

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química - Depto. de Físico-Química

TESE DE DOUTORADO

*Cinética de Reação de Radicais em Chamas de C_2H_2/O_2
produzidas em Câmara Fechada*

Carla Simone Tafuri Marques

Junho de 2000

Orientador: *Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran*

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	M348C
V.	Ex.
TOMBO BC/	43138
PROC.	16.2 F8/00
C	☐
D	☒
PREC.	R\$ 11,00
DATA	30/11/00
N.º CPD	

CM-00147225-7

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

M348c

Marques, Carla Simone Tafuri

Cinética de reação de radicais em chamas de C_2H_2/O_2 produzidas em câmara fechada / Carla Simone Tafuri Marques. – Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

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

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho só foi possível devido à colaboração direta ou indireta de inúmeras pessoas, que sugeriram, criticaram, incentivaram, apoiaram e, sobretudo, participaram do meu convívio.

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

A todas as pessoas do laboratório e do grupo de pesquisa, que colaboraram diariamente com suas sugestões, empréstimos, etc. Em especial ao Leandro, por todo o seu companheirismo e contribuição nesses anos de trabalho e convivência.

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

À Profa. Dra. Lucila Cescato e à técnica Maria do Carmo do Laboratório de Óptica do IFGW/UNICAMP por toda a sua colaboração na fabricação das lentes.

Ao Prof. Dr. Jarbas J. R. Rohwedder (IQ/UNICAMP) e o seu grupo de pesquisa, que nos orientou na construção do sistema eletrônico de compensação de sinal.

Ao Prof. Dr. Tamás Turányi (Central Research Institute for Chemistry, Budapest, Hungary) pelo pacote KINAL e à Profa. Dra. Graciela Arbilla (IQ/UFRJ) e seu grupo de pesquisa pelo suporte técnico para a utilização do pacote de programas KINAL.

À direção do IQ/UNICAMP e aos funcionários pela infra-estrutura disponível.

À FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

Cinética de Reação de Radicais em Chamas de C_2H_2/O_2 produzidas em Câmara fechada.

Autora: Carla Simone Tafuri Marques

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

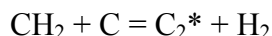
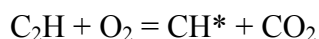
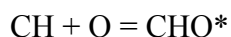
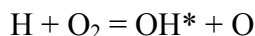
Palavras chave: acetileno, luminescência, fuligem, simulação, combustão, câmara fechada.

Neste trabalho, realizou-se o estudo da cinética de formação de radicais produzidos no estado eletrônico excitado e o estudo da formação das partículas de fuligem, durante a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ produzidas em uma câmara fechada.

Na metodologia utilizada, o processo de combustão é turbulento e ocorre na ausência do ar atmosférico. Desta forma, é possível obter uma correlação entre a pressão e composição da mistura que queima, e a formação e reação das espécies presentes na chama.

A cinética de formação dos radicais excitados OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , principais emissores em chamas de hidrocarbonetos, foi estudada pela determinação de suas intensidades de emissão em função do tempo. A evolução das partículas de fuligem, durante a combustão das misturas ricas em acetileno, foi observada através do espalhamento e absorção da luz de um laser por essas partículas, em função do tempo. Realizou-se também a análise morfológica das partículas formadas por microscopia eletrônica de varredura.

As medidas espectroscópicas de emissão dos radicais excitados foram associadas à simulação computacional da cinética de combustão, permitindo se estabelecer um mecanismo reacional para o processo de combustão turbulento da mistura de C_2H_2/O_2 e identificando-se as principais rotas de reação para a formação dos radicais excitados:



ABSTRACT

Kinetics of Radical Reactions in C₂H₂/O₂ Flames in a Closed Chamber.

Author: Carla Simone Tafuri Marques

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

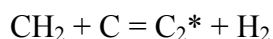
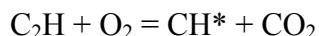
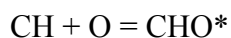
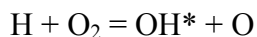
Key words: acetylene, luminescence, soot, simulation, combustion, closed chamber.

In this work, a kinetic study of radicals in the excited electronic state and a study of soot particles evolution from C₂H₂/O₂ and C₂H₂/O₂/Ar flames in a closed chamber was carry out.

In the methodology used the combustion process is turbulent and occurs in the atmospheric air absence. Therefore, we can correlate mixture pressure and composition that burning to species formation and reactions in the flame.

The formation kinetic of OH*, CHO*, CH* and C₂* excited radicals, which are the main emitters in the hydrocarbon flames was studied by emission intensities as a function of time determination. The soot particle evolution from fuel-rich flames was observed through laser light scattering and absorption. The morphology analysis of these soot particles was executed by scanning electronic microscope.

The spectroscopic measurements of emission of excited radicals was associated to computational simulation of combustion kinetics allowing to establish a mechanism of reactions to the turbulent combustion process of C₂H₂/O₂ and to identify the predominant reactions for the formation of excited radicals:



CURRÍCULO

Brasileira, 29 anos
e-mail: tafuri@uol.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Pós-Graduação em Química

Mestrado

Título da Dissertação: *Distribuição de Espécies Luminescentes em Chamas Explosivas de C_2H_2/O_2 .*

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Data da Defesa: 15 de fevereiro de 1996

Curso Superior em Química

Modalidade Bacharelado

UNICAMP - Instituto de Química

Conclusão: nov./ 1993

PUBLICAÇÃO INTERNACIONAL

Bertran, C. A.; Marques, C. S. T e Benvenutti, L.H.,
Mapping of Luminescent Species in a Flame Front.
Combustion Science and Technology, **139**, p. 1-13 (1998).

TRABALHOS SUBMETIDOS À PUBLICAÇÃO

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Temporal Evolution of Soot Particles from C_2H_2/O_2 Combustion
in a Closed Chamber.
A ser submetido ao *Journal of Brazilian Chemistry Society* (2000).

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Experimental Study of OH^* , CHO^* , CH^* and C_2^* Radicals from
 C_2H_2/O_2 and $C_2H_2/O_2/Ar$ Flames in a Closed Chamber.
Submetido à *Combustion Science and Technology* (2000).

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Experimental and Modeling Study of Excited Radical Reactions from
 C_2H_2/O_2 Combustion in a Closed Chamber.
Submetido ao *Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion*.
30 de julho a 04 de agosto de 2000, Edinburgh, Scotland.

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Soot Formation in the C_2H_2/O_2 Combustion in a Closed Chamber.
Submetido à *Chemical Communications* (1999).

PARTICIPAÇÃO E TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion
02 a 08 de agosto de 1998, Boulder - CO- USA.

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Excited Radicals from Acetylene / Oxygen Combustion in a Closed Chamber.
Abst. Twenty-Seventh Symp. (Int.) on Combustion, p. 3 (1998).
Chemiluminescence from Ethanol vapor / Oxygen Flames.
Abst. Twenty-Seventh Symp. (Int.) on Combustion, p. 16 (1998).

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

Bertran, C. A., Marques, C. S. T. e Benvenutti, L. H.,
Cinética e Simulação para a Combustão de Acetileno/ O_2 e Etanol/ O_2
produzida em Câmara Fechada.
22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
25 a 28 de maio de 1999, Poços de Caldas – MG.

Bertran, C. A. e Marques, C. S. T.,
Emissão Resolvida no Tempo em Chamas Explosivas de C_2H_2/O_2
18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
30 de maio a 02 de junho de 1995, Caxambú – MG.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Combustão de Hidrocarbonetos	4
1.1.1 – Classificação das Chamas	4
1.1.2 – Cinética da Reação de Combustão	6
Mecanismos	6
Métodos Experimentais	7
Simulação Computacional da Cinética de Combustão	9
1.1.3 – Fuligem	10
1.2 – Combustão de Acetileno	13
 OBJETIVOS	 17
 CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL	 18
2.1 – Luminescência dos Radicais Excitados	19
2.1.1 – Arranjo Experimental	19
Câmara de Combustão	20
Sistema de Descarga Elétrica	21
Sistema de Detecção	21
2.1.2 – Metodologia para Obtenção das Medidas	22
Preparação das Misturas Explosivas	22
Condições Experimentais	22
Correção das Intensidade de Emissão	24
2.2 – Caracterização das Reações de Combustão	25
2.2.1 – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CGEM)	25
Sistema Experimental	25
Preparação das Amostras	25
Condições Experimentais	25
2.2.2 – Evolução da Pressão	26
Arranjo Experimental	26
Condições Experimentais	28
2.3 – Formação das Partículas de Fuligem	29
2.3.1 – Arranjo Experimental	29
Fonte Luminosa e Arranjo Óptico	30
Sistema de Detecção	30

2.3.2 – Condições Experimentais	32
2.4 – Tratamento dos Resultados	33
2.4.1 – Metodologia para Obtenção dos Resultados	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
<i>Apresentação do Trabalho</i>	35
CAPÍTULO 3 – LUMINESCÊNCIA DOS RADICAIS	36
3.1 – Aspectos Gerais	37
3.2 – Comportamento Cinético dos Radicais	38
3.2.1- Combustão das Misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,12$	39
3.2.2- Combustão das Misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,27$	40
3.2.3- Combustão das Misturas Estequiométricas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ ($R = 0,40$)	42
3.2.4- Combustão das Misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$	43
3.2.5 – Análise dos Resultados	45
Análise dos Tempos Totais de Emissão dos Radicais	48
Análise da Eficiência de Produção dos Radicais	52
CAPÍTULO 4 – DINÂMICA DE COMBUSTÃO	61
4.1 – Evolução da Pressão durante a Combustão	62
4.1.1 - C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg	63
4.1.2 - $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg	64
4.1.3 - C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg	65
4.1.4 – Análise dos Resultados	67
CAPÍTULO 5 – SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	73
5.1 – Aspectos Gerais	74
5.2 – Pacote KINAL	74
5.2.1 – DIFF: Solução de Equações Diferenciais Ordinárias (ODES)	75
5.2.2 – ROPA: Análise das Velocidades de Produção	75
5.3. – Modelo e Condições de Simulação	76
5.3.1 – Metodologia para Obtenção do Modelo Final	77
5.4 – Validação do Modelo	82
5.5 – Simulação do Modelo Proposto	83
5.5.1 – Validação do Modelo Proposto: Comparação entre os Perfis Simulados e Experimentais	86

5.6 – Análise do Modelo Proposto	88
5.6.1 – Formação de Espécies com 2 e 3 Carbonos	91
5.6.2 – Formação de Espécies Oxigenadas	92
5.6.3 – Formação dos Radicais Excitados	93
Radical OH* ($A^2\Sigma^+$)	94
Radical CHO* ($A^2\Pi$)	95
Radical CH* ($A^2\Delta$)	95
Radical C ₂ * ($A^3\Pi_g$)	96
5.7 – Validação do Modelo Proposto para outras Reações de Combustão	98
5.7.1 – Combustão de C ₂ H ₂ /O ₂ com R = 0,27	98
5.7.2 – Combustão de C ₂ H ₂ /O ₂ com R = 0,65	101
5.8 – Cinética de Formação e Eficiência de Produção dos Radicais	103
 CAPÍTULO 6 – FULIGEM	108
6.1 – Luminescência dos Radicais e Evolução da Pressão	109
6.2 – Evolução das Partículas de Fuligem	111
6.2.1 – Formação das Partículas	111
6.2.2 – Agregação das Partículas	119
 CONCLUSÕES	122
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
 ANEXO	134
Análise dos Produtos da Combustão por CGEM	134
Cromatogramas para a mistura estequiométrica de C ₂ H ₂ /O ₂ (R = 0,40) à pressão inicial de 140 mmHg	138
Cromatogramas para a mistura estequiométrica de C ₂ H ₂ /O ₂ /Ar (R = 0,40) à pressão inicial de 210 mmHg	140
Cromatogramas para a mistura estequiométrica de C ₂ H ₂ /O ₂ (R = 0,40) à pressão inicial de 210 mmHg	142
Cromatogramas para a mistura de C ₂ H ₂ /O ₂ com R = 0,65 à pressão inicial de 140 mmHg	144
Cromatogramas para a mistura de C ₂ H ₂ /O ₂ /Ar com R = 0,65 à pressão inicial de 210 mmHg	146
Cromatogramas para a mistura de C ₂ H ₂ /O ₂ com R = 0,65 à pressão inicial de 210 mmHg	148

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, o termo “combustão” é geralmente definido como uma reação química rápida acompanhada de liberação de calor e emissão de luz. Entretanto, apesar dos primeiros estudos experimentais da reação de combustão terem sido realizados em 1660 no Instituto de Química de Oxford, levando *Hooke* a apresentar em *Micrographia* (1665) uma definição moderna de combustão e chama, apenas a partir do final do século 18 houve um desenvolvimento das pesquisas de combustão. Os pontos de vista de *Hooke* e outros cientistas de Oxford foram substituídos pela teoria do flogisto, desenvolvida por *Becher e Stahl* (final do século 17), que definia a combustão como um fluxo de uma substância sem massa chamada flogisto. Essa teoria foi aceita pela comunidade científica até 1789-1794, quando *Lavoisier* (1789) em *Traité Elementaire de Chimie – présenté dans un ordre nouveau et d’après les découvertes modernes* apresenta sua teoria química, na qual a reação de combustão é interpretada como uma forma de oxidação. A partir daí muitos trabalhos importantes foram desenvolvidos, como as pesquisas de limites de inflamabilidade de misturas gasosas e a influência de corpos sólidos em chamas, realizadas por *Davy*, as pesquisas de *Nobel e Abel* sobre explosivos e a descoberta do fenômeno de detonação por *Bunsen, Mallard e Le Chatelier* (~1850); o estudo deste fenômeno foi completamente desenvolvido por *Chapman* mais tarde ⁽¹⁾. Com o desenvolvimento da espectroscopia, o número de trabalhos sobre combustão cresceu rapidamente.

O grande volume de pesquisas relacionadas a chamas produzidas por diversos hidrocarbonetos, nessas duas últimas décadas, reflete a importância atual do estudo das reações de combustão ⁽²⁻¹¹⁾.

Os processos de combustão têm sido a base da tecnologia desde o início da humanidade até os dias de hoje. No início da década de 90, mais de 91% da energia utilizada pelo homem era obtida por combustão e hoje estima-se que este percentual tenha se reduzido em apenas 11%. Além de ser a principal fonte de energia na indústria, a combustão é essencial no transporte, na metalurgia e em muitos ramos da indústria química. Contudo, há outros aspectos a se considerar: o desenvolvimento tecnológico armamentista é baseado nesses processos, a principal causa de perdas materiais e acidentes é a combustão não controlada e as reações de combustão são as principais responsáveis pela emissão de poluentes na atmosfera ⁽¹⁾.

Apesar de sua importância e aplicação, os processos de combustão estão longe de serem completamente compreendidos. Isto se deve, sobretudo, ao caráter interdisciplinar e a complexidade

desses processos. A descrição completa de uma reação típica de combustão só é possível considerando-se, além da cinética de reação, fenômenos envolvendo transferência de calor e massa, ambos em escala molecular e macroscópica e ainda fenômenos de mudança de fase, de condução, de difusão, de radiação e de dinâmica do meio ⁽¹⁾. Dessa forma, devido a este conjunto complexo dos diversos processos envolvidos na combustão, as pesquisas nesta área são normalmente conduzidas abordando apenas um dos aspectos do processo.

Para o caso particular dos estudos dos processos de combustão em câmaras fechadas, eles têm sido conduzidos com maior ênfase nos aspectos dinâmicos da combustão ⁽¹²⁻¹⁵⁾. Os principais objetivos têm sido a determinação de parâmetros como, a velocidade de queima, o efeito da turbulência e a pressão desenvolvida durante o processo.

No entanto, os aspectos químicos do processo de combustão em câmaras fechadas, pouco estudados, são os responsáveis por uma queima mais ou menos completa das misturas de combustível / comburente e trazem, como resultado, os aspectos dinâmicos a ela associados. Esses aspectos são fortemente dependentes da composição e pressão de uma dada mistura, podendo ser correlacionados aos mecanismos químicos do processo de combustão.

O estudo da cinética de reação da combustão de hidrocarbonetos de massa molecular reduzida, como o acetileno, é uma parte relevante nessas pesquisas, uma vez que um melhor conhecimento dos mecanismos químicos envolvidos nesses processos pode contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos da combustão de hidrocarbonetos de grande massa molecular, utilizados como fonte de energia em motores de explosão e em processos térmicos, como nos fornos industriais. Conhecer mais sobre os processos de combustão desses hidrocarbonetos pode, portanto, contribuir de maneira significativa para o aumento de sua eficiência, para o controle da reação, bem como para a diminuição do impacto ambiental a ele associado.

Dentro desses aspectos, o estudo de chamas de misturas contendo acetileno desperta grande interesse, uma vez que o acetileno é um dos precursores da formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, consequentemente de fuligem ^(16,17) e também porque sua oxidação ocorre durante a combustão de hidrocarbonetos de cadeias maiores ⁽¹⁸⁾.

1.1 – Combustão de Hidrocarbonetos

1.1.1 – Classificação das Chamas

Após o trabalho de *Lavoisier* (1789), os processos de combustão passaram a ser definidos como reações rápidas de oxidação. O que distingue uma chama de outras reações de combustão é a sua propagação no espaço acompanhada por uma emissão de radiação. A propagação de uma chama é o resultado da combinação entre a reação química, a difusão de massa, a condutividade térmica e o fluxo de um fluido ⁽¹⁹⁾. As chamas podem ser classificadas conforme o tipo de mistura, propagação ou fluxo.

De acordo com o método utilizado para misturar os reagentes, as chamas produzidas em queimadores podem ser classificadas em dois tipos. *Chama pré-misturada*, como a de um Bico de Bunsen, na qual o gás combustível é misturado com ar ou oxigênio, antes da combustão e *chama difusional*, como a de uma vela, em que a mistura ocorre na própria zona de reação ^(20,21).

A principal característica de uma *chama pré-misturada* é a propagação de uma frente de chama com velocidade definida. A frente de chama ou zona de reação separa os produtos da combustão “quente” da mistura reagente “fria” e sua propagação, é consequência da forte interação entre os processos químicos e dinâmicos envolvidos na reação ^(22,23).

Dependendo dos mecanismos químicos e dos processos dinâmicos associados a eles, a chama pode se propagar como uma *explosão* ou uma *detonação*. No geral, a explosão é resultante do caráter exotérmico e de reações em cadeia da combustão, enquanto que a *detonação* se propaga por uma onda de choque, resultante da compressão dos gases, devido ao violento aumento de pressão ^(1,22). Em uma câmara fechada, na qual chamas pré-misturadas são produzidas, ambos processos podem ocorrer.

Chamas pré-misturadas podem ainda ser classificadas de acordo com o tipo de fluxo de propagação: *chamas laminares* e *chamas turbulentas*. Nas *chamas laminares* a zona de reação é claramente delineada e estreita, enquanto que a zona de reação nas *chamas turbulentas* é espessa e pouco definida, como mostra a Figura 1 ⁽¹⁾.

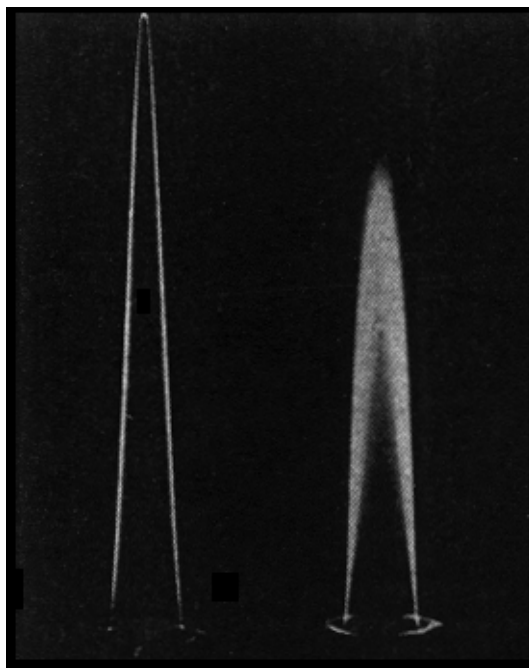


Figura 1: Comparação entre chamas de fluxo laminar e turbulento produzidas em queimador de mesmo diâmetro e mesma composição de mistura, com velocidades de fluxo diferentes ⁽¹⁾.

A maioria dos estudos experimentais de combustão são realizados em queimadores abertos para chamas laminares ^(3,5,6,11,16,19,24-29), uma vez que a zona de reação é bem definida e o fluxo nestas condições não altera os mecanismos químicos ou as velocidades de liberação de energia associada a eles.

Porém, os processos de combustão com fluxo turbulento são mais próximos àqueles que ocorrem em motores de explosão. A turbulência influencia os componentes de velocidade, temperatura, pressão e concentração da reação de combustão. O quanto esses componentes afetam as reações químicas, a velocidade de liberação de energia e a estrutura da chama, depende da característica temporal associada a cada elemento individualmente. Se o tempo de uma reação química é muito menor que o tempo associado às flutuações do fluido, então a química da reação praticamente não é influenciada pelo fluxo turbulento. Nesse caso, pode-se assumir as mesmas variações de temperatura, pressão e concentração que ocorrem nas *chamas laminares* ^(1,22).

Neste trabalho, o estudo da cinética de reação de radicais em chamas de C_2H_2/O_2 foi realizado em uma câmara fechada, onde são produzidas *chamas pré-misturadas turbulentas*.

1.1.2 - Cinética da Reação de Combustão

Mecanismos

A principal característica da combustão de hidrocarbonetos é a formação de substâncias intermediárias durante a reação, indispensáveis à propagação da chama. Essas substâncias intermediárias (átomos livres, radicais e íons, espécies instáveis) extremamente reativas são responsáveis pela rápida conversão dos reagentes em produtos, acompanhada por uma importante troca de calor que aumenta a temperatura do sistema ⁽¹⁹⁾.

