos atualmente), que são movidos quase que exclusivamente a gasolina. Porém o mercado de veículos não populares a Álcool se mantém estável no patamar de 20 a 25% do total comercializado. A crise de abastecimento deste combustível em 1991 também contribuiu para a diminuição destas vendas, levando o consumidor a trocar seu carro a álcool por outro a gasolina Ref. 5.

É importante observar que três das quatro grandes montadoras do país já possuem ou estão desenvolvendo motores de 1.000 cilindradas a Álcool, que deverão estar

Ref. 2 R.C.Leite, "Pró-Álcool: A Única Alternativa para o Futuro", Editora da Unicamp, Campinas (1990), cap. 3.

Ref. 3 L.R.Lynd, J.H.Cushman, R.J.Nichols, C.E.Wyman, "Fuel Ethanol from Cellulosic Biomass", *Science* **251**, p. 1318, (1983).

Ref. 4 C.Rossi e F.Santos, "Governo não se entende e afoga o Pró-Álcool", *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 05 abr. 1993, 1, 8.

Ref. 5 Da Reportagem Local, "Veículos a álcool têm a menor venda da história", *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 30 abr. 1995, 7, 14.

disponíveis no mercado assim que este se mostrar novamente receptivo à este combustível. Ref. 6

A substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, como o Etanol, tem sido cada vez mais estimulada devido aos problemas ambientais relacionados à queima dos combustíveis fósseis. Enquanto que a queima destes produz um incremento significativo dos compostos de enxofre, hidrocarbonetos, CO_2 e CO no ambiente das grandes cidades, a queima de Etanol é consideravelmente mais limpa, resultando em produtos que tem um tempo curto de residência na atmosfera (aldeídos e cetonas) sendo oxidados a CO_2 .

Outro fato importante que deve ser considerado, apesar da controvérsia envolvendo o chamado efeito estufa provocado pelo CO_2 , é que pode-se afirmar que boa parte do CO_2 produzido pela queima de combustíveis renováveis, deverá ser novamente utilizada no processo de crescimento das plantas, necessárias para a continuação da produção do álcool Ref. 7.

Apesar da importância que se reveste o estudo dos processos de combustão de Etanol em função do relatado, muito pouco tem sido publicado e o número de pesquisadores envolvidos em trabalhos de combustão deste combustível tem se mantido pequeno com o passar do tempo. Para o Brasil o estudo desta combustão é especialmente relevante pela realidade representada pelo programa Pró-Álcool em pleno funcionamento.

Ref. 6 D.Almeida, "Despenca produção de carro a álcool", *Correio Popular*, Campinas, 11 ago. 1994, Motor, p. 4

Ref. 7 W.F.Jardim, e A.P.Chagas, "A QUÍMICA AMBIENTAL E A HIPÓTESE GAIA: Uma Nova Visão Sobre a Vida na Terra?", *Química Nova*, **15**, (1), p. 74 (1992).

1.2) *Aspectos Teóricos de Chamas Produzidas em Misturas Gasosas*

1.2.1) *Dinâmica de propagação de chamas.*

O estudo de chamas tem representado uma área de pesquisa importante. Elas estão presentes e representam um papel fundamental em diversos campos da ciência e tecnologia, como a prevenção de explosões em minas, a descoberta das condições que determinam a diferença entre chama e detonação, o uso de chamas como fonte de átomos e radicais para suas investigações espectroscópicas, o uso de fornos industriais, a propulsão de automóveis, aviões, foguetes etc. Ref. 8

Todos nós temos uma boa idéia do que é uma chama, porém é muito difícil dar à palavra um significado preciso. Embora algumas chamas, como a de hidrogênio queimando com ar, pode ser praticamente invisível, nós geralmente associamos chamas com a emissão de luz.

A formação de chamas geralmente está associada a reações entre moléculas combustíveis e oxigênio. Entretanto há reações, como as de flúor e outros halogênios com hidrogênio e outros hidrocarbonetos, que podem não envolver moléculas de oxigênio, e também são denominadas chamas. Ref. 9

As misturas combustíveis podem se apresentar em estados gasosos, líquidos e sólidos, sendo que seu estado pode mudar durante a combustão. Fusão e evaporação são processos importantes para a propagação de chamas, pois é no estado gasoso onde ocorrem as reações mais importantes dos processos de combustão.

Uma das classificações mais fundamentais para chamas em misturas gasosas diz respeito a forma como os reagentes são misturados. Chamas podem ser obtidas a partir de seus componentes gasosos previamente homogeneizados, *chamas pré-misturadas*; ou a partir da mistura dos gases durante o processo de combustão, *chamas de difusão*. Ref. 8.

Um bom exemplo para chama pré-misturada é a do Bico de Bunsen, onde um fluxo de gases previamente misturados sobe pelo tubo do queimador, a uma velocidade que excede a velocidade normal de queima da mistura. Assim uma chama estacionária é mantida acima do topo do queimador.

Ref. 8 K.H.Hoyerman, "Flame Structure", em "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Ed. H.Eyring, D.Henderson e W.Jost, Academic Press, Inc., New York: (1975), vol. VIB/Kinetics of Gas Reactions, cap.12.

Ref. 9 A.G.Gaydon e H.G.Wolfhard, "Flames. Their Structure, Radiation and Temperature", Chapman and Hall LTD., London (1970). 3ª ed., p. 1 - 300.

Este tipo de chama é muito usada em aquecimento doméstico e em fogões a gás para cozimento. Elas são mais adequadas para investigações cinéticas do que as chamas de difusão, porque geram informações sobre algumas propriedades fundamentais das misturas gasosas, como a sua velocidade de combustão e temperatura.

Chamas de difusão são constituídas por um jato simples de gás, queimando em uma atmosfera de ar ou oxigênio, ou chamas num pavio, onde o calor transferido provoca a evaporação de combustível. Neste tipo de chama a velocidade de combustão é determinada pela velocidade de difusão e de mistura dos gases; não há uma velocidade de combustão, propriamente dita, para ser medida. Ref. 9

Os fluxos gasosos que alimentam chamas em queimadores podem apresentar-se turbulentos ou laminares. No caso dos laminares, o fluxo de todos os elementos de volume são paralelos e o gás tende a desenvolver uma distribuição de velocidades parabólica através do queimador. Em fluxos turbulentos as velocidades têm componentes normais aos da direção média do fluxo, e a velocidade dos gases próximos das paredes é muito maior do que no caso laminar.

O tipo de fluxo que alimenta a chama é caracterizado por uma quantidade sem dimensão, conhecida como *Número de Reynolds* (Re). Para valores de Re abaixo de 2300, temos um fluxo laminar, para Re acima de 3200 o fluxo é turbulento. Ref. 9.

Classificação de chamas em função da produção de compostos químicos nos levam a duas classes: (1) *chamas normais*, que atingem rapidamente altas temperaturas, normalmente acima de 1400 K e geram produtos bastante oxidados, como CO_2 e H_2O . (2) *chamas frias*, que apresentam temperaturas menores e produzem uma combustão parcial dos reagentes, gerando produtos como aldeídos, cetonas e peróxidos.

Exemplos bem conhecidos de chamas frias são as oxidações de fósforo e a combustão de hidrocarbonetos e certos vapores orgânicos, que podem produzir reações com emissão de luz a temperaturas entre 200 e 400 °C. Ref. 9

Na figura 1 está apresentado um diagrama para uma chama estacionária, pré-misturada, gasosa e unidimensional, que ilustra alguns detalhes da micro estrutura e dos passos da reação, que também pode ser estendido para chamas complexas. Ref. 8.

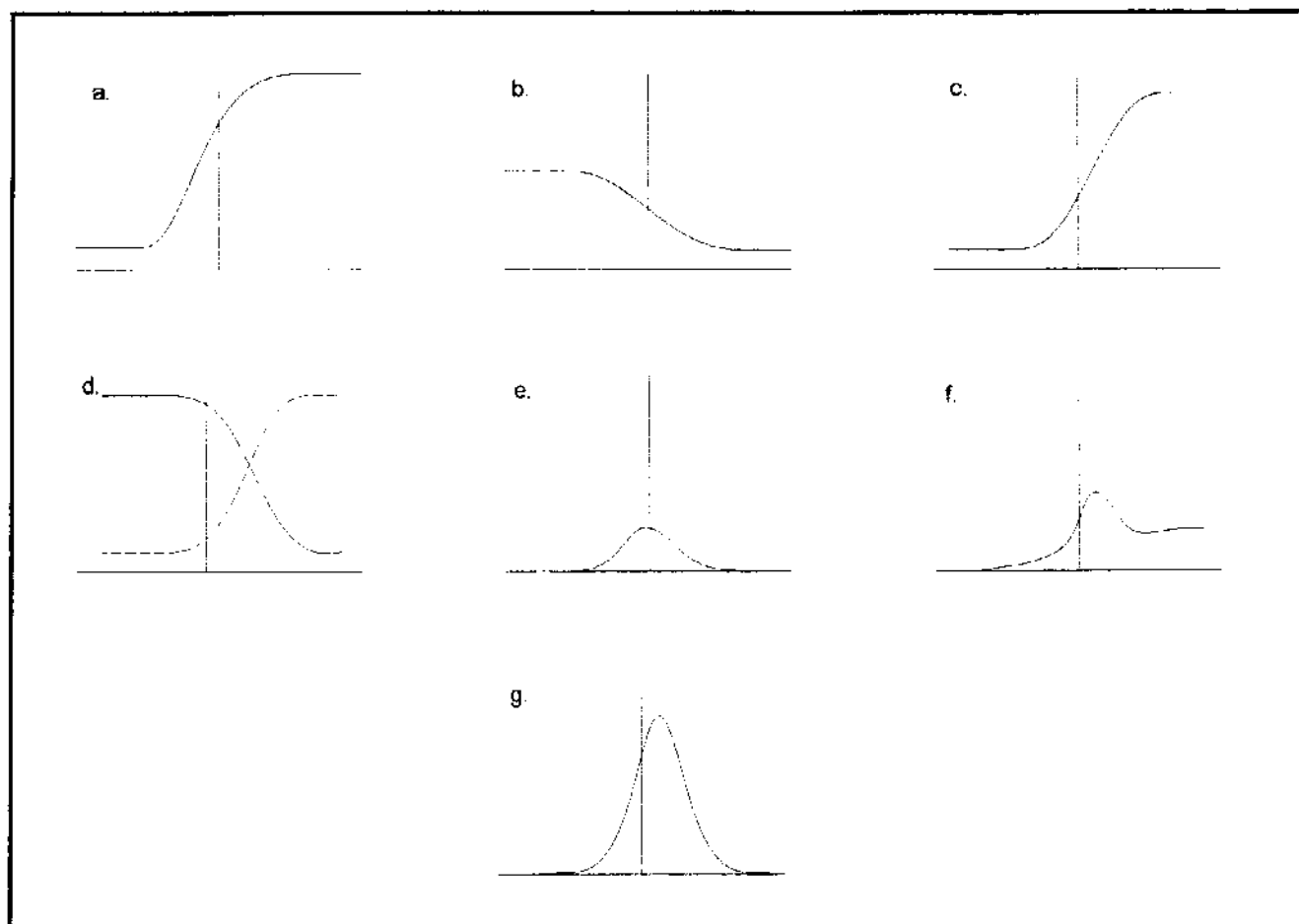


Figura 1: Perfil esquemático de alguns parâmetros através de uma chama. Ref. 8

A posição da ordenada indica o início da zona de reação.

a. Temperatura, b. Densidade, c. Velocidade dos gases, d. Produtos e combustível,
e. Intermediários, f. Radicais, g. Velocidade de reação

A principal conversão de gases não queimados para gases queimados ocorre em uma região relativamente pequena, a chamada zona de reação. Pela figura 1 podemos deduzir que uma velocidade de reação relativamente alta é necessária para explicar o desaparecimento de combustível e comburente, o aparecimento dos produtos e o aumento de temperatura. Sendo que este aumento na temperatura gera a diminuição na densidade.

Nas zonas de reação são encontrados intermediários, incluindo radicais reativos, cuja concentração pode exceder aquela do equilíbrio químico em muitas ordens de magnitude. Portanto, grandes gradientes são esperados para estas regiões.

A maneira como ocorre a propagação da zona de reação de uma camada do gás para outra em uma chama, é outro aspecto de grande interesse para o estudo dos processos envolvendo combustão.

Modelos para este processo mostram que tanto mecanismos de condução de calor, como difusão de espécies são determinantes para que a zona de reação se propague na massa gasosa. Ref. 8

A propagação da frente de reação devido aos processos envolvendo condução de calor, podem ser considerados como causado pela transferência de calor por condução da zona de reação para o gás não queimado. Esta condição é considerada pela *teoria térmica*, que assume que o calor liberado em reações químicas é transferido para o interior do gás não queimado por condução de calor. Em uma certa "temperatura de ignição" a mistura não queimada começa a reagir, provocada pelas altas temperaturas ou pela produção local de radicais, devido a decomposição de material. Até este ponto apenas uma pequena quantidade de material reagiu e a principal conversão ocorreu na zona de reação. Ref. 8

A propagação da frente de reação devido à difusão das espécies, é a condição considerada pela *teoria de difusão*. A teoria postula que radicais ou átomos da parte quente da chama se difundem para o interior do gás não queimado, dando início à propagação da chama por reações em cadeia ou cadeias ramificadas. Ref. 8

K. Berchert Ref. 10, citado por A. G. Gaydon et al. Ref. 9, desenvolveu uma teoria combinada, a partir das duas mencionadas. Trata-se essencialmente da teoria térmica, porém com efeitos de difusão incluídos, considerando a energia de ativação como um parâmetro. Esta teoria explica possíveis mudanças no mecanismo de reação devido à difusão de radicais.

Existem diferenças fundamentais entre alguns processos de combustão, como por exemplo a diferença entre queima e detonação. Os processos de queima se baseiam nas teorias de propagação acima mencionadas, sendo que estas chamas atingem velocidades da ordem de várias dezenas de metros por segundo. Para o caso de uma detonação, a velocidade da chama atinge valores de vários milhares de metros por segundo.

Nesta situação, a propagação da chama se dá através de uma compressão adiabática. Uma porção da mistura combustível é comprimida rapidamente e sua temperatura aumenta instantaneamente até atingir o ponto de ignição. O gás que sofreu este processo comprime a porção adjacente que também sofre ignição, assim a onda de

Ref. 8 K.H.Hoyerman, "Flame Structure", em "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Ed. H.Eyring, D.Henderson e W.Jost, Academic Press, Inc., New York: (1975), vol. VIB/Kinetics of Gas Reactions, cap.12.

Ref. 10 K.Bechert, *Ann. Phys.*, Leipzig, 4, p. 191 (1949).

K.Bechert, *Ann. Phys.*, Leipzig, 5, p. 349, 7, p. 113 (1950).

Ref. 9 A.G.Gaydon e H.G.Wolfhard, "Flames, Their Structure, Radiation and Temperature", Chapman and Hall LTD., London (1970), 3ª ed., p. 1 - 300.

choque se propaga através da mistura combustível. Ref. 11

Para ocorrer a detonação de uma mistura combustível ela precisa estar na presença de oxigênio, numa composição intermediária entre os limites de detonação.

Para a presente situação, ou seja, uma combustão no interior de um tubo, a transição que ocorre quando a chama se transforma em uma detonação tem sua explicação baseada na formação de turbulência. Quando uma chama é iniciada no interior de um tubo, chamas laminares se desenvolvem apenas no caso de a ignição ser iniciada numa ponta aberta do tubo, sendo que a outra ponta deve ser fechada (tubo semi-aberto); também o tubo precisa ser suficientemente estreito para permitir que o fluxo de gases não queimados, que se localiza a frente da onda de reação (frente da chama), seja estabilizado pelo contato com as paredes, que servem como um freio impedindo a formação de turbulência.

Quando a frente de chama se propaga livremente ela apresenta um grande aumento em sua área superficial, o que provoca a turbulência nos gases ainda não queimados que estão a sua frente. Esta turbulência leva à transição de chama para detonação. Ref. 12.

1.2.2) Métodos de análise de chamas. Determinação de propriedades físicas.

A obtenção de informações sobre os processos químicos e físicos que ocorrem em uma chama, tem sido objeto de estudos intensos e tem empregado os mais diversos métodos analíticos. Entre eles os mais frequentes têm sido a fotografia (*schlieren* e outras), medidas de velocidade de queima, medidas de distribuição de temperatura, velocidade, determinação de espécies por análise direta etc. Alguns dos métodos mais importantes serão apresentados a seguir.

Métodos para obtenção de fotografias de chamas.

O brilho produzido pelo cone interno de chamas de hidrocarbonetos é, geralmente, suficientemente luminoso para ser fotografado da maneira convencional. Esta emissão é gerada principalmente pelos radicais CH e C₂.

Ref. 11 R. Mavrodineanu e H. Boiteux, "Flame Spectroscopy", John Willey & Sons, Inc., New York, p. 330 - 333, (1965).

Ref. 12 B. Lewis e G.V. Elbe, "Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, Inc., Orlando (1987), 3ª ed., p. 395, 547, 566.

Neste caso é necessário utilizar cores de fundo que apresentem bons contrastes, para facilitar a visualização da fronteira da chama.

Fotografia *schlieren* ^{Ref. 9} - Dentre os métodos especiais para fotografar chamas, o mais importante é, sem dúvida, a fotografia *schlieren*. Esta palavra é o plural de *schliere*, proveniente do vocabulário alemão e que significa região não homogênea. Estas regiões podem ser facilmente observadas quando sais são dissolvidos em água ou quando gases quentes sobem de um corpo aquecido.

Geralmente *schlieren* são qualquer coisa que cause refração irregular da luz proveniente de uma área relativamente pequena.

Há vários arranjos possíveis para se obter fotografias *schlieren* de chamas, porém todas seguem o arranjo básico ilustrado na figura 2.

Uma das principais vantagens deste tipo de fotografia sobre os métodos normais, é o curto tempo de exposição necessário para se obter a imagem, geralmente na ordem de 10^{-3} segundos.

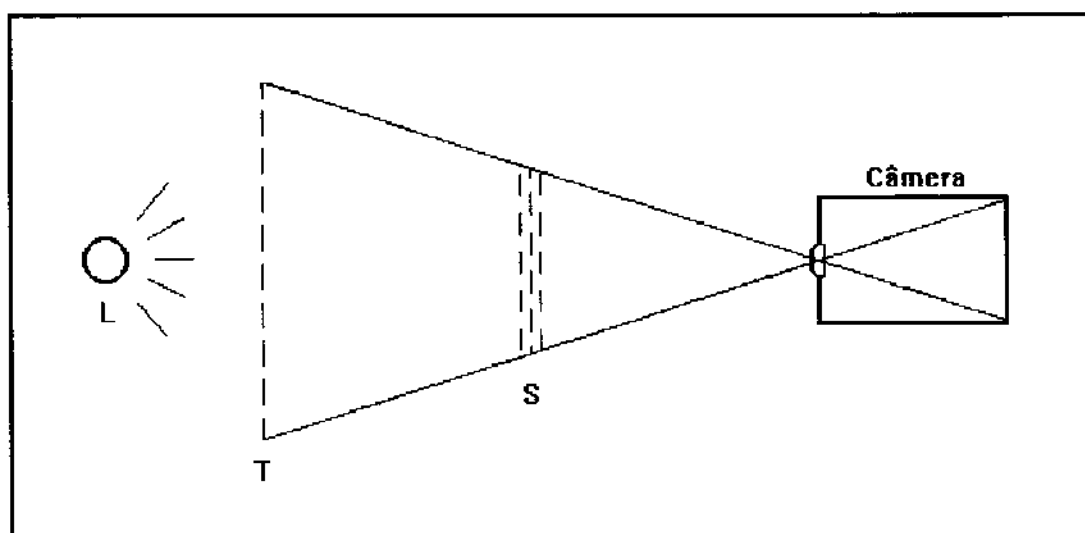


Figura 2: Arranjo experimental básico para obtenção de fotografias *schlieren*.

L = Fonte de luz projetada em uma tela *T*. *S* = *Schlieren* sendo estudado, no caso uma chama.

Fotografia da trilha ^{Ref. 9} - Outro método fotográfico muito útil é o da fotografia da trilha deixada por uma partícula. Este é usado para estudos do movimento dos gases na chama, como por exemplo a determinação da velocidade de combustão.

Métodos utilizando a interferometria permitem obter resultados mais precisos do que montagens do tipo *schlieren*, como por exemplo a determinação do índice de refração em pontos da chama, porém apresentam maior complexidade experimental.

A utilização de lasers se apresenta como uma importante ferramenta no estudo de chamas. Métodos fotográficos baseados em laser permitiram o estudo de ondas de

detonação com a obtenção de 200.000 registros por segundo, com exposição individual de cada quadro da ordem de apenas 10^{-8} segundos. Ref. 9

Lasers também permitiram o desenvolvimento de métodos holográficos com luz visível.

Métodos para medidas de velocidade de combustão.

A velocidade de queima é a velocidade com que a frente de chama se desloca em direção ao gás não queimado. Ela é uma constante fundamental de misturas gasosas e portanto um parâmetro importante a ser medido.

A dificuldade na medida reside no fato de que a frente da chama apenas pode ser observada sob condições especiais. Em quase todos os casos, a frente de chama é curva.

De forma geral, os métodos de medida podem ser divididos em dois grupos: (1) estudo de chamas em queimadores, onde a chama é mantida estacionária sobre um fluxo contrário de gases, e (2) medidas de velocidade de chamas que se propagam através de uma mistura de gases inicialmente estacionária. Ref. 9

Método da área da chama de Gouy Ref. 12 - Este método foi desenvolvido em 1979 e é baseado apenas na medida direta da área da frente da chama, sendo que:

$$Área = \pi \cdot r \sqrt{r^2 + h^2}$$

onde r é o raio da base do cone interno da chama e h é a altura deste. Dividindo o fluxo gasoso pela área se obtém a velocidade de queima.

Este método não leva em conta pequenas anomalias que ocorrem no topo e na base do cone interno, sendo que seus resultados apresentam erros de até 20%, assim ele é recomendado apenas para cálculos preliminares.

Método da trilha de partículas Ref. 9 - Este método é baseado na fotografia de chamas onde são introduzidas partículas sólidas, geralmente de óxido de magnésio. As fotografias mostram as trilhas produzidas pelas partículas, que fornecem a direção e velocidade destas. A velocidade de combustão pode ser calculada a partir destes dados.

Método da bolha de sabão Ref. 9 - Neste método a mistura combustível é introduzida na bolha e a ignição feita no centro. A superfície da bolha aumenta livremente, mantendo a pressão interna dos gases não queimados inalterada.

Ref. 9 A.G.Gaydon e H.G.Wolfhard, "Flames, Their Structure, Radiation and Temperature", Chapman and Hall LTD., London (1970), 3ª ed., p. 1 - 300.

A velocidade de queima é obtida pela medida da razão de expansão da bolha, através de fotografia ou filmagem. Os resultados assim obtidos são muito apurados.

Métodos cronoelétricos ^{Ref. 12} - Estes métodos são usados para medidas de velocidade de propagação de detonações em tubos e consistem na montagem de sondas no interior do tubo de explosão, em posições conhecidas. São usadas como sondas eletrodos para medida de condutividade da mistura gasosa, ou sensores piezoelétricos para medidas de pressão. Os sinais gerados pelas sondas são registrados em sistemas eletrônicos rápidos, como osciloscópios.

Métodos para medidas de temperatura em chamas.

Para medidas de temperatura em chamas, são utilizados dois tipos de metodologias. Uma baseada em medidas ópticas e a outra que utiliza sensores no interior da chama (métodos intrusivos).

Os métodos ópticos não provocam distúrbios na chama durante as medidas, porém apresentam o inconveniente de não permitirem medidas pontuais. Apenas é possível obter um valor médio de temperatura ao longo do caminho do feixe de luz.

Método da linha espectral reversa ^{Ref. 9} - Este método se apresenta como um dos mais convenientes e também como o mais frequentemente utilizado.

Geralmente é feito utilizando sódio, que introduzido na chama emite duas linhas amarelas, em 5890 e 5896 Å. Quando luz proveniente de um corpo negro (espectro contínuo) atravessa vapor de sódio em uma chama, segundo a Lei de Kirchhoff, se a temperatura do vapor de sódio é menor do que a do corpo negro, as linhas do sódio aparecem como linhas negras contra o "background". Se a temperatura é maior do que a do corpo negro, as linhas aparecem brilhantes. Quando as temperaturas do corpo negro e da chama forem exatamente as mesmas, as linhas do sódio terão a mesma intensidade que a luz do corpo negro, portanto não aparecerão no espectro.

Para chamas bastante luminosas, foi desenvolvido um método de medida de temperatura baseado nas **cores**. ^{Ref. 9} Assumindo que a chama se comporta como um corpo negro e que a intensidade luminosa varia com o comprimento de onda, são feitas medidas da intensidade de emissão em dois comprimentos de onda. A partir destes resultados é possível obter a temperatura.

Métodos baseados no deslocamento Doppler ^{Ref. 9} - Neste método o deslocamento de uma linha espectral de uma determinada espécie, é determinado pelo seu espectro de emissão. Este deslocamento é provocado pelo Efeito Doppler, devido ao

^{Ref. 12} B.Lewis e G.V.Elbe. "Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, Inc., Orlando (1987), 3ª ed., p. 395, 547, 566.

movimento rápido que as moléculas apresentam no interior da chama. A magnitude do deslocamento da banda depende da velocidade da espécie emissora, que por sua vez depende da temperatura da chama.

Métodos baseados na distribuição de Boltzmann ^{Ref. 9} - A partir da distribuição de Boltzmann foram derivados vários métodos de medida de temperatura em chamas, dentre eles aqueles relativos às distribuições de intensidades das linhas dos espectros rotacionais e vibracionais. Nestes métodos apenas a medida da intensidade de algumas transições, previamente identificadas, é suficiente para se calcular a temperatura da molécula emissora.

Índice de refração ^{Ref. 9} - Através de medidas diretas do índice de refração de pontos da chama, utilizando métodos interferométricos, é possível calcular a temperatura; dado que o índice de refração depende do comprimento de onda utilizado, da composição e principalmente da temperatura da chama.

Método sônico ^{Ref. 9} - Há também um método que utiliza a velocidade do som, este se baseia no fato de que a velocidade de propagação do som por um meio qualquer depende também da temperatura deste meio. Os outros fatores são a composição e o calor específico a pressão e volume constante.

Há basicamente três métodos de medida intrusivos, que utilizam filamentos no interior da chama, através:

- de medidas de sua **resistência elétrica**,
- de uma junção do tipo **termo-par**,
- da **cor e o brilho** assumidos pelo material.

A principal limitação destes métodos se refere ao ponto de fusão do material utilizado, e aos efeitos catalíticos que ocorrem em sua superfície. ^{Ref. 9}

1.2.3) **Métodos para detecção de espécies presentes em chamas.**

As técnicas de detecção de espécies baseadas no uso de laser têm se desenvolvido muito nos últimos anos, assumindo um papel importante em estudos de combustão. Sua vantagem principal reside no fato de ser uma técnica não intrusiva.

As técnicas de fluorescência induzida por laser (LIF) e Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS), estão entre os métodos espectroscópicos mais importantes atualmente. ^{Ref. 13}

Ref. 13 M.Aldén, P.-E.Bengtsson, N.Geordiev, C.Löfström, L.Martinsson, e H.Neij, "Application of Laser-Induced Fluorescence and CARS for Combustion Diagnostics", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, p. 1643 (1993).

Fluorescência Induzida por Laser (LIF) ^{Ref. 13} - Esta técnica tem sido utilizada largamente para diagnósticos de processos de combustão desde o início de década de setenta. O método se baseia no ajuste do comprimento de onda do laser para uma linha de absorção do átomo ou molécula que se pretende detectar. Depois da excitação a espécie emite radiação na forma de fluorescência e a detecção da emissão pode ser usada para medidas de concentração desta espécie.

Uma vantagem desta técnica é a grande sensibilidade, permitindo medidas de níveis de concentração abaixo de 1 ppm no interior da chama. Ela permite também medidas multi-ponto, onde uma região planar da chama é iluminada com o feixe de laser na forma de um leque e a detecção feita através de imagens coletadas por uma matriz de diodos.

A principal desvantagem da técnica é a dificuldade de se efetuar medidas quantitativas das espécies presentes na chama. O motivo é o fato de que o rendimento da fluorescência, ou seja, a razão entre o número de espécies excitadas e aquelas que produzem fluorescência, é dependente da desativação colisional. Esta relaxação causada por colisões é dependente do tipo das espécies que colidem, da pressão e da temperatura local. Desta forma estes três fatores precisam ser conhecidos para se determinar o rendimento de fluorescência. ^{Ref. 13}

Outra desvantagem é a dificuldade em se efetuar a calibração do sinal de fluorescência. O sinal depende não apenas da composição, mas também da temperatura e pressão, sendo que este não é necessariamente linear com a concentração. Desta forma há uma dificuldade grande para obter um padrão que permita realizar esta calibração.

Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente (CARS) ^{Ref. 13} - Esta é uma técnica óptica não linear conhecida desde a década de setenta. Ela demonstra um grande potencial para estudos de combustão, tendo como trabalho pioneiro um artigo publicado por *Taran et al.* ^{Ref. 14}

A vantagem na utilização de CARS em processos de combustão é que o sinal é gerado como um novo feixe de laser, o que significa que é possível suprimir a radiação de fundo que é espalhada em todas as direções. O sinal CARS é geralmente muito intenso e, dado que apresenta um deslocamento para o azul quando comparado com o feixe laser usado, problemas de fluorescência de partículas, hidrocarbonetos longos etc., são muito reduzidos.

^{Ref. 14} J.P.-E.Taran, e P.R.Régner, "On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-Stokes scattering", *Appl. Phys. Lett.*, **23**, p. 240 (1973).

A desvantagem do CARS é a complexibilidade teórica e experimental, que juntamente com a presença de uma radiação de fundo não ressonante, limita a detecção da molécula sondada para uma fração molar de cerca de 1%, em uma situação prática de combustão. Ref. 13

Luminescência Natural - A emissão natural, proveniente de radicais formados em chamas, geralmente é fraca, devido principalmente a sua baixa concentração, desativação colisional e auto absorção. Apesar disso bons sistemas de detecção são capazes de registrar a emissão de alguns radicais.

B. Yip *et al.* Ref. 15 demonstraram que é possível detectar a emissão dos radicais C_2 e CH em chamas, produzidas por misturas gasosas de propano e ar. O sistema de detecção foi composto por filtros de interferência, fotomultiplicadora e por um sistema de matriz de diodos que após registrar 160 exposições de 50 μs cada, formava a imagem sobre uma tela de fósforo.

Este trabalho apresentava o radical OH como um forte candidato a ser detectado por este tipo de sistema, devido a sua alta concentração nas chamas.

Além das técnicas apresentadas existem outras muito importantes, como a Espectroscopia de Saturação Ref. 16, uma variante do LIF; Espectroscopia de Polarização Ref. 17, e a Espectrometria de Massa Ref. 18 e Ref. 19 que apesar de ser uma técnica de natureza intrusiva se apresenta como uma boa alternativa para determinação de ions.

-
- Ref. 15 B. Yip, J.-M. Samaniego, "Direct C_2 Radical Imaging in Combustion Instabilities", *Combust. Sci. and Tech.*, **84**, p. 81 (1992).
- Ref. 16 A.P. Baronavski e J.R. McDonald, "Application of Saturation Spectroscopy to the Measurement of C_2 , $^3\Pi_u$ Concentrations in Oxy-Acetylene Flames", *Applied Optics*, **16** (7), p. 1897, (1977).
- Ref. 17 K. Nyholm, R. Maier, C.G. Aminoff, e M. Kaivola, "Detection of OH in Flames by Using Polarization Spectroscopy", *Applied Optics*, **32** (6), p. 919 (1993).
- Ref. 18 A.B. Fialkov, I.A. Larionova, e B.S. Fialkov, "Distribution and Mechanism of Positive Ions in Flames of Organic Substances. I. Apparatus of Organic Substances of Ketone Flames", *Russ. J. Phys. Chem.*, **62** (11), p. 1530 (1988).
- Ref. 19 R.J. Hennessy, S.J. Peacock e D.B. Smith, "Flame Structure Studies by High Resolution Quadrupole Mass Spectrometry" *Combust. and Flame*, **58**, p. 73 (1984).

Modelamento Computacional.

Modelamento computacional é atualmente um método largamente utilizado para o estudo de chamas.

Segundo *M. Frenklach* ^{Ref. 20} o modelamento em pesquisas de combustão pode ser definido como um *procedimento* para deduzir uma descrição matemática de um processo ou um modelo, a partir de observações experimentais. Este procedimento não é trivial, pois não há uma "receita" ou algoritmo para seguir. Uma estratégia para o modelamento precisa ser desenvolvida pelo próprio pesquisador, baseado em vários fatores envolvendo um estudo em particular, tais como: os objetivos da investigação, objetivos do modelamento, técnica experimental empregada, qualidade e quantidade de observações experimentais, dados referenciais disponíveis, grau de confiança desejável do modelo etc. Apesar da base matemática ser um requerimento essencial, o sucesso do modelamento é principalmente determinado pela escolha da estratégia utilizada.

O progresso alcançado nos métodos computacionais permite, não apenas a simulação de sistemas "bem comportados", como chamas estáveis em queimadores, mas também o modelamento de sistemas mais complexos, como o estudo realizado por *B. N'Konga et. al.* ^{Ref. 21}. Neste trabalho foi usada uma metodologia numérica para o estudo de um fenômeno, que é a formação de uma instabilidade denominada "tulipa", em explosões no interior de tubos fechados.

O estudo de chamas em sistemas fechados, apesar das dificuldades experimentais, traz algumas vantagens quando comparado com os realizados em queimadores abertos. Os processos de combustão em sistemas fechados são realizados sem a migração descontrolada do ar atmosférico para o interior da chama, o que permite uma relação precisa entre as características da chama em estudo e a composição da mistura gasosa em combustão.

Outra consideração que deve ser feita é que estudos de chamas explosivas em sistemas fechados, produzidas em misturas contendo como um dos componentes vapor de um combustível líquido, se aproximam mais das condições reais de uso destes combustíveis em motores de explosão. ^{Ref. 22}

Ref. 20 M.Frenklach, "Modeling", em "Combustion Chemistry", Ed. W.C.Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York, (1984), cap. 7.

Ref. 21 B.N'Konga, G.Fernandez, H.Guillard, B.Larrouturou, "Numerical Investigations of the Tulip Flame Instability - Comparisons with Experimental Results", *Combust. Sci. and Tech.*, 87, p. 69 (1992).

Ref. 22 C.A.Bertran e L.H.Benvenutti, "Mapeamento de radicais em chamas explosivas de vapor de Etanol e Oxigênio, em função do tempo", *18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, Caxambu - MG, 30 de maio a 02 de junho de 1995.

1.3) *Objetivos*

No desenvolvimento deste trabalho de mestrado, o objetivo que o norteou foi a obtenção de informações sobre a distribuição de radicais em explosões de misturas de vapor de Etanol e Oxigênio realizadas, em sistema fechados.

As seguintes etapas foram desenvolvidas.

- 1) A Construção de um sistema fechado, para a obtenção de medidas de emissão luminosa de chamas explosivas, em misturas gasosas previamente homogeneizadas. O sistema permitiu também o controle da pressão parcial de cada um dos gases constituintes da mistura e a temperatura destes.
- 2) A determinação da emissão natural da chama em função do tempo, para misturas gasosas constituídas por vapor de Etanol e Oxigênio.
- 3) O mapeamento de radicais e espécies luminescentes nas chamas e a identificação de processos de propagação das chamas.

Capítulo 2

EXPERIMENTAL

2) EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada a emissão natural das chamas como técnica de detecção das espécies presentes na combustão. Apesar do uso desta técnica ter sido relatado para a detecção de espécies em chamas produzidas em queimadores abertos, não temos nenhuma referência de seu emprego em fenômenos de curta duração, como é o caso das explosões aqui tratadas, sendo este aspecto, portanto, inovador.

A possibilidade de registrar esta emissão de luz, para uma explosão produzida dentro de um tubo longo, durante sua passagem pela fenda de entrada de um monocromador, acoplado a um sistema de detecção, permitiu o mapeamento dos radicais OH, CH e C_2 ao longo da explosão.

Todo o projeto e construção do sistema, bem como o desenvolvimento da metodologia para tratamento dos dados e apresentação adequada dos resultados, fizeram parte dos objetivos iniciais do trabalho e foram plenamente atingidos.

2.1) Arranjo Experimental

O sistema utilizado na elaboração deste trabalho de mestrado foi construído a partir de resultados obtidos com um protótipo. Este protótipo foi desenvolvido durante um programa de iniciação científica ^{Ref. 23} e definiu os parâmetros necessários para o projeto do sistema atual, assim como as modificações necessárias para sua operação. Estas modificações exigiram um novo aprendizado na realização dos experimentos, obtenção e tratamento dos dados.

A figura 3 apresenta um diagrama do sistema utilizado neste trabalho.

O sistema foi constituído por um tubo longo de Alumínio com paredes de 90 mm de espessura, o tubo de explosão, equipado com uma janela de quartzo que pode ser montada em diversas posições ao longo de seu comprimento.

Uma de suas extremidades foi equipada com uma vela de ignição automotiva e a outra foi tampada por uma lâmina de Celeron², que fica presa pela diferença de pressão entre a atmosfera e a pressão no interior do tubo.

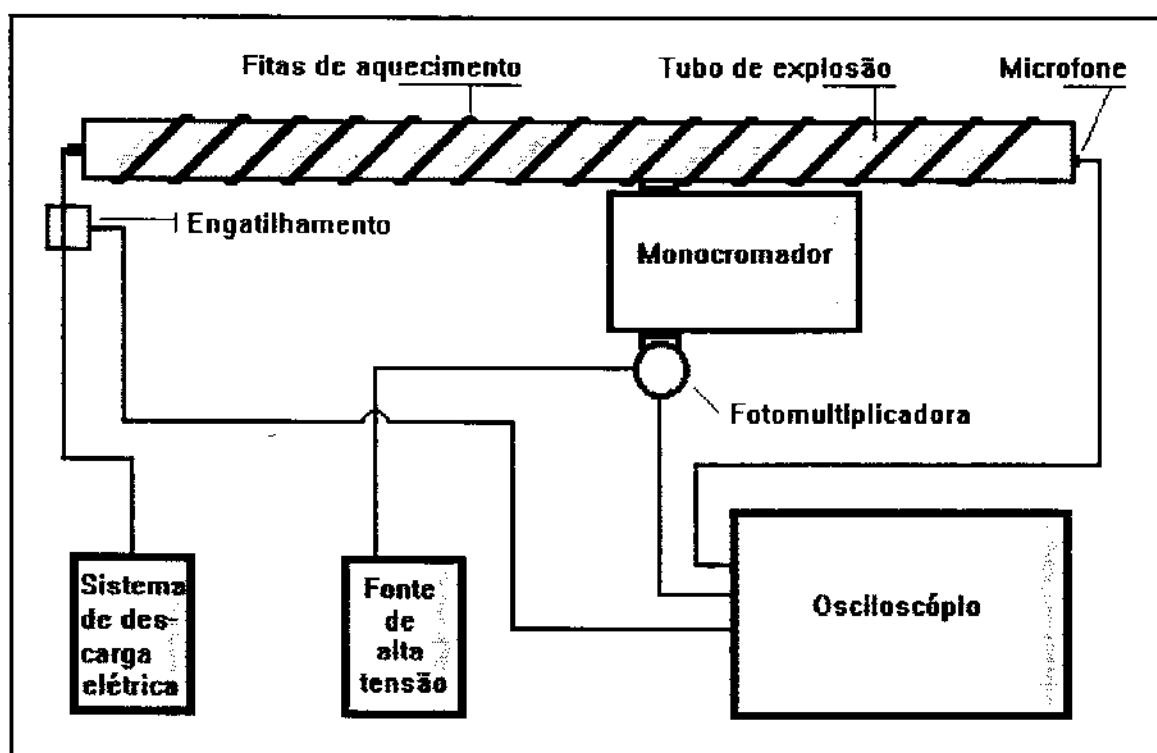


Figura 3: Diagrama do sistema para registros de emissões de chamas explosivas.

Ref. 23 C.A.Bertran e L.H.Benvenutti, "Espectro de Emissão de Chamas Explosivas em Misturas de Vapor de Etanol/O₂", 15^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Caxambu - MG, 27 a 31 de maio de 1992.

² Celeron é um material do tipo epoxi, reforçado com fibras sintéticas.

O tubo foi aquecido à temperatura desejada por fitas de aquecimento.

O sistema de detecção e registro de sinais foi constituído de monocromador, fotomultiplicadora e foi posicionado diretamente em frente a janela de quartzo do tubo. A fotomultiplicadora foi acoplada ao osciloscópio e este disparado simultaneamente com a descarga elétrica iniciadora da explosão.

A fenda de entrada do monocromador foi posicionada diretamente em frente à janela de quartzo do tubo de explosão. A fotomultiplicadora foi alojada em um "housing" também desenvolvido durante o projeto e acoplada em frente à fenda de saída do monocromador. A alimentação da fotomultiplicadora foi feita com 1000 V de corrente contínua, pela fonte estabilizada. O sinal foi registrado no osciloscópio pelo acoplamento em paralelo da fotomultiplicadora com um resistor de $1K\Omega$ (terminador de $1K\Omega$).

O osciloscópio com velocidade de 200 M Sample³, dispõe de dois canais de aquisição, que podem ser usados simultaneamente.

O sistema de engatilhamento funciona com uma pequena bobina em torno do cabo central da vela automotiva. No instante da descarga elétrica surge uma corrente induzida na bobina, que produz uma tensão em um resistor ligado em paralelo com a entrada do osciloscópio, este sinal dispara o osciloscópio no mesmo instante em que a reação explosiva é iniciada.

O sinal obtido é registrado na forma de um gráfico, que relaciona a intensidade de emissão em cada instante do registro, durante um tempo predeterminado para o experimento. O tempo total de registro do osciloscópio foi de 20 ms, que se mostrou suficiente para registrar a passagem de toda a chama pela frente da fenda do monocromador.

O instante em que ocorre a abertura do tubo é determinado a partir do sinal gerado por um microfone, que se encontra colado na lâmina de Celeron e conectado ao canal 2 do osciloscópio.

³ Velocidade máxima de aquisição de 5 ns por ponto.

2.1.1) Detalhamento das características dos componentes do arranjo experimental.

Tubo de explosão.

O tubo de explosão foi construído em Alumínio e montado na forma de segmentos. Cada segmento foi conectado ao seguinte por parafusos, com a vedação entre eles feita por uma lâmina de teflon. A figura 4 apresenta em detalhe um destes segmentos.

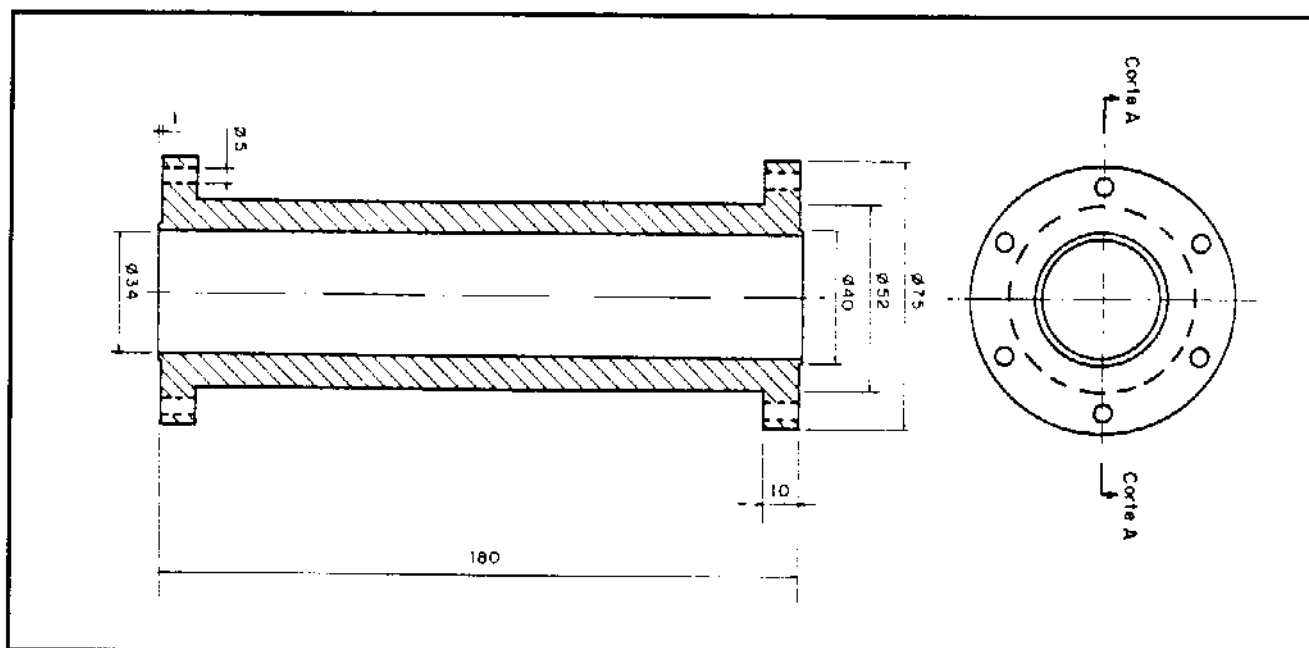


Figura 4: Visão detalhada de um dos segmento que compõe o sistema.

Medidas em mm.

O sistema completo foi formado por 5 segmentos, resultando em um tubo metálico de 90 cm de comprimento e diâmetro interno de 34 mm, como é mostrado na figura 5.

As torneiras mostradas na figura 5 são metálicas de agulha. Na linha de vácuo utilizou-se torneiras de vidro e teflon, para alto vácuo.

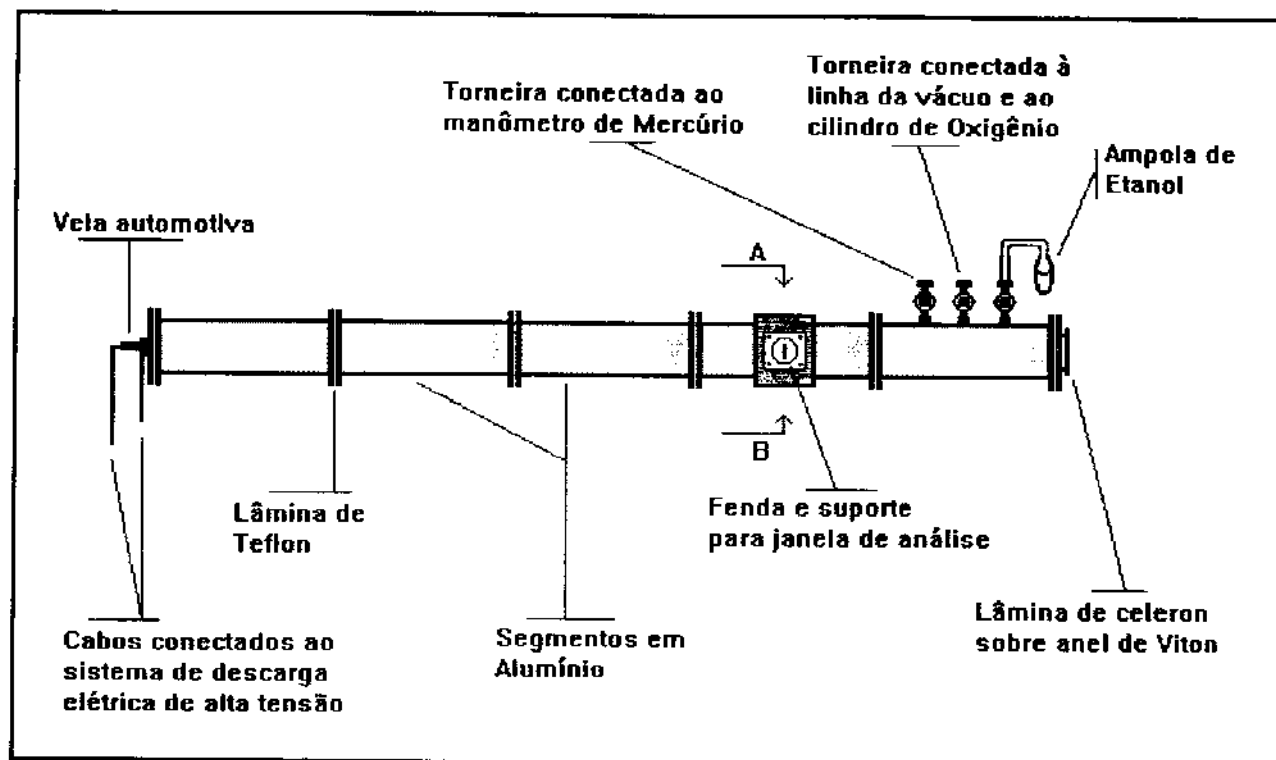


Figura 5: Sistema metálico para obtenção de registros de emissões de chamas explosivas.

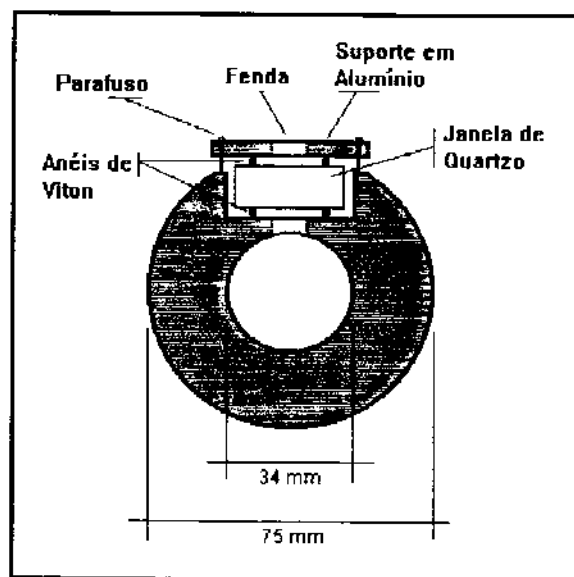


Figura 6: Corte AB na figura 5.

Fendas de 3 mm, janela de quartzo de 15 mm de espessura

A principal vantagem da utilização de um sistema metálico, é a possibilidade de se estudar explosões em misturas gasosas a pressões mais elevadas, sem riscos no momento da explosão. Este sistema também permite um aquecimento de todo o tubo por meio de fitas de aquecimento, evitando a condensação de vapor de Etanol nas paredes internas.

A descarga elétrica para a ignição da mistura é produzida entre os eletrodos de uma vela automotiva, na extremidade do tubo.

Com a explosão a lâmina de Celeron, presa na outra extremidade pela pressão atmosférica é projetada contra um anteparo com amortecimento.

A análise da luminescência da chama é feita através de uma janela de quartzo acoplada a um dos segmentos do sistema. A figura 6 mostra detalhes da colocação da janela.

A figura 7 ilustra uma alteração efetuada no sistema durante o andamento do projeto.

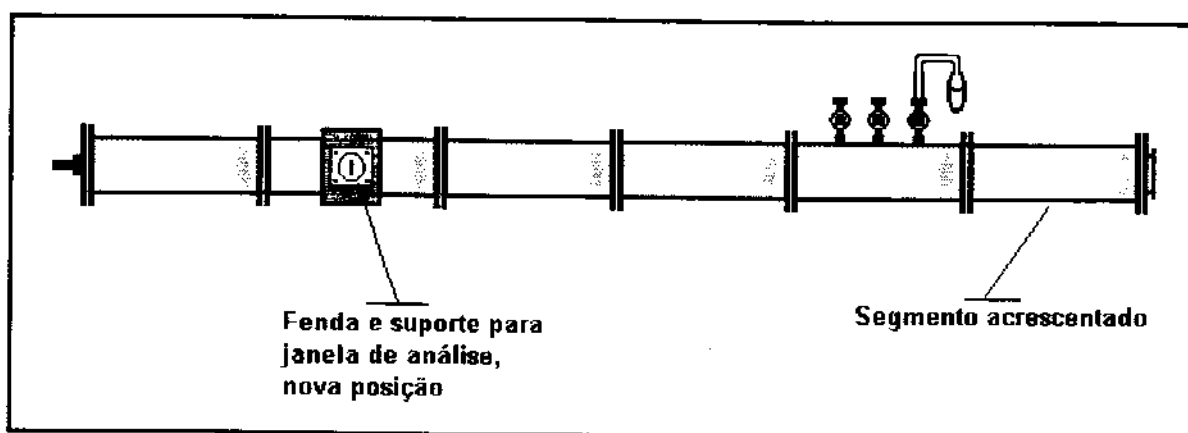


Figura 7: Ilustração da modificação no sistema inicial, apresentado na figura 5. A modificação se deu na posição da janela de observação e no tamanho total do tubo.

Sistema de detecção.

O sistema de detecção foi composto por um monocromador ORIEL com 25 cm de caminho óptico, tendo acoplado na fenda de saída uma fotomultiplicadora Burle 1P28A alimentada com 1000 V CC e conectada ao osciloscópio Nicolet 450 por meio de um cabo coaxial e terminal de $1K\Omega$ ligado em paralelo com a entrada do osciloscópio.

O monocromador foi equipado com grade de difração ORIEL de 1200 linhas/mm (modelo 77233) com máximo de reflexão (*Blaze*) em 450 nm e dispersão recíproca de 2,86 mm/nm.

Construção do "housing" para a fotomultiplicadora.

Foi construído um "housing" para a fotomultiplicadora usando materiais disponíveis no instituto. As figuras 8 e 9 mostram esquemas do "housing" e de seu divisor de tensão, respectivamente.

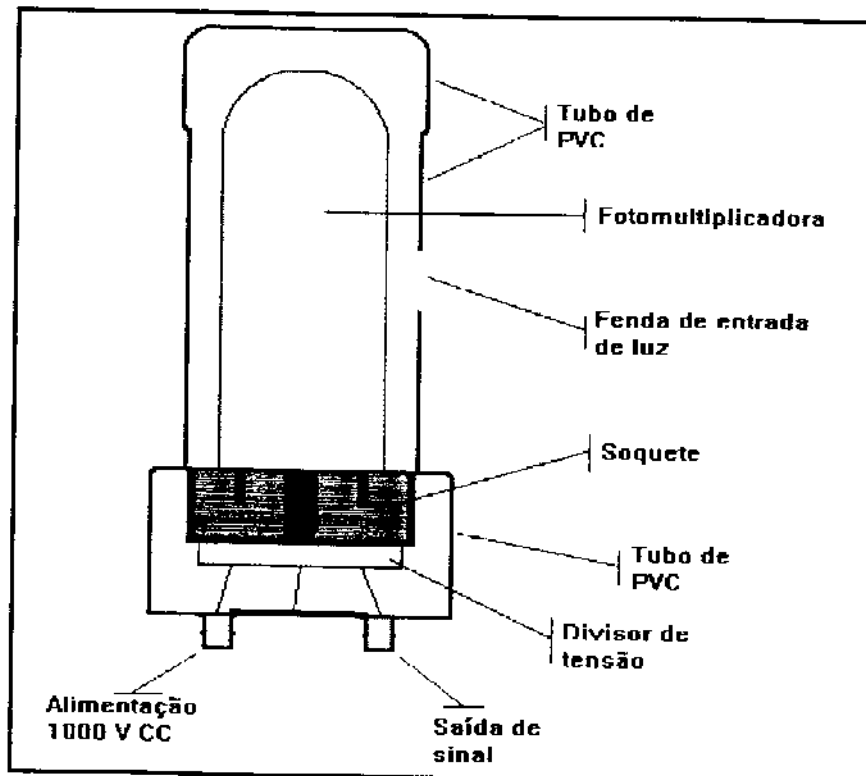


Figura 8: Corte lateral no "housing" da fotomultiplicadora.

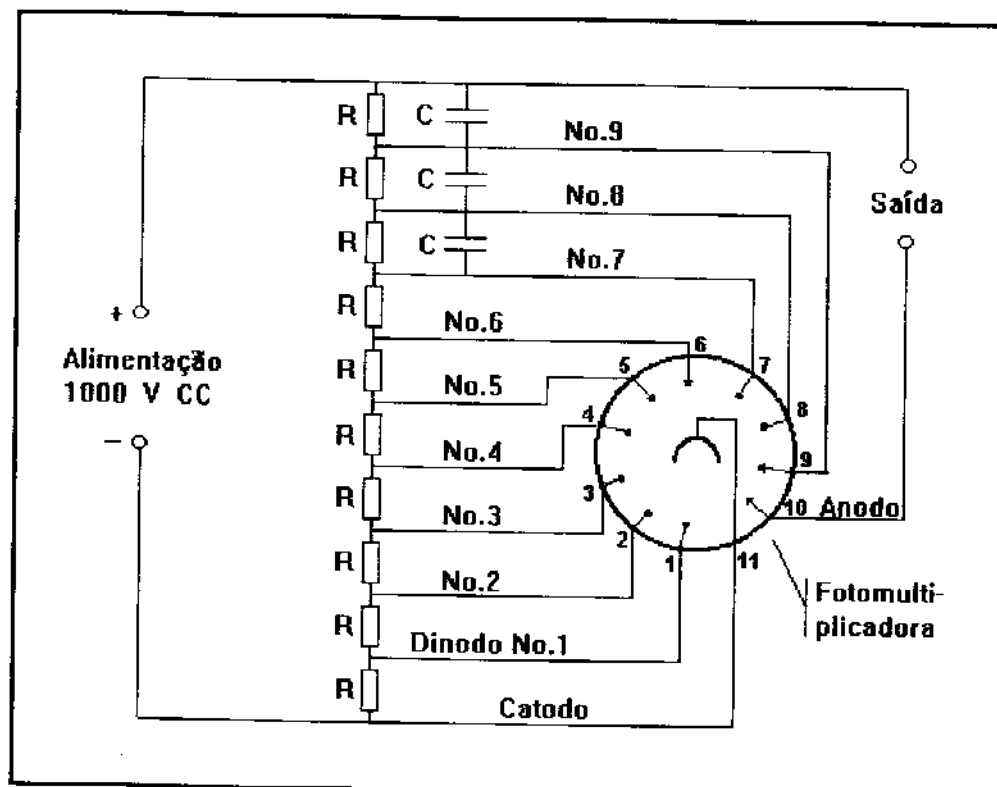


Figura 9: Divisor de tensão da fotomultiplicadora.