O mecanismo químico da combustão de hidrocarbonetos é uma sucessão de reações elementares em cadeias ramificadas. A Figura 2 mostra um esquema simplificado de uma reação em cadeia.

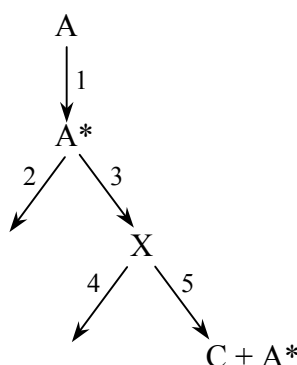
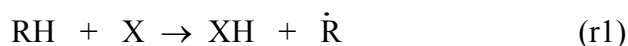


Figura 2: Esquema simplificado de uma reação em cadeia.

A molécula A é ativada por radiação (calor, u.v., microondas, raios-X, elétrons, etc.), formando A*(1). O centro ativo (A*) pode ser desativado (2), ou reagir levando a formação da substância intermediária X (3), a qual pode ser desativada (4), ou reagir para formar a molécula produto C e a espécie ativa A* (5). Em uma reação em cadeia, o centro ativo é gerado simultaneamente por radiação e pela própria reação, resultando na contínua regeneração de moléculas ativas. No caso de uma reação em cadeia ramificada, existe mais de um centro ativo, que são regenerados. O ciclo de reação é interrompido pela destruição dos centros ativos ⁽³⁰⁾.

Em geral, a reação em cadeia ramificada da oxidação de hidrocarbonetos saturados, ocorre da seguinte forma ⁽¹⁾:

1) *Início da cadeia* com o ataque dos radicais OH, O ou H ao hidrocarboneto RH



2) *Propagação da cadeia* por decomposição do radical R via homólise da ligação C-C, resultando em hidrocarboneto de cadeia menor e radical CH₃,



por reação de radicais R com O₂ formando um hidrocarboneto e o radical HO₂



ou por O-heterociclos, peróxidos e outros produtos oxigenados



3) *Ramificação de cadeia* por destruição de radicais RO₂ via transferência intramolecular de átomos de hidrogênio (rearranjo) para formar o radical ROOH



ou por decomposição de radicais RO₂, formando hidrocarboneto de cadeia menor e radicais simples



4) decomposição de ROOH



5) *Terminação da Cadeia* com a destruição dos centros ativos

Os mecanismos químicos de uma chama podem ainda determinar o tipo de oxidação do combustível. Há dois tipos de reações de oxidação de hidrocarbonetos muito características: reações de oxidação lenta (*chamas frias*) e as reações a altas temperaturas (*chamas normais*).

Pelo exposto até o momento, pode-se perceber a importância da determinação da cinética de combustão de um dado hidrocarboneto e dos mecanismos químicos envolvidos no processo. Entretanto, os mecanismos químicos de uma reação de combustão, por mais simples que seja o combustível, envolvem um grande número de espécies e reações elementares. Estabelecer esses mecanismos significa obter a concentração das espécies participantes da reação e os parâmetros cinéticos das reações elementares envolvidas, isto é, suas constantes de velocidade.

Métodos Experimentais

Na combustão em câmara fechada, a mistura não é repostada durante a queima, as reações ocorrem a partir de uma mistura combustível / comburente com composição e pressão inicial definida. Iniciada a combustão, as espécies formadas reagem entre si e com os componentes originais da mistura, até que ela cesse, mostrando um comportamento temporal definido.

Essa informação não é acessível ao se estudar chamas em queimadores abertos, onde a mistura combustível / comburente alimenta continuamente a chama e o que pode ser medido é a variação da concentração de espécies ao longo dela.

Para a determinação da concentração de reagentes, produtos e espécies intermediárias mais estáveis, como CO e hidrocarbonetos, formadas em chamas produzidas em queimadores abertos, têm sido aplicadas algumas técnicas envolvendo extração física de material, como cromatografia gasosa^(24,25,31) e espectrometria de massa⁽³²⁻³⁴⁾. A amostragem nessas técnicas, é realizada por uma

microsonda que retira pequenas amostras de diferentes regiões da chama. Esse tipo de amostragem pode afetar a medida de concentração das espécies, através da perturbação da chama pela sonda ou das reações que ocorrem dentro da sonda.

Dessa forma, técnicas espectroscópicas não intrusivas como quimiluminescência ^(26,27,35-37), absorção por laser ⁽³⁸⁻⁴¹⁾ e fluorescência induzida por laser (LIF) ^(28,29,42-44), têm sido amplamente aplicadas para a determinação da concentração de espécies intermediárias mais instáveis como OH, CH, C₂, NO, etc. As técnicas de absorção e LIF utilizam o laser como sonda e apesar de não serem intrusivas, fornecem apenas informações das espécies formadas no estado eletrônico fundamental. Enquanto, que a quimiluminescência fornece informações das espécies formadas no estado eletrônico excitado. As espécies excitadas possuem um tempo de meia vida extremamente curto e, portanto, são excelentes indicadoras da zona de reação da chama, atuando como sondas ⁽⁵⁾.

A aplicação dessas técnicas para a análise de chamas, ocorrendo em câmaras fechadas, pode permitir que se avance no entendimento dos mecanismos de combustão, gerando também um conhecimento mais realístico do processo, uma vez que a combustão nestas condições está mais próxima do uso de combustível para gerar energia (motores), do que em queimadores abertos (mais assemelhados ao bico de Bunsen).

Contudo, para se estabelecer os mecanismos químicos de uma reação de combustão, além da obtenção das concentrações das inúmeras espécies envolvidas no processo, é necessário também determinar os parâmetros cinéticos das reações em que essas espécies são participantes.

As constantes de velocidade dessas reações podem ser estimadas através de cálculos complexos, que incluem as propriedades termoquímicas de todas as espécies envolvidas em cada uma das reações elementares (reagentes, estados de transição e produtos), como energia de ligação, capacidades caloríficas, entropia e entalpia de formação. Porém, a maioria das constantes de velocidade das reações que descrevem a química da combustão, são obtidas através de métodos experimentais.

As principais técnicas utilizadas para a determinação das constantes de velocidade são laser flash fotólise ^(28,40-43), reatores de fluxo ⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾ e tubos de choque ^(38,39,49), associadas a métodos sensíveis de detecção da concentração de espécies radicalares e atômicas.

Na técnica laser flash fotólise, as espécies reativas são produzidas por fotólise na presença de outros reagentes e seu decaimento de pseudo primeira ordem é monitorado em tempo real, geralmente por absorção por laser ou fluorescência induzida por laser (LIF) ⁽⁵⁰⁾.

Em experimentos de reatores de fluxo, as espécies reativas podem ser produzidas de várias maneiras: termicamente, fotoliticamente, por descarga elétrica ou por reação química e detectadas de várias formas: por LIF, espectrometria de massa, quimiluminescência, absorção, etc. As espécies reativas são misturadas com outros reagentes a baixa pressão (~1 a 10 mmHg) e bombeadas uniformemente, através de um reator de fluxo, em um excesso de gás inerte. As concentrações dos

reagentes e/ou produtos radicalares são monitoradas em função da adição dos reagentes ou do tempo de reação entre o ponto de mistura e o detector ⁽⁵⁰⁾.

Os experimentos realizados em tubos de choque são utilizados para a determinação de constantes de velocidade a temperaturas altas. Nesses experimentos, uma onda de choque é gerada pela compressão de um gás inerte até a ruptura de um diafragma, que separa o gás inerte da mistura reagente. A onda de choque se propaga pelo tubo, após a ruptura do diafragma, comprimindo e aquecendo a mistura reagente; atinge o final do tubo e é refletida como uma mistura gasosa comprimida e aquecida, a qual é analisada por métodos espectroscópicos ^(38,39,50).

Essas medidas experimentais, para a determinação da concentração das espécies e dos parâmetros cinéticos das reações, isoladas não fornecem detalhes suficientes para se estabelecer um mecanismo global do processo de combustão de hidrocarbonetos. No entanto, a simulação da cinética de combustão aliada a medidas experimentais, como o monitoramento da formação de espécies intermediárias, resulta em uma excelente ferramenta para a análise desses processos, capaz de estabelecer velocidades das reações elementares, distribuição de produtos, energia liberada, eficiência do processo e outros parâmetros da química de combustão ^(51,52). Estudos conduzidos desta forma, têm auxiliado significativamente a evolução do conhecimento dos mecanismos envolvidos nessas reações complexas de combustão.

Simulação Computacional da Cinética de Combustão

Nos mecanismos químicos de combustão, o número de espécies envolvidas e o número de reações a elas correlacionadas é muito grande. Em função desta complexidade, a cinética de combustão tem sido estudada por simulação computacional, através de programas adequados ^(8,24,31,33,51).

Nestes estudos, a cinética química de sistemas de combustão não é bem estabelecida, porém é possível construir mecanismos plausíveis considerando reações elementares, isto é, modelos mecanísticos que são utilizados para a simulação da cinética da combustão. A simulação consiste na integração do conjunto de equações diferenciais relacionadas às reações elementares, que descrevem a cinética química da combustão sob determinadas condições, como composição, pressão, temperatura, etc. Essas equações diferenciais, construídas e resolvidas a partir do modelo mecanístico proposto, são introduzidas no programa através de alguns parâmetros, que são diferentes para os diferentes programas de simulação existentes.

Para os programas que não consideram os aspectos dinâmicos da combustão, esses parâmetros de entrada são os valores das constantes de velocidades para cada reação elementar, as espécies envolvidas nessas reações e a concentração inicial dos reagentes. Esse é o caso do programa

KINAL, que foi utilizado neste projeto de pesquisa. Porém, existem programas em que os parâmetros dinâmicos podem ser inseridos.

Para a simulação da cinética de combustão é necessário a prévia suposição de um mecanismo reacional, como apresentado anteriormente, um modelo mecanístico. Em geral, o modelo mecanístico para a simulação da cinética de combustão é construído hierarquicamente. Inicialmente são introduzidas as reações elementares para descrever os mecanismos de oxidação de H_2 e CO , que sempre ocorre nos processos de combustão de hidrocarbonetos. Esse grupo de reações constitui o núcleo do mecanismo global da reação de combustão⁽⁵²⁾.

No processo de combustão, diversas espécies são geradas no meio: radicais, alcanos, alquenos, alquinos, álcoois, aldeídos, cetonas, etc., essa diversidade de compostos é dependente da complexidade da molécula combustível. Logo, reações elementares para cada possível espécie gerada no processo, como por exemplo reações para formaldeído, metano, metanol, etileno, acetileno, acetaldeído, e espécies envolvidas nessas reações, vão sendo progressivamente adicionadas ao mecanismo base de $CO-H_2-O_2$. A cada modificação, representada pela adição ou substituição de reações e espécies, o modelo é testado através de comparações entre os dados simulados e os dados experimentais⁽⁵²⁾. Ao se obter uma boa concordância entre esses dados, o modelo mecanístico final é estabelecido e portanto, diferentes aspectos do processo de combustão, associados aos mecanismos de reação, podem ser previstos.

1.1.3- Fuligem

Nos últimos anos, a formação de partículas de fuligem durante a combustão de hidrocarbonetos tem sido intensamente estudada por suas implicações ambientais, danos à saúde e por sua influência no desempenho dos motores de combustão interna⁽⁵³⁻⁵⁷⁾. As principais fontes de emissão de fuligem são os motores de explosão à gasolina e óleo diesel e as caldeiras e fornalhas industriais, alimentadas com óleos constituídos de hidrocarbonetos de grande massa molecular.

A presença de partículas de fuligem em um sistema de combustão, altera suas características de radiação e influencia os aspectos energéticos globais da reação. Do ponto de vista termodinâmico, a formação de fuligem representa uma perda de energia associada à combustão incompleta⁽⁵⁸⁾. Do ponto de vista ambiental, a emissão de fuligem representa mais do que 50% do total de material particulado presente na atmosfera dos grandes centros urbanos e está fortemente associada à doenças respiratórias e mortalidade⁽⁵⁹⁾.

A fuligem emitida por chamas consiste de agregados de unidades esféricas com diâmetros de 10-50 nm. Essas unidades esféricas são formadas por estruturas hexagonais similares às do grafite e possuem uma razão C/H entre 8:1 – 12:1⁽⁶⁰⁾. A Figura 3 mostra a estrutura interna de uma partícula de fuligem⁽¹⁾.

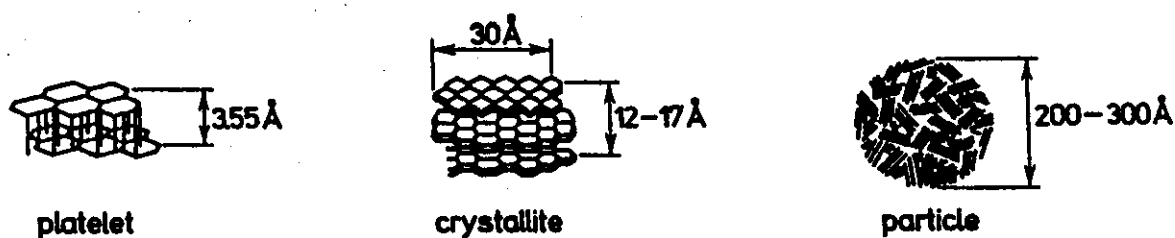


Figura 3: Estrutura interna de uma partícula de fuligem. Há tipicamente 2 a 3 placas ("platelets") por cristalito e da ordem de 10^3 cristalitos por partícula de fuligem.

O processo global de formação de fuligem é normalmente descrito por três estágios ⁽⁶⁰⁾:

1º estágio: Nucleação — transformação de um sistema molecular em um sistema particulado, ou a formação das espécies embrionárias (primeiros núcleos), que crescem mais rápido do que decompõem ou por outro lado, desaparecem por reação.

2º estágio: Crescimento a partículas esféricas de 10-50nm de diâmetro.

3º estágio: Agregação ou aglomeração das unidades esféricas para formar cadeias.

A Figura 4 mostra o processo global de formação de fuligem.

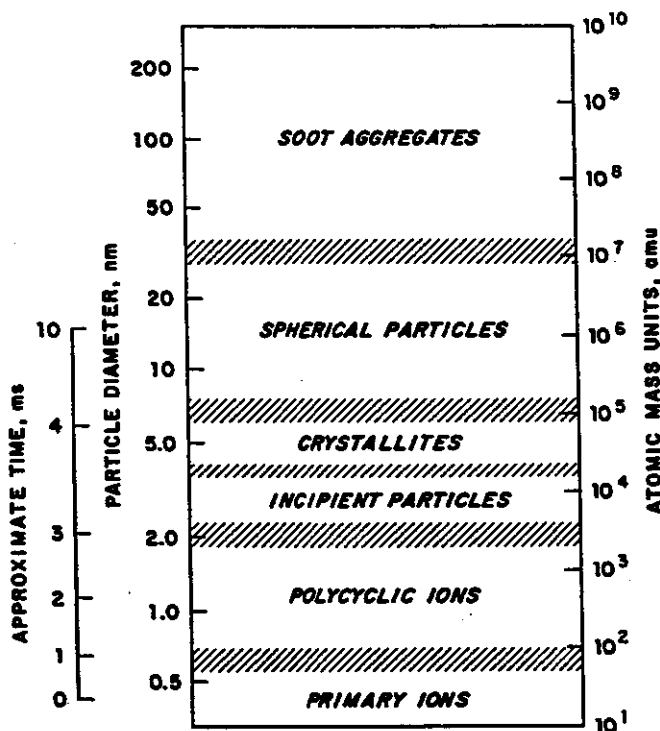


Figura 4: Crescimento das espécies moleculares primárias à agregados de fuligem, considerando íons como agente de nucleação.

Os mecanismos de formação de fuligem ainda não estão estabelecidos e a dificuldade maior é compreender como as espécies moleculares primárias se aglomeram e crescem até as partículas primárias de fuligem de 10-50 nm de diâmetro, em tempos da ordem de milissegundos.

O processo de formação de fuligem é caracterizado por um período de indução correspondente a uma energia de ativação de 30-50 kcal/mol, cujo valor é próximo à energia de ativação para a pirólise de hidrocarbonetos a altas temperaturas. A pirólise constitui o primeiro estágio de formação de fuligem, no qual são formados os compostos termicamente estáveis (a temperatura da chama), mas extremamente reativos, tais como hidrocarbonetos insaturados (principalmente acetileno) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) ⁽¹⁾. Essas espécies são polimerizadas através do mecanismo HACA (hydrogen abstraction / carbon addition), no qual há abstração de hidrogênio e adição de espécies com carbono, para formar fuligem ^(1, 61).

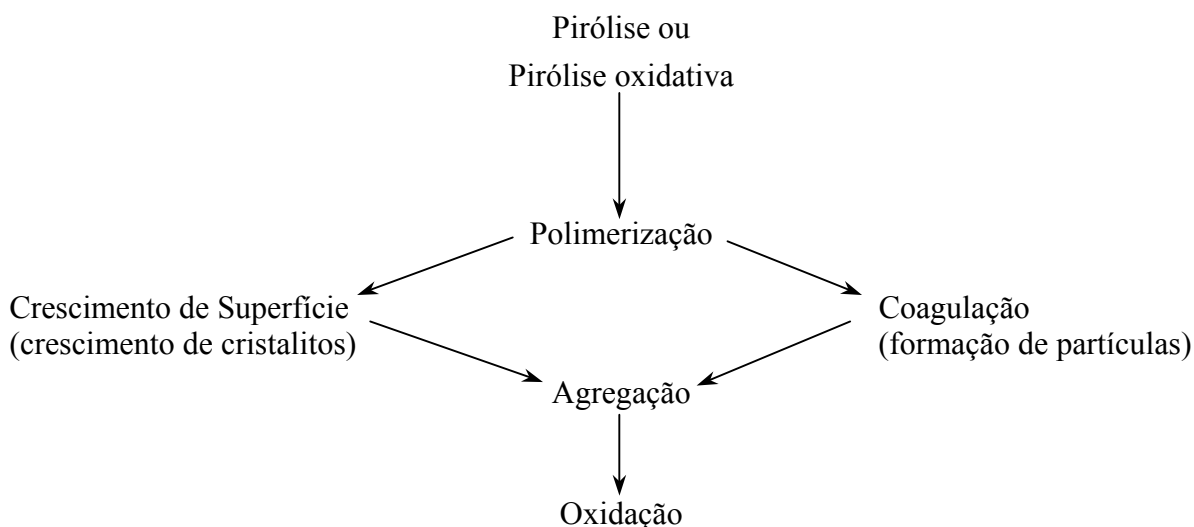


Figura 5: Mecanismo de formação de partículas de fuligem em processos de combustão ⁽¹⁾.

Nesse mecanismo, algumas espécies parecem ser determinantes, como acetileno (C_2H_2), o radical propargila (C_3H_3) e benzeno (C_6H_6) e/ou radical fenila (C_6H_5). A reação que leva à formação do primeiro anel aromático (benzeno e/ou radical fenila), parece controlar os processos de formação de PAH e fuligem ^(62,63). Dessa forma, têm sido realizados trabalhos relacionados às reações de espécies com dois, três e quatro carbonos em chamas de hidrocarbonetos, que levam a formação do primeiro anel aromático ^(16,17,34,64-66).

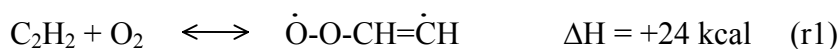
Esses estudos, como aqueles relacionados ao crescimento das moléculas primárias até as partículas de fuligem e ao processo de aglomeração dessas partículas, geralmente têm sido conduzidos por simulação computacional, estabelecendo-se um modelo que é balizado por medidas experimentais ^(16,17,34,53,64,65).

Técnicas espectroscópicas de absorção e espalhamento de luz ^(56,59,67) pelas partículas de fuligem e incandescência induzida por laser ⁽⁶¹⁾, têm sido utilizadas para determinar o tamanho das partículas e a fração de volume de fuligem em chamas de hidrocarbonetos, produzidas em queimadores. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão têm sido usada para determinar, além do tamanho, a morfologia das partículas de fuligem ^(53,54,56). Precusores das moléculas primárias (PAH), hidrocarbonetos insaturados, e as próprias moléculas primárias (PAH), têm sido identificados por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa ^(16,34,56,66).

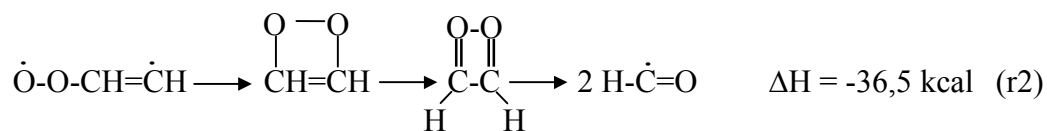
1.2 – Combustão de Acetileno

A presença de acetileno, como um dos principais intermediários em quase todas as chamas de hidrocarbonetos, está associada a muitos fenômenos importantes e/ou processos químicos que ocorrem na combustão de hidrocarbonetos: formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e de fuligem, formação instantânea de NO, quimionização e quimiluminescência. A razão deste importante papel do acetileno na química da combustão de hidrocarbonetos, se deve à sua oxidação resultar na formação de vários radicais pequenos e extremamente reativos, CHCO, CH₂, CH e C₂H, alguns dos quais podem atacar com sucesso ligações fortes de moléculas como C₂H₂ ou N₂, ou podem participar de reações extremamente exotérmicas com outros radicais ou átomos da chama ⁽⁴⁸⁾.