$R = 46 \text{ K}\Omega$ e $C = 0,1 \mu\text{F}$ em poliéster.

Sistema de produção de descargas elétricas.

O sistema foi projetado para produzir uma descarga elétrica capacitiva indutiva, pela descarga rápida de um banco de capacitores no primário de um transformador de alta tensão. A potência da descarga pode ser controlada mantendo-se constante a tensão dos capacitores.

A figura 10 mostra o diagrama elétrico do sistema de descarga.

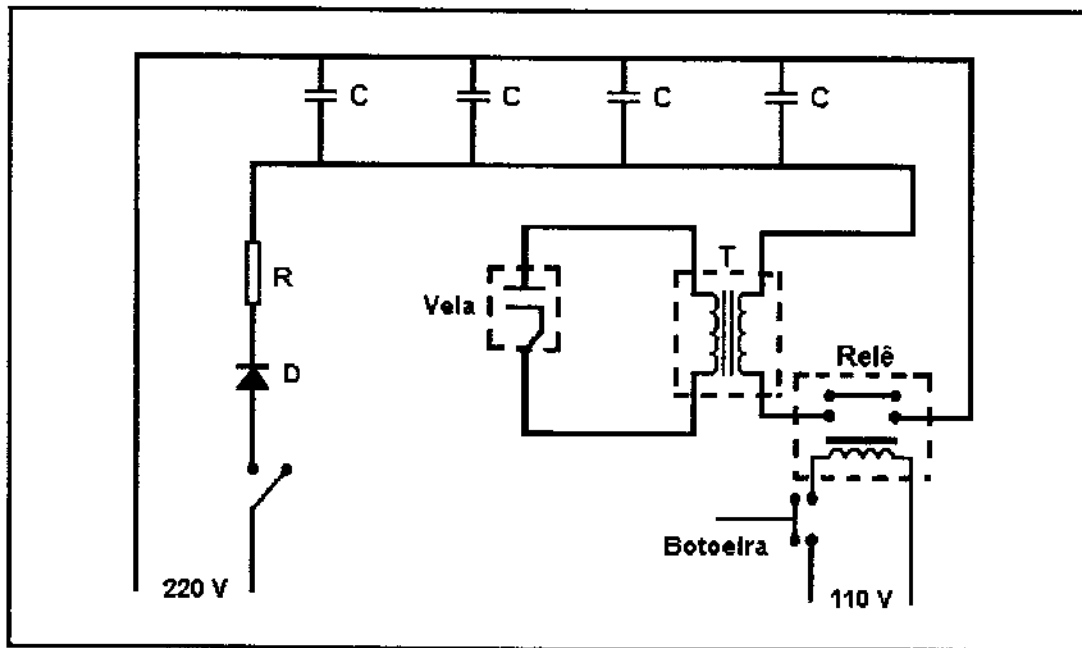


Figura 10: Sistema de descarga elétrica de alta tensão para iniciar a reação explosiva.

Onde: $C = 200 \mu\text{F} / 450 \text{ V}$, $R = 1\text{K}\Omega / 5 \text{ W}$, $D = \text{SKE1/8}$, $T = \text{Transformador}$

A utilização de um relê eletro mecânico, para efetuar o contato elétrico entre o banco de capacitores e o transformador, garante um contato efetivo e igual para todas as descargas.

A descarga dos capacitores é feita diretamente no primário do transformador, induzindo um pulso no secundário com tensão cerca de 65 vezes maior. O sistema mostrou um desempenho satisfatório, produzindo descargas potentes que sempre inflamaram a mistura gasosa.

Foi constatado depois de algum tempo em operação, que um desgaste nos eletrodos do relê provocava um problema com o sinal de engatilhamento. O que ocorria é que com a corrosão nos eletrodos aquele contato passava a gerar um grande ruído eletromagnético, esta interferência se propagava pelos cabos e provocava o disparo do osciloscópio antes da descarga elétrica entre os eletrodos da vela automotiva.

A figura 11 mostra registros do osciloscópio produzidos pelo sinal de engatilhamento. É importante observar que a escala de tempo para os dois registros não é a mesma.

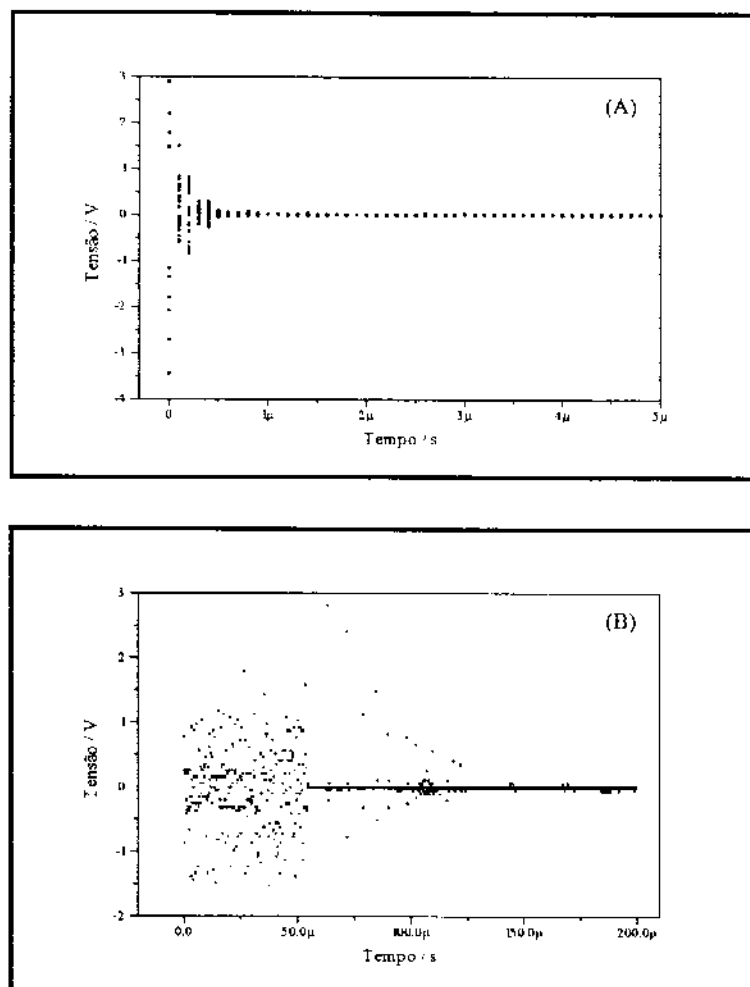


Figura 11: Registros do sinal de engatilhamento.

A) Sinal obtido com o relê desgastado.

B) Sinal obtido após substituição por um relê novo.

A comparação entre os registros mostrados na figura 11 deixa claro que estes dois sinais de engatilhamento não foram produzidos pela mesma fonte. O registro 11(A) é extremamente curto (com duração de 0,5 μs) e intenso; ele é consequência da perturbação eletromagnética produzida no instante em que os contatos elétricos desgastados do relê se juntam.

O registro apresentado na figura 11(B) foi obtido com um relê novo, onde os contatos elétricos estão em bom estado e não produzem muito ruído ao entrarem em

contato. O sinal registrado agora é 100 vezes mais longo que o anterior ($50 \mu\text{s}$) e é consequência da indução produzida pela descarga entre os eletrodos da vela.

O uso de um relê com contatos em bom estado evita que o sinal produzido pela junção dos contatos seja intenso, permitindo a sua discriminação pelo nível de engatilhamento do osciloscópio possibilitando, portanto, o engatilhamento correto pela descarga elétrica entre os eletrodos da vela.

2.1.2) *Características de resposta do arranjo experimental.*

Velocidade de resposta do sistema de detecção.

O sistema de detecção teve sua velocidade de resposta avaliada montando-se na fenda de entrada do monocromador um obturador eletro-mecânico (chopper), com frequência de 4 KHz e iluminado por um feixe de luz proveniente de uma lâmpada incandescente de baixa intensidade. O monocromador foi ajustado para o comprimento de onda de 470 nm com fendas de 1,56 mm. A sala foi mantida no escuro e a luz da lâmpada colimada por uma fenda de 2 mm, para reduzir ao mínimo a quantidade de luz espúria no monocromador. A figura 12 mostra o registro obtido no osciloscópio.

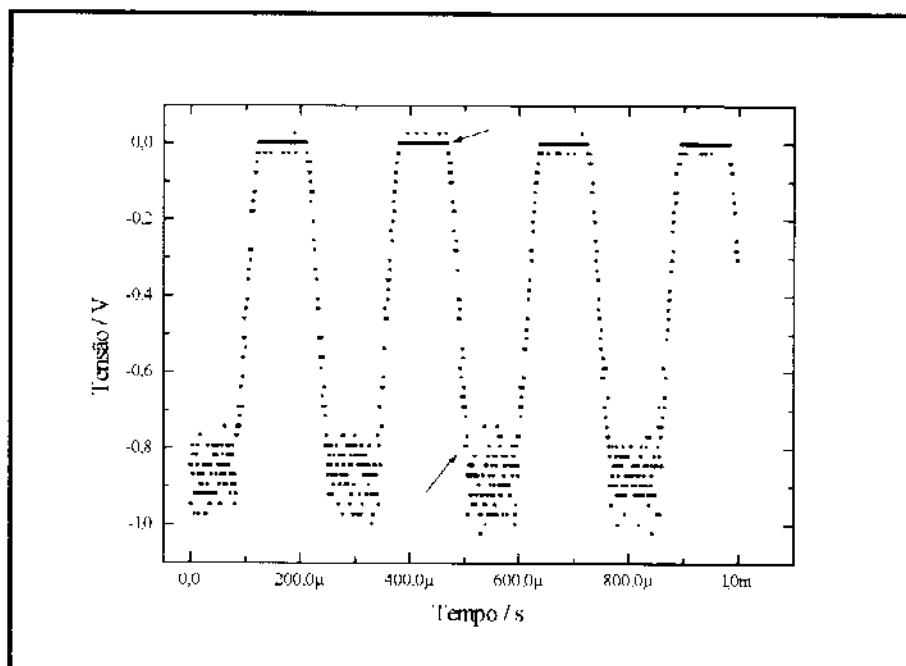


Figura 12: *Teste com obturador para verificação da velocidade de resposta do sistema de detecção.*

O intervalo de tempo compreendido entre as duas seta assinaladas em vermelho na figura 12 é de 40 μ s, correspondendo a uma frequência de resposta do sistema de detecção de 25 KHz. Desta forma foi considerado que a velocidade de resposta do sistema é satisfatória para nossos propósitos.

Alinhamento do sistema de detecção.

O alinhamento do sistema foi feito utilizando um laser de He-Ne (632,8 nm). Para isto as fendas do monocromador foram reduzidas ao máximo e o laser incidido em sua fenda de saída. A posição do monocromador foi ajustada até que fosse possível observar o feixe de luz no interior do tubo de explosão, passando através da janela de quartzo.

Correção do ganho da fotomultiplicadora e da reflexão da grade de difração.

Para permitir o mapeamento de radicais na chama explosiva, é necessário atribuir intensidades de emissão às bandas registradas em diversos comprimentos de onda. Assim se torna necessário corrigir a dependência de "ganho" do sistema de detecção, em função da variação da resposta da fotomultiplicadora e da eficiência de reflexão da grade de difração, com o comprimento de onda.

As figuras 13 e 14 mostram, respectivamente, as curvas de refletância da grade de difração e do ganho da fotomultiplicadora utilizadas.

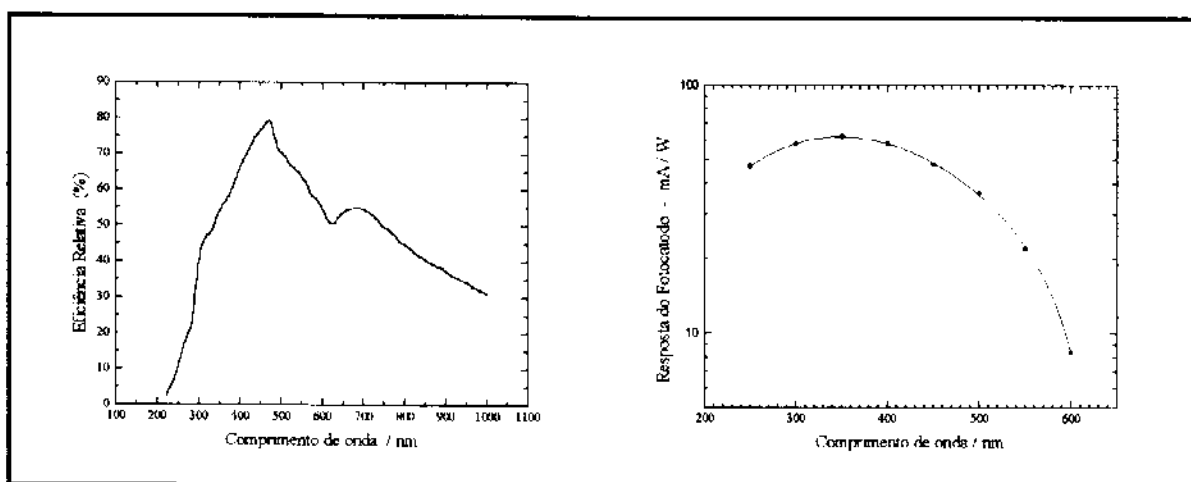


Figura 13: Eficiência de reflexão da grade de difração, modelo 77233 - ORIEL Ref. 24

Figura 14: Resposta da fotomultiplicadora, modelo 1P28A - BURLE Ref. 25

Ref. 24 Oriel Booklet of Grating Efficiency Curves, Oriel Corporation, Stratford, p. 26.

Ref. 25 Catálogo BURLE para Fotomultiplicadoras, Burle Electron Tubes, Lancaster, p. 39.

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

Tabela 1: Dados utilizados para obtenção dos fatores de correção dos registros em função da eficiência de reflexão da grade de difração e da fotomultiplicadora.

Comp. de onda / nm	Eficiência relativa de reflexão da grade (%)	Resposta da fotomultiplicadora (mA / W)
250	11	47
275	20	53
300	40	58
306	44	59
350	54	62
400	66	58
431	74	53
450	77	48
500	70	37
550	63	22
600	55	8

Tabela 2: Fatores de correção obtidos a partir da tabela 1.

Comp. de onda / nm	Fatores de correção referentes à grade de difração	Fatores de correção referentes à fotomultiplicadora	Fatores de correção utilizados
250	4,9	1,3	6,4
275	2,7	1,2	3,2
300	1,4	1,1	1,5
306	1,2	1,0	1,2
350	1,0	1,0	1,0
400	0,82	1,1	0,90
431	0,73	1,2	0,88
450	0,70	1,3	0,91
500	0,77	1,7	1,3
550	0,86	2,8	2,4
600	1,0	8	8

Para o cálculo de valor dos fatores de correção, foi utilizado o máximo de resposta da fotomultiplicadora em 350 nm como referência, e atribuído a este máximo o valor 1. Todos os outros foram obtidos em função do valor em 350 nm. No caso da grade de difração o máximo de reflexão para luz não polarizada ocorre em 450 nm, mas foi considerado o valor de refletância em 350 nm como 1, por este motivo os fatores obtidos para a grade são predominantemente menores do que 1.

Os produtos entre os fatores de correção da grade e da fotomultiplicadora geraram a coluna dos fatores de correção utilizados, na tabela 2.

Correção devido à troca de fendas.

A variação da resposta do sistema de detecção, em função da largura das fendas de entrada e saída do monocromador, foi avaliada com a finalidade de corrigir um dos registros obtidos. A emissão em 431 nm, referente ao radical CH, apresentou uma intensidade muito grande, sendo necessário diminuir as fendas para evitar que ocorresse a saturação da fotomultiplicadora.

Para este teste foi utilizada uma fonte de radiação equipada com lâmpada de mercúrio. Uma fibra óptica foi usada para focalizar a luz na fenda de entrada do monocromador, os demais componentes do sistema foram mantidos.

A tabela 3 traz os resultados das medidas realizadas com três fendas diferentes.

O objetivo inicial de obter um fator de correção apenas para o comprimento de onda de 431 nm foi estendido, para que fosse possível efetuar uma avaliação mais completa do sistema. Também admitindo a possibilidade de que no futuro um fator de correção para outro comprimento de onda seja necessário.

Além das medidas apresentadas na tabela 3 foram obtidas outras, com a finalidade de permitir a correção dos dados gerados por outra mistura gasosa. Neste caso as emissões registradas se apresentaram mais intensas, assim as fendas usadas foram de 0,76 mm para o registro da maioria dos comprimentos de onda, enquanto que em 431 nm foram utilizadas fendas de 0,60 mm. A tabela 4 mostra os resultados obtidos.

Tabela 3: Resultado das medidas de intensidade de registro em função da variação da largura das fendas do monocromador.

Comp. de onda / nm	Intensidade dos registros / UA #		Razões entre as intensidades
	Fendas de 1,24 mm	Fendas de 0,60 mm	Fendas: 1,24 / 0,60
300*	$0,068 \pm 0,003$	$0,020 \pm 0,001$	$3,4 \pm 0,02$
306*	$0,070 \pm 0,004$	$0,021 \pm 0,001$	$3,3 \pm 0,03$
350	$0,187 \pm 0,009$	$0,027 \pm 0,001$	$6,9 \pm 0,08$
400	$0,60 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,008$
431	$1,64 \pm 0,08$	$0,39 \pm 0,02$	$4,2 \pm 0,01$
450	$0,80 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,03$
500	$0,46 \pm 0,02$	$0,123 \pm 0,006$	$3,7 \pm 0,02$
550	$2,8 \pm 0,1$	$0,96 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,05$
600	$0,143 \pm 0,007$	$0,041 \pm 0,002$	$3,5 \pm 0,001$

Tabela 4: Resultado das medidas de intensidade de registro em função da variação da largura das fendas do monocromador. Medidas apenas para 431 nm.

Comp. de onda / nm	Intensidades de registro / UA		Razão entre as intensidades
	Fendas de 0,76 mm	Fendas de 0,60 mm	Fendas: 0,76 / 0,60
431	$0,46 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,009$

Os erros associados a cada medida de intensidade são da ordem de 10 % do valor medido.

Unidades arbitrárias.

* Nas medidas para estes comprimentos de onda foi utilizada uma intensidade luminosa maior do que nas outras. A baixa intensidade de emissão da lâmpada de Mercúrio nesta região impossibilitou a obtenção de registros, utilizando a mesma intensidade luminosa das demais medidas.

2.2) *Preparação de Misturas Explosivas e Obtenção de Registros de Emissão*

O tubo de Alumínio evacuado foi aquecido a 50°C e as misturas gasosas foram preparadas na composição desejada, pela admissão separada de Oxigênio e vapor de Etanol. A admissão do vapor de Etanol ao sistema foi feita após a admissão de Oxigênio, evitando assim o acúmulo de álcool na superfície interna do manômetro de mercúrio, que não é aquecido. O álcool foi injetado no sistema pelo aquecimento de uma pequena ampola que contém o líquido e está diretamente conectada ao sistema, como é mostrado na figura 5.

A mistura foi mantida por 30 minutos no interior do tubo aquecido, para garantir a homogeneização dos gases, em seguida inflamada pela descarga elétrica com o concomitante registro da intensidade de emissão pelo osciloscópio.

Após a explosão, o sistema foi evacuado por cerca de 30 minutos para minimizar a presença de substâncias formadas durante a explosão, que pudessem interferir na explosão subsequente.

O tubo de explosão foi periodicamente limpo a cada 15 explosões. Para esta limpeza a tampa, na qual a vela automotiva está acoplada e o disco de Celeron da outra extremidade foram retirados e um chumaço de palha de aço amarrado a um fio foi passado várias vezes no interior do tubo. 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 etanol. A janela de quartzo foi retirada e limpa com algodão umedecido em acetona. Além da limpeza no interior do tubo os eletrodos da vela automotiva foram lixados, retirando possíveis partículas de fuligem que lá tenham se acumulado.

A limpeza foi feita porque observamos que os registros de emissão deixavam de ser reprodutíveis depois de um certo número de explosões. Provavelmente a presença de contaminantes aderidos às paredes do tubo, ou acumulados nos eletrodos da vela automotiva e que não eram arrastados pelo vácuo, modificavam o processo de combustão chegando até a inibi-lo.

2.3) Medidas Realizadas

Foram realizadas três séries de experimentos, cada série com uma mistura gasosa com diferentes proporções e pressões parciais dos gases. Nas duas primeiras séries foi utilizado o sistema com a configuração mostrada na figura 5.

Uma terceira série de medidas foi feita utilizando o sistema após a modificação no tamanho do tubo e na posição da janela, como é mostrado na figura 7.

As condições de preparação das misturas e configurações usadas nas três séries são descritas na tabela 5.

Tabela 5: Condições utilizadas durante a realização das medidas experimentais.

* 306,4 nm se refere à emissão mais intensa do radical OH, enquanto que 431,3 nm ao radical CH.

	Sistema Utilizado		
	Janela no final do tubo (Figura 5)	Janela no final do tubo (Figura 5)	Janela no início do tubo (Figura 7)
Identificação das séries de medidas	1ª série (S1)	2ª série (S2)	3ª série (S3)
Pressão total da mistura explosiva	75 mmHg	125 mmHg	75 mmHg
Pressões parciais dos gases da mistura explosiva	50 mmHg de O ₂ e 25 mmHg de vapor de Etanol (Mistura A)	100 mmHg de O ₂ e 25 mmHg de vapor de Etanol (Mistura B)	50 mmHg de O ₂ e 25 mmHg de vapor de Etanol (Mistura A)
Comprimentos de onda analisados*	250 a 600, de 50 em 50 nm + 275, 306,4 e 431,3 nm	300 a 600, de 50 em 50 nm + 306,4 e 431,3 nm	300 a 600, de 50 em 50 nm + 306,4 e 431,3 nm
Fendas utilizadas	0,60 mm para 431,3 nm e 1,24 mm nas demais	0,60 mm para 431,3 nm e 0,76 mm nas demais	0,60 mm para 431,3 nm e 1,24 mm nas demais

2.4) *Determinação do Instante do Impacto da Onda de Choque*

A onda de choque, produzida pela explosão no interior do tubo, ao chegar na extremidade fechada pela tampa de Celeron provoca a sua expulsão, abrindo-o para a atmosfera. Como consequência deste processo ocorre a entrada brusca de ar no sistema, modificando as condições da combustão que está ocorrendo na mistura, que tinha sua composição controlada. Este fato torna importante determinar o instante exato onde ocorre a abertura do tubo.

Para determina-lo um microfone foi colado na lâmina de Celeron e conectado ao canal 2 do osciloscópio, obtendo-se o registro do instante em que ocorre o impacto da onda de choque na tampa de Celeron e que provoca a abertura do tubo de explosão.

O microfone foi alimentado por uma pilha de 1,5 V e seu sinal foi registrado no sistema juntamente com o registro da luminescência da chama. A comparação direta entre os tempos de início dos registros do microfone e da luminescência, permitiu a determinação do instante em que o tubo se abre.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao iniciar este capítulo é importante relembrar que, um dos objetivos propostos neste trabalho, era a construção de um sistema que permitisse obter registros de emissão de explosões, a partir de misturas gasosas com pressões parciais e temperatura controladas. O capítulo 2 detalhou toda a construção deste sistema e apresentou os resultados das medidas realizadas para sua caracterização e calibração.

3.1) *Registros de Intensidade de Emissão Luminosa em Função do Tempo*

3.1.1) *Escolha de comprimentos de onda para os registros de emissão de luz.*

Como é mostrado na tabela 5, as medidas de emissão luminosa foram realizadas entre 300 e 600 nm, com intervalos de 50 nm e nos comprimentos de onda iguais a 306 e 431 nm.

Estes comprimentos intermediários foram escolhidos por representarem os máximos da banda de emissão para OH (transição $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$, máximo a 306,4 nm ^{Ref. 11}) e CH (transição $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$, máximo a 431,3 nm ^{Ref. 11}). Os demais comprimentos de onda foram medidos para detectar emissões de outras espécies luminescentes e dar forma ao "perfil" largo da banda de emissão.

3.1.2) *Reprodutibilidade dos registros de emissão a comprimentos de onda constantes.*

A reprodutibilidade dos registros de emissão em um determinado comprimento de onda pode ser avaliada na figura 15. Esta figura apresenta seis registros obtidos em 500 nm, para explosões sucessivas em uma mistura com pressão parcial de vapor de Etanol ($PEtOH$) igual a 25 mmHg e de Oxigênio igual a 50 mmHg (mistura A).

Observamos que os registros representando as 6 explosões diferentes são muito semelhantes quanto a sua forma, com pequenas variações das intensidades.

Os resultados mostraram que a reprodutibilidade dos registros de emissão era muito dependente da composição e homogeneidade da mistura, temperatura do tubo de explosão, potência da descarga elétrica e da quantidade de material acumulado no tubo após uma sucessão de explosões. Pequenas variações destes fatores resultaram em modificações acentuadas no formato dos registros.

Quanto ao material aderido ao tubo, sabemos que é pouco volátil pois não foi eliminado após longos períodos de evacuação.

Ref. 11 R. Mavrodineanu e H. Boiteux, "Flame Spectroscopy", John Willey & Sons, Inc., New York., p. 330 - 333, (1965).

Na tentativa de uma possível identificação deste material, assim como avaliar a influência na transparência da janela pela sua deposição, a janela de quartzo foi retirada após 15 explosões sucessivas e analisada por espectroscopia de absorção UV-Visível.

A figura 16 mostra a comparação entre os espectros obtidos com a janela suja pelas 15 explosões e após limpeza com acetona.

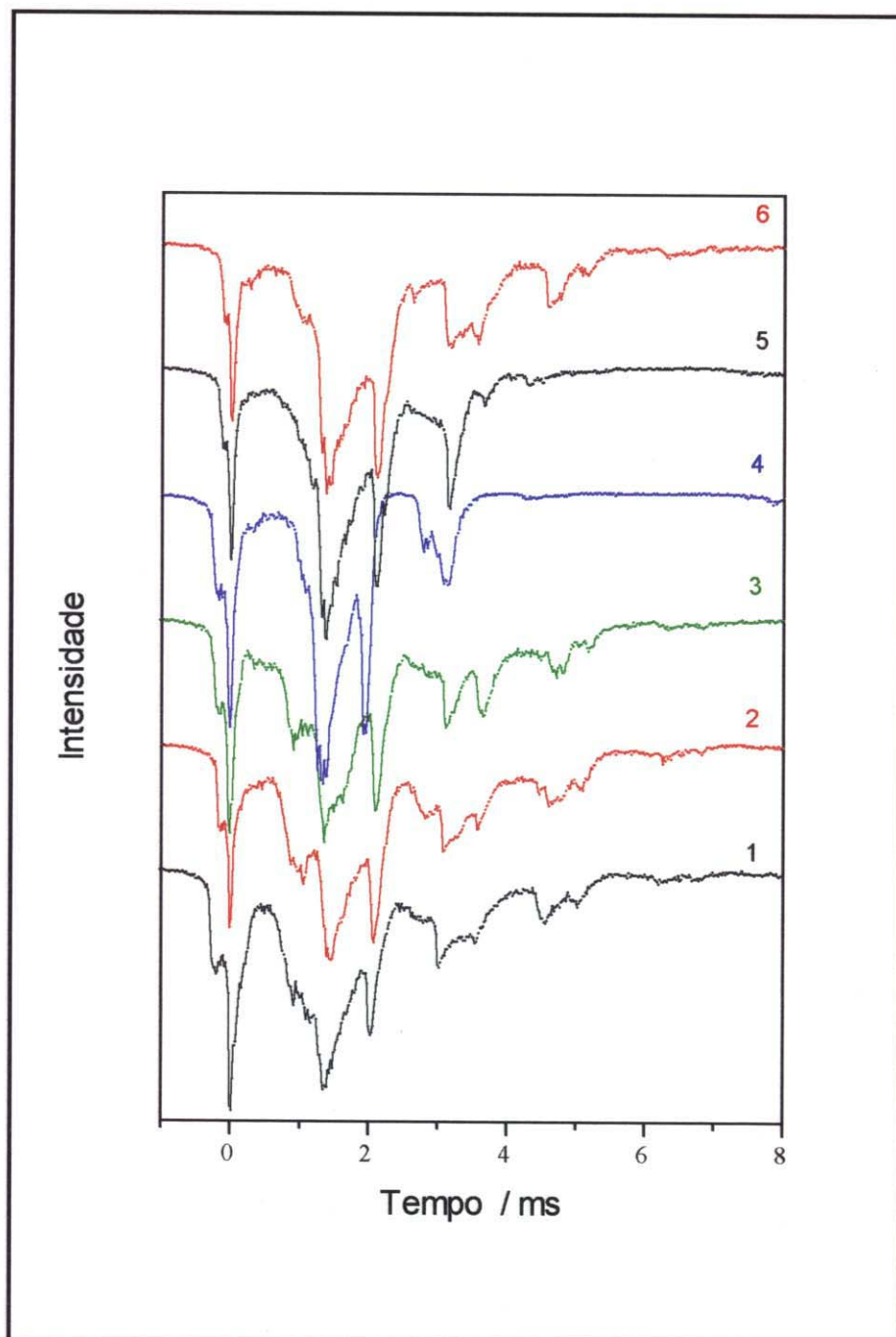


Figura 15: Registros selecionados para representar o comprimento de onda de 500 nm, na primeira série de medidas, (S1).