A combustão de um hidrocarboneto saturado, como mostrado na seção 1.1.2, geralmente é iniciada pela abstração de hidrogênio da molécula combustível. *Benson* ⁽⁶⁸⁾, em trabalho recente, mostrou que para a oxidação de hidrocarbonetos insaturados, como acetileno, a reação é iniciada pela adição da molécula de oxigênio à ligação de carbono insaturada, levando a formação de um 1,4 diradical.

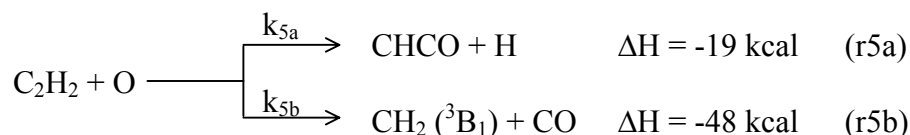


O diradical, dependendo da sua configuração geométrica, sofre rearranjos resultando em diferentes produtos.



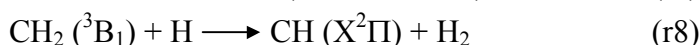
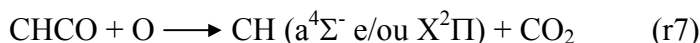
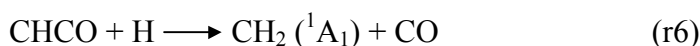
Entretanto, de acordo com diversos estudos realizados em queimadores, o mecanismo mais aceito para a combustão de acetileno é o ataque direto dos radicais O, H e OH, ao carbono da ligação tripla.

Na maioria das chamas de hidrocarbonetos, acetileno é removido principalmente por reações não muito rápidas com átomos de oxigênio ⁽⁴⁸⁾.



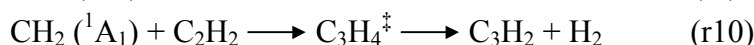
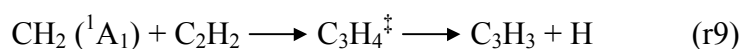
Harding e Wagner ⁽⁶⁹⁾, citados por *Peeters et al* ⁽⁴⁵⁾, através de cálculos ab initio mostraram que a razão de ramificação da reação $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ tem pouca dependência com a temperatura e leva, preferencialmente, à formação de CHCO ($k_{5a}/k_5 \geq 0,50$). Trabalhos recentes têm confirmado a predominância da formação do radical CHCO sobre a do radical metileno, $\text{CH}_2 (^3\text{B}_1)$ ^(46,48,70).

Os radicais primários, CHCO e $^3\text{CH}_2$, reagem principalmente com átomos de hidrogênio e oxigênio e oxigênio molecular, levando a formação dos radicais metileno no estado singlete, $\text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$ e CH no estado fundamental e aos produtos CO e CO_2 .



Como a reação que leva a formação de $\text{CHCO} + \text{H}$ (r5a) é favorecida, em relação a que produz metileno no estado triplete, $\text{CH}_2 (^3\text{B}_1) + \text{CO}$ (r5b) e a reação entre CHCO e H (r6) é muito rápida, o metileno no estado singlete, $\text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$, deveria ser preferencialmente produzido em chamas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$. No entanto, o $\text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$ é uma importante fonte de metileno no estado triplete, $\text{CH}_2 (^3\text{B}_1)$ ⁽⁴⁵⁾.

Peeters ⁽⁴⁸⁾ sugere que o radical $\text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$, dada a sua alta reatividade com C_2H_2 , seja o “bloco de construção” dos hidrocarbonetos insaturados de cadeias maiores nas chamas, prováveis precursores dos PAH.



Por outro lado, o radical $\text{CH}_2 (^3\text{B}_1)$ é uma importante fonte de formação de radicais CH no estado eletrônico fundamental (r8). E o radical CH está fortemente associado à formação das espécies quimiluminescentes das chamas de hidrocarbonetos. Isso mostra a importância do

intermediário metileno, CH₂, nos mecanismos de combustão de acetileno e portanto, na química das chamas dos hidrocarbonetos de grande massa molecular.

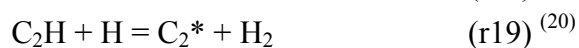
O radical CH pode reagir com oxigênio molecular e átomos de carbono e oxigênio, levando a formação dos radicais OH, CHO e C₂ nos respectivos estados eletrônicos excitados, cujos decaimentos aos estados fundamentais, geram a luminescência observada em chamas de hidrocarbonetos. Os mecanismos de formação dessas espécies a partir de CH são sugeridos por *Gaydon, Miller e Palmer, e Ferguson*.^(20,71,72)



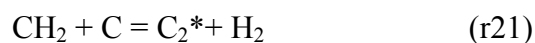
Gaydon e Wolfhard⁽⁷³⁾ e *Shuler*⁽⁷⁴⁾ sugerem que o radical OH* é produzido via reação entre átomos de hidrogênio e átomos de oxigênio ou oxigênio molecular.



Os radicais C₂H, gerados a partir da abstração de hidrogênio da molécula combustível por O, OH e H, levam a formação dos radicais CH e C₂ no estado eletrônico excitado, conforme as reações sugeridas por *Hand e Kistiakowsky*⁽⁷⁵⁾ e *Gaydon*⁽²⁰⁾.



Gaydon⁽²⁰⁾ sugere ainda, que a formação do radical CH* ocorre através da reação entre os radicais C₂ e OH nos estados eletrônicos fundamentais. E *Grebe e Hommann*⁽⁷⁶⁾ recentemente têm sugerido, que a principal fonte de formação do radical C₂* é a reação entre o radical CH₂ e átomos de carbono para chamas de C₂H₂/O/H.



Os mecanismos de formação das espécies excitadas ainda não estão totalmente estabelecidos e por isso têm recentemente despertado o interesse de muitos pesquisadores.

Neste trabalho, realizou-se o estudo da cinética de reação dos radicais excitados produzidos em chamas turbulentas de C_2H_2/O_2 , a partir da associação de medidas espectroscópicas de emissão dessas espécies com a simulação computacional da cinética de combustão.

Para isso, foram realizadas medidas experimentais de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função do tempo para a combustão de diferentes misturas de C_2H_2/O_2 produzidas em uma câmara fechada. A utilização de uma câmara fechada com pequeno volume e diâmetro grande, com tempo de ignição da massa gasosa muito curto em relação ao tempo total de reação, permitiu o acompanhamento do comportamento da taxa de formação e da cinética de reação dessas espécies por toda a massa gasosa que queima.

Essas medidas experimentais de emissão resultaram em perfis da taxa de formação dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , os quais foram utilizados como parâmetro para a adequação do modelo reacional proposto para a simulação da cinética de combustão de C_2H_2/O_2 . O modelo mecanístico foi testado e estabelecido, através da concordância entre os perfis experimentais da luminescência dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e os perfis gerados pela simulação computacional.

A metodologia utilizada, associando as medidas experimentais de emissão dos radicais excitados à simulação computacional da cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 , possibilitou identificar as principais reações que levam à formação das espécies excitadas.

OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho, envolvendo o estudo da formação de espécies radicalares excitadas durante a combustão turbulenta de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, tem como objetivos:

- 1 – Obtenção dos perfis de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão turbulenta de diferentes misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, produzidas em uma câmara fechada.
- 2 – Análise da eficiência de produção dos radicais excitados e correlação qualitativa com suas reações de formação.
- 3 – Determinação da evolução da pressão durante os diferentes processos de combustão.
- 4 – Simulação computacional da cinética de combustão de C_2H_2/O_2 . Proposição de um modelo cinético para a combustão de C_2H_2/O_2 , a partir da associação dos perfis de emissão dos radicais excitados aos perfis simulados computacionalmente.
- 5 – Análise do modelo mecanístico estabelecido, identificando as rotas reacionais mais importantes para a formação e o consumo dos radicais durante a combustão de C_2H_2/O_2 .
- 6 – Determinação da evolução temporal e da morfologia das partículas de fuligem durante os processos de combustão das misturas ricas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foi realizado o estudo da combustão de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ (argônio) em câmara fechada sob dois aspectos: a cinética de formação dos radicais excitados e a formação de partículas de fuligem nessas chamas.

O estudo da cinética de formação dos radicais eletronicamente excitados foi realizado a partir da associação das medidas da intensidade de emissão à simulação computacional da cinética de combustão. Os produtos das diferentes reações de combustão foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa e o comportamento dinâmico dessas reações foi avaliado por medidas de pressão. A formação das partículas de fuligem durante a combustão, foi observada através das medidas de espalhamento e absorção da luz de um laser. Assim, os arranjos experimentais utilizados e as características de cada tipo de medida realizada serão apresentados, nesta seção, separadamente.

2.1 - *Luminescência dos Radicais Excitados*

2.1.1 - *Arranjo Experimental*

O arranjo experimental, apresentado na (Figura 6), foi construído para a determinação de medidas de emissão de chamas turbulentas produzidas por misturas de C_2H_2/O_2 , a partir de modificações do sistema utilizado em projetos desenvolvidos anteriormente^(77,78).

O sistema é constituído de uma câmara de combustão fechada, na qual são preparadas e detonadas as misturas; um sistema de descarga elétrica, que inicia a combustão e um sistema de detecção, responsável pela obtenção dos registros de emissão.

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

Cada processo de combustão resulta em dois registros simultâneos de intensidade de emissão em função do tempo. O registro gerado pelo sinal da fotomultiplicadora está relacionado à emissão

num dado comprimento de onda e portanto, de uma determinada espécie. Enquanto, que o registro gerado pelo sinal do fotodiodo, representa a emissão luminosa total da chama, ou seja, a emissão de todas as espécies formadas durante o processo de combustão.

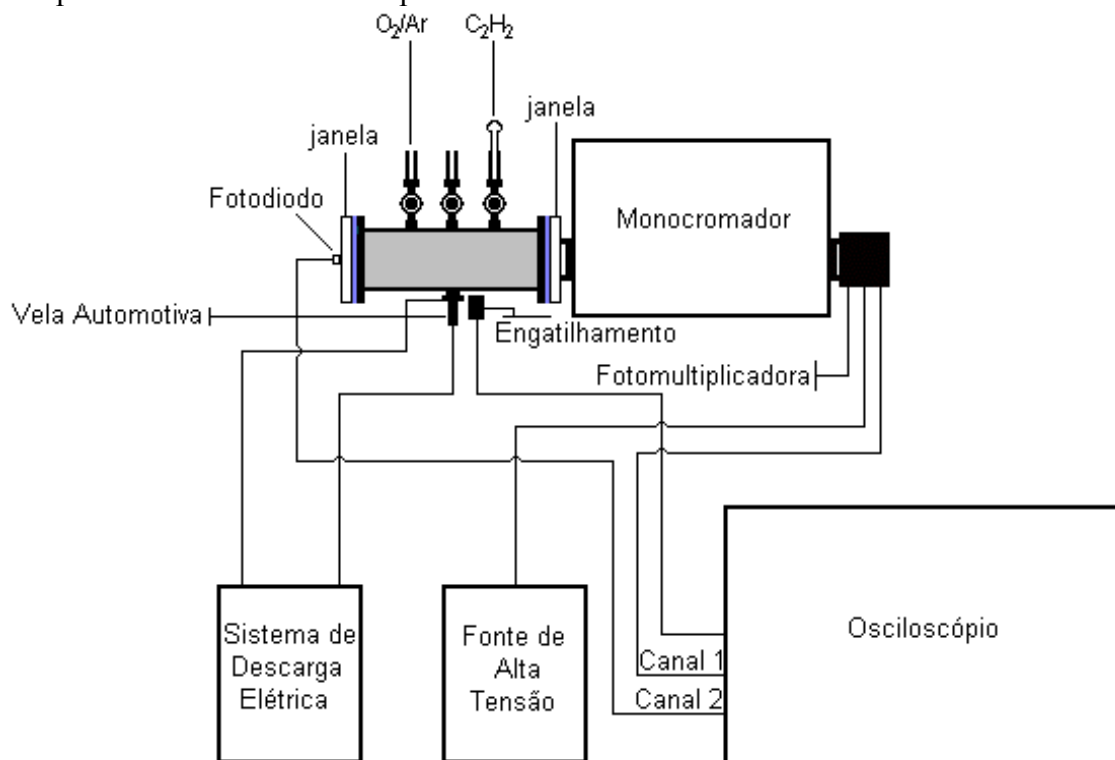


Figura 6: Diagrama do arranjo experimental para medidas de luminescência.

Câmara de Combustão

A câmara de combustão metálica foi construída no próprio Instituto de Química e possui cerca de 20 cm de comprimento, 3,4 cm de diâmetro interno, 7,5 cm de diâmetro externo e volume de aproximadamente 200 mL. Às extremidades da câmara de combustão, foram parafusadas janelas de acrílico com 7,5 cm de diâmetro e 1,0 cm de espessura, permitindo a passagem de um feixe de luz com diâmetro igual ao diâmetro interno da câmara e com resistência mecânica suficiente para suportar as explosões. A vedação entre a câmara e as janelas foi obtida com o uso de anéis de borracha.

A utilização de janelas de acrílico foi bastante adequada para a realização das medidas de emissão de interesse, entre 300 nm e 700 nm. Como mostra o espectro de absorção da janela de acrílico utilizada, apresentado na Figura 7, nesta faixa espectral ela é completamente transparente.

As torneiras da câmara de combustão foram conectadas a uma linha de vácuo e a manômetros, permitindo a preparação das misturas gasosas à pressão e composição desejadas.

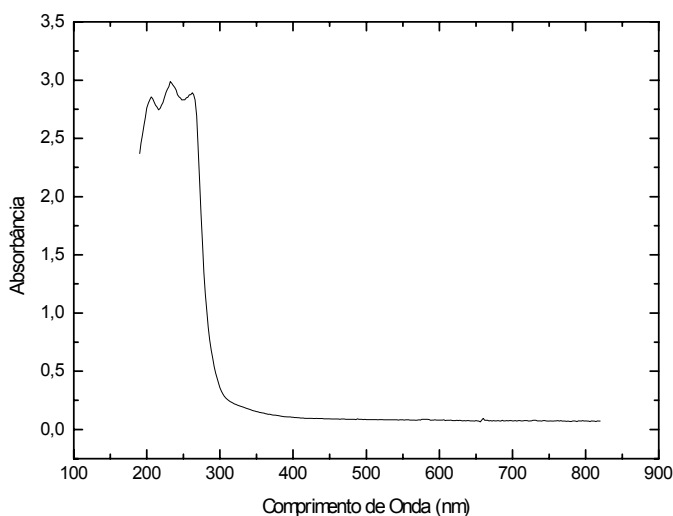


Figura 7: Espectro de absorção da janela de acrílico.

Sistema de Descarga Elétrica

O sistema de descarga elétrica foi construído no laboratório⁽⁷⁷⁾ e pode produzir uma tensão de aproximadamente 20.000 V, na vela automotiva acoplada à câmara de combustão. A energia estimada para cada descarga é de 50 J e o tempo de duração da descarga é aproximadamente 50 μ s.

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

Sistema de Detecção

O sistema de detecção é constituído por um monocromador marca Oriel, modelo 77200 com grade de difração de 1200 l/mm, blaze em 450 nm para luz não polarizada e dispersão recíproca de 2,86 nm/mm, uma fotomultiplicadora marca Burle, modelo 1P28A e um fotodiodo. A fenda de entrada do monocromador foi acoplada diretamente à janela de acrílico da câmara de combustão e a fenda de saída à fotomultiplicadora. O fotodiodo foi adequadamente colocado na outra extremidade da câmara de combustão.

Ambos, fotomultiplicadora e fotodiodo, foram acoplados a terminadores resistivos de 330 Ω e 33 Ω , respectivamente, em paralelo com a entrada do osciloscópio para converter a corrente em tensão. O sinal óptico produzido é registrado por um osciloscópio digital Nicolet modelo 450.

2.1.2 – Metodologia para Obtenção das Medidas

Preparação das Misturas Explosivas

As misturas gasosas foram preparadas nas composições desejadas, pela admissão separada de acetileno, oxigênio e argônio, através da linha de vácuo e do conjunto de torneiras da câmara. A pressão de cada componente foi determinada com o auxílio dos manômetros. Todas as misturas foram preparadas admitindo-se na câmara, primeiro o oxigênio na pressão desejada e depois o acetileno até a pressão total da mistura. Exceto as misturas que continham argônio, as quais foram preparadas admitindo-se na câmara primeiro argônio. Após 30 minutos de homogeneização, a mistura gasosa era detonada.

À cada explosão, o sistema era evacuado por 30 minutos para minimizar a presença de possíveis substâncias formadas durante a explosão (contaminantes), que poderiam interferir no processo de combustão. Depois desta operação, o sistema era novamente carregado com outra mistura explosiva a ser detonada.

Observou-se que após um determinado número de explosões, a câmara de combustão necessitava de uma limpeza, uma vez que os registros de emissão não eram mais reprodutíveis. Provavelmente, a formação de substâncias que se aderem às paredes da câmara e que não são arrastadas pelo vácuo, modificavam o processo de combustão, chegando até a inibi-lo.

Essa limpeza era efetuada periodicamente, sendo que a periodicidade foi dependente da composição da mistura explosiva. A limpeza foi executada, desmontando-se a câmara e passando-se várias vezes um chumaço de palha de aço no interior da câmara. Os resíduos de alumínio junto com os contaminantes foram retirados, passando-se pano seco e pano umedecido com álcool. As janelas de acrílico e os anéis de borracha também eram limpos, utilizando-se algodão umedecido com álcool.

Condições Experimentais

Após a construção e otimização do sistema, foram obtidas medidas de emissão em função do tempo de combustão para 15 misturas de C_2H_2/O_2 , que podem ser divididas em 3 conjuntos. Um conjunto composto de misturas de C_2H_2/O_2 à pressão total de 140 mmHg, outro de misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão total de 210 mmHg e o terceiro composto por misturas de C_2H_2/O_2 à pressão total de 210 mmHg. Embora, os processos de combustão, como ocorrem, não apresentem uma estequiometria definida, a composição das misturas de C_2H_2/O_2 foi estabelecida a partir da relação estequiométrica ($R = 0,40$) para a reação de combustão completa entre C_2H_2 e O_2 , considerando

como produtos finais CO_2 e H_2O . Foram estabelecidas misturas acima e abaixo da relação estequiométrica com mesma pressão total, para poder avaliar o comportamento cinético de um dado radical em relação ao enriquecimento ou empobrecimento da mistura explosiva com o combustível.

A composição das misturas explosivas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ e as condições experimentais das misturas estudadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição e condições experimentais das misturas explosivas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ estudadas por emissão.

	$P_{\text{total}} /$ mmHg	$P_{\text{C}_2\text{H}_2} /$ mmHg	$P_{\text{O}_2} /$ mmHg	$P_{\text{Ar}} /$ mmHg	$R = P_{\text{C}_2\text{H}_2} / P_{\text{O}_2}$	Fendas / mm	Íris*
Mistura 1	140	15	125	-	0,12	0,12	-
Mistura 2	140	30	110	-	0,27	0,12	-
Mistura 3	140	40	100	-	0,40	0,12	-
Mistura 4	140	55	85	-	0,65	0,12	-
Mistura 5	140	70	70	-	1,00	0,05	$\phi = 5 \text{ mm}$
Mistura 6	210	15	125	70	0,12	0,12	-
Mistura 7	210	30	110	70	0,27	0,12	-
Mistura 8	210	40	100	70	0,40	0,12	-
Mistura 9	210	55	85	70	0,65	0,12	-
Mistura 10	210	70	70	70	1,00	0,05	$\phi = 5 \text{ mm}$
Mistura 11	210	23	187	-	0,12	0,05	-
Mistura 12	210	45	165	-	0,27	0,05	-
Mistura 13	210	60	150	-	0,40	0,05	-
Mistura 14	210	83	127	-	0,65	0,05	-
Mistura 15	210	105	105	-	1,00	0,05	$\phi = 5 \text{ mm}$

* Devido à alta intensidade luminosa proveniente da combustão das misturas com $R = 1,00$, foi necessário diminuir o diâmetro do feixe de luz de 34 mm proveniente da câmara de combustão (diâmetro interno da câmara) para 5 mm, através de uma íris.

Para a combustão de todas as misturas estudadas (Tabela 1) foram obtidos de 3 a 5 registros de intensidade de emissão em função do tempo, nos comprimentos de onda relativos ao máximo de emissão dos radicais OH^* ($306,4 \text{ nm} - \text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$), CHO^* ($318,6 \text{ nm} - \text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\text{A}'$), CH^* ($431,3 \text{ nm} - \text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$) e C_2^* ($516,5 \text{ nm} - \text{A}^3\Pi_g \rightarrow \text{X}^3\Pi_u$)⁽²⁰⁾. Simultaneamente a esses registros, foram obtidas medidas de intensidade de emissão luminosa total em função do tempo, utilizando o fotodiodo acoplado diretamente à janela de acrílico da câmara de combustão. O sinal gerado pelo fotodiodo foi utilizado para normalizar temporalmente os registros de emissão de cada espécie de interesse.

Correção das Intensidades de Emissão

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

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

A Figura 8 mostra as curvas da resposta típica da fotomultiplicadora e da eficiência relativa de reflexão da grade de difração em função do comprimento de onda, fornecidas pelo fabricante (79,80).