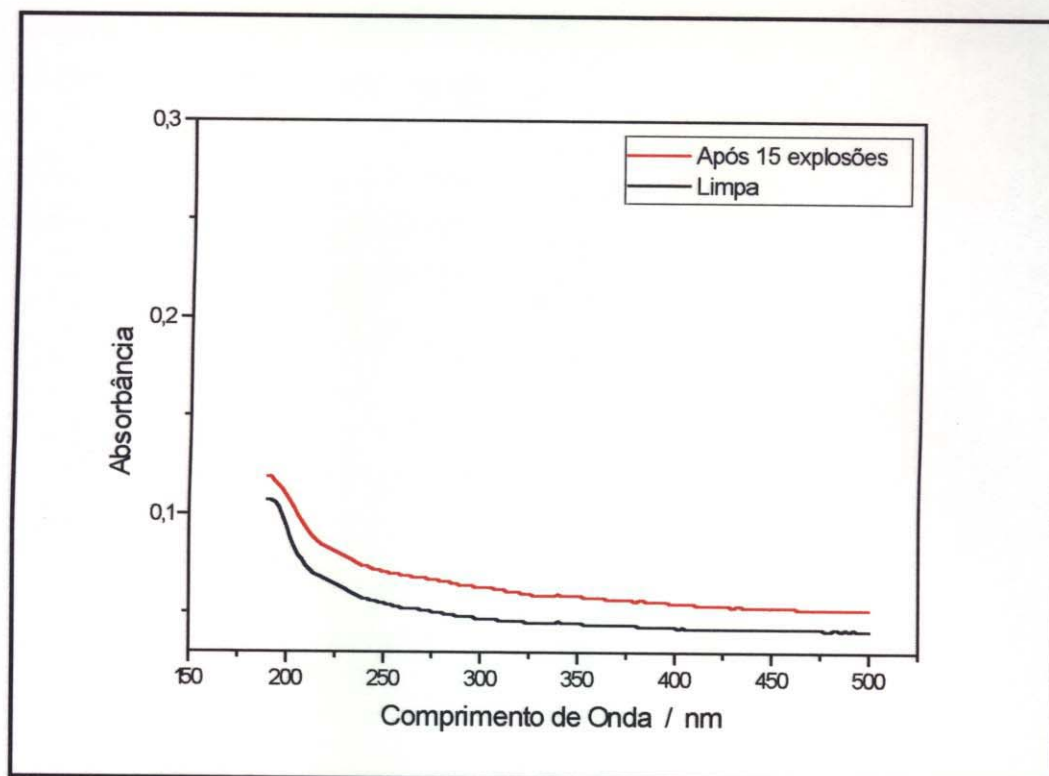


Figura 16: Espectros da janela de quartzo utilizada.

O espectro não indica nenhuma banda de absorção. A ligeira diminuição observada na transparência após este número de explosões não justifica a grande diminuição observada na intensidade luminosa dos registros.

3.1.3) Correção das intensidades dos sinais para a detecção em toda a faixa espectral.

Foi observado que as intensidades luminosas das explosões obtidas com a mistura B, eram maiores do que as obtidas com a mistura A. Devido a este fato não foi possível utilizar as fendas de 1,24 mm para as medidas com a mistura B, pois ocorreu a saturação da fotomultiplicadora durante o registro da luz emitida pela explosão.

Para resolver este problema as fendas do monocromador foram reduzidas para 0,76 mm, e os registros puderam ser feitos sem indícios de saturação da fotomultiplicadora.

O mesmo problema ocorreu para os registros efetuados a 431 nm, onde a intensidade luminosa foi muito grande devido à emissão do radical CH. Neste caso foi necessário diminuir a largura das fendas para 0,60 mm.

A largura de banda associada às medidas, com a utilização das diversas fendas de entrada e saída do monocromador, foi de:

Fendas de 1,24 mm = $\pm 1,77$ nm.

Fendas de 0,76 mm = $\pm 1,09$ nm.

Fendas de 0,60 mm = $\pm 0,86$ nm.

3.2) Tratamento de Dados

Neste item será mostrado o tratamento matemático estatístico realizado com os registros obtidos pelo osciloscópio em cada explosão.

Os registros de intensidade de emissão em função do tempo de várias explosões, mantendo todas as condições do sistema constantes (composição da mistura, comprimento de onda e parâmetros do osciloscópio), foram armazenados em disquetes na forma de arquivos de pontos x,y em linguagem padrão. Os registros que apresentaram reprodutibilidade no seu formato foram sobrepostos, e utilizando um programa adequado o arquivo gerado na sobreposição foi "filtrado", para produzir um gráfico formando apenas uma linha de pontos, com dispersão reduzida.

Com as medidas realizadas nos vários comprimentos de onda, foi possível gerar um gráfico na forma de uma superfície, que relaciona intensidade de emissão, tempo e comprimento de onda.

A partir da superfície foi gerado um gráfico de "curvas de nível", que mostra como linha contínua todos os pontos de mesma intensidade de emissão, segundo o plano correspondente aos eixos tempo versus comprimento de onda.

Este procedimento foi repetido para cada uma das misturas estudadas e para cada posição da janela de quartzo no sistema.

As operações descritas até aqui de forma resumida serão detalhadas nos itens 3.2.1 a 3.2.5.

3.2.1) Somatórias de registros.

Os registros do osciloscópio foram gravados em disquetes pelo próprio aparelho. A conversão da linguagem do osciloscópio para uma linguagem padrão (ASCII) foi feita por um programa fornecido pelo fabricante, que permitiu o manuseio dos arquivos por qualquer programa gráfico comercial.

O primeiro passo no tratamento dos dados consistiu em imprimir os gráficos em papel para comparar forma e intensidade entre eles e selecionar aqueles que apresentavam reprodutibilidade.

A figura 15 mostra os 6 registros selecionados para a emissão a 500 nm da primeira série de medidas, realizada com a mistura de 25 mmHg de vapor de Etanol e 50 mmHg de Oxigênio. Todo o tratamento detalhado nos itens 3.2.1 a 3.2.5 foi feito utilizando este

como exemplo. Os resultados das medidas realizadas para todos os comprimentos de onda, em cada mistura e posição da janela de quartzo estão relatadas nos apêndices 1, 2 e 3.

O início do tratamento consistiu em normalizar os registros, de forma que sua primeira banda de emissão coincidisse com o tempo zero. Esta normalização foi necessária para corrigir as pequenas flutuações no tempo de início dos registros, produzidas pelo sinal de engatilhamento.

A sobreposição de todos os registros selecionados para um comprimento de onda foi feita utilizando o programa "SOMAT", desenvolvido em Turbo Pascal (apêndice 4). Este programa armazena todos os pontos dos registros em cada comprimento de onda, e reordena estes pontos em ordem crescente de tempo, gerando assim apenas um arquivo de pontos para cada comprimento de onda.

A figura 17 mostra o resultado da aplicação do programa "SOMAT" aos 6 registros normalizados da figura 15.

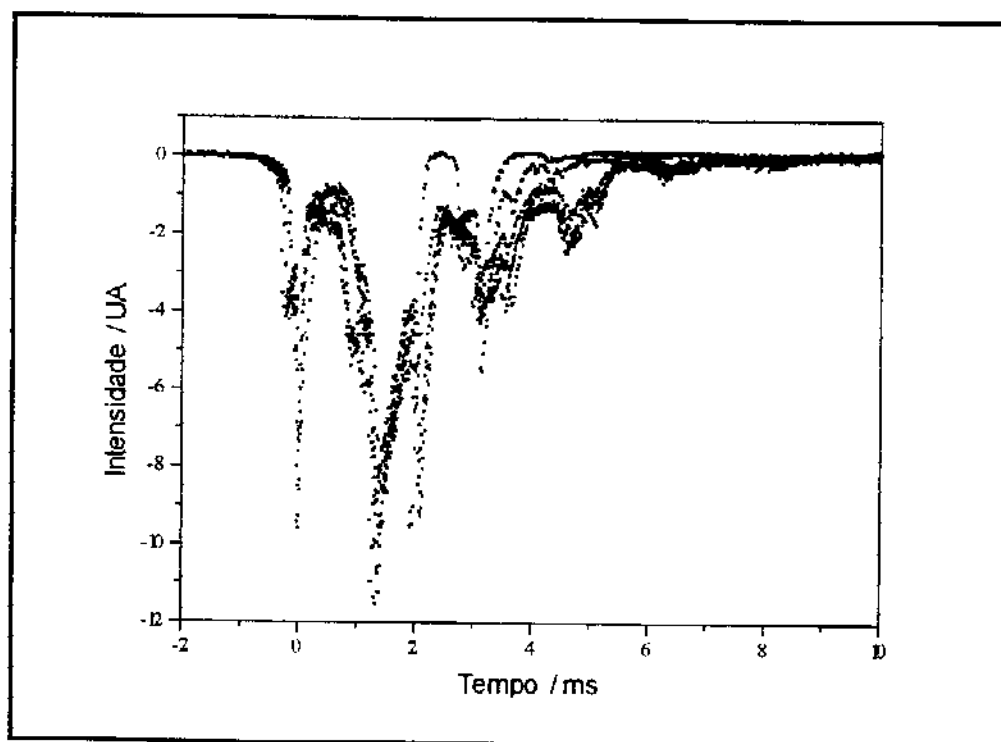


Figura 17: Sobreposição dos seis registros mostrados na figura 15, que se refere às explosões obtidas em 500 nm a partir da mistura A, com o sistema como mostrado na figura 5.

3.2.2) Correção da intensidade de emissão dos registros em função do comprimento de onda.

As intensidades dos arquivos de pontos obtidos pela aplicação do programa "SOMAT" são multiplicadas pelos fatores de correção definidos no item 2.1.2. Esta operação corrige a variação da eficiência de reflexão da grade de difração e resposta da fotomultiplicadora, em função do comprimento de onda.

O arquivo referente ao comprimento de onda de 431 nm também é corrigido devido à troca de fendas pelo fator definido no mesmo item.

3.2.3) Obtenção de uma curva única a partir dos registros sobrepostos. "Smoothing".

A figura 17 mostra que apesar da semelhança entre os registros mostrados na figura 15, há uma variação na intensidade e posição das bandas, o que termina por produzir uma certa dispersão dos pontos quando é feita a sobreposição. A flutuação na posição das bandas é mais significativa no final de cada registro. A flutuação na intensidade das bandas é aleatória e portanto não há motivos para crer que um ou outro registro é o que apresenta a intensidade correta.

Com o objetivo de traçar uma linha suave entre os pontos de cada somatória foi utilizado o programa "Smoothing of Data". Este programa foi implementado por P. A. M. Vazquez et al. ^{Ref. 26} a partir do livro *Numerical Recipes* ^{Ref. 27}, e funciona baseado na Transformada de Fourier. Após efetuar a transformada nos pontos experimentais, o programa pode distinguir a região da transformada que corresponde ao ruído e aquela relativas às bandas reais. O ruído se apresenta com uma frequência distinta daquela relativa às bandas de emissão, assim a aplicação de uma função de apotização adequada pode eliminar esta parte da transformada. A seguir o programa aplica a transformada inversa para obter o gráfico filtrado.

O resultado do tratamento é um traço praticamente contínuo, representando a posição das bandas experimentais. A figura 18 mostra o resultado obtido com a aplicação deste programa no arquivo de pontos que gerou a figura 17.

Ref. 26 P.A.M. Vazquez e P.H. Guadagnini, "Filtragem Digital de Ruídos em Dados Espectroscópicos por Transformada de Fourier", 14th Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, 15 a 18 de maio de 1991.

Ref. 27 H.P. William, P.F. Brian, A.T. Saul e T.V. William, "Numerical Recipes", Cambridge University Press, Cambridge, p. 495-497 (1986).

Os apêndices 1, 2 e 3 mostram os gráficos equivalentes ao da figura 18, para todas as 3 séries de medidas realizadas.

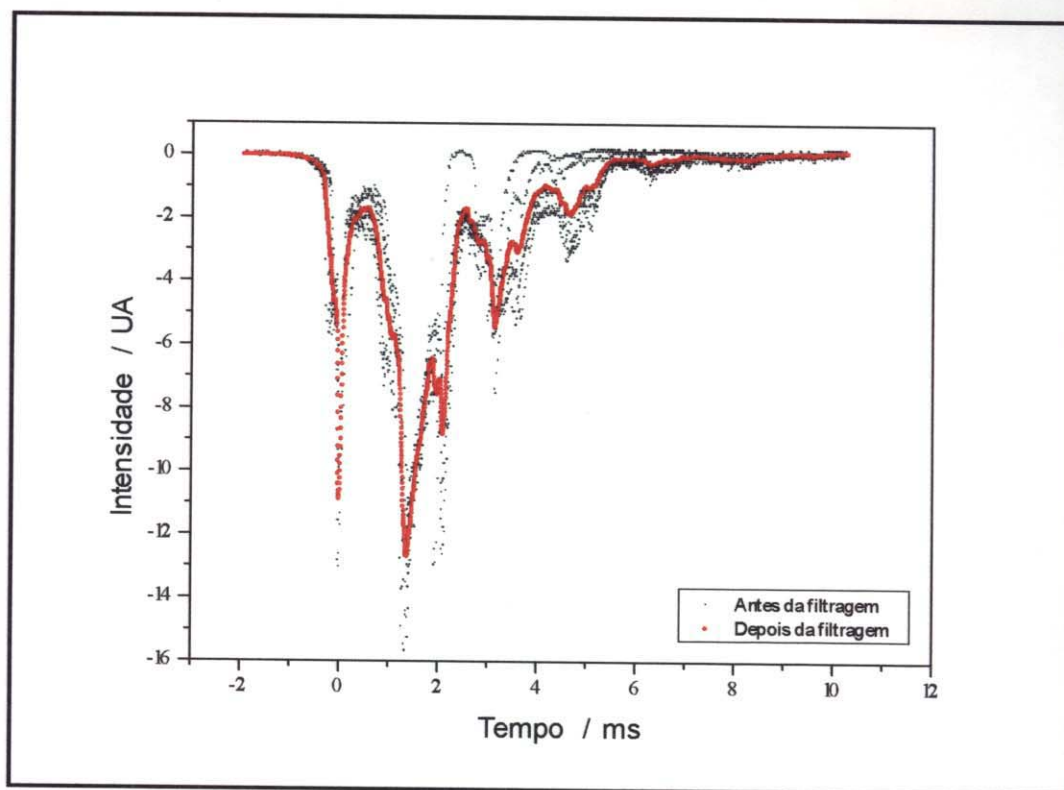


Figura 18: Resultado da aplicação do programa "Smoothing of Data" em vermelho, sobre o gráfico da figura 17, em preto.

3.2.4) Superfícies correlacionando comprimento de onda, tempo e intensidade de emissão.

Com o objetivo de facilitar a comparação entre os registros, e permitir uma completa visualização da emissão nos diferentes comprimentos de onda em função do tempo, foram construídas superfícies que relacionam as variáveis tempo, comprimento de onda e intensidade de emissão.

O programa "CUT" (apêndice 4) gera um arquivos de pontos x,y,z a partir dos arquivos obtidos com o programa "Smoothing of Data", utilizando como parâmetro um arquivo contendo valores de tempos selecionados. Os arquivos gerados pelo programa "CUT", quando tratados pelos programas gráficos adequados, produzem as superfícies desejadas.

Entre os programas gráficos disponíveis decidimos pela utilização do "GNUPLOT" (apêndice 4). Este programa não necessita que os intervalos entre as coordenadas x e y sejam constantes, possibilitando portanto, a introdução dos dados em comprimentos de onda intermediários.

Para facilitar a visualização da superfície os valores de intensidade em cada ponto do registro do osciloscópio, que são originalmente obtidos como valores negativos, foram multiplicados pelo fator (-1). Assim a superfície é gerada com valores positivos para a intensidade de emissão.

As figura 19, 20 e 21 mostram as superfícies obtidas nas três séries de medidas, utilizando o programa "GNUPLOT".

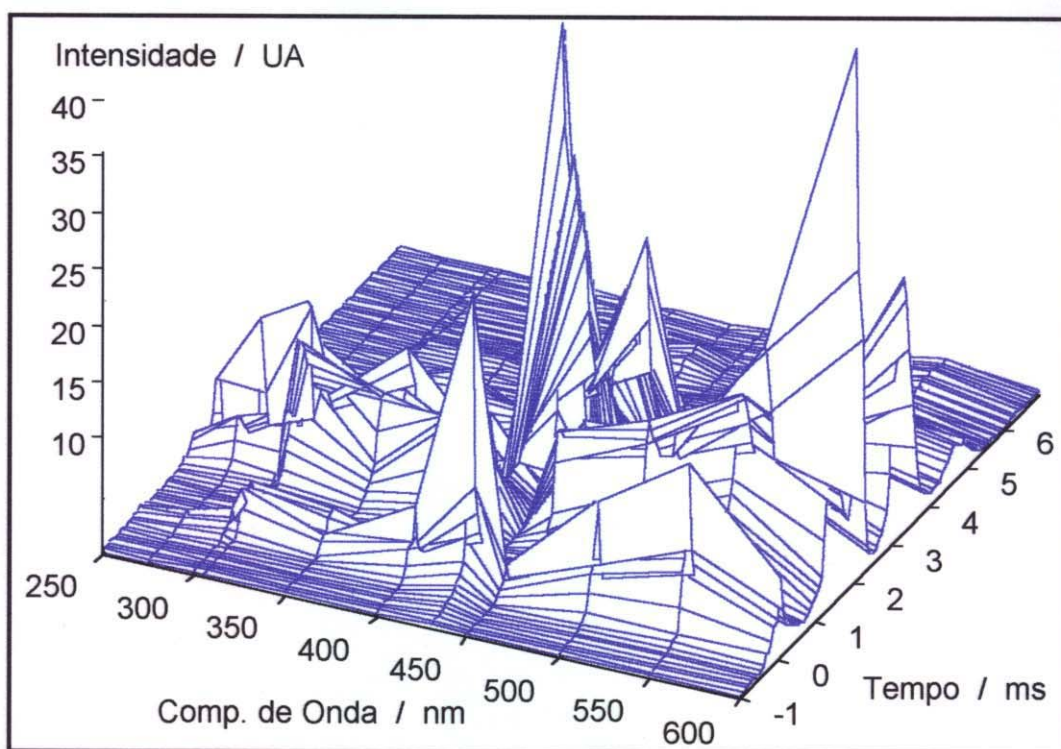


Figura 19: Superfície gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1).

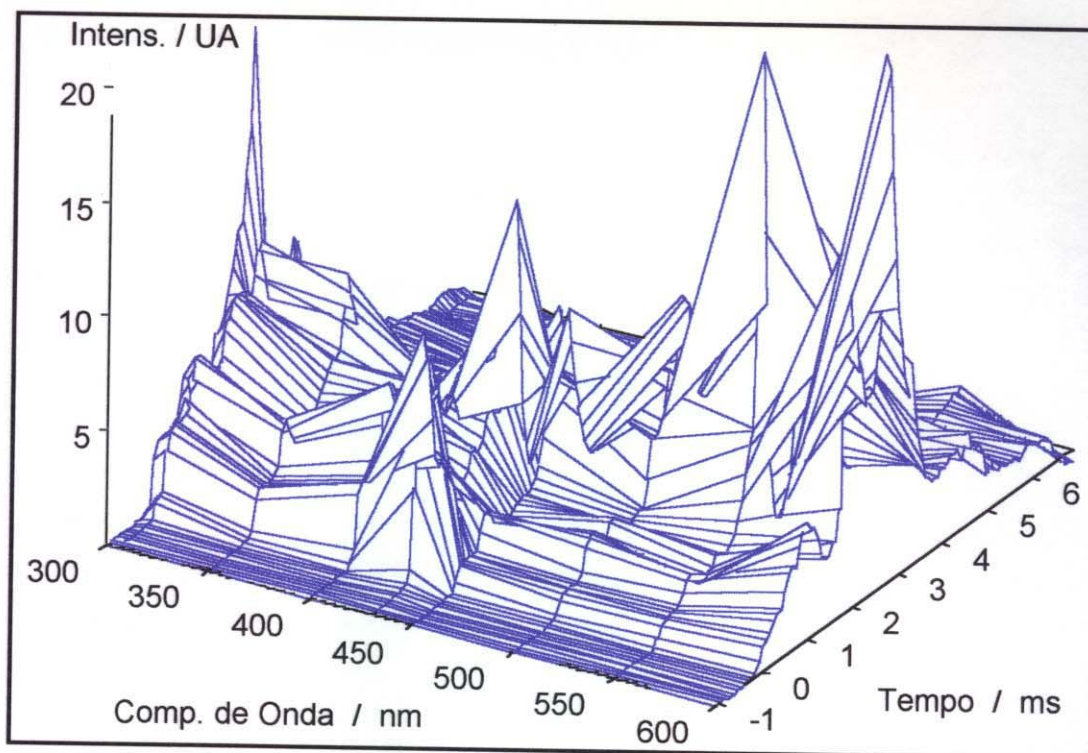


Figura 20: Superfície gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2).

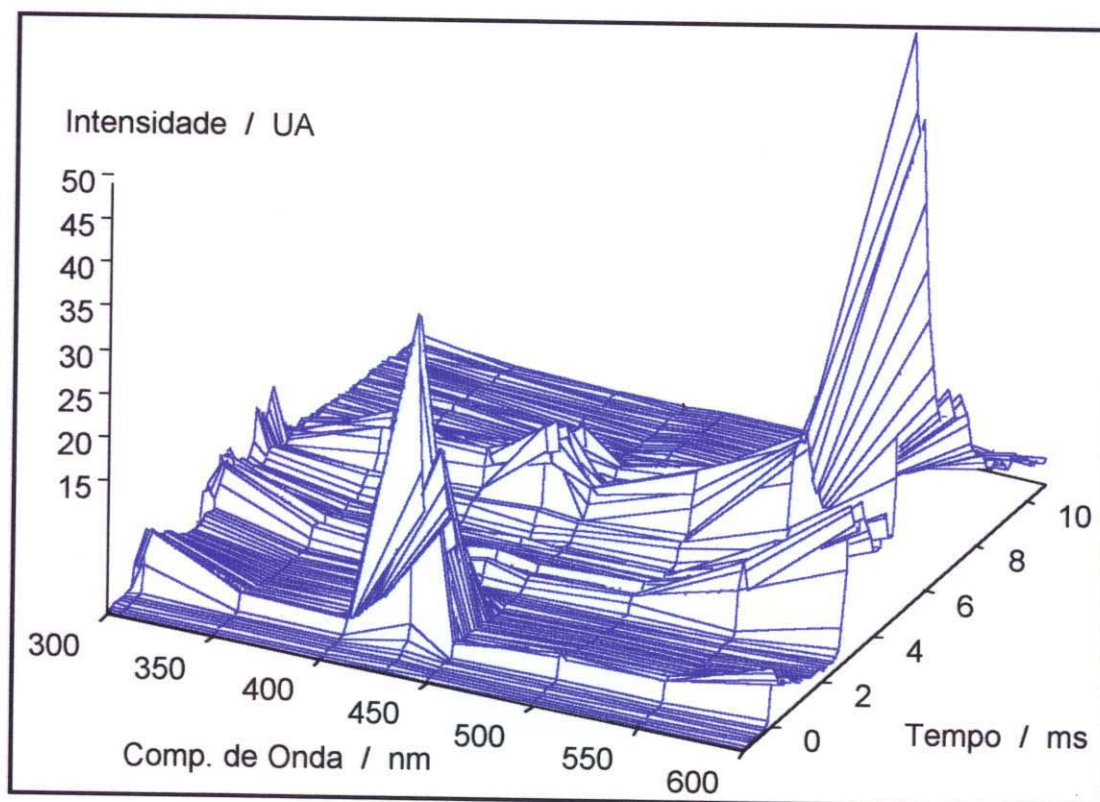


Figura 21: Superfície gerada pelo programa "GNUPLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3).

3.2.5) "Curvas de nível" obtidas a partir das superfícies.

A partir das superfícies foram obtidos gráficos que representam suas curvas de nível. Estas curvas mostraram-se bastante úteis na análise dos resultados, facilitando muito a análise da distribuição das emissões nos diversos comprimentos de onda e tempos de registro. Estas curvas, correspondentes às superfícies anteriores, são mostradas nas figuras 22, 23 e 24.

A análise dos resultados através das curvas de nível deve ser feita considerando que, cada linha no gráfico une os pontos de mesma intensidade de emissão, sendo que esta intensidade é indicada pela cor da linha. Os valores de intensidade relativos a cada cor são mostrados na legenda ao lado de cada figura, porém algumas cores são repetidas. Para identificar exatamente a intensidade de uma cor repetida basta observar as cores das linhas vizinhas e seguir a sequência.

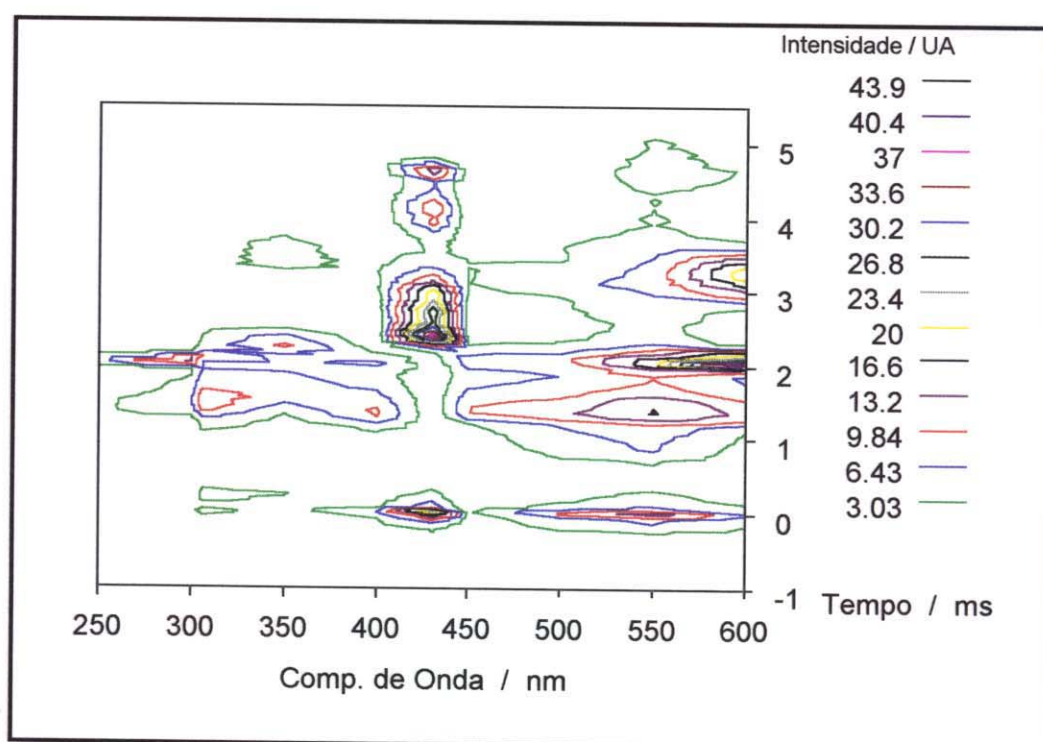


Figura 22: Curva de nível gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1).

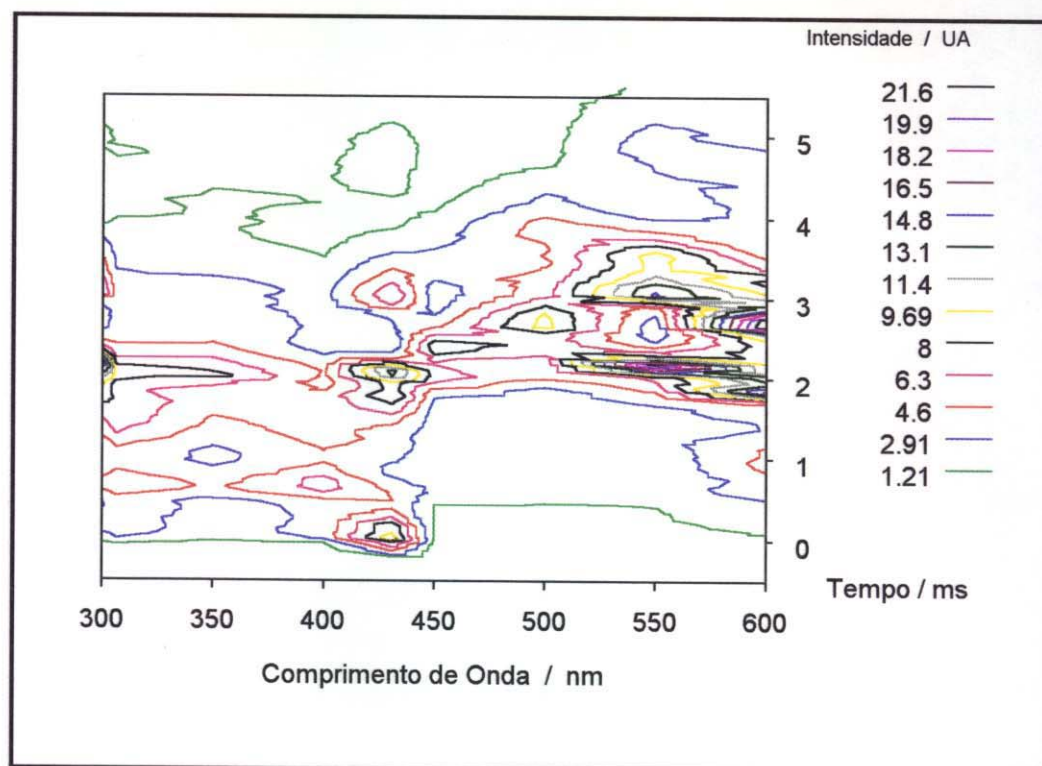


Figura 23: Curva de nível gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2).

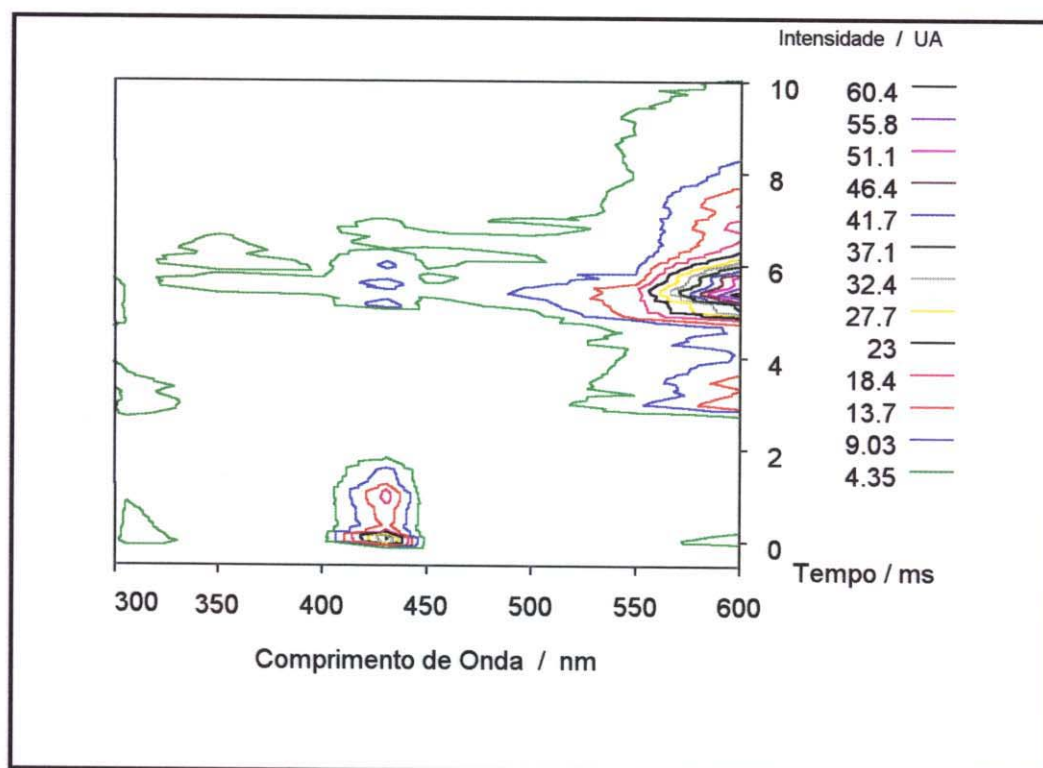


Figura 24: Curva de nível gerada pelo programa "GNU PLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3).

3.3) Análise dos Resultados

3.3.1) Informações geradas pelo microfone.

Conforme relatado no item 2.4, foi determinado com o auxílio de um microfone, o instante que a onda de choque resultante da explosão atingiu a extremidade do tubo de Alumínio abrindo-o.

Os registros do sinal do microfone foram obtidos simultaneamente com os registros da fotomultiplicadora em uma série de experimentos realizados para esta finalidade. Nesta série as condições experimentais foram reproduzidas e observou-se a reprodutibilidade no formato dos registros quando comparados.

A figura 25 mostra a forma típica dos registros obtidos no osciloscópio, para um experimento onde foi feito o registro simultâneo do sinal da fotomultiplicadora e do microfone.

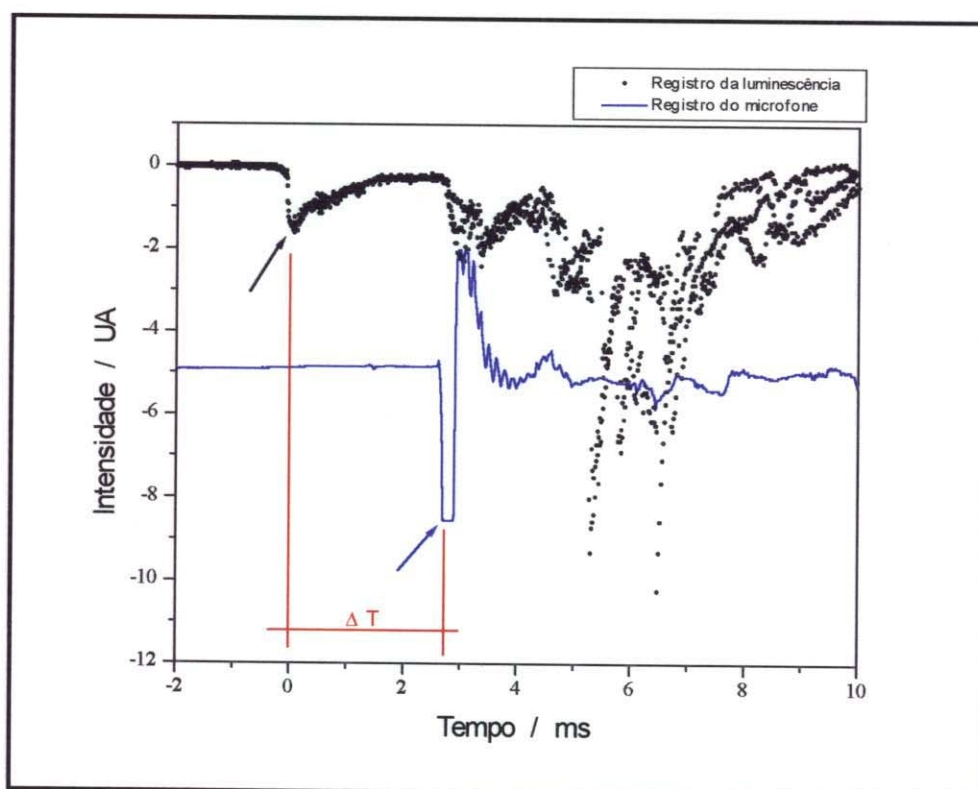


Figura 25: Registro simultâneo dos sinais enviados pela fotomultiplicadora e pelo microfone, durante um experimento realizado em 450 nm para a S3.

ΔT = Intervalo de tempo compreendido entre o início de cada registro.

Se observa nesta figura: em preto o registro do canal 1 do osciloscópio, ligado à fotomultiplicadora e em azul, o registro do canal 2 ligado ao microfone. As setas preta e azul, indicam os pontos de máximo da primeira banda de cada registro, indicando a chegada da frente de chama ao sensor. O intervalo de tempo ΔT entre estes dois pontos, é o tempo que a frente de chama demora para se deslocar entre os dois sensores.

As figuras A1.1, A2.1 e A3.1 nos apêndices 1, 2 e 3, respectivamente, mostram os registros típicos do sinal do microfone para cada uma das séries de medidas, de forma análoga à mostrada pela figura 25.

A tabela 6 traz os resultados obtidos para cada série de medidas mostrando principalmente a boa reprodutibilidade entre os intervalos de tempo compreendidos entre os eventos assinalados pela seta preta e azul na figura 25.

Tabela 6: Resultados obtidos a partir das medidas realizadas com o microfone.

Séries de medidas	S1	S2	S3
Intervalo de tempo médio compreendido entre o início do registro da fotomultiplicadora e do microfone / ms	$2,50 \pm 0,17$	$0,76 \pm 0,10$	$2,70 \pm 0,08$

Estes resultados mostram que o tubo sofre uma abertura, devido à chegada da frente de chama na tampa de Celeron, durante o tempo em que ainda se está efetuando o registro da emissão luminosa da chama. Esta abertura provoca uma entrada brusca de ar no tubo, já que este se encontrava à uma pressão interna abaixo da atmosférica. Desta forma ocorre uma grande turbulência no interior do tubo, a partir do momento de abertura e o processo de queima que ainda ocorre em seu interior sofre uma forte perturbação. Com isto a reprodutibilidade das bandas finais do registro é diminuída.

Estes resultados nos levaram à identificação de dois processos de queima distintos. O primeiro processo ocorre durante o tempo em que o tubo se encontra fechado, ou seja, antes da chegada da onda de choque na tampa de Celeron. Este processo é caracterizado pela parte inicial de cada registro, cujo "tamanho" é representado na tabela 6 pelo intervalo de tempo médio para a série de medidas S1, S2 e S3.

Ao efetuar a sobreposição dos registros observa-se nesta região uma dispersão menor dos pontos, quando comparado com a parte final da mesma sobreposição, o que pode ser observado nas figuras iniciais dos apêndices 1, 2 e 3.

O segundo processo de queima se inicia no momento em que ocorre a abertura do tubo, este é apresentado pela região final do registro. Sua característica principal é a maior dispersão dos pontos, observada após se efetuar a somatória dos registros em cada

comprimento de onda. Esta dispersão ocorre devido à turbulência no sistema provocada pela entrada de ar no tubo.

3.3.2) Medidas de velocidade de propagação das chamas.

Os dois sensores inseridos em posições diferentes e conhecidas no tubo de explosão, forneceram uma configuração experimental que permitiu obter medidas de velocidade média de propagação das chamas explosivas.

A propagação da onda de choque no interior do tubo não ocorre com velocidade constante, desta forma, utilizando apenas dois sensores é possível determinar somente as velocidades médias em regiões entre dois pontos do tubo.

A tabela 7 mostra os resultados das medidas de velocidade da chama no tubo, que compreendem a região final do tubo para as medidas das séries S1 e S2 e, praticamente o comprimento total do tubo, para a série S3.

Tabela 7: Velocidades médias de propagação das chamas em determinadas porções do tubo.

Séries de medidas	Distância percorrida entre os sensores / cm	Tempo gasto pela chama / ms	Velocidade média aproximada / ms ⁻¹
S1	29 ± 0,1	2,50 ± 0,17	115 ± 8
S2	29 ± 0,1	0,76 ± 0,10	380 ± 50
S3	85 ± 0,1	2,70 ± 0,08	315 ± 9

A primeira conclusão que estes resultados nos fornecem diz respeito ao processo de combustão que ocorre nas misturas estudadas. As baixas velocidades observadas indicam que ocorre apenas a queima do combustível, sem detonação.

Conforme foi mencionado na introdução, as detonações produzem chamas que atingem velocidades da ordem de milhares de metros por segundo ^{Ref. 11}. Nos processos de queima, onde a transferência da zona de reação entre as camadas gasosas é governada pelos mecanismos de condução de calor e difusão de espécies, as velocidades observadas são da ordem de dezenas de metros por segundo ^{Ref. 11}, como as obtidas neste trabalho.

Ref. 11 R. Mavrodineanu e H. Boiteux, "Flame Spectroscopy", John Willey & Sons, Inc., New York., p. 18, (1965).

A comparação entre as velocidades observadas para as três séries apresenta outros resultados interessantes. As medidas de S1 e S2 foram ambas realizadas com a janela na posição final do tubo, onde havia apenas 29 cm para serem percorridos pela chama antes de atingir a tampa, porém a mistura utilizada não foi a mesma. A PO_2 (pressão parcial de Oxigênio) em S2 era o dobro da PO_2 em S1, e a pressão total de S2 era 1,67 vezes a pressão de S1, estas alterações na mistura gasosa produziram um aumento de cerca de três vezes na velocidade de propagação das chamas.

A comparação entre S1 e S3 é a que permitiu uma análise mais detalhada do movimento da frente da chama no interior do tubo. Estas séries foram realizadas com a mesma mistura, porém com posições de análise diferentes no tubo.

Observa-se neste caso uma diferença de cerca de três vezes na velocidade média de propagação das chamas. A figura 26 ilustra a observação experimental.

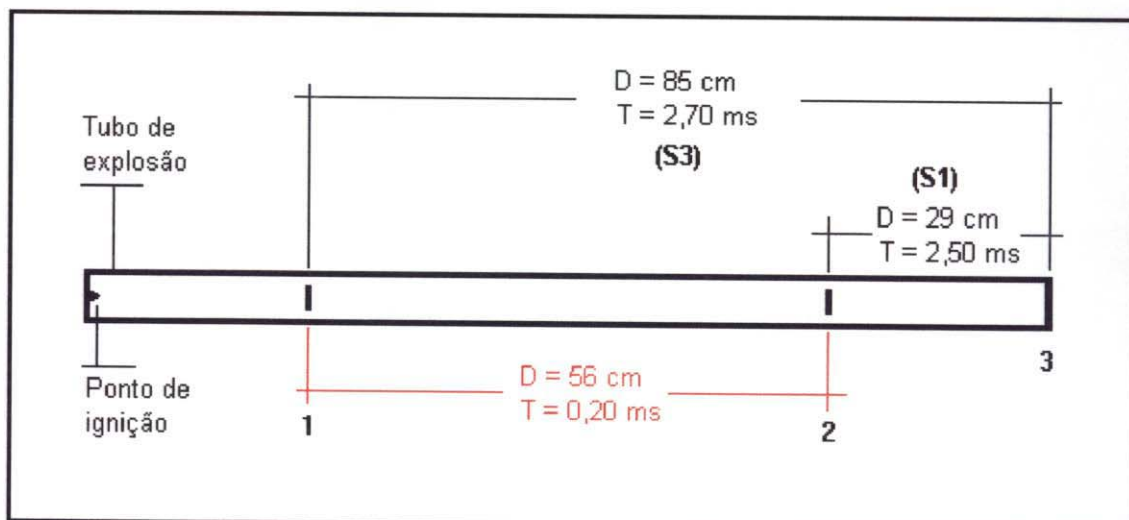


Figura 26: Ilustração de observações sobre velocidades médias de propagação das chamas para as séries S1 e S3, onde: D = Distância percorrida pelas chamas. T = Tempo gasto pelas chamas para percorrer a distância D . 1 e 2 = Posições da janela de quartzo no tubo. 3 = Posição do microfone no tubo.

A figura ilustra o tubo de explosão com as duas posições onde foram efetuados os registros de emissão luminosa, a posição do microfone, as distâncias percorridas pelas chamas e os respectivos tempos gastos.

Em vermelho o resultado de um cálculo simples, que mostra a ocorrência de uma flutuação grande na velocidade de propagação das chamas ao percorrermos o tubo. Esta flutuação consiste na redução da velocidade das chamas, em um ponto em torno do centro do tubo.

A figura 27 mostra um diagrama de um estudo fotográfico realizado por O. C. de C. Ellis ^{Ref. 28} e citado por B. Lewis ^{Ref. 12}, realizado a partir de uma explosão ocorrendo no interior de um tubo de vidro fechado.

As fotografias foram feitas com o uso de um obturador eletro mecânico, em intervalos de tempo constantes durante a propagação das chamas no interior do tubo. Cada fotografia mostra uma posição diferente para a frente de chama. No final do processo obteve-se a imagem que mostra os diversos perfis da propagação da frente de chama, representados por linhas no diagrama da figura 27.

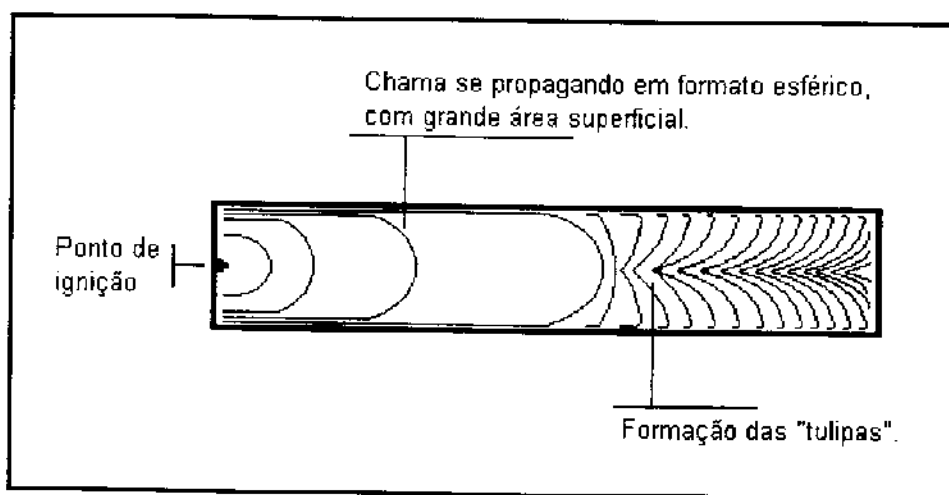


Figura 27: Diagrama demonstrando a formação de "tulipas" em uma explosão no interior de um tubo fechado.

Neste diagrama podemos observar que a velocidade de propagação de chamas no interior de tubos fechados é crescente até um ponto próximo de sua metade. A partir deste ponto passa a ocorrer uma perturbação no sistema denominada por "tulipas", causando uma drástica redução na velocidade de propagação da frente de chama.

"Tulipas" são um tipo de instabilidade que se formam em explosões no interior de tubos. Elas acontecem a partir da metade do comprimento do tubo, e se apresentam com um formato que lembra as flores Tulipas, daí seu nome. A turbulência dos gases no interior das "tulipas" produz a redução na velocidade de propagação das chamas e pode levar a processos diferenciados de combustão, com consequente produção de diferentes radicais na chama, responsáveis pelas grandes diferenças nas emissões destas regiões.

Ref. 28 O.C. de C. Ellis, *Fuel* 7, p. 502 (1928).

Ref. 12 B.Lewis e G.V.Elbe, "Combustion. Flames and Explosion of Gases".Academic Press, Inc., Orlando (1987), 3ª ed., p. 395, 547, 566.

O motivo que leva à formação das "tulipas" ainda não está bem determinado, apesar do grande número de trabalhos sobre o assunto (Ref. 21 e 29 a 34).

Todos estes trabalhos descrevem o surgimento de "tulipas" para explosões em sistema fechados. A única ressalva é feita por R. Starke *et al.* Ref. 32 que menciona que J. Jarosinski *et al.* Ref. 35 observaram o surgimento de "tulipas" em sistemas semi-abertos.

Em nosso trabalho, o tubo se mantém fechado até o momento em que a onda de choque o abra. Antes de ocorrer a abertura há tempo para a ocorrência de uma série de processos, semelhantes aos que ocorrem num tubo completamente fechado. Desta forma acreditamos que há tempo também para a formação de "tulipas" antes da abertura e entrada de ar no tubo. Isto justificaria o decréscimo na velocidade de propagação da frente de chama, quando medida na extremidade próxima à tampa de Celeron, de acordo com os resultados mostrados na tabela 7.

-
- Ref. 21 B.N'Konga, G.Fernandez, H.Guillard, B.Larroutou, "Numerical Investigations of the Tulip Flame Instability - Comparisons with Experimental Results", *Combust. Sci. and Tech.*, **87**, p. 69 (1992).
- Ref. 29 W.Steinert, D.Dunn-Rankin, e R.F.Sawyer, "Influence of Chamber length and equivalence ratio of flame propagation in a constant-volume duct", Paper 82-72, Western State Section, The Combustion Institute, (also Lawrence Berkley Laboratory Report LBL 14965, Berkley, (1982).
- Ref. 30 D.Dunn-Rankin, "The interaction Between a laminar flame and its self-generated flow", Ph. D Thesis, University of California, Kerkley, (1985).
- Ref. 31 D.Dunn-Rankin, P.K.Barr, e R.F.Sawyer, "Numerical and experimental study of 'tulip' flame formation in a closed vessel", *21st. Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1291 - 1301.
- Ref. 32 R.Starke e P.Roth, "An Experimental Investigation of Flames Behavior During Cylindrical Vessel Explosions", *Combustion and Flame*, **66** p. 249-259 (1986).
- Ref. 33 A.K.Oppenheim e A.F.Ghoniem, *AIAA 21st Aerospace Sciences Meeting*, p. 1-10 (1983).
- Ref. 34 G.H.Markstein (Ed.), "Nonsteady Flame Propagation", Pergamon Press, Oxford, (1964).
- Ref. 35 J.Jarosinski, R.A.Strehlow e A.Azarbarzin, *19th Symp. (Int.) on Comb.*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1549 (1982).

3.3.3) Mapeamento de espécies luminescentes.

Como um dos objetivos deste trabalho é o mapeamento de radicais em chamas explosivas, em sistema fechados, a parte final de cada registro que representa o segundo processo de queima após a abertura do tubo, não será considerada no decorrer da discussão. Serão analisados apenas os dados referentes ao primeiro processo de queima.

Para isto os gráficos que representam as "curvas de nível" das superfícies foram "cortados", nos tempos indicados na tabela 6, permitindo um estudo detalhado dos processos que ocorrem neste intervalo de tempo.

Os resultados destes cortes são apresentados nas figuras 28, 29 e 30.

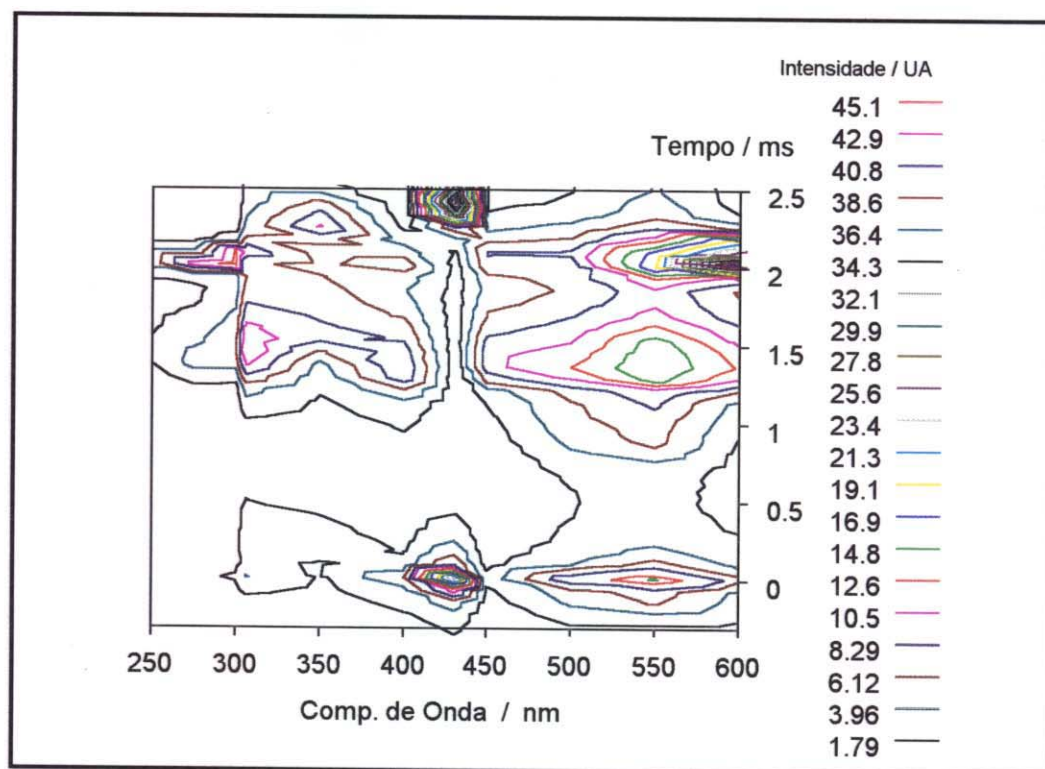


Figura 28: Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLLOT" a partir dos dados coletados na primeira série de medidas (S1).

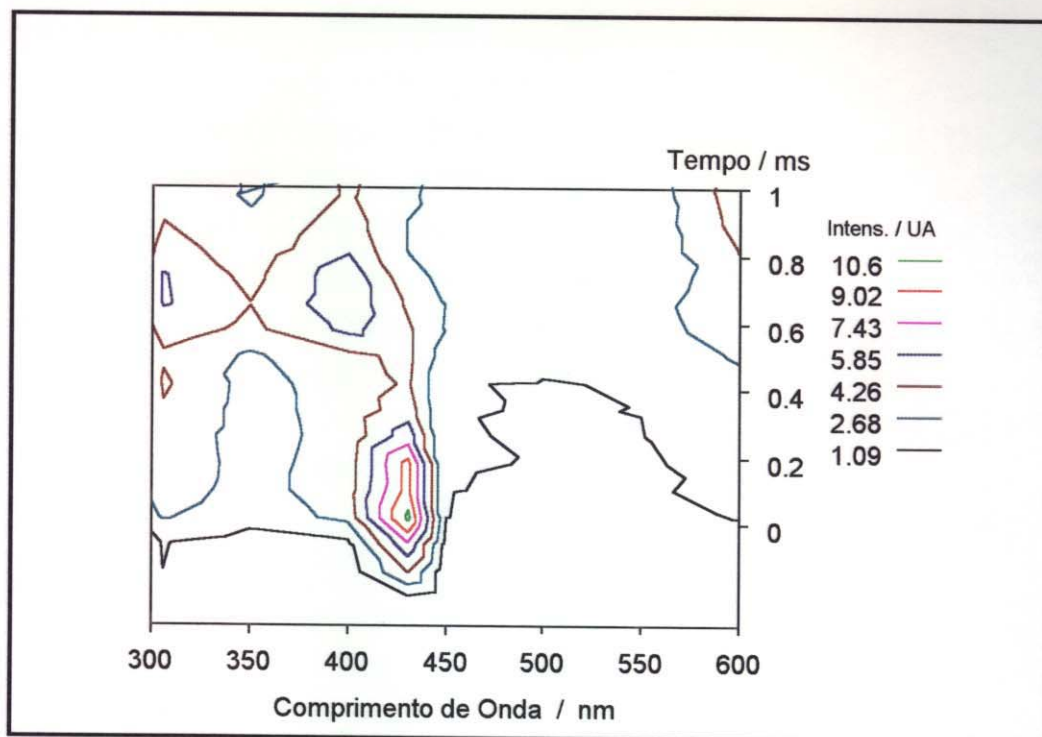


Figura 29: Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLLOT" a partir dos dados coletados na segunda série de medidas (S2).

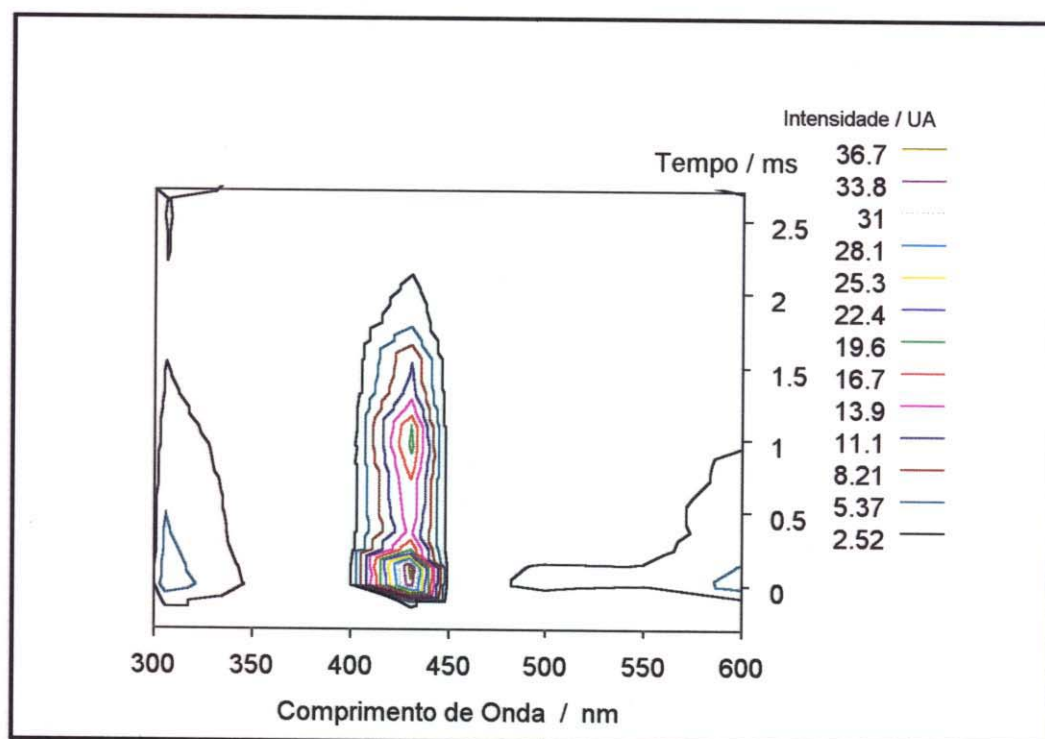


Figura 30: Curva de nível gerada pelo programa "GNUPLLOT" a partir dos dados coletados na terceira série de medidas (S3).

Nas figuras 28, 29 e 30 se observam regiões onde a emissão se apresenta bastante intensa, contrastando com vales sem emissão nenhuma. Como a obtenção dos dados foi feita de maneira pontual (de 50 em 50 nm) é possível que existam outros máximos que não foram detectados, assim como possíveis mínimos. Entretanto isto é pouco provável considerando que todas as bandas observadas apresentam-se bastante largas, assim elas seriam facilmente percebidas com as medidas realizadas.

A tabela 8 identifica a origem provável dos máximos de emissão observados, a partir das emissões características dos radicais a eles atribuídos.

Tabela 8: Identificação das principais bandas observadas.