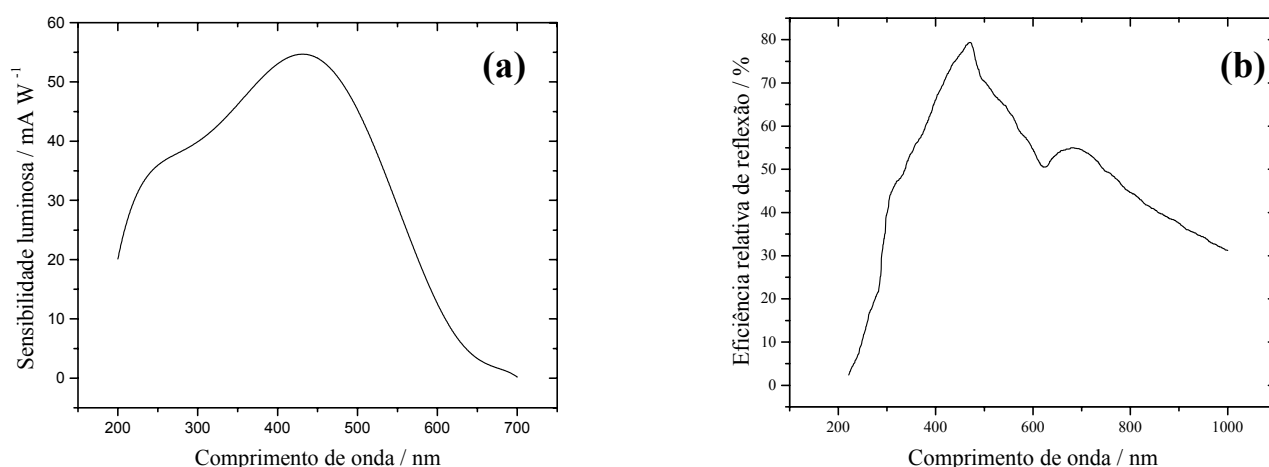


Figura 8 : O gráfico (a) mostra a curva de resposta da fotomultiplicadora IP28A da Burle em função do comprimento de onda ⁽⁷⁹⁾ e gráfico (b) mostra a curva de eficiência relativa de reflexão da grade de difração 77200 da Oriel em função do comprimento de onda ⁽⁸⁰⁾.

Os valores dos fatores de correção obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 8 e aplicados aos registros de emissão são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Fatores de correção aplicados às intensidades de emissão.

Comprimento de onda / nm	Sensibilidade luminosa da fotomultiplicadora / mA W ⁻¹	Eficiência relativa da grade de difração / %	Fator relativo a fotomultiplicadora (1)	Fator relativo a grade de difração (2)	Fator de correção (1)X(2)
306,4	40,5	44,0	1,36	1,74	2,37
318,6	41,9	46,8	1,31	1,64	2,15
431,3	54,7	73,6	1,01	1,04	1,05
516,5	40,5	67,9	1,36	1,13	1,54

2.2 – Caracterização das Reações de Combustão

2.2.1 – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CGEM)

A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CGEM) foi utilizada para analisar os produtos da combustão. Essa análise permitiu, principalmente, determinar a quantidade de acetileno que não queimou e relacioná-la às quantidades dos radicais excitados formados durante os diferentes processos de combustão.

Sistema Experimental

Para a análise dos produtos da combustão por CGEM, o sistema experimental foi modificado, permitindo a coleta das amostras gasosas após a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$. Uma das janelas de acrílico da câmara de combustão (Figura 6, pág. 20) foi substituída por uma tampa de alumínio, construída no próprio Instituto de Química/UNICAMP, com espessura maior e um orifício de 3mm, no centro. A tampa de alumínio possui uma rosca interna centrada e um assento com diâmetro de 12 mm. Neste assento foi colocado um septo de silicone com diâmetro de 10 mm, o qual foi pressionado por um parafuso para vedar o sistema. Este parafuso também possui um orifício de 3 mm, permitindo portanto, que a amostra gasosa seja coletada por uma microseringa.

Preparação das Amostras

A mistura gasosa era preparada na composição desejada pela admissão separada dos reagentes na câmara de combustão. Após 30 minutos de homogeneização, a mistura era detonada e em seguida, adicionava-se argônio à mistura gasosa resultante da combustão, até à pressão atmosférica. Logo após a adição de argônio, a câmara de combustão era fechada e levada à sala de CGEM para a injeção da amostra gasosa no cromatógrafo acoplado ao detector de massa e realização da análise.

Condições Experimentais

Foram analisados os produtos da combustão das misturas estequiométricas ($R = 0,40$) e das misturas com $R = 0,65$ de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, a partir da abundância total dos íons referentes a C_2H_2 ($m/z = 24, 25$ e 26), O_2 ($m/z = 16, 32$), CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) e Ar ($m/z = 40$). A

abundância total de cada íon era obtida pela integração da corrente total do respectivo íon, durante o tempo do cromatograma. Para determinar a porcentagem de acetileno que não queimou, foram também analisadas as abundâncias totais desses íons para as mesmas misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, antes da combustão.

A análise dos produtos da combustão de C_2H_2/O_2 foi realizada utilizando-se o CGEM marca HP, modelo 5988A, com uma coluna ULTRA – HP (fenilmetilsilicone) de 25 m de comprimento, diâmetro de 0,2 mm e espessura do filme de 0,33 μm . A Tabela 3 apresenta as condições em que foram analisadas as amostras dos produtos da combustão de cada mistura e a composição dessas misturas.

Tabela 3: Condições utilizadas para a análise das amostras gasosas por CGEM e composição das misturas estudadas.

Condições Experimentais	Pressão Inicial das Misturas / mmHg			
	C_2H_2	O_2	Ar	Total
Volume = 100 μL	40	100	-	140
Forno = 35 $^{\circ}C$	40	100	70	210
Injetor e Detector = 50 $^{\circ}C$	60	150	-	210
Split = 1:25	55	85	-	140
M / Z = 10-60	55	85	70	210
Fluxo de He = 0,6 mL/min	83	127	-	210

Para cada mistura de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, após a combustão, e para cada mistura de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, antes da combustão, foram feitas injeções de amostras gasosas em triplicata para realizar a análise por CGEM.

2.2.2 – Evolução da Pressão

Arranjo Experimental

As medidas da evolução da pressão durante a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ foram realizadas com um sensor de pressão da marca KISTLER, modelo 601A, acoplado a um amplificador de carga da marca KISTLER, modelo 5011B. O sensor 601A é rápido o suficiente para acompanhar o processo, sua frequência natural é de 150 kHz e o tempo de resposta (para atingir o máximo) é de 2 μs .

A Figura 9 mostra o sensor e os detalhes de sua conexão aos seus acessórios. O sensor de pressão é conectado ao cabo de alta temperatura modelo 1651 e é fixado por pressão por uma porca hexagonal de 8mm, modelo 6423.

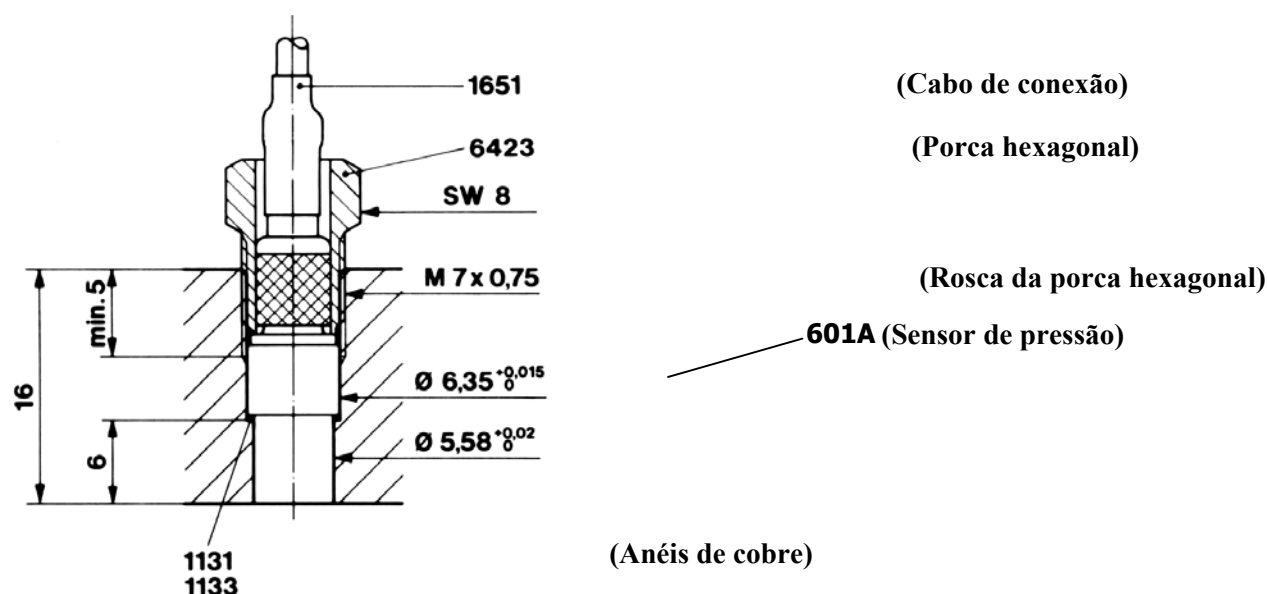


Figura 9: Detalhes da conexão do sensor de pressão 601A a seus acessórios.

Para a adaptação do sensor no interior da câmara de combustão foi construída uma peça com rosca interna (igual a da porca hexagonal, M7X0,75) e externa (9/16, 18 fios) e um assento de diâmetro interno de 5,56 mm e diâmetro externo de 6,35 mm. A Figura 10 mostra o adaptador em detalhes.

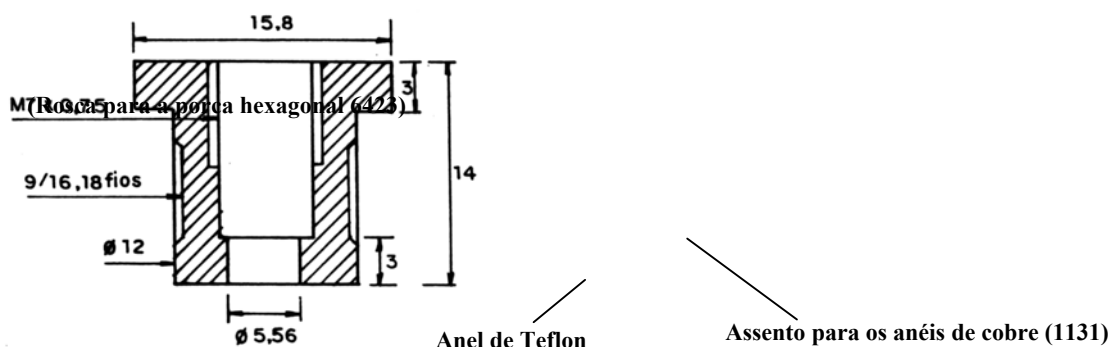


Figura 10: Adaptador do sensor de pressão 601A à câmara de combustão.

A vedação entre o sensor e o adaptador construído foi realizada por anéis de cobre, modelo 1131 (foram utilizados três), adaptados ao corpo do sensor, como indicado nas Figuras 9 e 10.

A porca hexagonal (modelo 6423) adaptada ao sensor (Figura 9) foi parafusada ao adaptador (Figura 10) e o conjunto (sensor e adaptador) parafusado à câmara de combustão. Utilizou-se um anel de Teflon de espessura de 1mm, diâmetro interno de 5,56 mm e diâmetro externo de 12 mm para se obter uma vedação hermética entre o conjunto (sensor e adaptador) e a câmara de combustão.

A Figura 11 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas da evolução de pressão durante os diferentes processos de combustão.

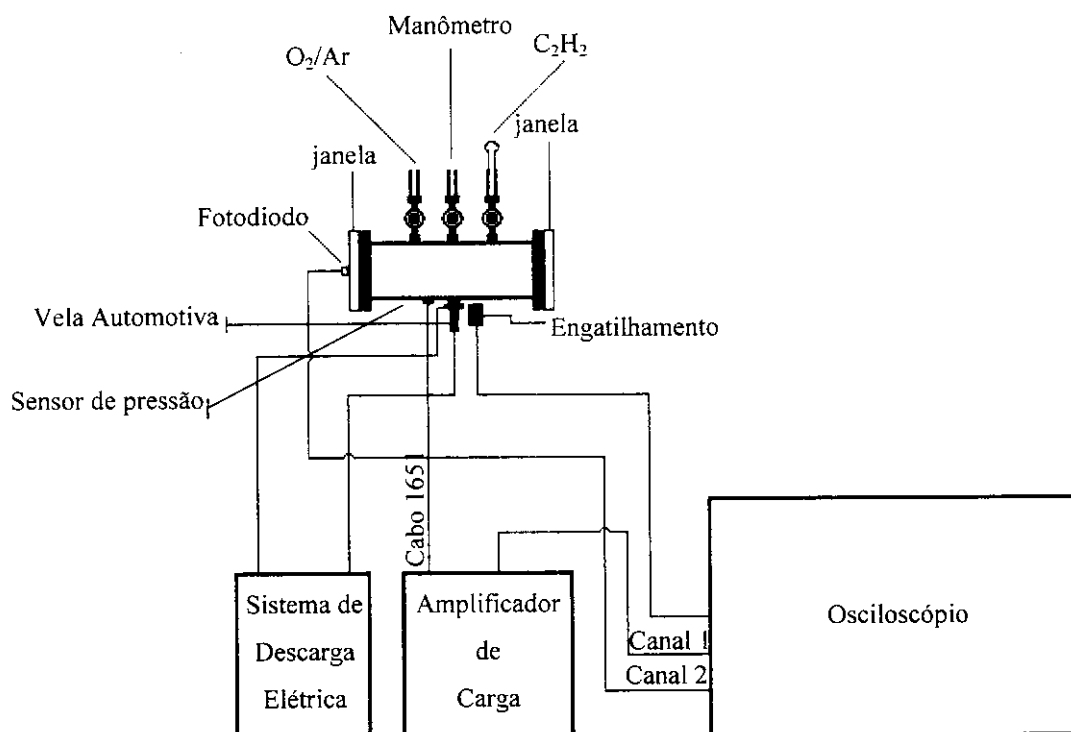


Figura 11: Arranjo experimental para a obtenção das medidas de pressão.

O sensor de pressão possui como elemento de medida um cristal de quartzo, podendo ser utilizado tanto para medidas de pressão em sistemas dinâmicos, como para sistemas quase estáticos. Por intermédio de um diafragma, a pressão exercida (em bar) no sensor de quartzo é transformada em carga elétrica (em pC). Essa carga é transferida ao amplificador de carga (cabo 1651 conectado na entrada do amplificador) que a converte em tensão, a qual é registrada pelo osciloscópio (Figura 11).

Condições Experimentais

Foram realizadas medidas da evolução da pressão em função do tempo para a combustão de todas misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, apresentadas na Tabela 1 (pág. 23).

2.3 – Formação das Partículas de Fuligem

2.3.1 – Arranjo Experimental

As medidas de espalhamento e absorção de luz pelas partículas de fuligem foram realizadas com o arranjo experimental básico utilizado para as medidas de emissão, associado a uma fonte luminosa e a um arranjo óptico adequado, como mostra a Figura 12.

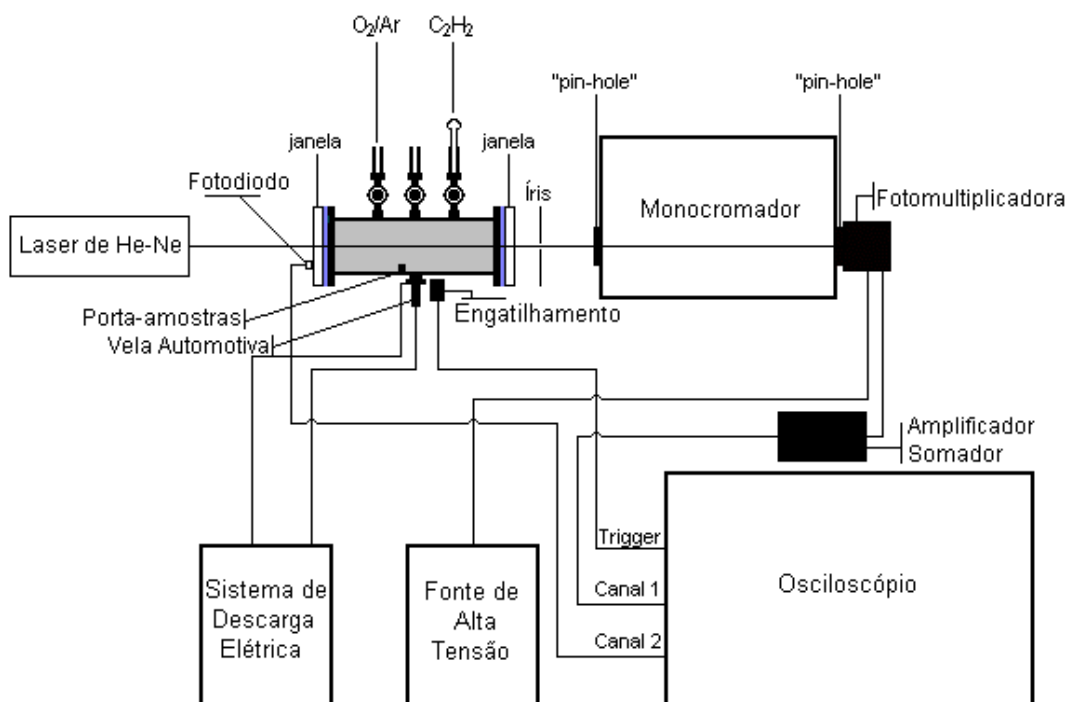


Figura 12: Diagrama do arranjo experimental para as medidas de espalhamento e absorção de luz.

Esse sistema experimental tornou possível a determinação da evolução temporal do processo de formação das partículas de fuligem, durante a combustão das diferentes misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, pela variação da intensidade do laser de hélio-neônio em função do tempo. Assim como, permitiu obter a coleta do material particulado formado, através de um porta-amostras montado no interior da câmara utilizando o método termoforético de amostragem^(53,54), e realizar a análise da morfologia dessas partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte Luminosa e Arranjo Óptico

A fonte luminosa utilizada foi um laser de hélio-neônio da Spectra/Physics de 5mW de potência. O feixe do laser de $\lambda = 632,8$ nm foi alinhado de forma a passar pelo eixo central da câmara e pelo arranjo óptico utilizado (“pin-holes”, fendas e monocromador ajustado no comprimento de onda de emissão do laser), e a ser detectado pela fotomultiplicadora com a máxima intensidade possível.

Foram realizadas muitas medidas até se obter a configuração adequada final (Figura 12) para a realização dessas medidas de espalhamento e absorção de luz, principalmente em relação ao arranjo óptico e a obtenção do sinal.

O primeiro arranjo óptico utilizado consistiu de um “pin-hole” (orifício estreito) de 1mm colocado entre a câmara de combustão e a entrada do monocromador, e fendas de entrada e saída do monocromador de 0,05 mm. Nesta configuração, foi observada emissão de luz da chama de C_2H_2/O_2 em 632,8 nm. A emissão luminosa, neste comprimento de onda, deve estar associada à emissão de fundo resultante da recombinação de elétrons e da emissão contínua de partículas de fuligem e CO ⁽²⁶⁾ e é concomitante ao sinal de espalhamento e absorção de luz. Logo, utilizou-se uma nova configuração óptica constituída por dois “pin-holes” de 1mm, que foram colocados na entrada e saída do monocromador. Porém, as medidas novamente indicaram contribuição da luz emitida pela explosão de C_2H_2/O_2 em 632,8 nm.

A configuração óptica adequada, reduzindo por completo a emissão luminosa da explosão, foi obtida através da utilização de uma íris com abertura de aproximadamente 1mm, colocada entre a câmara de combustão e a entrada do monocromador, e de dois “pin-holes” de 1mm, colocados na entrada e saída do monocromador. Nesta configuração, o alinhamento do feixe do laser foi obtido pela tensão máxima (~ 650 mV), gerada pela fotomultiplicadora acoplada a um terminador resistivo de $1k\Omega$, a qual foi medida por um multímetro.

Sistema de Detecção

O sistema de detecção para a realização das medidas de espalhamento e absorção de luz é basicamente o mesmo utilizado para a obtenção das medidas de emissão, com duas alterações.

A fotomultiplicadora 1P28A da Burle foi substituída por uma da marca Oriel, modelo 77341, que apresenta uma melhor resposta na região espectral de emissão do laser de hélio-neônio, como se observa na curva da Figura 13 ⁽⁸⁰⁾.

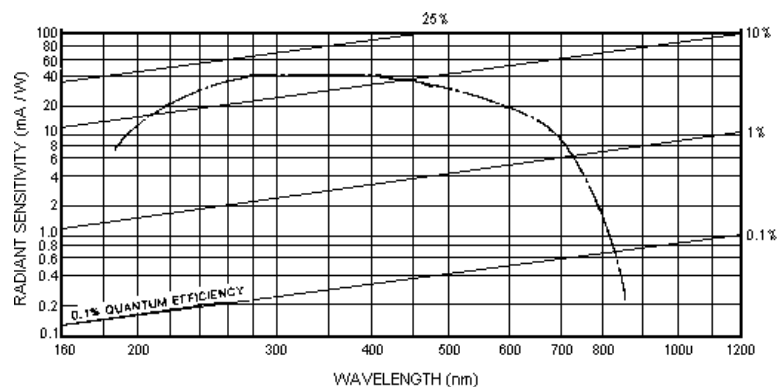


Figura 13: Curva de resposta da fotomultiplicadora marca Oriel, modelo 77341 ⁽⁸⁰⁾.

Adicionou-se um sistema de compensação de sinal (amplificador somador) para se obter um sinal elétrico adequado para a entrada do osciloscópio e permitir maior sensibilidade na detecção da luz espalhada e absorvida. Esse sistema foi construído no laboratório com o auxílio do grupo do Prof. Dr. Jarbas J. R. Rohwedder, nas características adequadas para compensar o sinal produzido pela luz do laser, possibilitando a amplificação do sinal gerado pela fotomultiplicadora. O circuito do amplificador somador é apresentado na Figura 14.

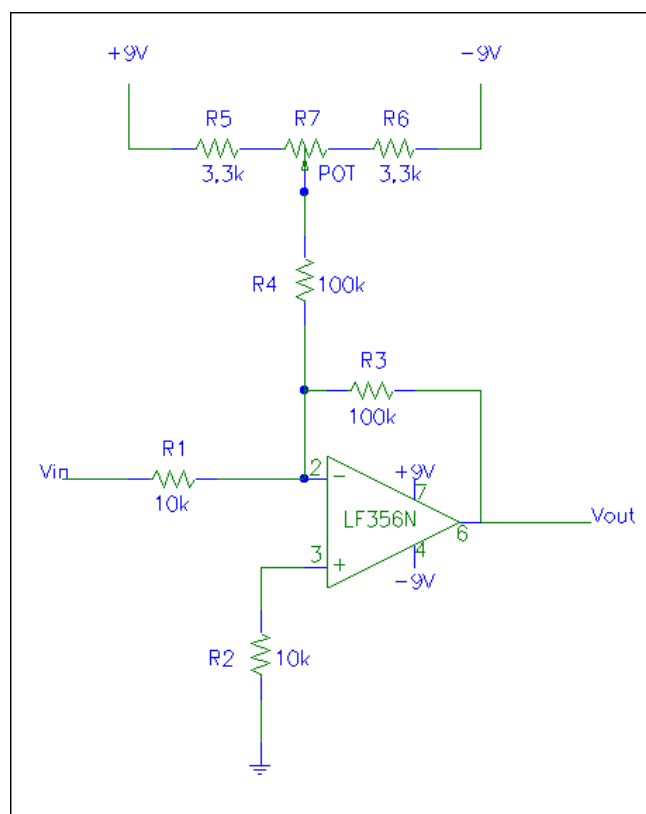


Figura 14: Circuito do sistema de compensação de sinal.

A tensão do sinal do laser (~ 650 mV), gerada pela fotomultiplicadora acoplada a um terminador resistivo de $1\text{ k}\Omega$, é a tensão de entrada (V_{in}) no circuito do amplificador somador (Figura 14). Para este circuito e com estas características, a tensão de entrada é somada a outra tensão de aproximadamente $+650$ mV. Dessa forma, o sinal do laser gerado na fotomultiplicadora resulta em um sinal de 0 V em V_{out} . Após o ajuste do zero, qualquer variação de tensão é invertida e amplificada em 10 vezes ($R3/R1$) e, portanto, pequenas variações de espalhamento e absorção de luz, puderam ser medidas. Antes de cada experimento de espalhamento e absorção de luz, foi realizado o ajuste fino do zero, através do componente eletrônico denominado “trimpot” ($\uparrow POT$ na Figura 14).

2.3.2 – Condições Experimentais

Foram realizadas medidas de espalhamento e absorção de luz para a combustão de misturas acima da relação estequiométrica ($R > 0,40$) de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 140 mmHg e 210 mmHg, respectivamente.

A Tabela 4 mostra a composição das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, que foram analisadas por medidas de espalhamento e absorção de luz.

Tabela 4: Composição das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ analisadas por medidas de espalhamento e absorção de luz.

	P_{Total} / mmHg	$P_{C_2H_2} / \text{mmHg}$	P_{O_2} / mmHg	P_{Ar} / mmHg	$R = P_{C_2H_2} / P_{O_2}$
Mistura 4	140	55	85	-	0,65
Mistura 16	140	60	80	-	0,75
Mistura 17	140	63	77	-	0,82
Mistura 18	140	65	75	-	0,87
Mistura 5	140	70	70	-	1,00
Mistura 10	210	70	70	70	1,00

A análise da morfologia das partículas de fuligem por MEV foi realizada apenas para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$, para as quais a formação de material particulado foi intensa.

2.4 – Tratamento dos Resultados

A combustão quando ocorre em uma câmara fechada é um processo turbulento, o que provoca pequenas variações no comportamento da reação e conseqüentemente, nas medidas realizadas para a análise do processo.

O grupo de pesquisa tem utilizado a mesma metodologia, há algum tempo, para o tratamento dos resultados das medidas de emissão dos processos de combustão^(77,78,81,82), com a preocupação de se obter resultados reprodutíveis e portanto, mais fidedignos aos processos estudados. Essa metodologia pode ser estendida tanto às medidas de espalhamento e absorção da luz pelas partículas de fuligem, como às medidas da evolução da pressão durante a combustão.

2.4.1 – Metodologia para Obtenção dos Resultados

Para cada processo de combustão foram selecionados de 3 a 5 registros reprodutíveis de emissão em cada comprimento de onda, de espalhamento e absorção de luz pelas partículas de fuligem e da evolução da pressão. Os registros reprodutíveis selecionados representam em média 85% do total de registros obtidos. Aos registros reprodutíveis selecionados aplicou-se a metodologia descrita a seguir.

Em geral, os registros obtidos apresentaram uma pequena variação temporal no início do registro, devido à flutuação do nível de engatilhamento do sistema de descarga elétrica. Dessa forma, realizou-se a normalização de cada registro obtido para garantir que a diferença temporal inicial entre os registros estivesse relacionada à emissão característica das espécies estudadas ou às peculiaridades dos diferentes processos de combustão, resultando no progresso diferenciado da formação de partículas de fuligem ou da evolução da pressão. Essa normalização foi realizada a partir do registro de emissão luminosa total da chama, gerado pelo fotodiodo, utilizando como referência o máximo de emissão.

Após a normalização, realizou-se a sobreposição (somatória) do conjunto de registros obtidos para cada tipo de medida, composto por três a cinco registros reprodutíveis de emissão em cada comprimento de onda ou de espalhamento e absorção de luz pelas partículas de fuligem ou da evolução da pressão para cada reação de combustão estudada. As somatórias permitem observar o nível de reprodutibilidade dos registros.

Aplicou-se às somatórias dos registros, o filtro matemático do programa Microcal Origin 5.0, que utiliza a Transformada de Fourier para minimizar a eventual dispersão dos pontos. A filtragem da somatória foi realizada utilizando-se o fator 10, que corresponde a freqüência de pontos em que o

programa aplica a função. A aplicação desse filtro resulta em uma curva média, a qual pode ser utilizada para representar o comportamento de cada radical emissor ou da formação das partículas de fuligem ou da variação de pressão para cada processo de combustão estudado. As Figuras 15 e 16 mostram exemplos da aplicação da metodologia descrita acima para registros de cada tipo de medida realizada, obtidos para uma dada reação de combustão.

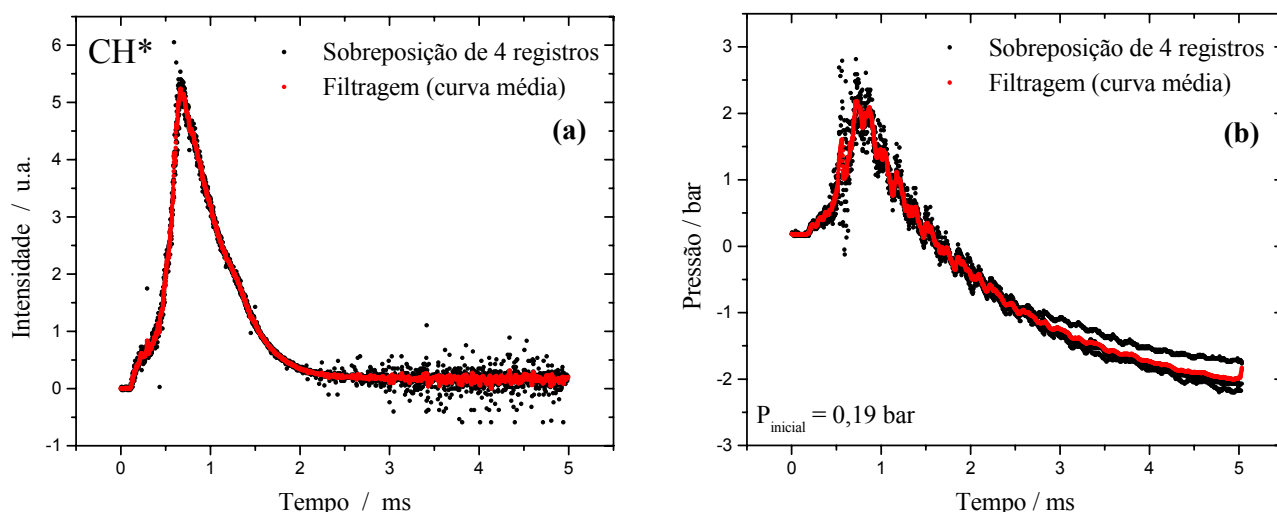


Figura 15: (a) Registros de emissão do radical CH^* a 431,3 nm e (b) registros da evolução da pressão obtidos para a combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 2, tabela 1 – pág. 23). Os pontos pretos mostram a Somatória e os pontos vermelhos representam o resultado da Filtragem da Somatória.

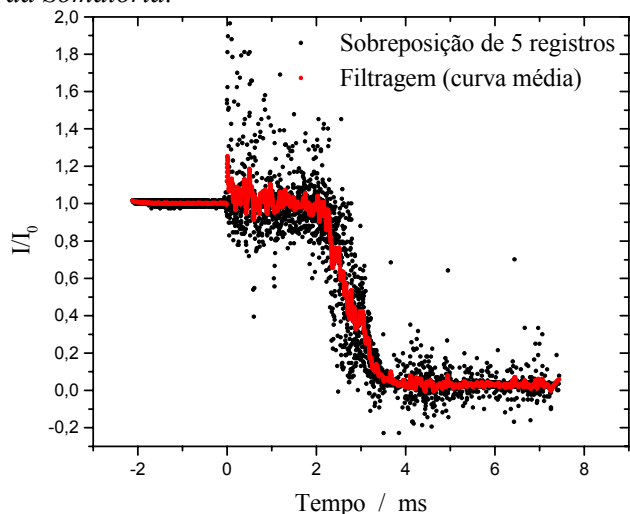


Figura 16: Registros de espalhamento e absorção de luz pelas partículas de fuligem para a combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 5, tabela 1 – pág. 23). Os pontos pretos mostram a Somatória e os pontos vermelhos representam o resultado da Filtragem da Somatória.

Dado o grande volume de dados experimentais obtidos e a excelente reprodutibilidade entre eles, serão apresentadas apenas as curvas médias, resultantes da aplicação da metodologia descrita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentação do Trabalho

Neste trabalho, realizou-se o estudo da cinética de formação dos radicais excitados e o estudo da formação das partículas de fuligem para a combustão turbulenta de diferentes misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$. Para isso foram utilizadas várias técnicas, como apresentado na seção anterior, quimiluminescência dos radicais, cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, variação de pressão, simulação computacional e espalhamento e absorção de luz. Dada a diversidade de técnicas empregadas e, conseqüentemente, dos resultados obtidos, estes serão apresentados e discutidos em capítulos separados para facilitar a compreensão dos dados obtidos.

No primeiro capítulo, ***Luminescência dos Radicais***, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das medidas de luminescência dos radicais e associação dessas medidas à análise dos produtos de combustão por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

O segundo capítulo, ***Dinâmica de Combustão***, apresentará os resultados obtidos pelas medidas da variação de pressão em função do tempo, podendo se avaliar a influência da dinâmica de combustão nos processos estudados.

No terceiro capítulo, ***Simulação Computacional***, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pela simulação computacional da cinética de combustão de C_2H_2/O_2 , a proposição de um modelo reacional que descreva a combustão de C_2H_2/O_2 e sua validação a partir da comparação entre os perfis de emissão experimentais e os perfis simulados dos radicais excitados.

O quarto e último capítulo de resultados e discussão, ***Fuligem***, mostrará os resultados obtidos através das medidas de espalhamento e absorção de luz, isto é, o comportamento temporal de formação das partículas de fuligem durante a reação e os dados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, analisando a morfologia dessas partículas.

A maioria dos resultados obtidos serão apresentados nos capítulos subsequentes na forma de gráficos, cujos pontos foram conectados por linhas. Essas linhas são úteis como guias, facilitando a compreensão da análise e não representam um ajuste aos pontos. Sempre que se realizou um ajuste, este foi adequadamente indicado.

Capítulo 3

LUMINESCÊNCIA DOS RADICAIS

3 – LUMINESCÊNCIA DOS RADICAIS

O estudo da cinética de formação dos radicais excitados formados durante a combustão das diferentes misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$, foi realizado através das medidas experimentais de emissão dessas espécies aliada à simulação computacional. Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais da luminescência dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , correlacionando-os qualitativamente às suas reações de formação.

3.1 – Aspectos Gerais

Para a combustão de cada mistura foram obtidos de 3 a 5 registros de emissão de cada radical estudado para assegurar a reprodutibilidade dos registros de emissão.

A reprodutibilidade dos registros de emissão é dependente de vários fatores, composição da mistura, homogeneização e intensidade da descarga elétrica. Essas condições devem ser bem controladas para garantir a similaridade dos processos de combustão para uma dada mistura, durante a repetição dos experimentos, resultando em registros de emissão reprodutíveis.

Além desses fatores, substâncias formadas durante o processo, que aderem às paredes da câmara, às janelas e à vela automotiva, modificam o processo de combustão resultando em pequenas variações dos registros de emissão. À medida que estas substâncias são acumuladas, o processo de combustão é modificado significativamente, resultando em registros não reprodutíveis. Para manter a reprodutibilidade dos registros, foram realizadas limpezas na câmara de combustão, conforme descrito no capítulo anterior, e a frequência dessas limpezas foi dependente da composição das misturas.

Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ pobres em acetileno e estequiométricas (misturas 1-3, 6-8 e 11-13 da Tabela 1, pág. 23), a limpeza da câmara foi realizada, em média, após 15 explosões. Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$ (misturas 4, 9 e 14 da Tabela 1, pág. 23) esse número se reduziu a 7 e para a combustão daquelas com $R = 1,0$ (misturas 5, 10 e 15 da Tabela 1, pág. 23), a câmara de combustão foi limpa a cada explosão.

Os registros de emissão obtidos para a combustão das misturas com $R = 1,0$ (misturas 5, 10 e 15), apresentaram uma maior variação temporal do início dos registros. A obtenção de registros de emissão temporalmente não reprodutíveis, foi uma característica particular da combustão dessas misturas.

A combustão dessas misturas muito ricas em acetileno resulta em grande formação de fuligem, o que provavelmente está associada ao longo tempo de indução da reação (cerca de 1 ms) e às diferenças temporais observadas. A formação de fuligem durante a combustão das misturas com $R = 1,0$ era tão grande, que as partículas se acumulavam no isolante da vela automotiva, usada no sistema experimental, causando sua inutilização ou variações significativas

no processos de descarga elétrica, o que pode ter contribuído para as variações temporais observadas nos registros de emissão da combustão dessas misturas.

O comportamento particular dos processos de combustão de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,0$ e formação visual de fuligem, indicam que os mecanismos químicos dessas reações devem ser bem diferentes daqueles responsáveis pela combustão das outras misturas estudadas. Além disso, as partículas de fuligem podem absorver e espalhar a radiação quimiluminescente dos radicais e/ou emitir luz, se estiverem incandescentes, por toda região espectral de análise. Portanto, os resultados de emissão para a combustão dessas misturas ricas em acetileno serão apresentados e discutidos junto aos resultados de espalhamento e absorção de luz, no capítulo referente a formação das partículas de fuligem.

3.2 – Comportamento Cinético dos Radicais

Para todos os processos de combustão e para todos os radicais analisados obteve-se uma excelente reprodutibilidade dos registros de emissão, como pode-se observar na Figura 15a (pág. 34). Logo, o comportamento cinético dos radicais excitados pode ser representado pelas linhas médias obtidas através do filtro matemático, que utiliza a Transformada de Fourier.

As curvas médias de emissão em função do tempo, no comprimento de onda característico do radical emissor, representam a curva de formação de um dado radical para cada processo de combustão estudado, visto que os tempos de emissão observados (da ordem de milissegundos) são cerca de 1000 vezes maiores que os tempos de meia vida de decaimento radiativo desses radicais (da ordem de microsegundos). Assim, o decaimento radiativo dessas espécies radicalares é muito mais rápido do que a formação delas, não sendo, portanto, o passo limitante do processo, o que permite que sejam observadas as populações das diferentes espécies excitadas, durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 .

As Figuras 17 a 28 apresentam as curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para os processos de combustão estudados. Para a combustão de todas as misturas, a sobreposição das curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* mostraram, após a normalização realizada a partir do registro de emissão do fotodiodo (registro de luminescência total da chama), que o início da formação dessas espécies ocorre no mesmo instante de tempo. Desta forma, o tempo inicial de formação das espécies para a combustão de todas as misturas (Figuras 17 a 28) foi colocado em 0 ms, para facilitar a comparação entre as curvas de emissão para os diferentes processos de combustão de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$.

3.2.1 – Combustão das Misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,12$

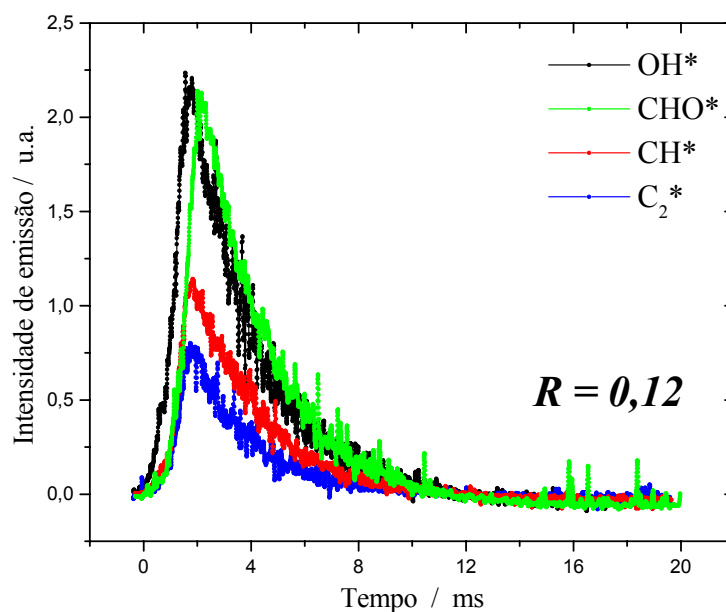


Figura 17: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 1, $P_{C_2H_2} = 15$ mmHg e $P_{O_2} = 125$ mmHg).

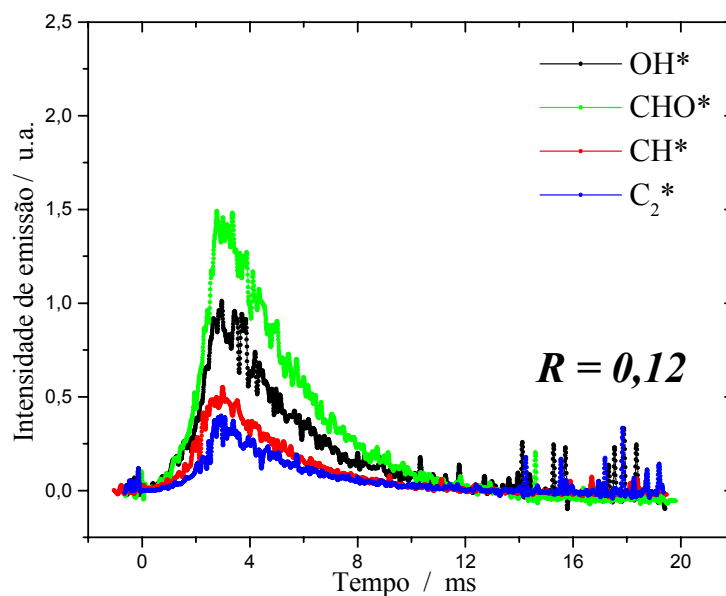


Figura 18: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 6, $P_{C_2H_2} = 15$ mmHg, $P_{O_2} = 125$ mmHg e $P_{Ar} = 70$ mmHg).

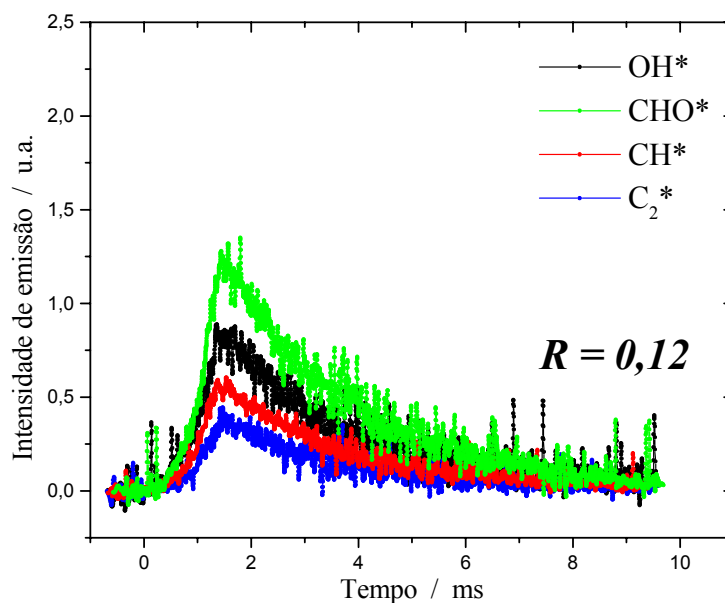


Figura 19: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 11, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 23$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 187$ mmHg).