Região de emissão / nm	Radical	Identificação da banda
300 a 350	OH	Transição $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ Ref. 17
400 a 450	CH	Sistema Azul-Violeta ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) Ref. 11
500 a 600	C_2	Sistema Swan Ref. 11

As bandas observadas entre 500 e 600 nm foram atribuídas inicialmente ao radical C_2 , porém é possível que estas emissões sejam relativas à presença de fuligem incandescente no interior da chama.

A partir da atribuição das bandas observadas aos radicais OH, CH e C_2 , iremos discutir a distribuição destas espécies na combustão das diversas misturas estudadas.

Radical OH (300 a 350 nm).

Entre os três radicais detectados, o OH foi o que apresentou as menores intensidades de emissão. Sua maior intensidade observada foi cerca de 10 UA, na série S1 a 1,5 ms do início do registro.

Na região da frente de chama, que é apresentada no tempo zero, sua intensidade de emissão foi aproximadamente e mesma para as três séries de medidas, em cerca de 3 UA. Muito baixa se comparada à emissão de CH, por exemplo.

Na terceira série o OH apenas apareceu numa região próxima da frente de chama, com 1 ms de duração, depois desta região sua emissão apenas diminuiu.

Ref. 17 K. Nyholm, R. Maier, C. G. Aminoff, e M. Kaivola. "Detection of OH in Flames by Using Polarization Spectroscopy", *Applied Optics*, **32** (6), p. 919 (1993).

Ref. 11 R. Mavrodineanu e H. Boiteux. "Flame Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc., New York., p. 330 - 333, (1965).

Apesar de sua baixa intensidade foi possível observar que o OH apresentou uma emissão bastante diferenciada para os três casos. Se compararmos a série S1 com a S2, onde a diferença entre elas está apenas na composição da mistura (PO_2 de S2 = $2PO_2$ de S1), observamos que na S2 a presença do radical OH se dá ao longo de todo intervalo da medida, enquanto que na S1 a emissão se dá mais ao final deste intervalo, porém com intensidade maior.

A comparação, neste caso, é difícil devido à diferença de velocidade dos processos, apesar disso é possível dizer que a presença de uma pressão parcial maior de O_2 , além de produzir uma velocidade de queima maior, produz uma distribuição mais homogênea do radical OH ao longo do processo de combustão.

Entretanto, se compararmos os resultados obtidos para o radical OH entre as séries S1 e S3, onde a diferença entre elas está na posição de análise no tubo e não na mistura gasosa, observamos diferenças bem maiores. Como as misturas utilizadas foram as mesmas, esperava-se obter resultados semelhantes, porém isto não ocorreu para nenhuma das regiões espectrais estudadas.

Este fato demonstra que os processos de combustão, assistidos pelo sistema de detecção, são diferentes no início e no final do tubo de explosão. O que pode estar sendo motivado pela ocorrência de "tulipas".

Radical CH (400 a 450 nm).

Assim como para a emissão de OH, a emissão de CH se mostrou influenciada tanto pela variação nas pressões parciais dos gases, como na posição da janela de análise.

A comparação entre S1 e S2 mostra, principalmente, uma diminuição de 50 % na intensidade de emissão de CH na região da frente de chama, quando a pressão parcial de O_2 é dobrada. Porém a queda na intensidade de sua emissão, ao longo do registro, é atenuada. O que se observa no registro de S1 é uma queda abrupta na emissão de CH após a passagem da frente de chama, ocorre também uma nova emissão, com o dobro da intensidade da primeira no final do registro.

A comparação entre S1 e S3 sugere que a banda intensa, no final do registro de S1, é produzida pelo surgimento das "tulipas", enquanto que o aparecimento deste radical na frente de chama sempre se dá em abundância.

Radical C_2 (500 a 600 nm).

Como já foi mencionado, as emissões na região de 550 a 600 nm podem ser atribuídas ao radical C_2 , mas também podem estar aparecendo devido à presença de

fuligem incandescente na chama. Uma identificação mais precisa seria possível com a realização de medidas em 516,5 nm, onde ocorre a banda mais intensa do Sistema Swan para o C_2 Ref. 11. Estas medidas não foram realizadas devido ao fato de que durante o período em que os experimentos foram realizados, não havia interesse na detecção deste radical. Um dos motivos do desinteresse foi a baixa sensibilidade apresentada pela fotomultiplicadora para esta região do espectro, conforme mostra a figura 14.

Este não seria um fator determinante, levando em conta que mesmo as demais medidas não permitem análises quantitativas das espécies, porém considerou-se que, para cumprir os objetivos do projeto, não havia a necessidade de realizar estas medidas.

De qualquer forma, pode-se considerar que os processos que levam à formação do radical C_2 também podem levar à formação de fuligem, dado que partículas de fuligem são, basicamente, aglomerados de carbono, que se formam quando a queima ocorrida é incompleta.

A comparação entre S1 e S2 mostra claramente, que o aumento na pressão parcial de Oxigênio reduz drasticamente as emissões nesta região espectral. Este fato serve como subsídio à consideração anterior, pois o aumento na quantidade de Oxigênio disponível possibilitou uma combustão mais completa em S2 do que em S1, durante toda a duração do processo.

A comparação entre S1 e S3, novamente nos sugere a ocorrência das "tulipas". Os registros em S3 apresentam apenas uma fraca emissão desta região espectral e apenas na frente de chama. Por outro lado, os registros obtidos em S1 mostram grandes quantidades de C_2 e/ou fuligem incandescente ao longo de todo o processo. Estas espécies provavelmente tiveram sua origem provocada pela turbulência no interior das "tulipas".

Interessante observar que em S2, mesmo com a ocorrência de "tulipas", a grande quantidade de Oxigênio disponível possibilitou processos bastante completos de queima, sem a emissão de C_2 e/ou fuligem em quantidades apreciáveis.

3.4) Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo da emissão natural de radicais em chamas explosivas, obtidas com a ignição de misturas de vapor de Etanol e Oxigênio no interior de um tubo.

A primeira conclusão do trabalho é quanto a viabilidade da técnica utilizada. Esta técnica sem precedentes na literatura, demonstrou sua aplicabilidade para um sistema complexo, que é uma reação explosiva. Resultados tais como a boa reprodutibilidade atingida entre os experimentos e a informação qualitativa da distribuição de algumas espécies na chama explosiva deixam claro a sua aplicabilidade.

As dificuldades para se obter os registros reprodutíveis nos permitiram também obter um conjunto de informações sobre o processo de explosão. Observamos que os processos que levam à formação de determinados radicais, em diferentes regiões das chamas explosivas, são fortemente influenciados por variações nas pressões parciais dos gases constituintes da mistura, por variações de temperatura do sistema, ou variações na potência e duração da descarga elétrica iniciadora da reação, e principalmente pelo acúmulo de material resultante da combustão nas superfícies internas do sistema.

O domínio da técnica proposta forneceu as conclusões finais do trabalho. Foi observado que o aumento de 100 % na pressão parcial de Oxigênio, em uma mistura com $P_{EtOH} = 25$ mmHg e $PO_2 = 50$ mmHg, provoca um aumento na velocidade de propagação da chama explosiva, em cerca de três vezes. Esta variação na composição da mistura produz também uma redução das emissões em todas as regiões analisadas, que vão de 300 a 600 nm. A maior redução se deu na região de 550 a 600 nm, que é atribuída ao radical C_2 e/ou fuligem incandescente. Neste caso o excesso de Oxigênio deve ter possibilitado uma queima mais completa do combustível.

Os radicais OH e CH apresentaram uma distribuição mais homogênea na chama quando a PO_2 foi aumentada, sendo que a emissão de CH na frente de chama caiu pela metade.

Com a alteração na posição da janela de análise, tanto as medidas de velocidade de propagação das chamas, como as medidas de suas emissões, indicam a formação de "tulipas" neste sistema. As "tulipas" devem se formar apesar do fato de ocorrer a abertura da tampa na extremidade tubo, quando atingida pela onda de choque da explosão.

A turbulência provocada pelas "tulipas" altera os processos de combustão na chama, o que leva à geração de quantidades apreciáveis de OH, CH e C_2 e/ou fuligem.

A presença de OH e CH na frente de chama parece não ser influenciada pela ocorrência ou não das "tulipas", ou mesmo pelo aumento na pressão parcial de Oxigênio na mistura gasosa.

Capítulo 4

REFERÊNCIAS

4) REFERÊNCIAS

- Aldén, M., Bengtsson, P. -E., Geordiev, N., Löfström, C., Martinsson, L., e Neij H., "Application of Laser-Induced Fluorescence and CARS for Combustion Diagnostics", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, p. 1643 (1993).
- Almeida, D., "Despenca produção de carro a álcool", *Correio Popular*, Campinas, 11 ago. 1994, Motor, p. 4
- Baronavski, A. P., e McDonald, J. R., "Application of Saturation Spectroscopy to the Measurement of C_2 , $^3\Pi_u$ Concentrations in Oxy-Acetylene Flames", *Applied Optics*, **16** (7), p. 1897, (1977).
- Bechert, K., *Ann. Phys., Leipzig*, **4**, p. 191 (1949).
- Bechert, K., *Ann. Phys., Leipzig*, **5**, p. 349, **7**, p. 113 (1950).
- Bertran, C. A., e Benvenutti, L. H., "Espectro de Emissão de Chamas Explosivas em Misturas de Vapor de Etanol/ O_2 ", *15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, Caxambu - MG, 27 a 31 de maio de 1992.
- Bertran, C. A., e Benvenutti, L. H., "Mapeamento de radicais em chamas explosivas de vapor de Etanol e Oxigênio, em função do tempo", *18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, Caxambu - MG, 30 de maio a 02 de junho de 1995.
- Catálogo BURLE para Fotomultiplicadora, Burle Electron Tubes, Lancaster, p. 39.
- Da Reportagem Local, "Veículos a álcool têm a menor venda da história", *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 30 abr. 1995, **7**, 14.
- Dunn.-Rankin, D., Barr, P. K., e Sawyer, R. F., "Numerical and experimental study of 'tulip' flame formation in a closed vessel", *21st. Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1291 - 1301.
- Dunn.-Rankin, D., "The interaction Between a laminar flame and its self-generated flow", Ph. D Thesis, University of California, Kerkley, (1985).
- Ellis, O. C. de C., *Fuel* **7**, p. 502 (1928).
- Fialkov, A. B., Larionova, I. A., e Fialkov, B. S., "Distribution and Mechanism of Positive Ions in Flames of Organic Substances. I. Apparatus of Organic Substances of Ketone Flames", *Russ. J. Phys. Chem.*, **62** (11), p. 1530 (1988).

- Frenklach, M., "Modeling", em "Combustion Chemistry", Ed. W.C.Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York, (1984), cap. 7.
- Gaydon, A. G., e Wolfhard, H. G., "Flames, Their Structure, Radiation and Temperature", Chapman and Hall LTD., London (1970), 3ª ed., p. 1 - 300.
- Hennessy, R. J., Peacock, S. J., e Smith, D. B., "Flame Structure Studies by High Resolution Quadrupole Mass Spectrometry" *Combust. and Flame*, **58**, p. 73 (1984).
- Hoyerman, K. H., "Flame Structure", em "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Ed. Eyring, H., Henderson, D., e Jost, W., Academic Press, Inc., New York: (1975), vol. VIB/Kinetics of Gas Reactions, cap.12.
- Jardim, W. F., e Chagas, A. P., "A QUÍMICA AMBIENTAL E A HIPÓTESE GAIA: Uma Nova Visão Sobre a Vida na Terra?", *Química Nova*, **15**, (1), p. 74 (1992).
- Jarosinski, J., Strehlow, R. A., e Azarbarzin, A., *19th Symp. (Int.) on Comb.*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 1549 (1982).
- Leite, R. C., "Pró-Álcool: A Única Alternativa para o Futuro", Editora da Unicamp, Campinas (1990), cap. 3.
- Lewis, B., e Elbe, G. V., "Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, Inc., Orlando (1987), 3ª ed., p. 395, 547, 566.
- Lynd, L. R., Cushman, J. H., Nichols, R. J., e Wyman, C. E., "Fuel Ethanol from Cellulosic Biomass", *Science* **251**, p. 1318, (1983).
- Markstein, G. H., (Ed.), "Nonsteady Flame Propagation", Pergamon Press, Oxford, (1964).
- Mavrodineanu, R. e Boiteux, H., "Flame Spectroscopy", John Willey & Sons, Inc., New York, p. 330 - 333, (1965).
- N'Konga, B., Fernandez, G., Guillard, H., e Larroutrou, B., "Numerical Investigations of the Tulip Flame Instability - Comparisons with Experimental Results", *Combust. Sci. and Tech.*, **87**, p. 69 (1992).
- Nyholm, K., Maier, R., Aminoff, C. G., e Kaivola, M., "Detection of OH in Flames by Using Polarization Spectroscopy", *Applied Optics*, **32** (6), p. 919 (1993).
- Oppenheim, A. K., e Ghoniem, A. F., *AIAA 21st Aerospace Sciences Meeting*, p. 1-10 (1983).
- Oriel Booklet of Grating Efficiency Curves, Oriel Corporation, Stratford, p. 26.

- Rosilo-Calle, F., "Brazil: A Biomass Society", em "Biomass - Regenerable Energy", Ed. Hall, D. O., e Overend, R. P., John Wiley & Sons, Chichester (1987), cap. 16.
- Rossi, C., e Santos, F., "Governo não se entende e afoga o Pró-Álcool", *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 05 abr. 1993, **1**, 8
- Starke, R., e Roth, P.; "An Experimental Investigation of Flames Behavior During Cylindrical Vessel Explosions"; *Combustion and Flame*, **66** p. 249-259 (1986).
- Steinert, W., Dunn-Rankin, D., e Sawyer, R. F., "Influence of Chamber length and equivalence ratio of flame propagation in a constant-volume duct", Paper 82-72, Western State Section, The Combustion Institute, (also Lawrence Berkley Laboratory Report LBL 14965, Berkley, (1982).
- Taran, J. P.-E., e Régnier, P. R., "On the possibility of measuring gas concentrations by stimulated anti-Stokes scattering", *Appl. Phys. Lett.*, **23**, p. 240 (1973).
- Vazquez, P. A. M., e Guadagnini, P. H., "Filtragem Digital de Ruídos em Dados Espectroscópicos por Transformada de Fourier", *14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu - MG, 15 a 18 de maio de 1991.
- Yip, B., Samaniego, J.-M., "Direct C2 Radical Imaging in Combustion Instabilities", *Combust. Sci. and Tech.*, **84**, p. 81 (1992).
- William, H. P., Brian, P. F., Saul, A. T., e Willian, T. V.; "Numerical Recipes"; Cambridge University Press, Cambridge, p. 495-497 (1986).

Capítulo 5

APÊNDICES

5.1) Apêndice 1

5.1.1) Resultados da primeira série de medidas.

As figuras deste apêndice mostram os gráficos representativos das somatórias em cada comprimento de onda, para a primeira série de medidas, de forma análoga ao mostrado na figura 17 para 500 nm.

Na figura A1.1 foi incluído o gráfico do registro obtido com o microfone, representado em azul. As setas em vermelho e azul indicam pontos de máximo das primeiras bandas para cada um dos registros.

O tempo correspondente ao máximo indicado no registro do microfone, foi considerado como o tempo de abertura do tubo.

Importante observar que nem todos os gráficos deste apêndice se encontram na mesma escala de intensidade. Isto se tornou necessário pelo fato de que as intensidades entre os comprimentos de onda se mostraram muito diferentes.

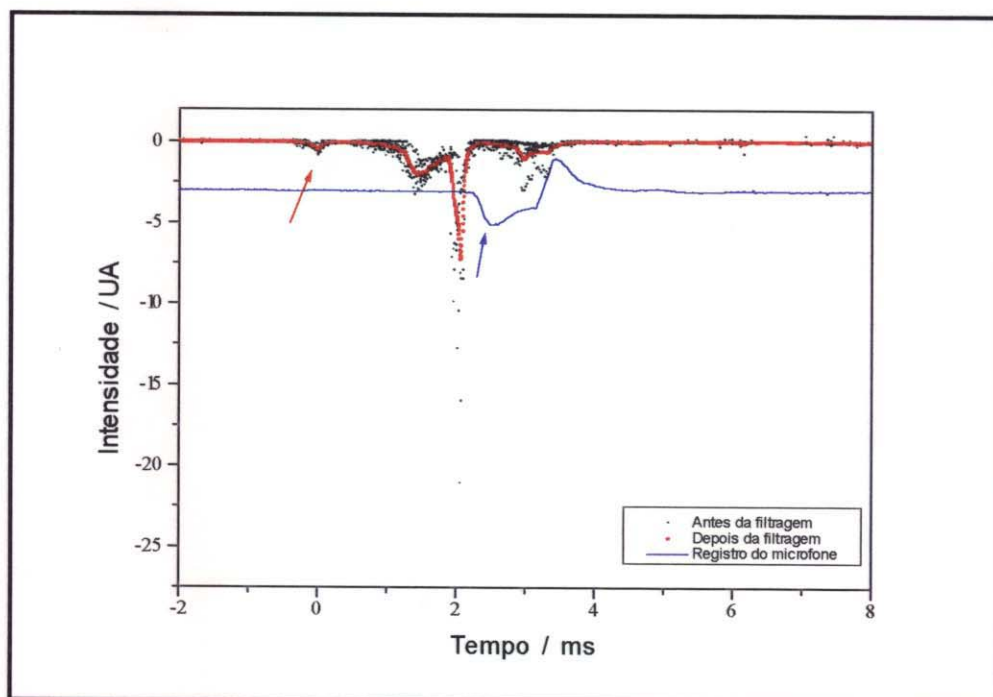


Figura A1.1: Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 250 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.

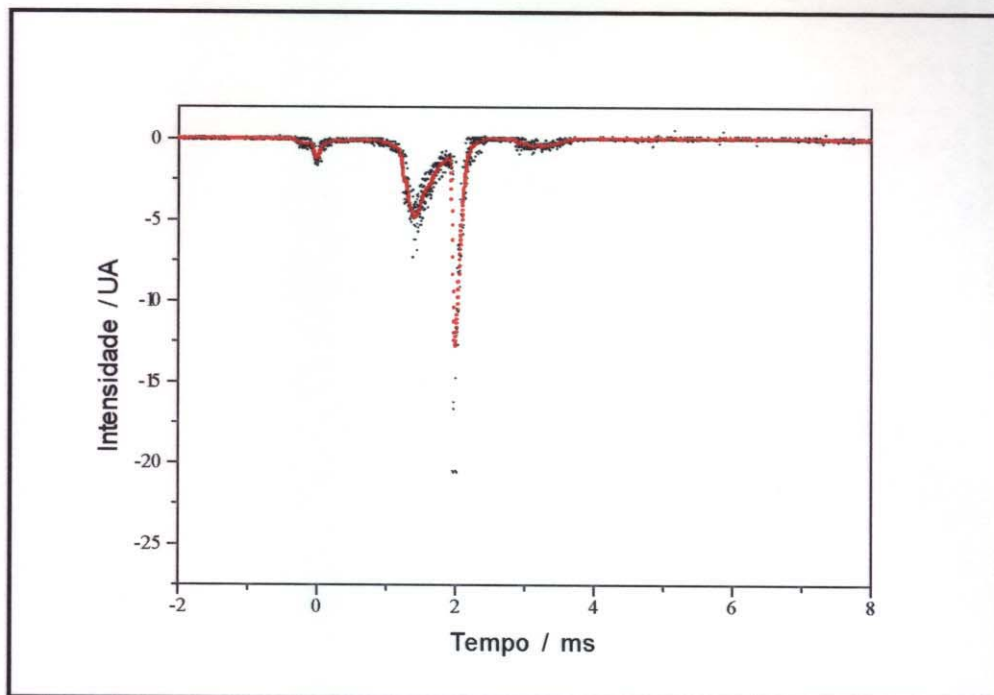


Figura A1.2: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **275 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

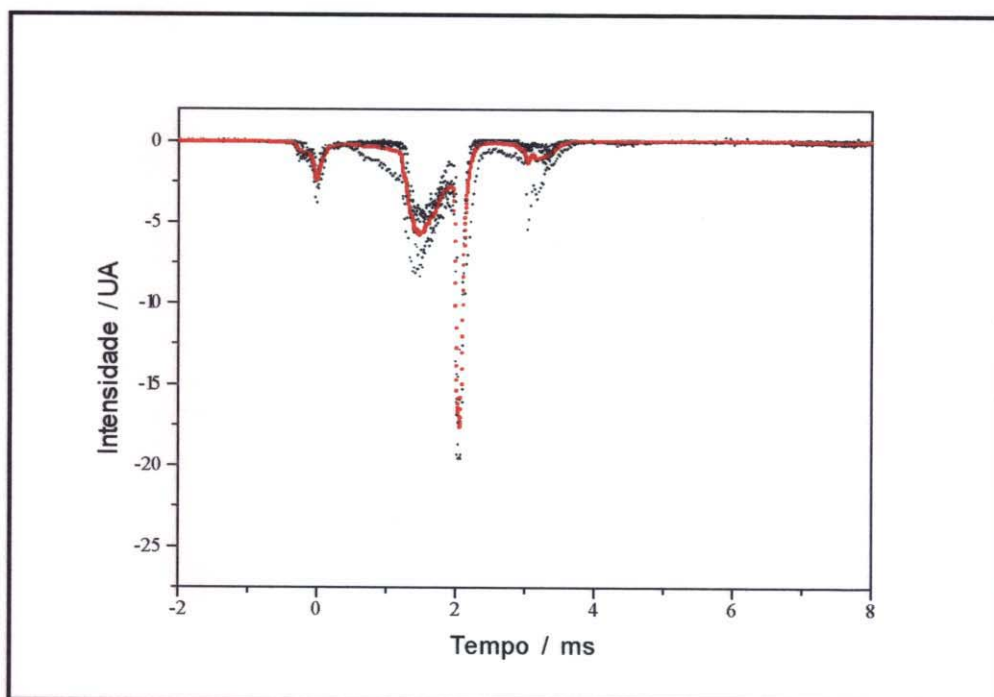


Figura A1.3: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **300 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

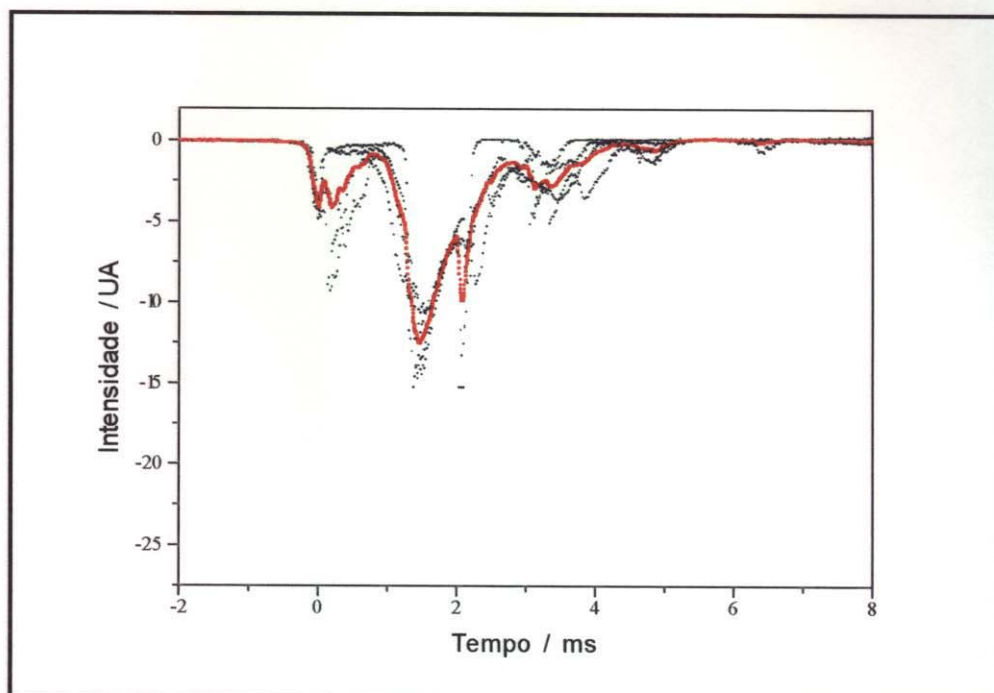


Figura A1.4: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **306 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

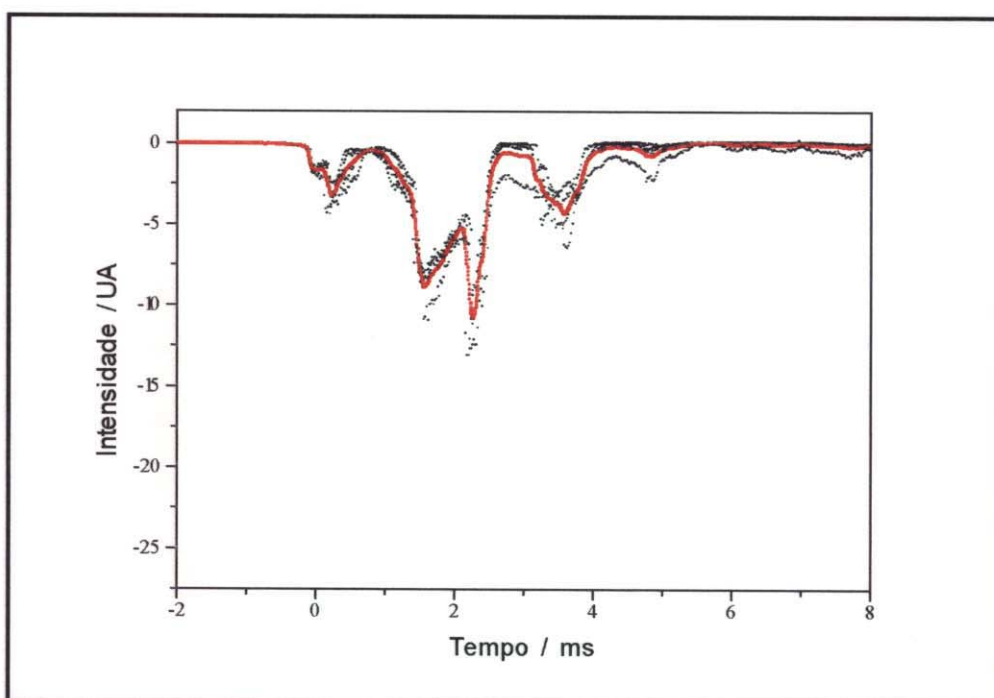


Figura A1.5: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **350 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

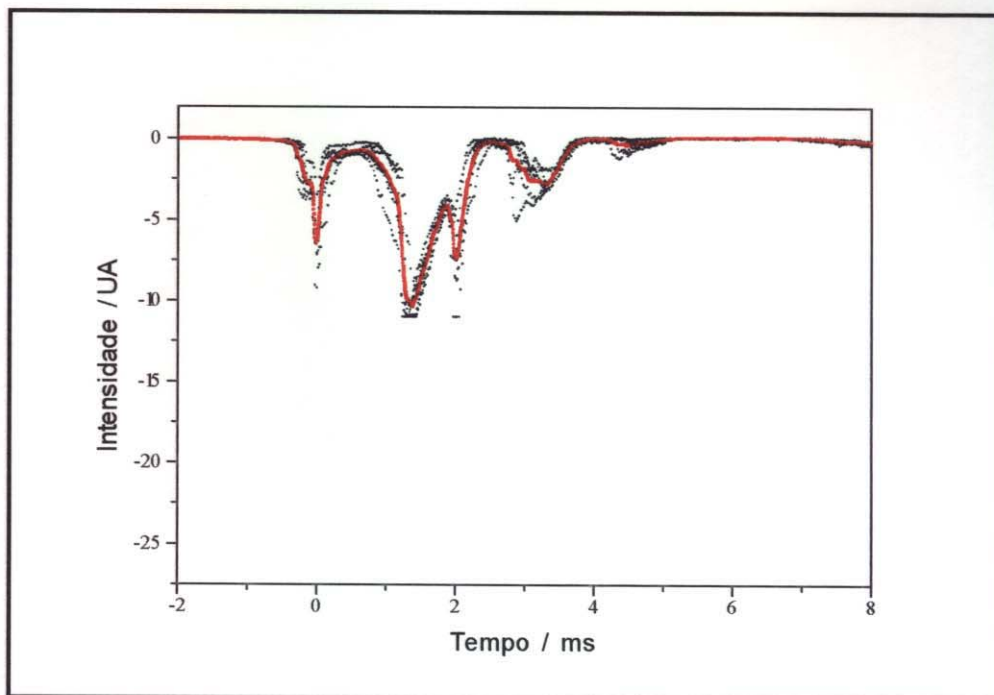


Figura A1.6: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **400 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

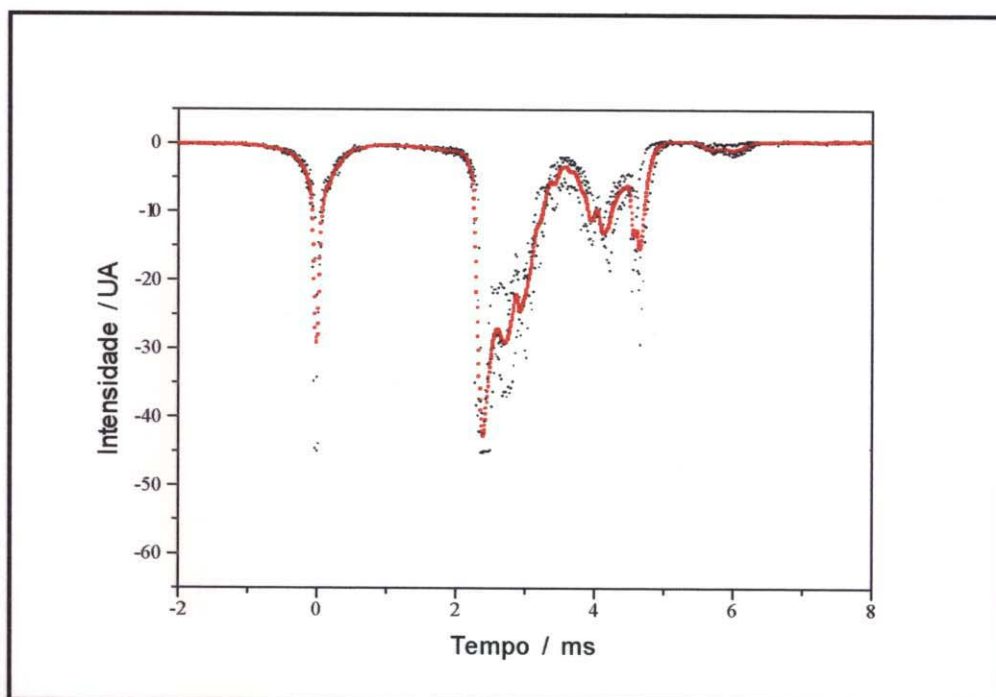


Figura A1.7: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **431 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".
Observar que a escala de intensidade difere das demais figuras.

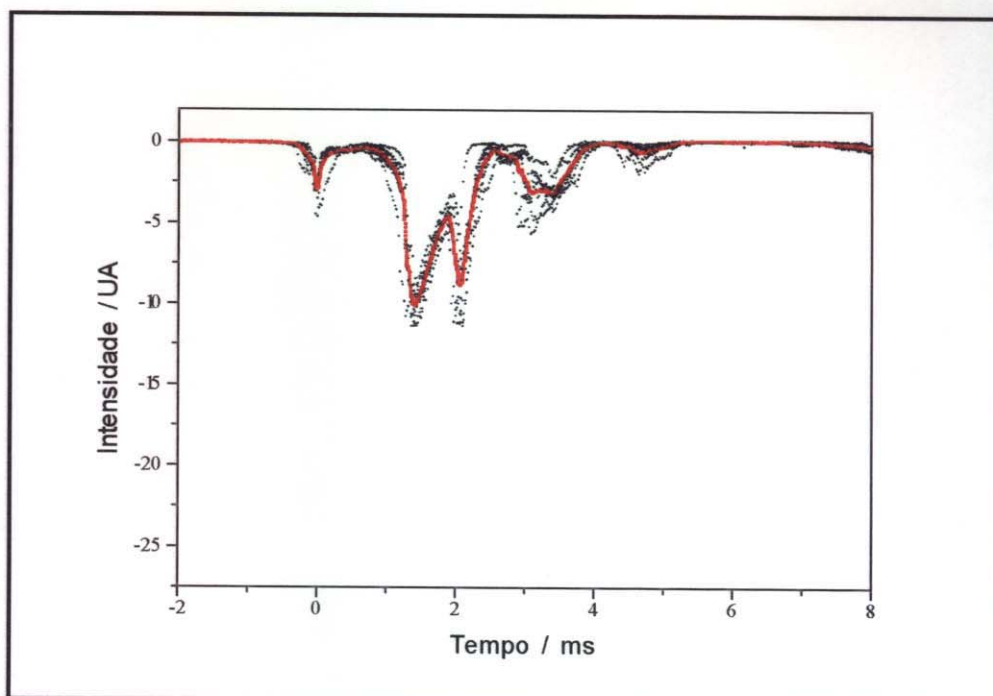


Figura A1.8: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **450 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

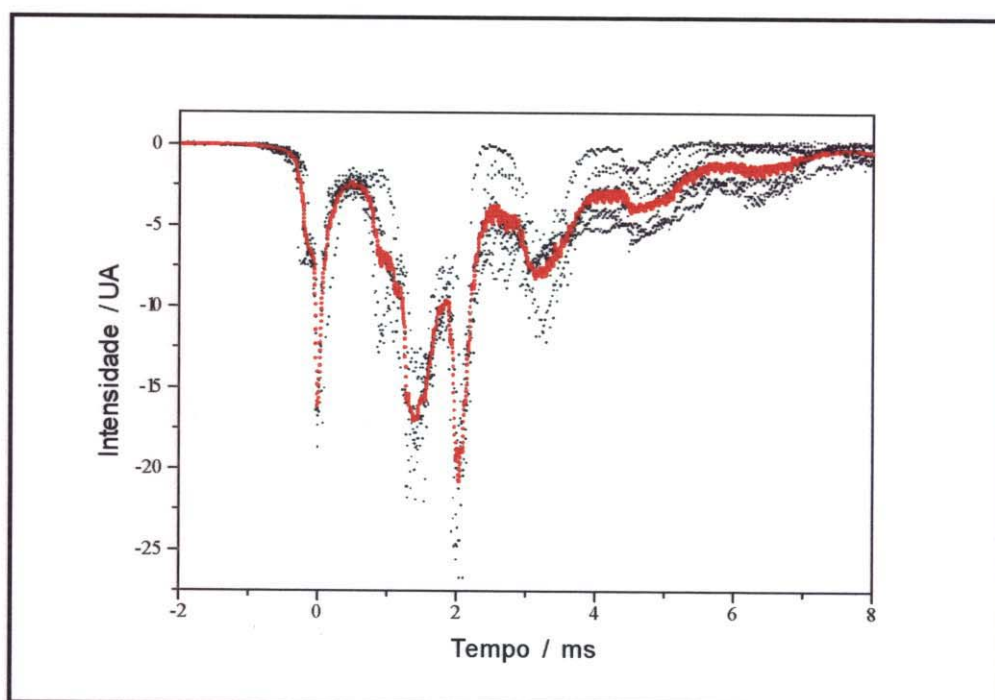


Figura A1.9: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **550 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

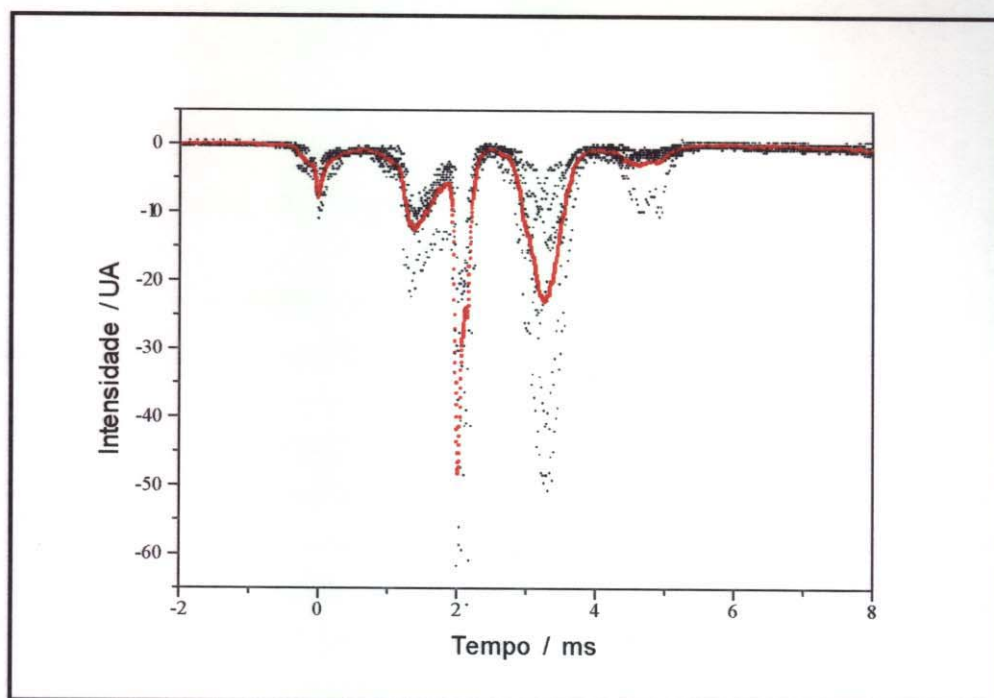


Figura A1.10: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **600 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

Observar que a escala de intensidade difere das demais.

5.2) Apêndice 2

5.2.1) Resultados da Segunda Série de Medidas.

As figuras deste apêndice mostram os gráficos representativos das somatórias em cada comprimento de onda, para a segunda série de medidas, de forma análoga ao mostrado na figura 17.

Na figura A2.1 foi incluído o gráfico do registro obtido com o microfone, representado em azul. As setas em vermelho e azul indicam pontos de máximo das primeiras bandas para cada um dos registros.

O tempo correspondente ao máximo indicado no registro do microfone, foi considerado como tempo de abertura do tubo.

Importante observar que nem todos os gráficos deste apêndice se encontram na mesma escala de intensidade. Isto se tornou necessário pelo fato de que as intensidades entre os comprimentos de onda se mostraram muito diferentes.

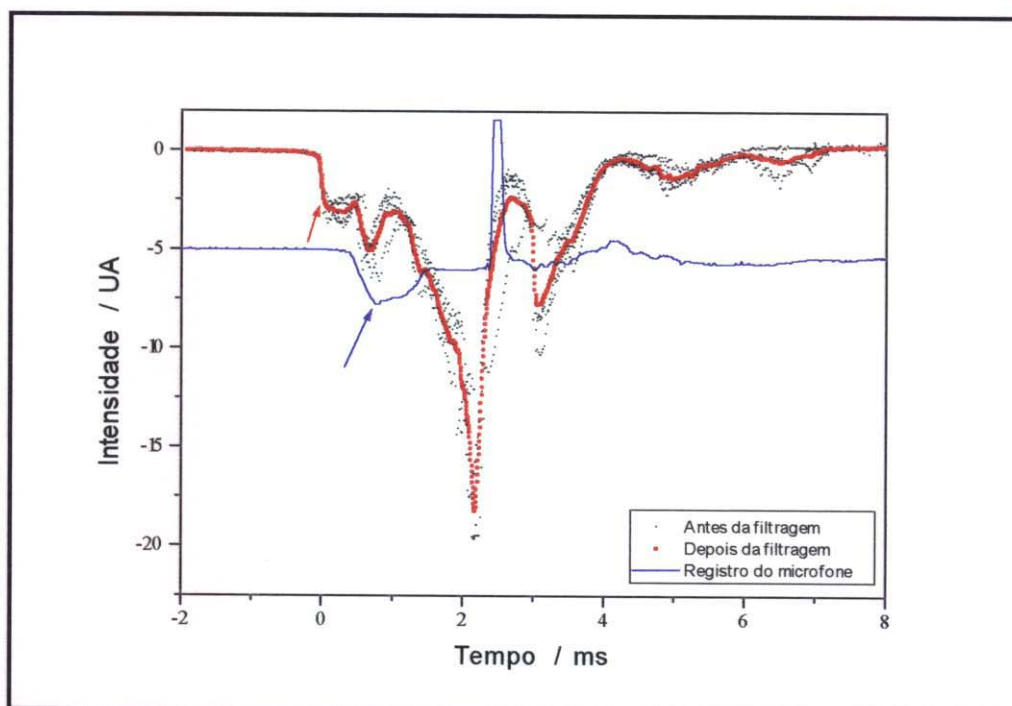


Figura A2.1: Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 300 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.

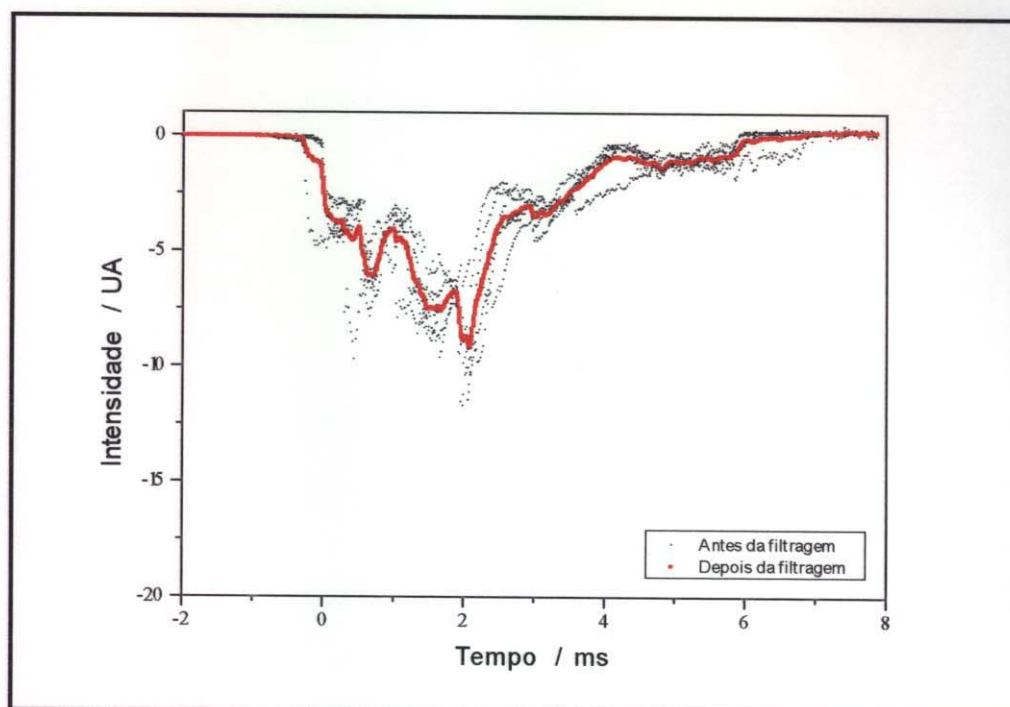


Figura A2.2: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 306 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

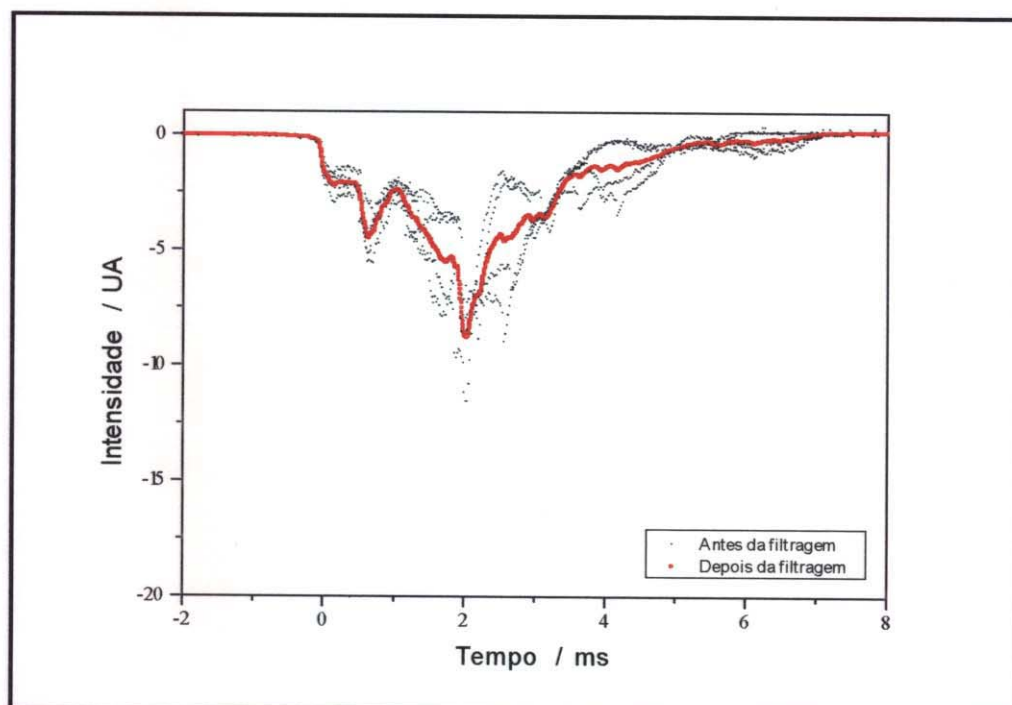


Figura A2.3: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 350 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

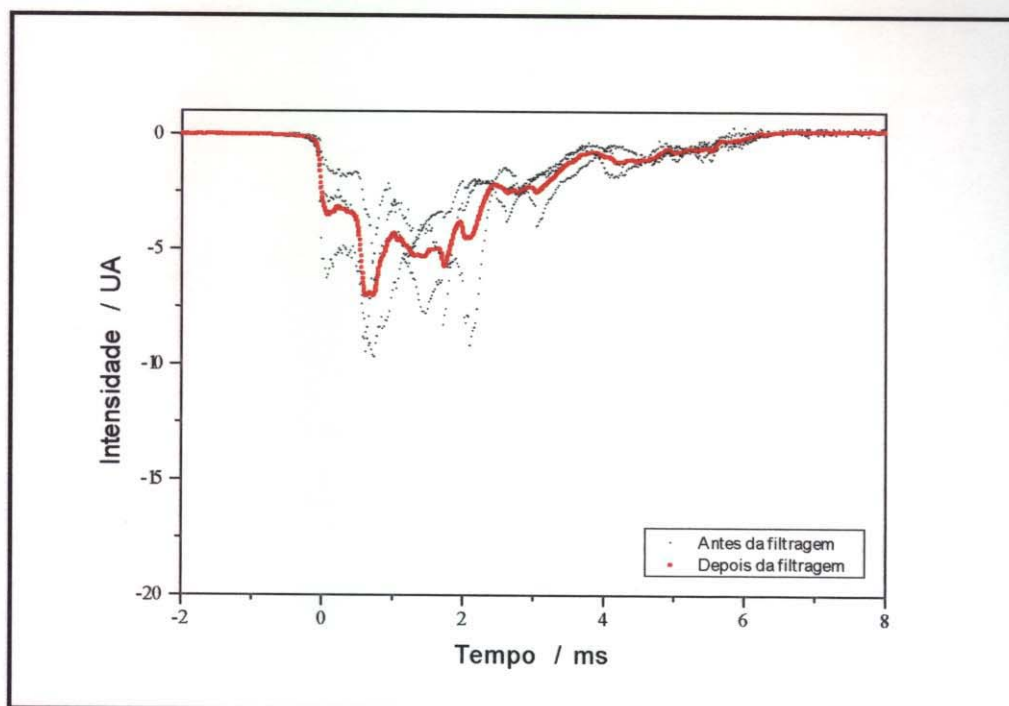


Figura A2.4: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **400 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

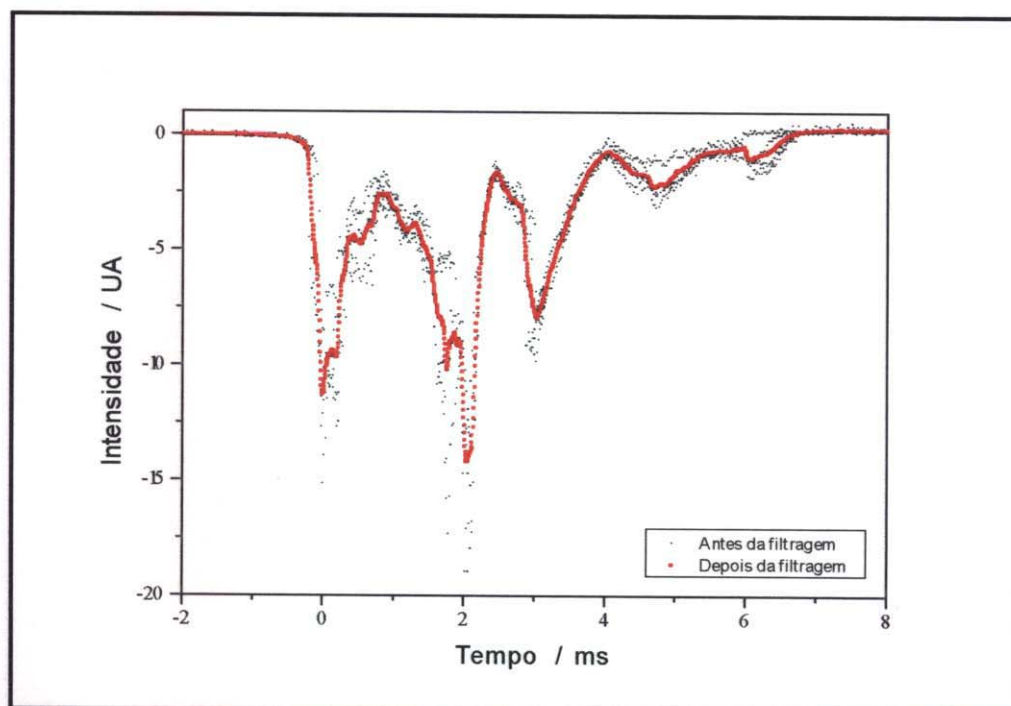


Figura A2.5: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **431 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

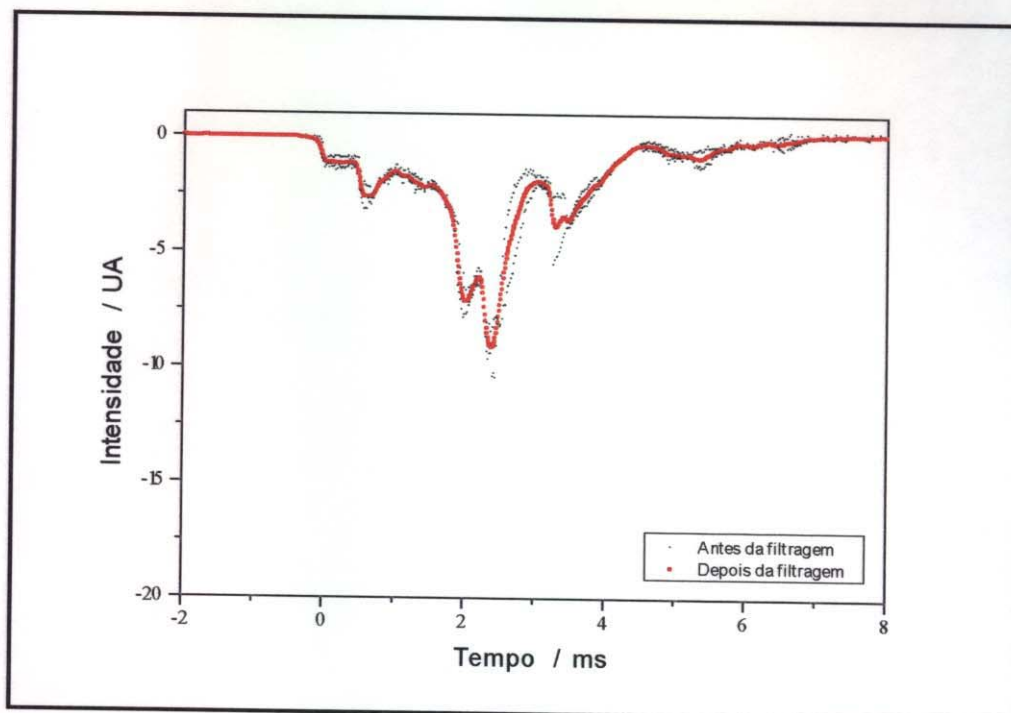


Figura A2.6: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **450 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

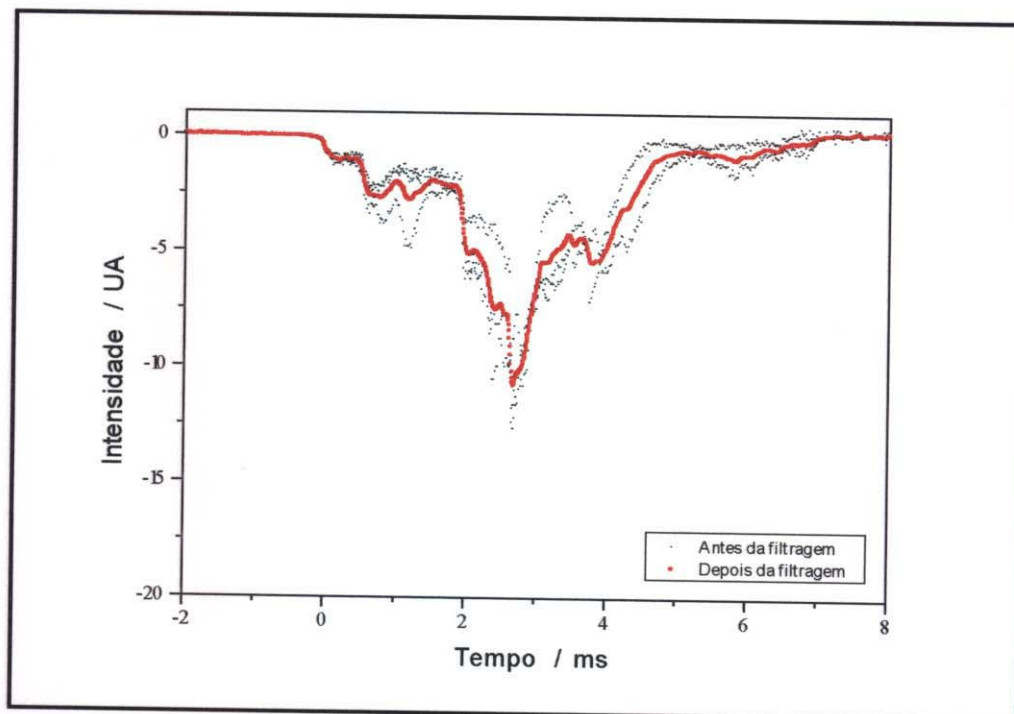


Figura A2.7: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **500 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

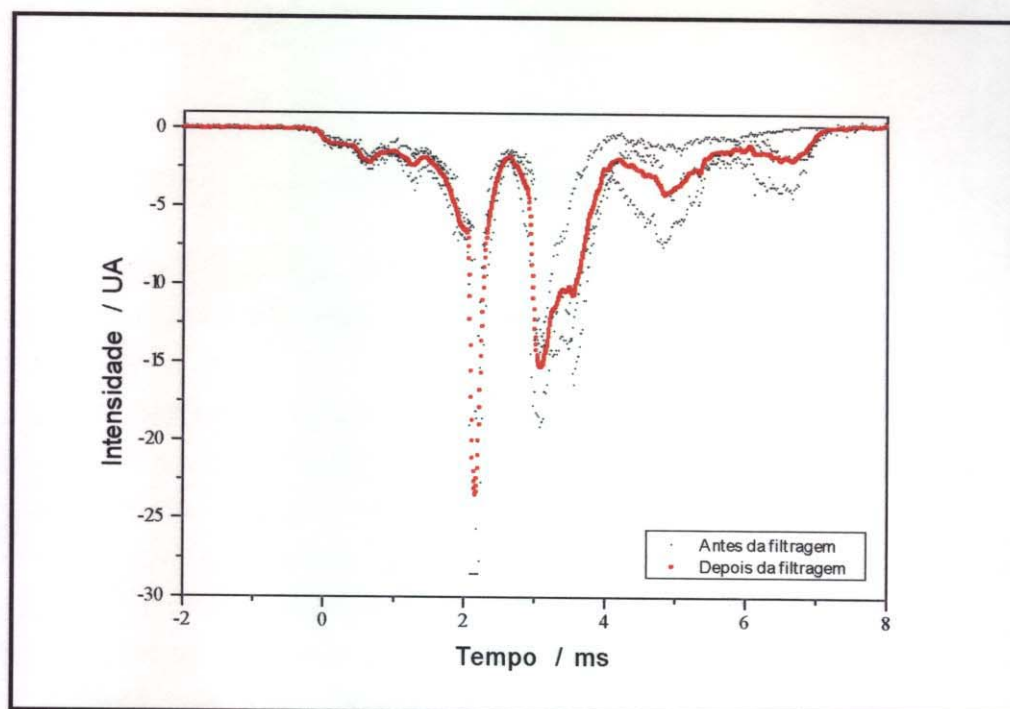


Figura A2.8: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **550 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

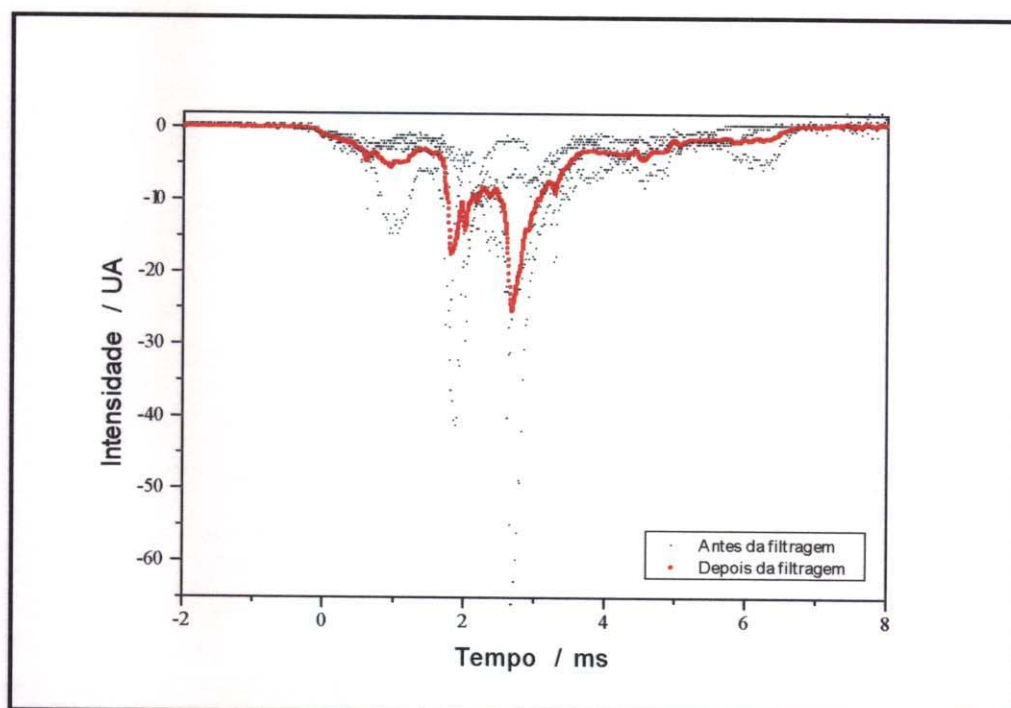


Figura A2.9: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **600 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

5.3) Apêndice 3

5.3.1) Resultados da terceira série de medidas.