3.2.2 – Combustão das Misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ com $R = 0,27$

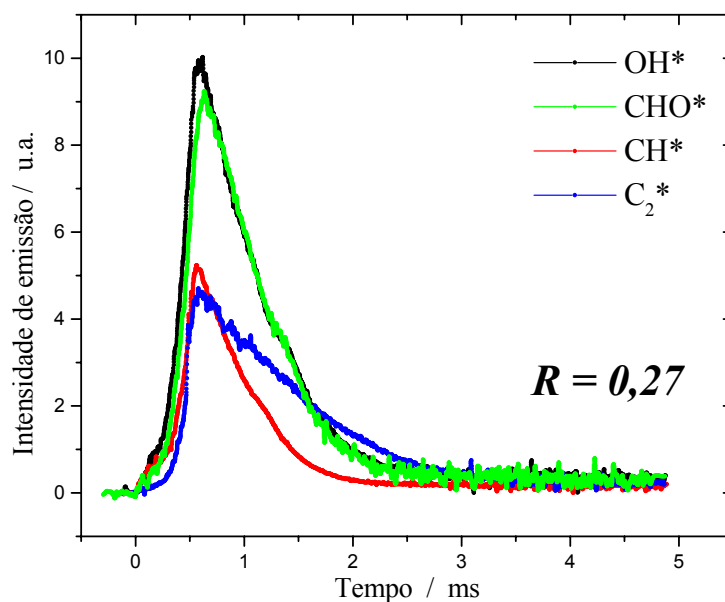


Figura 20: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 2, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 30$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 110$ mmHg).

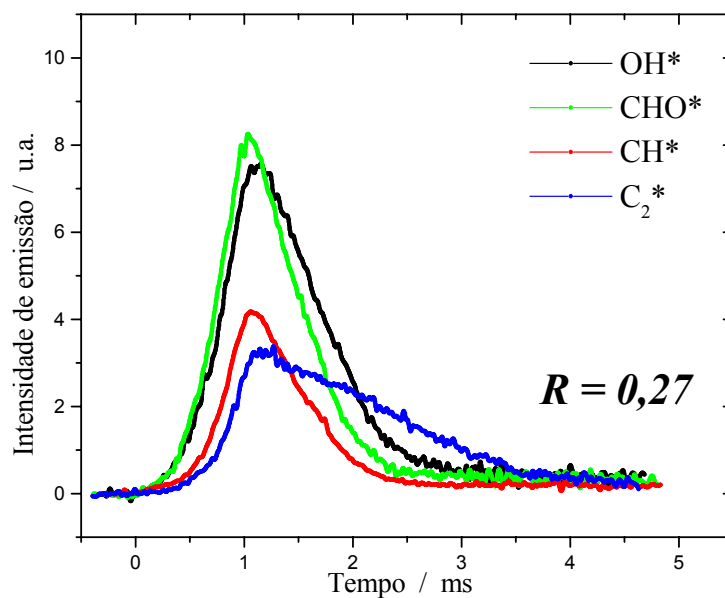


Figura 21: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 7, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 30$ mmHg, $P_{\text{O}_2} = 110$ mmHg e $P_{\text{Ar}} = 70$ mmHg).

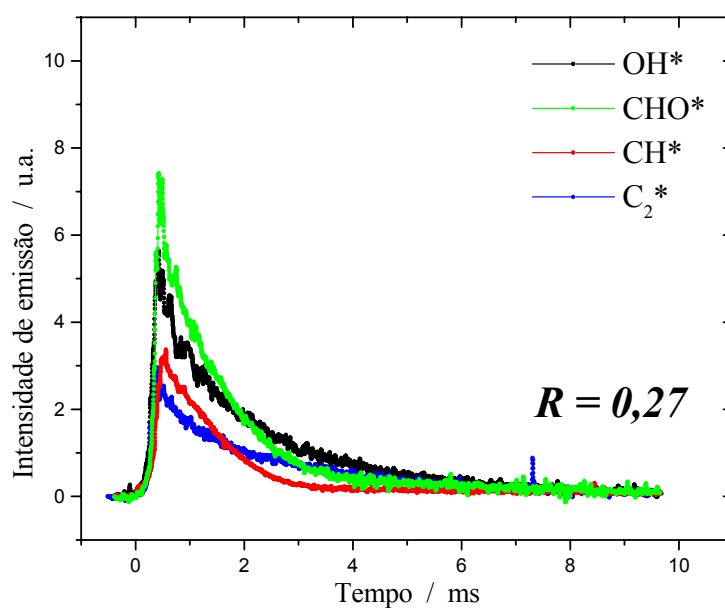


Figura 22: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 12, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 45$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 165$ mmHg).

3.2.3 – Combustão das Misturas Estequiométricas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ ($R = 0,40$)

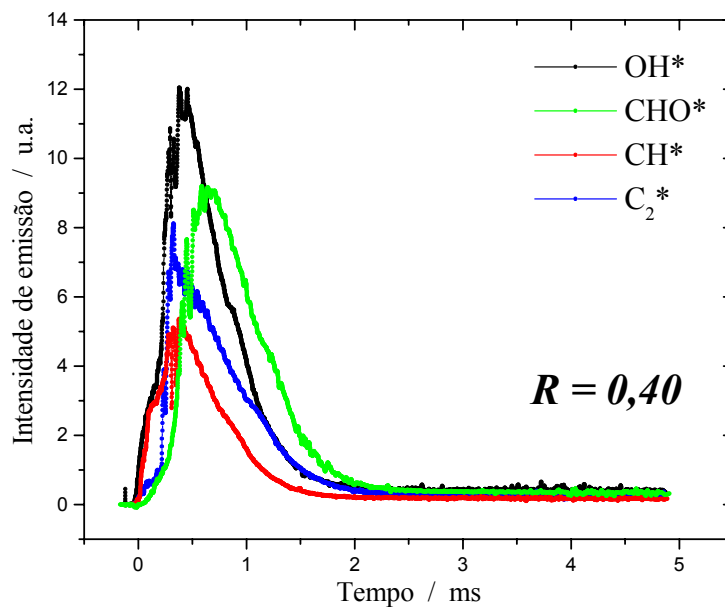


Figura 23: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 3, $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg e $P_{O_2} = 100$ mmHg).

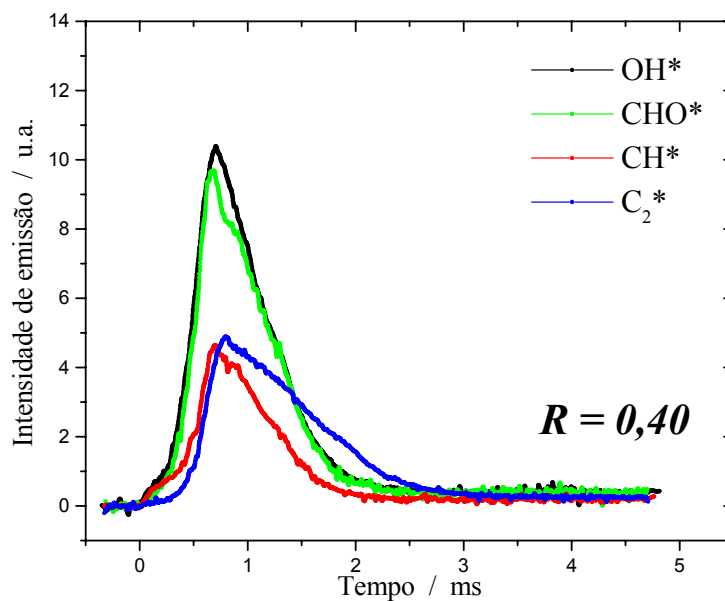


Figura 24: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 8, $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg, $P_{O_2} = 100$ mmHg e $P_{Ar} = 70$ mmHg).

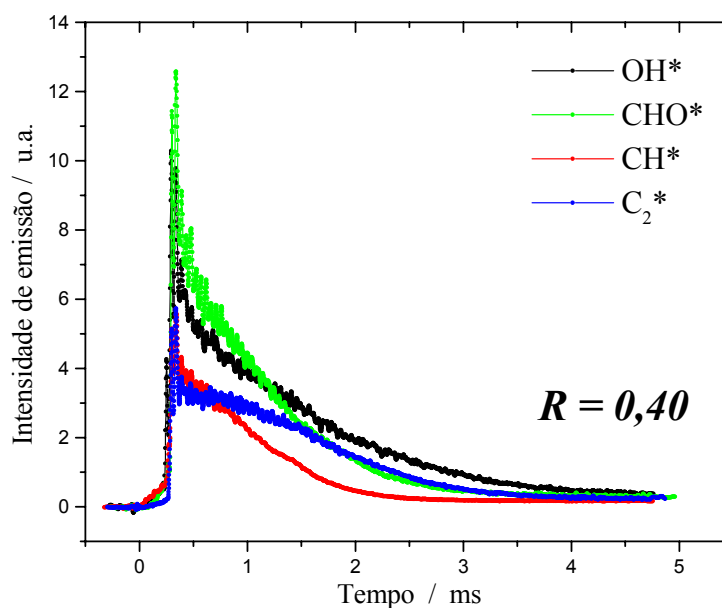


Figura 25: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 13, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 60$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 150$ mmHg).

3.2.4 – Combustão das Misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ com $R = 0,65$

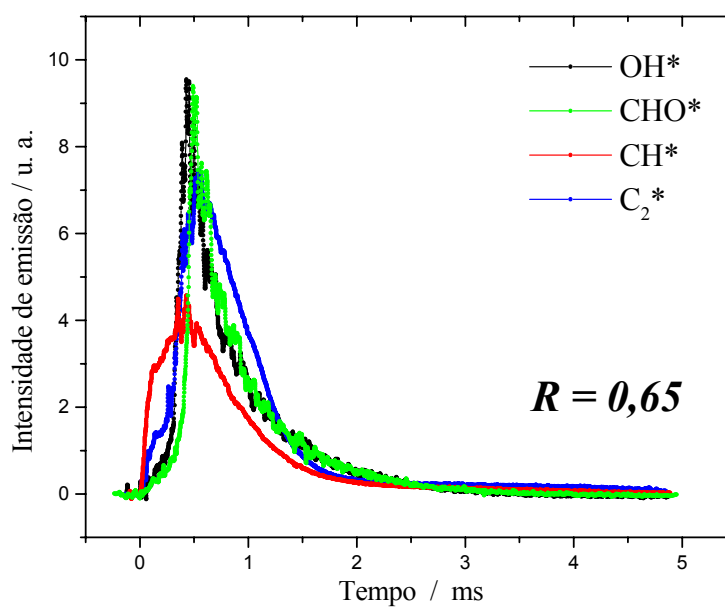


Figura 26: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 4, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 55$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 85$ mmHg).

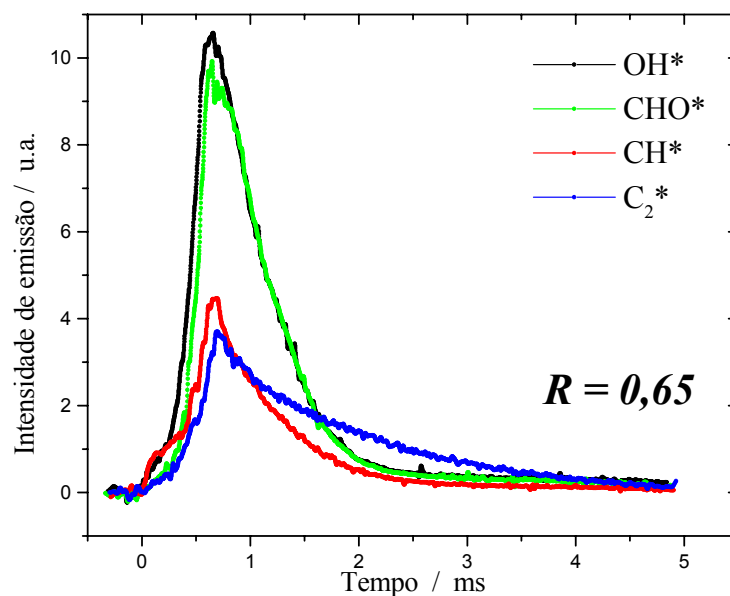


Figura 27: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 9, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 55$ mmHg, $P_{\text{O}_2} = 85$ mmHg e $P_{\text{Ar}} = 70$ mmHg).

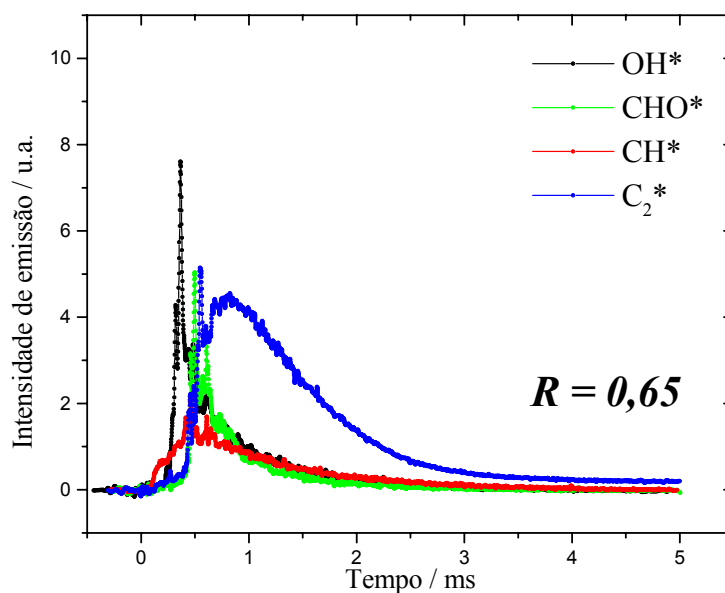


Figura 28: Curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (mistura 14, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 83$ mmHg e $P_{\text{O}_2} = 127$ mmHg).

3.2.5 - Análise dos Resultados

As curvas médias de emissão dos radicais excitados (Figuras 17 a 28) obtidas para a combustão de todas as misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, mostram as mesmas características. Quando a reação é iniciada começa a haver num mesmo instante de tempo, a formação dos quatro radicais, porém cada qual atinge um máximo de intensidade de emissão com velocidades de formação diferentes (parte da curva representada pelo aumento da intensidade de emissão). Com o passar da reação, a taxa de formação das espécies radicalares vai diminuindo, diferentemente para cada radical, até não mais haver a formação dessas espécies (redução da intensidade de emissão).

Comparando-se as curvas de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e das misturas $C_2H_2/O_2/Ar$ com as mesmas pressões parciais de C_2H_2 e O_2 , observa-se que no geral, todos os radicais atingem seus máximos de emissão mais lentamente, durante a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$. Para a combustão das misturas com $R = 0,12$, os radicais atingem seu máximo de emissão após cerca de 2,0 ms na combustão de C_2H_2/O_2 (mistura 1, Figura 17), enquanto que na combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ (mistura 6, Figura 18) isso ocorre por volta de 3,0 ms. No caso da combustão das misturas com $R = 0,27$, os radicais têm máxima emissão após cerca de 0,6 ms na combustão de C_2H_2/O_2 (mistura 2, Figura 20) e 1,0 ms na combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ (mistura 7, Figura 21). Já para a combustão das misturas com $R = 0,40$ e $R = 0,65$, os radicais atingem máxima emissão por volta de 0,4 a 0,5 ms para a combustão de C_2H_2/O_2 (misturas 3 e 4, Figuras 23 e 26) e 0,7 a 0,8 ms para a combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ (misturas 8 e 9, Figuras 24 e 27). Esses resultados indicam que o aumento de pressão devido à adição de argônio à mistura de C_2H_2/O_2 , possivelmente esteja diminuindo a velocidade de propagação da reação, tornando-a mais lenta.

Por outro lado, as curvas de emissão desses radicais para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e 210 mmHg, mostram que todos os radicais atingem o máximo de emissão ligeiramente mais rápido na combustão das misturas à pressão maior. Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg com $R = 0,12$ (mistura 11, Figura 19), os radicais excitados atingem o máximo de emissão por volta de 1,5 ms; com $R = 0,27$ (mistura 12, Figura 22) em cerca de 0,4 ms e com $R = 0,40$ (mistura 13, Figura 25) em 0,3 ms. Exceto para a combustão das misturas ricas ($R = 0,65$, misturas 4 e 14, Figuras 26 e 28), nas quais os radicais atingem seus máximos de emissão em tempos muito próximos, entre 0,4 e 0,5 ms.

Esses fatos devem estar associados aos aspectos dinâmicos da combustão, visto que a parte inicial da curva de formação dos radicais, na qual a intensidade de emissão é crescente, deve ser mais influenciada pela propagação da chama pela mistura gasosa que queima e preenche a câmara de combustão.

Contudo, o tempo correspondente à parte inicial da curva de emissão dos radicais é de aproximadamente 10-30% do tempo total de emissão, considerando o final da curva quando não há mais formação de radicais excitados. Logo, para uma melhor análise dos resultados, foram

obtidos os tempos totais de emissão de cada radical em cada processo de combustão (Tabela 5) para se avaliar a influência da dinâmica de propagação das reações sobre as curvas de emissão. Desta forma, estaríamos avaliando o fenômeno de forma integral, visto que o aumento de intensidade de emissão em tempos menores (curva ascendente) é consequência tanto da dinâmica, como do aumento da velocidade das reações, que se influenciam mutuamente.

Os valores de tempo foram obtidos definindo-se uma linha base, a qual permite estabelecer o intervalo de tempo entre o início e o fim da emissão de um dado radical e portanto, o tempo em que ainda há a formação desse radical para um determinado processo de combustão. Neste intervalo de tempo, calculou-se a integral (área) sob cada curva de emissão, utilizando-se o programa *Microcal Origin 5.0*. A área sob cada curva de emissão está relacionada à quantidade total formada de cada radical para os diferentes processos de combustão estudados, desde que cada curva de emissão obtida representa a taxa de formação de um radical excitado (número de fótons / s).

Os radicais emitem luz ao passar do estado eletrônico excitado ao estado eletrônico fundamental; e os processos de desativação não radiativa (colisional) e auto absorção competem com esse processo de decaimento radiativo.

O tempo de meia vida para o decaimento radiativo dos radicais OH*, CH* e C₂* é da ordem de 10⁻⁶ a 10⁻⁸ s e para o radical CHO* é da ordem de 10⁻¹² s, enquanto que a frequência de colisões é da ordem de 10⁹ colisões / s^(20,23). A velocidade do processo de desativação colisional depende da concentração das espécies que colidem com o radical excitado e pode ser representada pela frequência de colisões. Como não há uma grande variação do número de moles dos reagentes para o dos produtos ($\Delta n = 0,5$)¹, durante a reação de combustão C₂H₂/O₂, podemos considerar que a frequência de colisões mantém-se aproximadamente constante e o processo de desativação colisional terá a mesma contribuição para todas as reações de combustão.

Para a maioria das chamas, o processo de auto-absorção dos radicais CHO, CH e C₂ normalmente não representa uma perda apreciável de intensidade da luz emitida pelos radicais excitados⁽²⁰⁾. Segundo Gaydon⁽²⁰⁾, a auto-absorção do radical OH pode ser significativa. Entretanto, Vaidya et al⁽⁸³⁾ mais recentemente, mostraram que a auto-absorção de OH é desprezível em chamas de CH₄/ar em queimador à pressão atmosférica, devido à baixa concentração de OH.

Portanto, considerando: auto-absorção da luz emitida não significativa, velocidades de desativação colisional maiores do que velocidades de decaimento radiativo, exceto para o radical CHO*, e velocidades de desativação colisional praticamente iguais em todas as reações de combustão; podemos considerar que a variação da intensidade de emissão de um radical está

¹ Para a combustão das misturas estequiométricas, os resultados obtidos pela análise dos produtos da combustão por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (Anexo), mostram que a abundância de CO é cerca de 1,5 (A) a 2,0 (B) vezes maior que a de CO₂.

A) 5C₂H₂ + 9,5O₂ = 6CO + 4CO₂ + 5H₂O ($\Delta n = 15 - 14,5 = 0,5$)

B) 3C₂H₂ + 5,5O₂ = 4CO + 2CO₂ + 3H₂O ($\Delta n = 9 - 8,5 = 0,5$)

relacionada à variação da velocidade de formação deste, ou seja, à sua taxa de formação durante a reação de combustão.

As Tabelas 5 e 6 mostram os valores dos tempos totais de emissão e os valores das áreas sob as curvas de emissão, que representam a quantidade radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , divididas pelo número de moles inicial de acetileno para os diferentes processos de combustão, respectivamente.

As áreas representando as quantidades totais dos radicais foram divididas pelo número de moles inicial de acetileno para cada mistura combustível, uma vez que as análises dos produtos da combustão por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa permitiram concluir que todo acetileno é consumido durante todas essas reações de combustão (Anexo). O cálculo da quantidade total de radical por mol de acetileno queimado, mostradas na Tabela 6, reflete a eficiência de produção de cada radical nos diferentes processos de combustão, visto que as quantidades totais dos radicais formados, determinadas para cada processo de combustão, estarão relacionadas à concentração inicial do reagente combustível, permitindo uma melhor compreensão dos mecanismos de formação das espécies excitadas.

Tabela 5: Tempos totais de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de cada mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

	$R = P_{\text{C}_2\text{H}_2}/P_{\text{O}_2}$	$P_{\text{total}}/\text{mmHg}$	$t_{\text{OH}^*}/\text{ms}$	$t_{\text{CHO}^*}/\text{ms}$	$t_{\text{CH}^*}/\text{ms}$	$t_{\text{C}_2^*}/\text{ms}$
Mistura 1	0,12	140	12,0±0,2	11,4±0,2	11,4±0,2	11,4±0,1
Mistura 2	0,27	140	2,8±0,1	2,5±0,1	2,5±0,1	3,4±0,1
Mistura 3	0,40	140	2,1±0,1	2,3±0,1	2,2±0,0	2,4±0,0
Mistura 4	0,65	140	3,1±0,2	3,2±0,2	3,6±0,2	2,6±0,2
Mistura 6*	0,12	210	12,6±0,2	12,7±0,2	12,0±0,3	12,2±0,1
Mistura 7*	0,27	210	3,2±0,2	2,7±0,1	2,6±0,1	4,0±0,0
Mistura 8*	0,40	210	2,4±0,1	2,4±0,0	2,4±0,1	2,9±0,0
Mistura 9*	0,65	210	3,2±0,1	3,3±0,1	3,3±0,1	4,7±0,1
Mistura 11	0,12	210	8,8±0,1	7,9±0,1	8,2±0,0	7,7±0,1
Mistura 12	0,27	210	7,3±0,1	6,7±0,0	4,3±0,0	7,4±0,1
Mistura 13	0,40	210	3,8±0,0	3,2±0,1	3,1±0,0	3,7±0,1
Mistura 14	0,65	210	3,2±0,2	2,5±0,1	3,5±0,1	3,3±0,2

* misturas com a adição de 70mmHg de argônio.

Tabela 6: Quantidades totais dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* por mol de acetileno queimado para a combustão de cada mistura de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$.

	$R = P_{C_2H_2}/P_{O_2}$	$P_{total} /$ mmHg	Quantidade total por mol de acetileno queimado / u.a.			
			$A_{OH^*} \times 10^4 /$ $n_{C_2H_2}$	$A_{CHO^*} \times 10^4 /$ $n_{C_2H_2}$	$A_{CH^*} \times 10^4 /$ $n_{C_2H_2}$	$A_{C_2^*} \times 10^4 /$ $n_{C_2H_2}$
Mistura 1	0,12	140	5,05±0,09	4,89±0,21	2,62±0,03	1,63±0,06
Mistura 2	0,27	140	2,93±0,09	2,70±0,08	1,29±0,04	1,83±0,06
Mistura 3	0,40	140	2,17±0,05	2,03±0,05	0,99±0,02	1,44±0,04
Mistura 4	0,65	140	1,05±0,03	0,98±0,13	0,76±0,01	1,05±0,02
Mistura 6*	0,12	210	2,69±0,07	4,07±0,22	1,35±0,06	0,90±0,02
Mistura 7*	0,27	210	2,92±0,10	2,61±0,09	1,27±0,04	1,85±0,06
Mistura 8*	0,40	210	2,20±0,04	2,00±0,05	0,98±0,02	1,42±0,03
Mistura 9*	0,65	210	1,65±0,02	1,50±0,03	0,73±0,01	0,99±0,00
Mistura 11	0,12	210	1,08±0,03	1,45±0,04	0,68±0,03	0,45±0,01
Mistura 12	0,27	210	2,05±0,01	2,03±0,04	0,91±0,02	1,11±0,05
Mistura 13	0,40	210	1,36±0,01	1,30±0,02	0,65±0,01	0,91±0,02
Mistura 14	0,65	210	0,30±0,00	0,20±0,00	0,23±0,00	0,68±0,00

* misturas com a adição de 70mmHg de argônio.

Os tempos totais de emissão (Tabela 5) e as eficiências de produção dos radicais (Tabela 6) serão apresentados graficamente para facilitar a análise dos valores destes parâmetros, a qual será realizada separadamente.

Análise dos Tempos Totais de Emissão dos Radicais

A avaliação do comportamento do tempo total de emissão dos radicais, permitirá avaliar o efeito da dinâmica de propagação das reações de combustão pela câmara de combustão, principalmente para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg.

As Figuras 29 e 30 mostram o comportamento temporal dos radicais excitados, representado pelos seus tempos totais de emissão, em função da razão C_2H_2/O_2 (R) para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e 210 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg. As barras de erros dos gráficos correspondem ao desvio padrão da média de 7%, que é o maior erro encontrado nos valores de tempo (Tabela 5).

Observa-se que, no geral, os radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* apresentam tempos totais de emissão muito próximos para cada processo de combustão. Exceto para o radical C_2^* na combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$ (Figura 29b) e para o radical CH^* (Figura 29c) na combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg com $R = 0,27$.

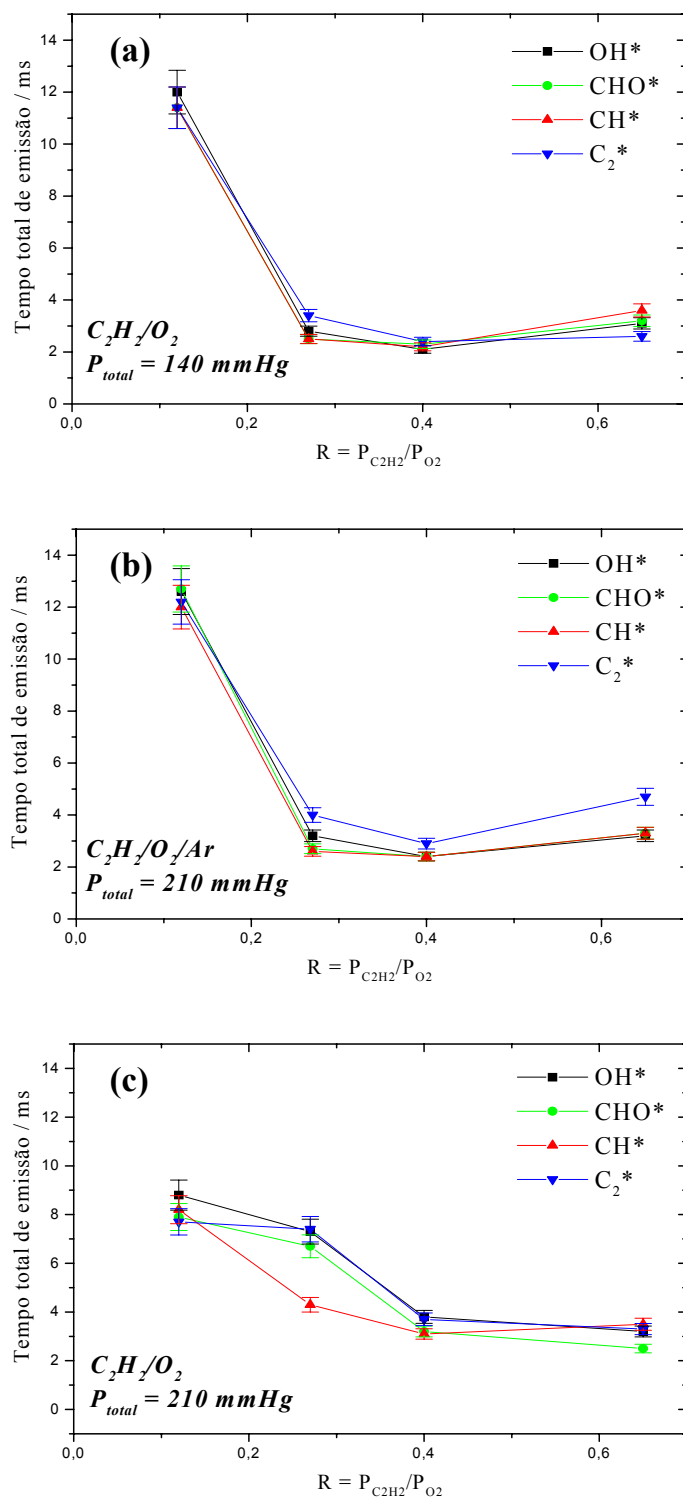


Figura 29: Tempos totais de emissão dos radicais excitados em função da razão C_2H_2/O_2 para a combustão de (a) C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, (b) $C_2H_2/O_2/Ar$ e (c) C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg.

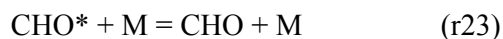
Os tempos totais de emissão dos radicais excitados mostram uma mesma tendência, em função da razão C_2H_2/O_2 (R), para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg. O aumento da razão (R) de 0,12 para 0,27 resulta na abrupta diminuição dos tempos totais emissão dos radicais excitados (Figuras 29a e 29b). Entretanto, para a combustão das misturas estequiométricas ($R = 0,40$) e das misturas com razões próximas a estequiometria ($R = 0,27$ e $R = 0,65$), os tempos totais de emissão são muito próximos. É importante salientar que as misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ possuem as mesmas pressões parciais de acetileno e oxigênio das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e portanto, o aumento da pressão inicial se deve apenas a adição de argônio.

Nas reações de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg, o comportamento temporal dos radicais excitados em função da razão C_2H_2/O_2 (R) é bem diferente do observado nos outros dois conjuntos de misturas (Figura 29c). Os radicais excitados apresentam tempos totais de emissão semelhantes para a combustão das misturas pobres em acetileno ($R = 0,12$ e $R = 0,27$), exceto para o radical CH^* . Para a combustão das misturas estequiométrica ($R = 0,40$) e com $R = 0,65$, os tempos totais de emissão de todos os radicais também são muito próximos, porém significativamente menores que os tempos totais de emissão para a combustão das misturas pobres em acetileno.

Para uma melhor visualização do efeito do aumento da pressão devido à adição de argônio ou devido ao aumento da concentração dos reagentes sobre o tempo total de emissão dos radicais, os resultados mostrados na Figura 29 foram reagrupados para cada um dos radicais. A Figura 30 mostra o comportamento dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para cada conjunto de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$.

A adição de argônio à mistura combustível, praticamente não alterou os tempos totais de emissão de quase todos os radicais (Figura 30). Observa-se, apenas, um ligeiro aumento dos tempos totais de emissão dessas espécies. O aumento da pressão total inicial, devido à adição de argônio, parece ter um maior efeito sobre o comportamento temporal do radical C_2^* , principalmente para a combustão da mistura rica em acetileno.

Com a adição de argônio, aumenta-se a probabilidade de colisões entre as espécies do meio. Isto é, o aumento da probabilidade das colisões deve favorecer a reação de desativação não radiativa, a qual depende apenas do choque entre a espécie excitada e uma espécie qualquer do meio.



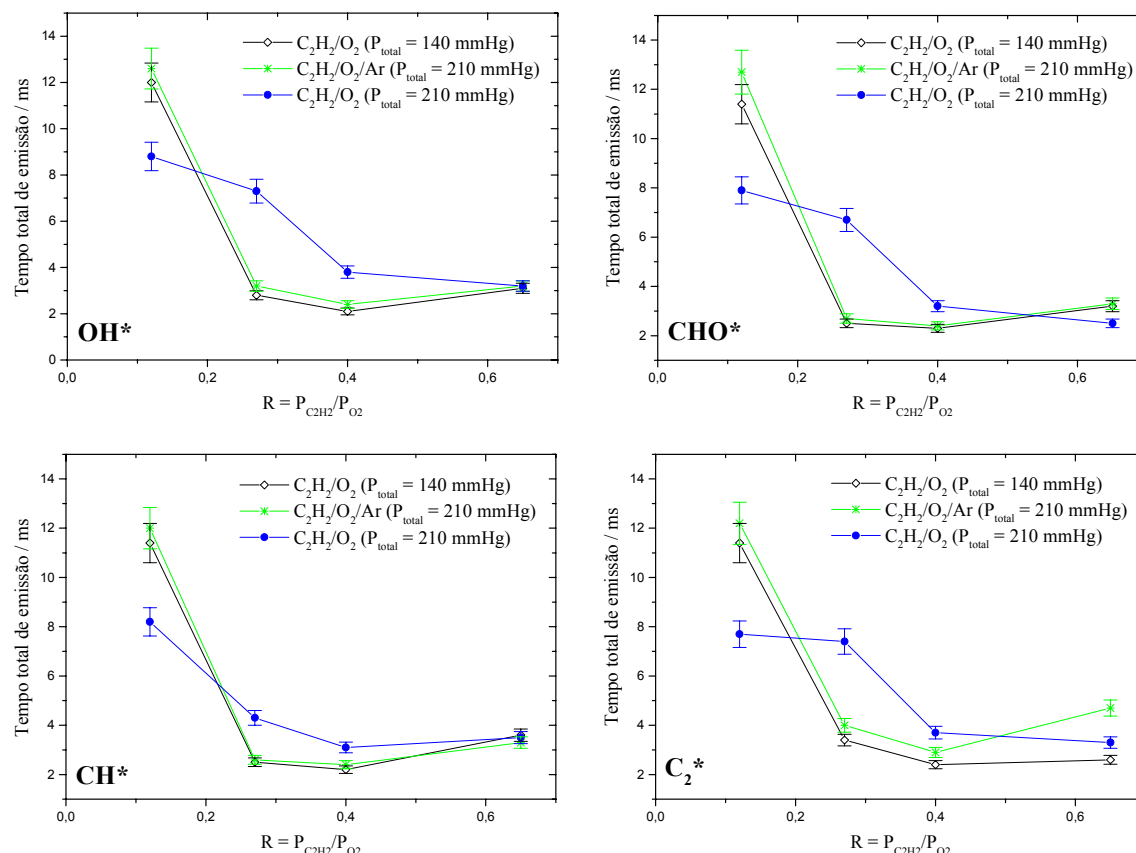
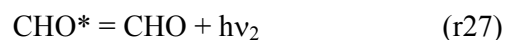


Figura 30: Tempos totais de emissão dos radicais OH*, CHO*, CH* e C₂* em função da razão C₂H₂/O₂ para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg e 210 mmHg e de C₂H₂/O₂/Ar.

As reações de desativação não radiativa competem diretamente com as reações de desativação radiativa. Dessa forma, se esperaria que com adição de argônio, as reações de desativação não radiativa (r22 a r25) fossem favorecidas em relação as reações de desativação radiativa (r26 a r29) e portanto, os tempos totais de emissão dos radicais deveriam ser menores. Porém, observou-se que os tempos totais de emissão são ligeiramente maiores para a combustão das misturas à pressão inicial maior.



Os resultados parecem indicar que a adição de argônio à mistura combustível afeta as reações de formação dos radicais (da ordem de milissegundos, pelos registros de emissão obtidos) pelo efeito de diluição da mistura que reage, não sendo competitiva com os processos de desativação radiativa, que apresentam tempos de meia vida da ordem de microsegundos;

reforçando a hipótese inicial de que as reações de formação devem ser o passo limitante para a emissão dos radicais.

A adição de argônio afeta a propagação das reações de combustão, cuja dinâmica deve, de fato, influenciar principalmente a parte inicial da curva de emissão, uma vez que as diferenças entre os tempos totais de emissão dos radicais para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 140 mmHg e 210 mmHg, respectivamente, são decorrentes das diferenças observadas entre os tempos em que os radicais levam para atingir o máximo de emissão (parte inicial da curva de emissão).

Por outro lado, o aumento da pressão devido à maior concentração de reagentes, resulta na diminuição do tempo total de emissão de todos os radicais para a combustão da mistura com $R = 0,12$ e no aumento do tempo total de emissão de todos os radicais para a combustão das misturas com $R = 0,27$ e $R = 0,40$ (Figura 30). Porém, para a combustão da mistura mais rica ($R = 0,65$) de C_2H_2/O_2 , tanto à pressão inicial de 140 mmHg, como à pressão inicial de 210 mmHg, todos os radicais apresentam tempos totais de emissão muito parecidos. Verifica-se, assim, uma mudança significativa do comportamento temporal das espécies excitadas em função do enriquecimento da mistura com acetileno (Figura. 29c), para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 , à pressão inicial de 210 mmHg.

Análise da Eficiência de Produção dos Radicais

As Figuras 31 a 34 mostram as eficiências de produção dos radicais excitados OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão C_2H_2/O_2 (R) para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ (dados da Tabela 6, pág. 48). As barras de erros dos gráficos correspondem a 10%, visto que a maioria dos valores de quantidades de radical formado por mol de acetileno (eficiências de produção) apresentam desvios padrões da média de 2-5%, apenas um único valor da Tabela 6 (pág. 48) mostra um desvio padrão da média de aproximadamente 13%.

As eficiências de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão (R) para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 31 e 32.

Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 31), observa-se que a eficiência de produção dos radicais oxigenados, OH^* e CHO^* , é reduzida à medida que a mistura combustível é enriquecida com acetileno (aumento de R). O radical CH^* também tem sua eficiência de produção reduzida à medida que a razão C_2H_2/O_2 (R) é aumentada de 0,12 para 0,27. Porém, para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 em torno da relação estequiométrica, isto é, para as misturas com $R = 0,27$; $R = 0,40$ e $R = 0,65$, a eficiência de produção do radical CH^* é praticamente a mesma. Já para o radical C_2^* , a eficiência de produção é quase a mesma em todos os processos de combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

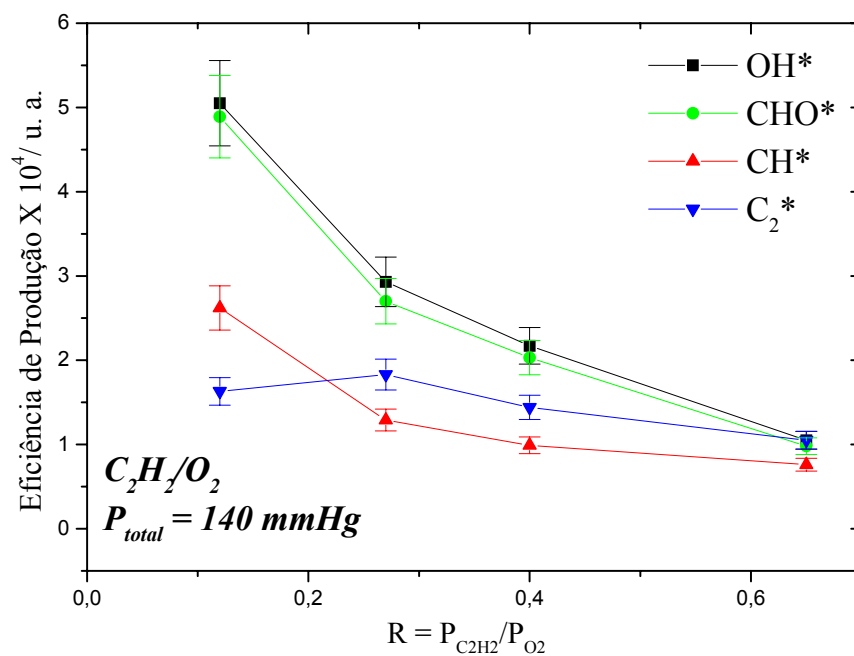


Figura 31: Eficiência de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R) para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg.

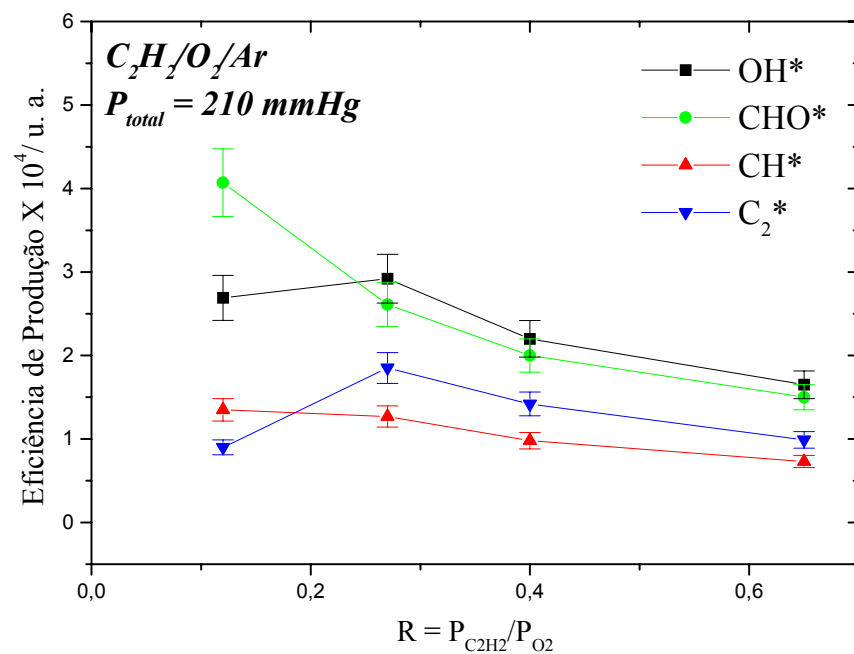


Figura 32: Eficiência de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R) para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg.

Os resultados obtidos para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (Figura 32) mostram praticamente o mesmo comportamento de variação da eficiência de produção dos radicais excitados em função da razão C_2H_2/O_2 (R), obtidos para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 31). A única diferença de comportamento das eficiências de produção entre esses dois conjuntos de misturas se refere ao radical OH^* , cuja eficiência de produção é ligeiramente aumentada, quando a razão C_2H_2/O_2 (R) aumenta de 0,12 para 0,27 para a combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ (Figura 32).

A tendência semelhante de variação da eficiência de produção dos radicais excitados para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg, indicam que o aumento da pressão total inicial, devido à adição de argônio à mistura combustível, não deve exercer influência sobre os mecanismos de formação dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* .

As diferenças de eficiências de produção dos radicais excitados em função da composição da mistura (R) podem ser qualitativamente correlacionadas às reações de formação destas espécies, que foram apresentadas no primeiro capítulo desta Tese.

Os radicais OH^* e CHO^* apresentam um comportamento muito similar, suas eficiências de formação são praticamente as mesmas para o intervalo de R estudado, sugerindo que os mecanismos de formação desses radicais sejam muito parecidos. A redução das eficiências de produção desses radicais com o aumento de R (Figura 31), evidencia que o mecanismo de formação dessas espécies é alterado em função do aumento da concentração de acetileno na mistura combustível. De fato, as reações de formação dos radicais OH^* e CHO^* (r11, r12, r15, r16) envolvem espécies oxigenadas, O e O_2 , as quais estão menos disponíveis nas misturas em que a razão C_2H_2/O_2 (R) é maior e portanto, a eficiência de produção desses radicais excitados é reduzida à medida que a mistura é enriquecida com acetileno.