As figuras deste apêndice mostram os gráficos representativos das somatórias em cada comprimento de onda, para a terceira série de medidas, de forma análoga ao mostrado na figura 17.

Na figura A3.1 foi incluído o gráfico do registro obtido com o microfone, representado em azul. As setas em vermelho e azul indicam pontos de máximo das primeiras bandas para cada um dos registros.

O tempo correspondente ao máximo indicado no registro do microfone, foi considerado como o tempo de abertura do tubo.

Importante observar que nem todos os gráficos deste apêndice se encontram na mesma escala de intensidade. Isto se tornou necessário pelo fato de que as intensidades entre os comprimentos de onda se mostraram muito diferentes.

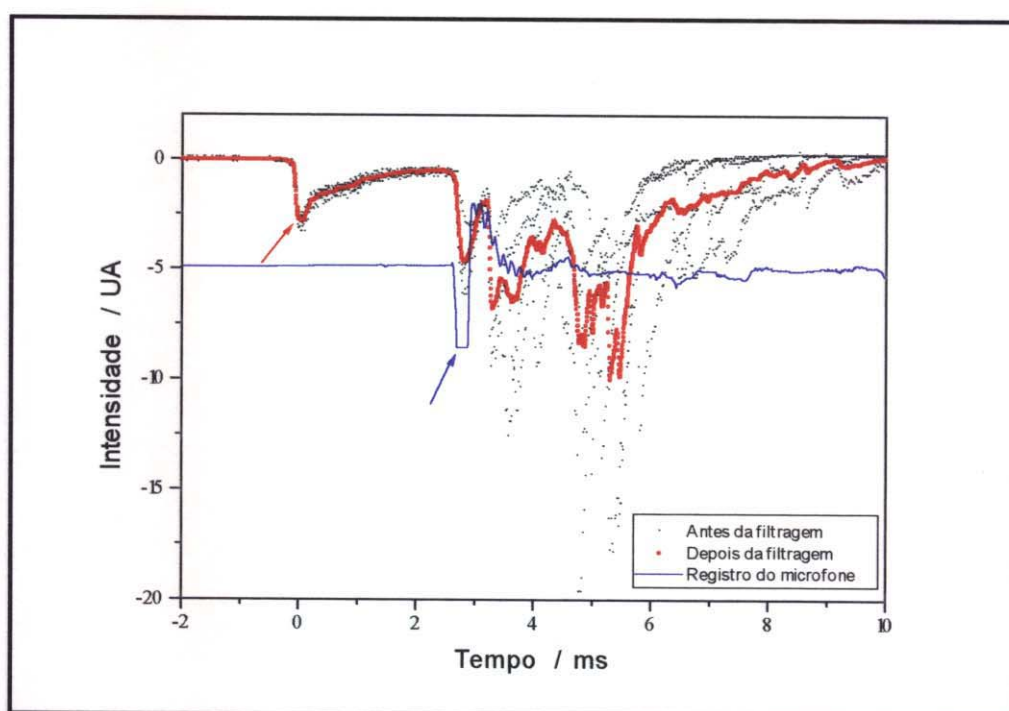


Figura A3.1: Em preto a sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 300 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data". Em azul o registro do sinal gerado pelo microfone.

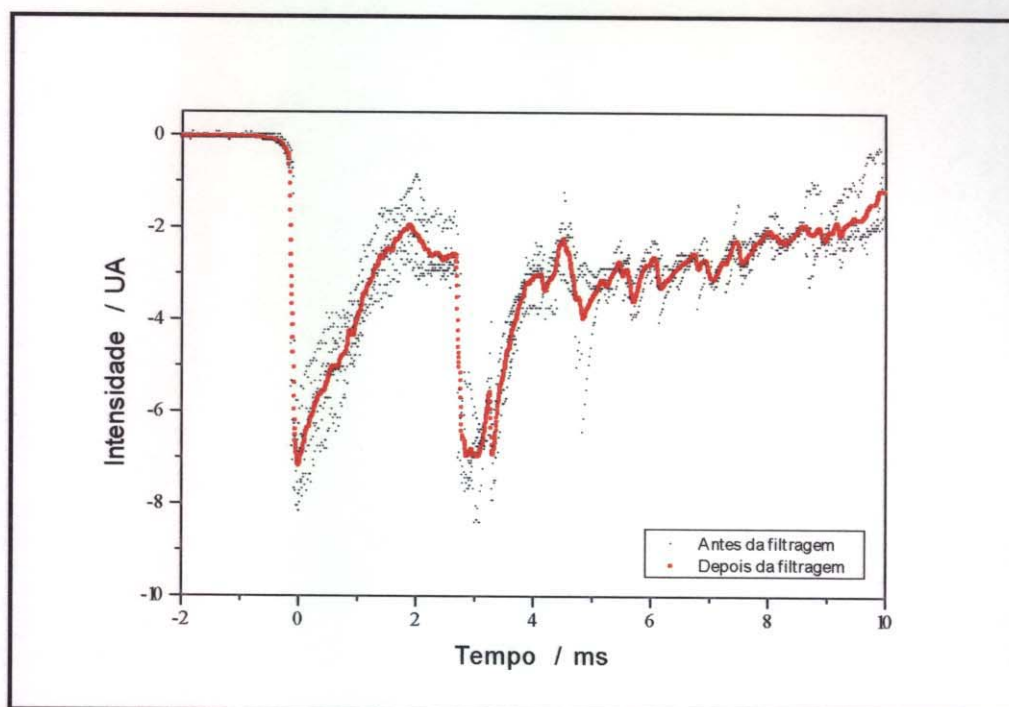


Figura A3.2: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 306 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

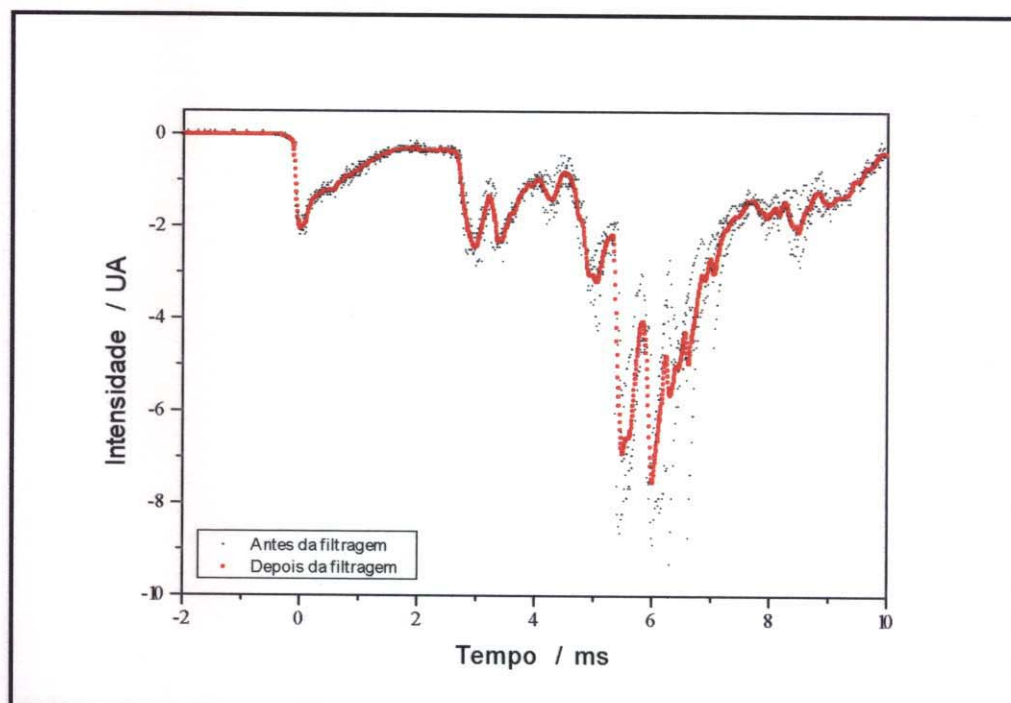


Figura A3.3: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de 350 nm, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

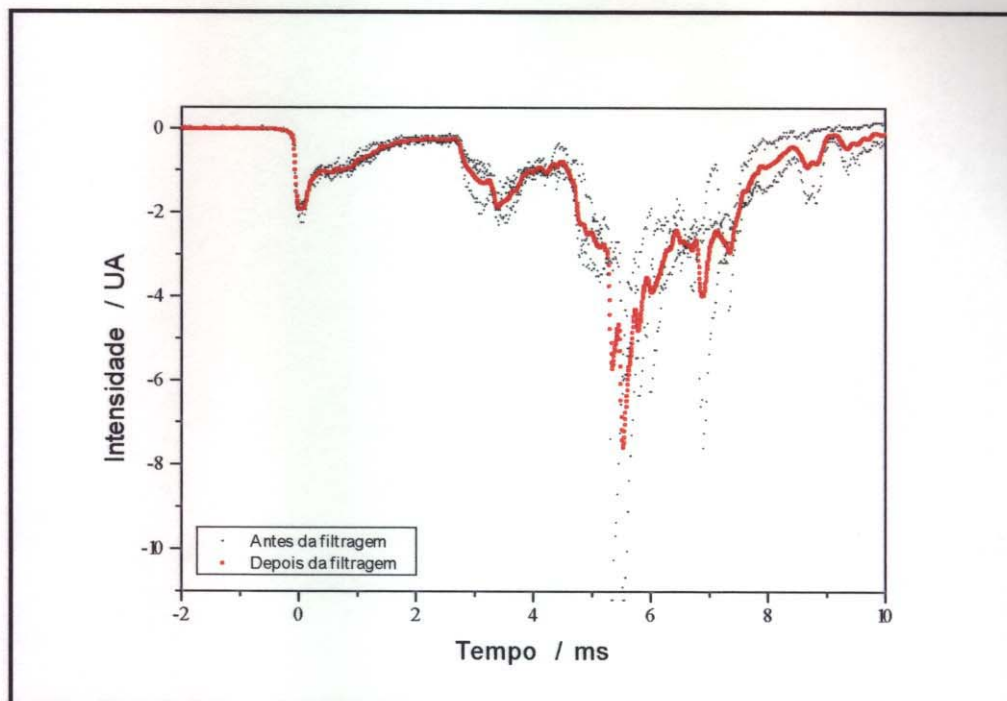


Figura A3.4: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **400 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

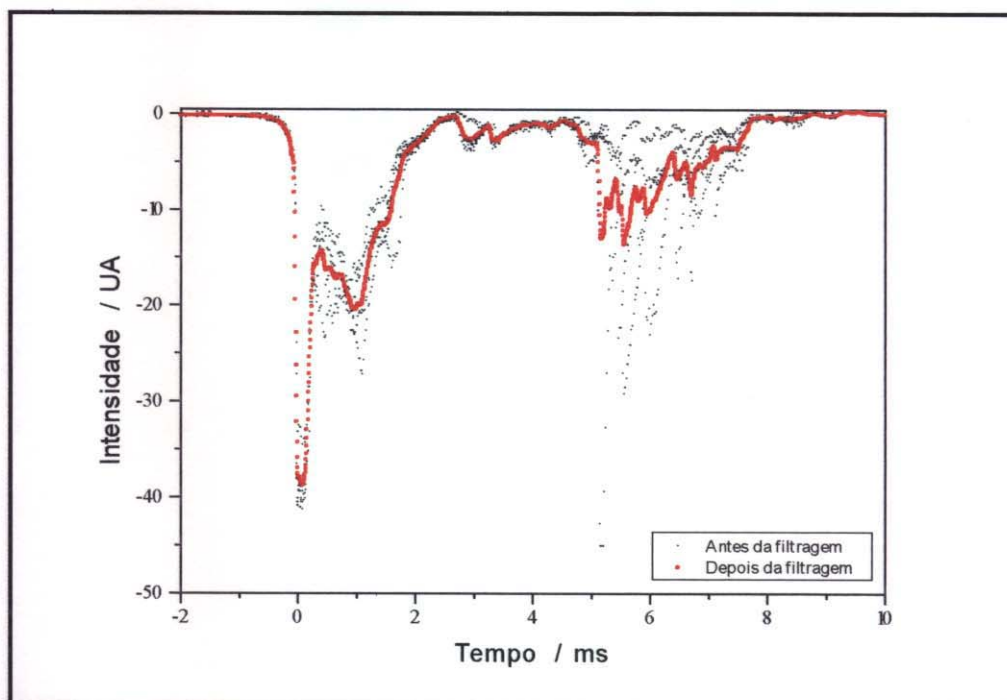


Figura A3.5: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **431 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

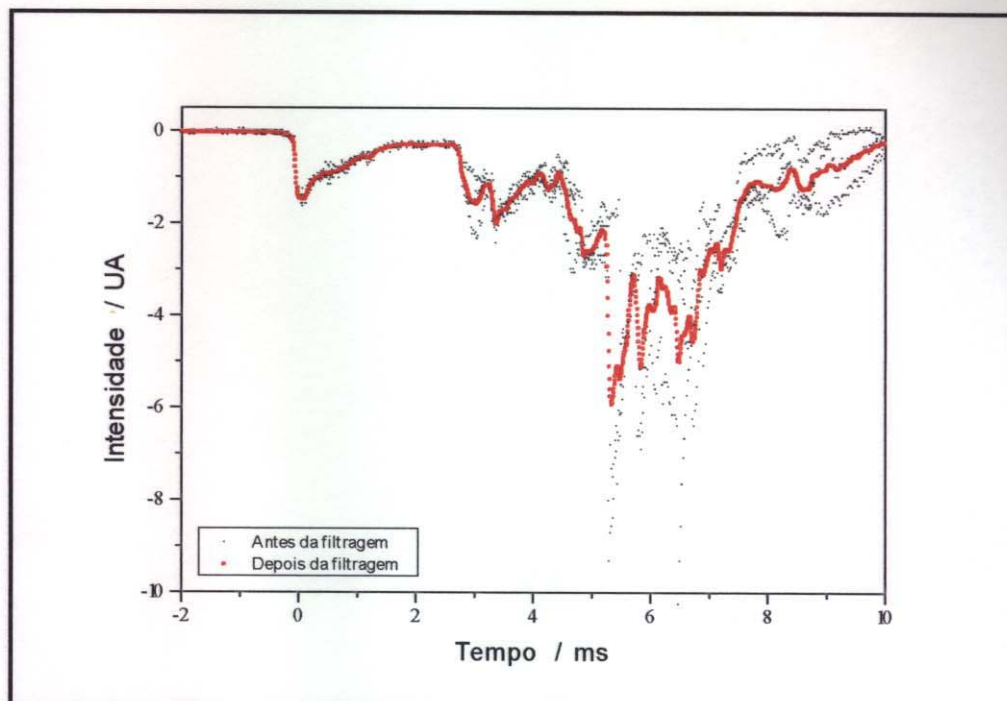


Figura A3.6: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **450 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

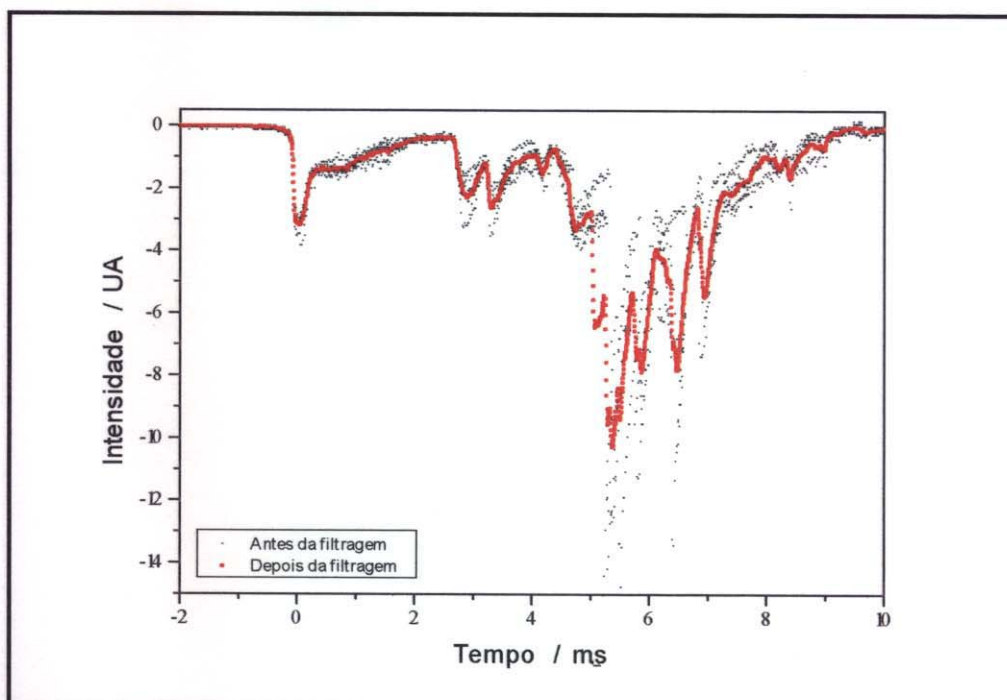


Figura A3.7: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **500 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

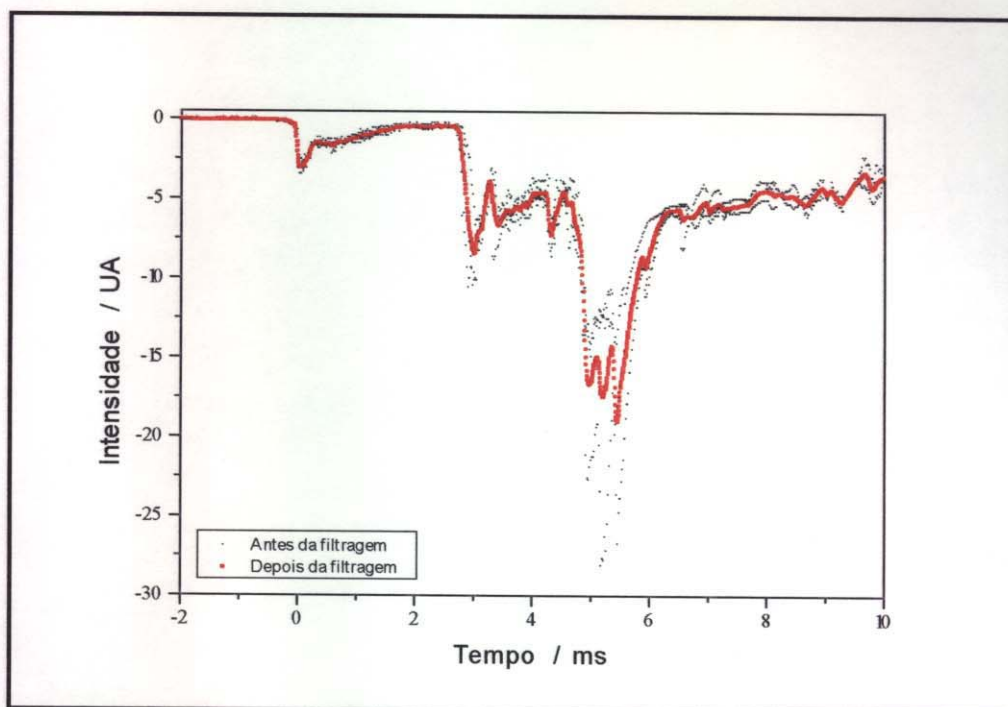


Figura A3.8: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **550 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

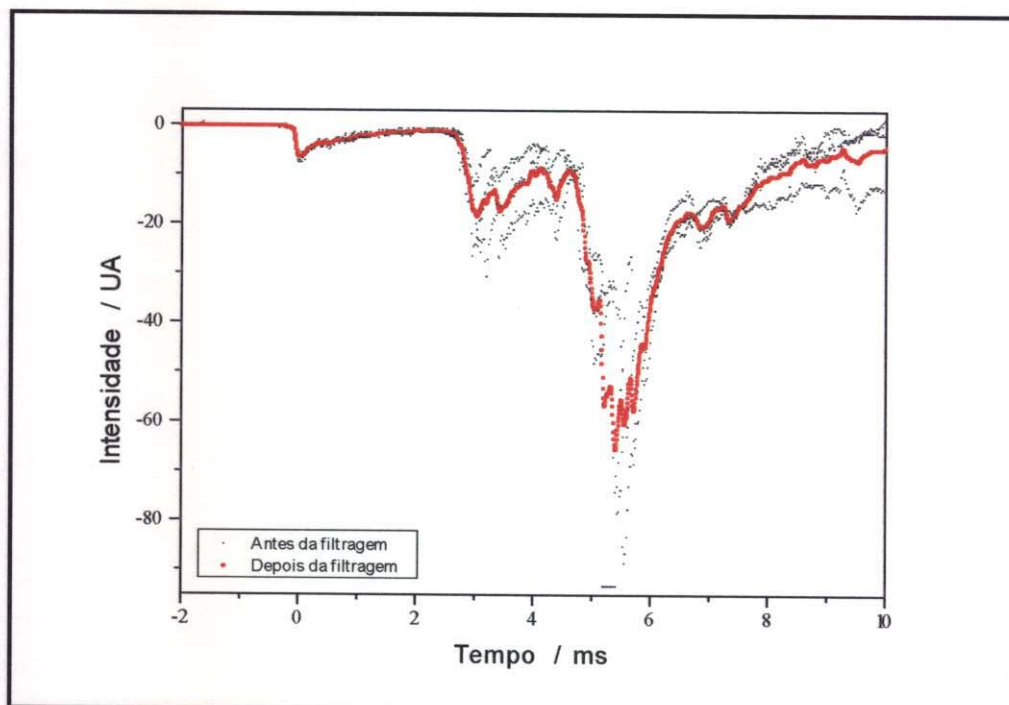


Figura A3.9: Sobreposição feita entre os dados obtidos para o comprimento de onda de **600 nm**, após a normalização e correção de intensidade pelos devidos fatores. Incluindo, em vermelho, o mesmo gráfico após a filtragem pelo programa "Smoothing of Data".

5.4) Apêndice 4

Este apêndice contém os programas desenvolvidos em linguagem TURBO PASCAL versão 6.0, utilizados para realizar as operações de soma dos diversos registros e para a geração dos arquivos de pontos x, y, z, que produziram as superfícies mostradas no capítulo 3.

5.4.1) Programa SOMAT.

```
program somat;
USES CRT;
VAR
  nomee : array [1..7] of string [12];
  e : array [1..7] of text;
  X,Y : array [1..5220] of real;
  nomes : string[12];
  aux1,aux2 : real;
  c,d,i,NN,NT,a,N : integer;
  s : text;
BEGIN
  CLRSCR;
  writeln;
  writeln;
  writeln (' ESTE PROGRAMA LE N ARQUIVOS (1 a 7) E ORDENA TODOS OS
PONTOS ');
  writeln ('EM ORDEM CRESCENTE NUM SO ARQUIVO COM NO MAXIMO 5220
PONTOS. ');
  writeln ;
  writeln (' Entre com o numero de arquivos : ');
  readln (NN);
  a := 0;
  writeln (' Entre com o numero de pontos dos arquivos : ');
  readln (N);
  for c := 1 to NN do
  BEGIN
    writeln (' Entre com o nome do arquivo ',c,' , inclusive extensao ');
    readln (nomee[c]);
    assign (e[c],nomee[c]);
    reset (e[c]);
    for d := 1 to N do
    BEGIN
      a := a + 1 ;
      readln (e[c],Y[a],X[a]);
    END;
  END;
```

```
END;
CLRSCR;
NT := 0;
for c := 1 to NN do NT := NT + N ;
writeln ;
writeln ;
writeln ;
writeln ;
writeln ;
writeln ;
writeln (' * ESPERE POR FAVOR * ');
writeln ;
writeln ('          - ORDENAMENTO DE ',NT,' PONTOS EM ANDAMENTO - ');
writeln ;
writeln ;
a := 0 ;
X[nt+1] := 10000; Y[nt+1] := 10000;
for d := 1 to NT do
BEGIN
GOTOxy (33,23);
writeln (d);
  for c := 1 to NT do
  BEGIN
    if X[c] > X[c+1] then
    BEGIN
      aux1 := X[c]; aux2 := Y[c];
      X[c] := X[c+1]; Y[c] := Y[c+1];
      X[c+1] := aux1; Y[c+1] := aux2;
    end;
  end;
end;
for c := 1 to NN do close (e[c]);
writeln ;
writeln ('  Entre com o nome do arquivo de saída : ');
readln (nomes);
assign (s,nomes); rewrite (s);
for c := 1 to NT do writeln (s,Y[c],' ',X[c]);
writeln ;
writeln (' Ok ');
writeln ('  Novo arquivo possui ',NT,' pontos ordenados em X crescente. ');
close (s);
END.
```

5.4.2) Programa CUT.

```
program cut;
USES CRT;
VAR
Y,X : array[1..3930] of real ;
Y2,X2 : array[1..35,1..11] of real;
N : array[1..11] of integer;
LAMBDA : array[1..11] of real;
t : array[1..35] of real;
nomee : array[1..11] of string[12];
nomes : array[1..35] of string[12];
tempos : string[12];
s : array[1..35] of text;
e : array[1..11] of text;
ee : text;
NA,m,C,l,NC,K,a,P1 : integer;
H : real;

BEGIN
  CLRSCR;
  writeln ('          * PROGRAMA CUT * ');
  writeln;
  writeln (' Este programa aceita no maximo 11 arquivos, contendo ate 3930 pontos. ');
  writeln (' O numero maximo de cortes eh de 35. ');
  writeln;
  writeln (' Entre com o numero de arquivos em comprimentos de onda diferentes: ');
  readln (NA);
  writeln;
  writeln;
  for c := 1 to NA do
    BEGIN
      writeln;
      write (' Entre com o nome do arquivo ',c,': ');
      readln (nomee[c]);
      writeln;
      write (' Entre com o comprimento de onda do arquivo: ');
      readln (LAMBDA[c]);
      writeln;
      writeln;
      writeln;
    END;
  CLRSCR;
  writeln;
  writeln;
  writeln;
```

```
writeln;
write ('  Entre o nome do arquivo que contem os tempos : ');
readln (tempos);
I := 0;
assign (ee,tempos); reset(ee);
WHILE NOT EOF(ee) DO
BEGIN
  I := I + 1;
  readln (ee,t[I]);
END;
close (ee);
NC := I;
writeln;
writeln;
writeln;
writeln;
writeln('          "AGUARDE POR FAVOR"');
writeln;
writeln;
writeln;
writeln;
writeln (' OBS: Os arquivos nao devem possuir mais do que 3930 pontos. ');
for K := 1 to NA do
BEGIN
  I := 0;
  assign(e[k],nomee[k]); reset(e[k]);
  WHILE NOT EOF(e[k]) DO
  BEGIN
    I := I + 1;
    readln (e[k],X[I],Y[I]);
  END;
  close (e[k]);
  writeln;
  writeln;
  write('          **');
  writeln (' N',k,' = ',I);
  N[k] := I;
  for C := 1 to NC do
  BEGIN
    m := 0;
    H := 0.0;
    a := 0;
    for L := 1 to N[k] do
    BEGIN
      if t[c] = X[l] then
      BEGIN
        a := a + 1 ;
```

```
        Y2[c,k] := Y[l];
        X2[c,k] := LAMBDA[k];
        H := H + Y2[c,k];
    END;
    if (X[l] > t[c]) AND ( a = 0) then
    BEGIN
        m := m + 1;
        if m = 1 then
        BEGIN
            Y2[c,k] := (Y[l] + Y[l-1]) / 2 ;
            X2[c,k] := LAMBDA[k];
        END;
    END;
END;
if a > 1 then Y2[c,k] := H / a;
END;
END;
CLRSCR;
for c := 1 to NC do
BEGIN
    writeln;
    writeln;
    writeln;
    writeln;
    writeln (' Entre com o nome do arquivo de referente ao corte em ',t[c]:4:3,' ms. ');
    readln (nomes[c]);
    assign (s[c],nomes[c]); rewrite(s[c]);
    for L := 1 to NA do writeln (s[c],X2[c,l],' ',Y2[c,l]:10:8);
    close(s[c]);
END;
writeln;
writeln ('Ok - Arquivos Construidos. ');
writeln;
readln;
END.
```

5.4.3) *Programa GNUPLOT.*

MS - Windows, Versão 3.5, 1993
Thomas Williams, Colin Kelley