O mesmo raciocínio é válido para o radical CH^* , cuja formação ocorre também, principalmente, via espécies oxigenadas (r17 e r18).



Entretanto, a redução da eficiência de produção do radical CH^* só é significativa quando a razão (R) é aumentada de 0,12 para 0,27. Para a combustão das misturas com razões próximas a relação estequiométrica, a eficiência de produção deste radical é praticamente a mesma (Figura 31).

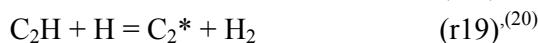
As eficiências de produção do radical CH^* similares nos processos de combustão com razões próximas a relação estequiométrica, podem ser ainda explicadas via reações entre radicais C_2H e espécies oxigenadas, uma vez o aumento da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R), além de resultar na redução da concentração de O e O_2 , leva a um aumento da concentração dos radicais C_2H ⁽¹⁰⁾. O balanço entre as concentrações desses precursores, pode fazer com que a eficiência de produção do radical CH^* não seja tão reduzida.

A menor redução da eficiência de produção do radical CH^* para a combustão das misturas $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ com razão próxima a da estequiometria, poderia também estar associada à reação entre os radicais OH e C_2 no estado eletrônico fundamental (r20), sugerida por Gaydon ⁽²⁰⁾.



Porém, mais recentemente, Grebe e Hommann ⁽⁷⁶⁾ mostraram que em baixa concentração de OH é necessária concentração muito alta de radicais C_2 , para que esta reação (r20) seja a responsável pela luminescência do radical CH^* .

Os possíveis mecanismos de formação do radical C_2^* sugeridos na literatura envolvem os radicais CH, C_2H ou CH_2 e os átomos de H e C, como precursores (r13, r14, r19, r21).



O mecanismo de formação do radical C_2^* parece ser independente da concentração inicial do combustível, visto que suas eficiências de formação são muito semelhantes para a combustão de todas as misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Por esses resultados, a reação envolvendo radicais C_2H e átomos de H (r19) não pode ser responsável pela quimiluminescência do radical C_2^* . A concentração de radicais C_2H aumenta com o aumento da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e a concentração de átomos de H é usualmente alta em chamas ⁽¹⁰⁾; portanto, se esta reação fosse a principal fonte de radicais C_2^* , a eficiência de produção deste radical deveria aumentar com o aumento de R, o que não é observado.

Em contrapartida, pode-se considerar que os precursores da formação do radical C_2^* sejam os radicais CH (r13 e r14), cujas concentrações em chamas provavelmente são bem menores do que a concentração dos radicais CH_2 (r21), os quais são produzidos diretamente da molécula combustível. De fato, as reações que levam a formação dos radicais CH, envolvem os radicais primários do processo, CHCO e CH_2 . Logo, é de se esperar que a concentração de radicais CH seja normalmente baixa nestas chamas, limitando a formação do radical C_2^* , o que poderia resultar nas eficiências de produção semelhantes deste radical, observadas para os diferentes processos de combustão.

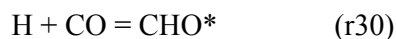
Entretanto, há de se considerar que apesar da concentração do radical CH_2 provavelmente seja bem maior que a do radical CH, a concentração de radicais CH_2 não deve ser significativamente alterada com o aumento da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R), visto que este radical é

diretamente produzido da molécula combustível em reação com átomos de oxigênio, cuja concentração deve ser reduzida com o aumento de R.

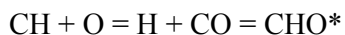


Assim, a reação de formação do radical C_2^* , tendo como precursor o radical CH_2 (r21), também é capaz de explicar os resultados de eficiência de produção deste radical, obtidas para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Considerando que a concentração do radical CH provavelmente também é menor que a concentração de radicais C_2H , que são gerados diretamente de C_2H_2 ; considerando ainda que os mecanismos de formação dos radicais OH^* e CHO^* , envolvem o radical CH (r11 e r12), devido à similaridade de suas eficiências de formação, as eficiências de produção do radical CH^* deveriam ser maiores ou pelo menos próximas às eficiências de produção dos radicais OH^* e CHO^* , uma vez que os mecanismos de formação dessas três espécies envolvem espécies oxigenadas, além dos precursores C_2H e CH. Dessa forma, as reações que levam a formação de OH^* via átomos de H (r15 e r16) são as mais prováveis, pois a concentração dessas espécies normalmente é muito alta em chamas⁽¹⁰⁾. Desde que os mecanismos de formação dos radicais OH^* e CHO^* devem ser muito semelhantes, a formação dos radicais CHO^* provavelmente também ocorra diretamente via átomos de H.



Esta reação de recombinação radicalar (r30) pode ser resultante da reação entre CH e O, os quais Gaydon⁽²⁰⁾ sugere como precursores do radical CHO^* .



Os resultados de eficiência de produção dos radicais oxigenados evidenciam, portanto, a dependência da formação dessas espécies excitadas com átomos de hidrogênio.

Essa análise explica os resultados obtidos para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão de 140 mmHg (Figura 31) e de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg (Figura 32), visto que as eficiências de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* mostram aproximadamente a mesma tendência em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R). No entanto, é necessário realizar uma comparação dos valores absolutos das eficiências de produção obtidas para cada processo para se observar o efeito do aumento da pressão total inicial, devido à adição de um gás inerte, na formação dos radicais excitados.

Para uma melhor visualização do efeito do aumento da pressão, devido à adição de argônio à mistura combustível, nas eficiências de produção dos radicais excitados, os dados mostrados nas Figuras 31 e 32 foram reagrupados para cada razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R).

A Figura 33 mostra a eficiência de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão de cada mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg e de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg.

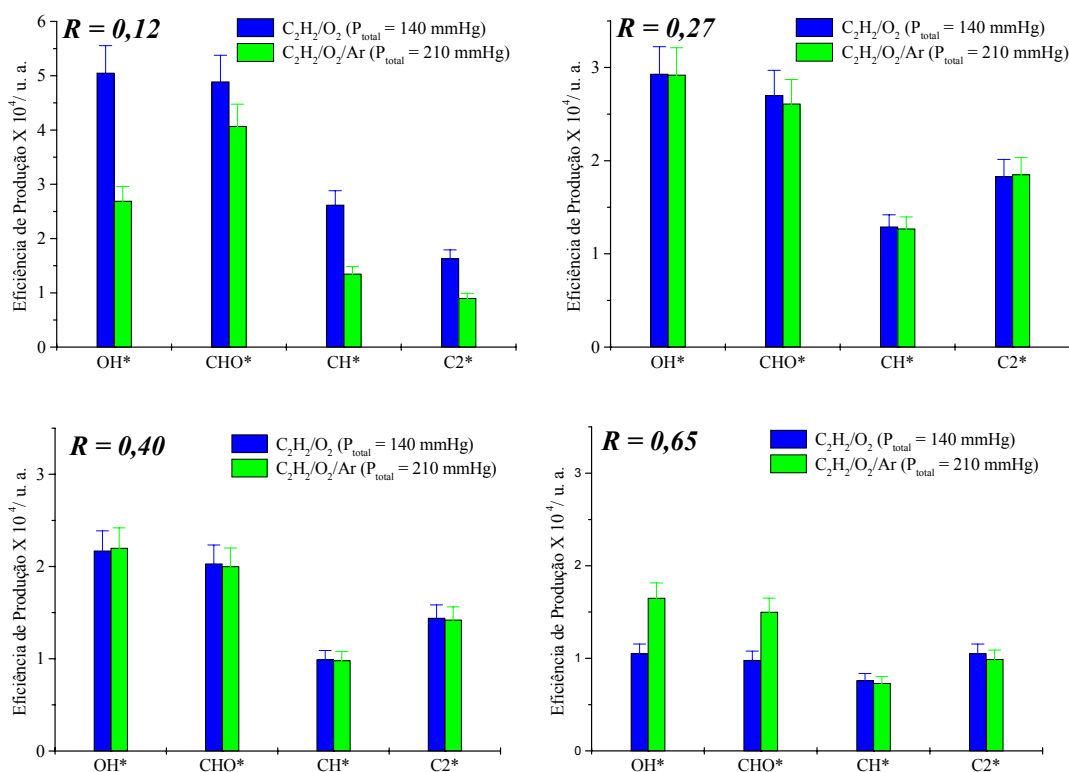


Figura 33: Eficiência de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* para a combustão das diferentes misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg

O efeito do aumento da pressão total inicial é mais acentuado para a combustão da mistura mais pobre em acetileno ($R = 0,12$). Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,12$, o aumento da pressão total inicial pela adição de argônio à mistura combustível resultou na redução da eficiência de produção de todos os radicais. As eficiências de produção de quase todos os radicais foram 50% reduzidas, exceto para o radical CHO^* .

Já para a combustão das misturas com $R = 0,27$ e $R = 0,40$, praticamente não houve alteração na eficiência de produção de todos os radicais.

Por outro lado, para a combustão das misturas com $R = 0,65$, o aumento da pressão total resultou no aumento da eficiência de produção dos radicais oxigenados, OH^* e CHO^* .

Os resultados obtidos para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$, mostram que o aumento da pressão total inicial praticamente não altera a eficiência de produção dos radicais CH^* e C_2^* na combustão das misturas com $R \geq 0,27$. O radical CH^* tem sido frequentemente utilizado como sonda para investigação de diversos processos de combustão^(26,27,47), visto que o mecanismo de formação deste radical está melhor estabelecido, quanto às possíveis reações de formação e suas constantes de velocidades e também porque em experimentos realizados em tubos de choque, nos quais a onda de choque representa uma região de pressão elevada⁽¹⁰⁾, o rendimento quântico de fluorescência deste radical é muito próximo ao valor 1. O fato do

rendimento de emissão ser igual ao valor 1, significa que todo radical CH^* formado emite um fóton de luz, ou seja, que as reações de desativação não radiativa são praticamente inexistentes.

O resultados de eficiência de produção do radical CH^* obtidos para a combustão de quase todas as misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (exceto para as misturas com $R = 0,12$), poderiam indicar que o rendimento quântico de fluorescência deste radical é realmente 1, uma vez que o aumento da pressão total não alterou significativamente sua eficiência de produção nos diferentes processos, a qual representa a quantidade formada deste radical. Contudo, os resultados obtidos pela simulação da cinética de combustão, que serão apresentados e discutidos no capítulo 5, *Simulação Computacional*, mostram que na verdade o rendimento quântico do radical CH^* , assim como dos radicais OH^* e C_2^* , é extremamente baixo.

Logo, o fato da eficiência de produção dos radicais CH^* e C_2^* não ser alterada com a adição de argônio (gás inerte) à mistura combustível para a combustão das misturas com $R \geq 0,27$, está associado à baixa eficiência dos processos de desativação radiativa para esses radicais e não à ausência dos processos de desativação colisional, já que eles têm grande contribuição na desativação dessas espécies, como indicam os resultados da simulação computacional (Cap. 5) e, portanto, o aumento da pressão total inicial, pela adição de gás inerte à mistura combustível, não é suficiente para alterar a contribuição desses processos de desativação colisional.

A comparação entre os valores absolutos das eficiências de formação dos radicais excitados, para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg e à pressão inicial de 210 mmHg, não pode ser realizada diretamente, visto que as condições experimentais são diferentes (fendas de entrada e saída do monocromador menores). Entretanto, a tendência dessas eficiências em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R) pode ser comparada e relacionada às reações de formação das espécies excitadas.

A Figura 34 mostra as eficiências de produção dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R) para a combustão da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg.

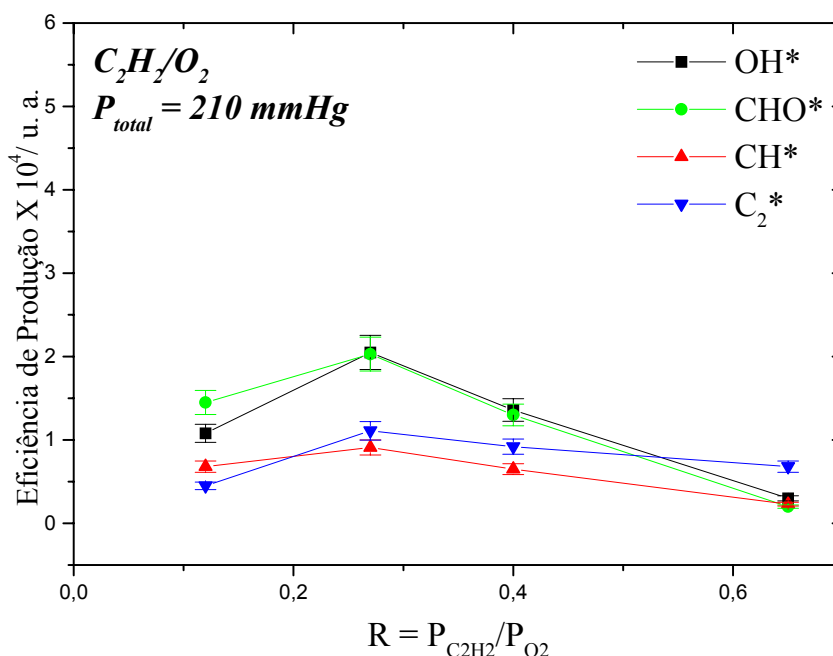


Figura 34: Eficiência de produção dos radicais OH*, CHO*, CH* e C₂* em função da razão C₂H₂/O₂ para a combustão de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 210 mmHg.

Para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 210 mmHg (Figura 34), a tendência de variação da eficiência de produção dos radicais OH*, CHO*, CH* e C₂* em função da razão C₂H₂/O₂ (R) é relativamente alterada em relação à observada para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 31). A eficiência de produção de todos os radicais é aumentada quando a razão C₂H₂/O₂ (R) é aumentada de R = 0,12 para R = 0,27. À medida que a mistura é ainda mais enriquecida com acetileno, R ≥ 0,27, as eficiências de produção de todos os radicais excitados são reduzidas, sendo que a redução das eficiências de formação dos radicais oxigenados, OH* e CHO*, é mais acentuada do que a redução das eficiências de produção dos radicais CH* e C₂*.

A alteração significativa observada para esse conjunto de misturas é o aumento da eficiência de produção de todos os radicais excitados, quando a razão (R) é aumentada de 0,12 para 0,27 (Figura 34). Os resultados para a combustão do conjunto de misturas de C₂H₂/O₂/Ar mostraram que o aumento da pressão, devido à adição de argônio (gás inerte), também exerceu forte influência nas eficiências de produção de todos os radicais, reduzindo-as, para a combustão da mistura com R = 0,12. Isso nos leva a concluir, que o aumento da eficiência de produção de todos os radicais para a combustão de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 210 mmHg, quando a razão (R) é aumentada de 0,12 para 0,27, possivelmente está relacionado ao tipo de propagação da reação de combustão, como será apresentado no próximo capítulo, *Dinâmica de Combustão*.

As eficiências de produção dos radicais excitados OH*, CHO*, CH* e C₂* para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 210 mmHg com R ≥ 0,27 (Figura 34), mostram a mesma tendência observada para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão

inicial de 140 mmHg (Figura 31). Embora, a intensidade de emissão observada seja muito maior para a combustão das misturas de 210 mmHg, o que nos levou a utilizar fendas de entrada e saída do monocromador menores (Tabela 1, pág.23), os resultados podem ser explicados de maneira análoga à utilizada para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, uma vez que a tendência observada para as eficiências de produção dos radicais no intervalo de $0,27 \leq R \leq 0,65$ foi a mesma.

O aumento da razão C_2H_2/O_2 (R) diminui a disponibilidade de espécies oxigenadas no meio, as quais estão envolvidas na formação dos radicais OH^* e CHO^* (r11, r12, r15 e r16), reduzindo a eficiência de produção dessas espécies.

Para o radical CH^* , a menor redução de sua eficiência de produção em função do enriquecimento da mistura combustível com acetileno é explicada pelo balanço entre as concentrações do radical C_2H e das espécies oxigenadas O e O_2 . À medida que a razão (R) é aumentada, a concentração de radicais C_2H é aumentada, enquanto que a concentração de O e O_2 é reduzida.

Em contrapartida, a menor variação da eficiência de produção do radical C_2^* nos diferentes processos de combustão de C_2H_2/O_2 , provavelmente está associada à baixa concentração de radicais CH , um dos possíveis precursores deste radical ou ao radical CH_2 , cuja concentração deve variar muito pouco em função do aumento da razão.

Conforme será apresentado e discutido no próximo capítulo, a dinâmica de propagação da combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,12$ é muito diferente em relação às outras reações de combustão com maior pressão parcial de acetileno. Neste caso, a reação é mais lenta ($R = 0,12$) e os processos de desativação colisional para todas as espécies geradas pela combustão devem influenciar os mecanismos de reação de forma muito diferente do que para os processos de combustão em que a dinâmica de combustão é muito semelhante ($R \geq 0,27$). Para estas reações com $R \geq 0,27$, a elevada eficiência dos processos de desativação colisional deve se alterar pouco em função de R, mantendo portanto, os mecanismos de formação dos radicais excitados válido no intervalo de R entre 0,27 e 0,65.

Capítulo 4

DINÂMICA DE COMBUSTÃO

4 – DINÂMICA DE COMBUSTÃO

Neste trabalho, o estudo da dinâmica das reações de combustão foi realizado através das medidas de variação de pressão em função do tempo, durante os diferentes processos de combustão. A evolução da pressão durante a combustão fornece informações sobre o tipo de propagação da chama, *explosão* ou *detonação* e, portanto, permite avaliar a influência da dinâmica de propagação nas medidas de luminescência dos radicais excitados.

Para cada processo de combustão, apresentado na Tabela 1 (pág. 23), foram obtidos de 3 a 5 registros da evolução da pressão durante a reação, assegurando a reprodutibilidade dos processos estudados. É importante observar que as medidas de pressão foram realizadas num único ponto da câmara de combustão; o sensor foi colocado a cerca de 3 cm do ponto de ignição da mistura combustível, conforme mostrado na Figura 11 (pág. 28).

4.1 – *Evolução da Pressão durante a Combustão*

As Figuras 35 a 42 mostram os registros da evolução da pressão sobrepostos e a respectiva filtragem, durante cada reação de combustão.

Os registros da evolução de pressão durante todos os processos de combustão estudados, mostraram uma excelente reprodutibilidade na parte inicial da curva de pressão, isto é, na parte do registro que corresponde ao aumento de pressão. Entretanto, a parte decrescente dos registros da evolução da pressão correspondente à diminuição da pressão, além de apresentar uma menor reprodutibilidade, mostra valores negativos de pressão. Segundo informações técnicas fornecidas pela Panambra, importadora e representante da Kistler (fabricante do sensor de pressão), os valores de pressão negativos devem estar correlacionados a um efeito elástico do diafragma do sensor de pressão, que pode ocorrer em algumas medidas em que a taxa da variação de pressão está próxima à frequência de oscilação do diafragma. A pressão é exercida no diafragma do sensor, conforme descrito na seção parte experimental. O efeito elástico do diafragma faria com que este vibrasse, de forma a produzir valores negativos de pressão em relação ao inicialmente detectado.

Desse modo, será apresentada a sobreposição dos registros da evolução de pressão junto com a sua filtragem, para cada processo de combustão e será considerado para a análise dos resultados, apenas o intervalo de tempo compreendido entre o início do registro da pressão e a queda de pressão ao valor inicial, que corresponde à pressão total inicial de cada mistura.

4.1.1 - C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg

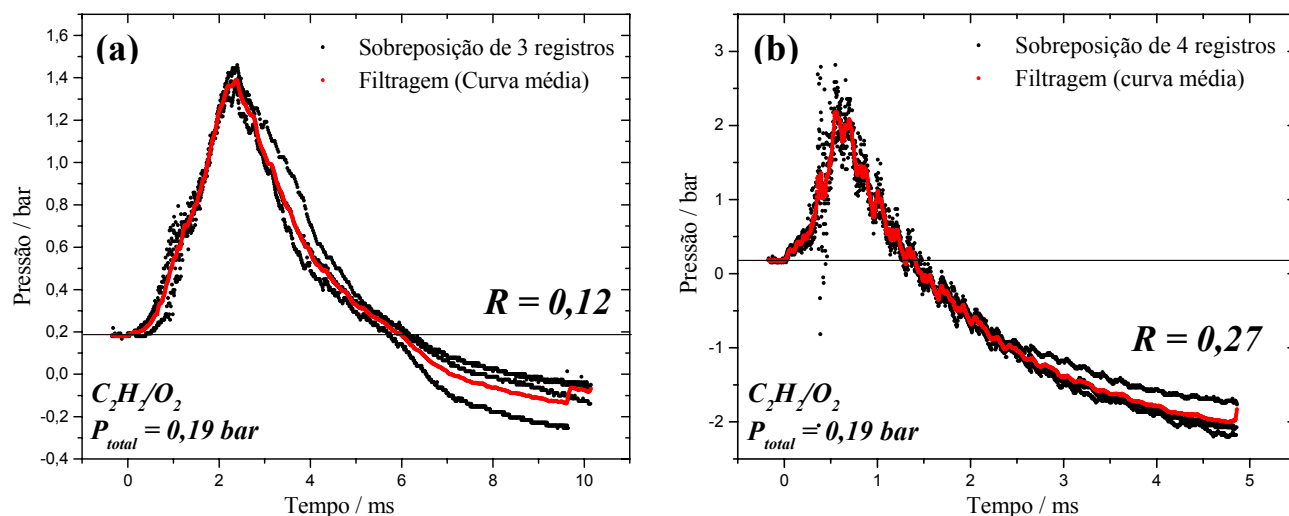


Figura 35: Evolução da pressão durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar) com (a) $R = 0,12$ (mistura 1) e (b) $R = 0,27$ (mistura 2).

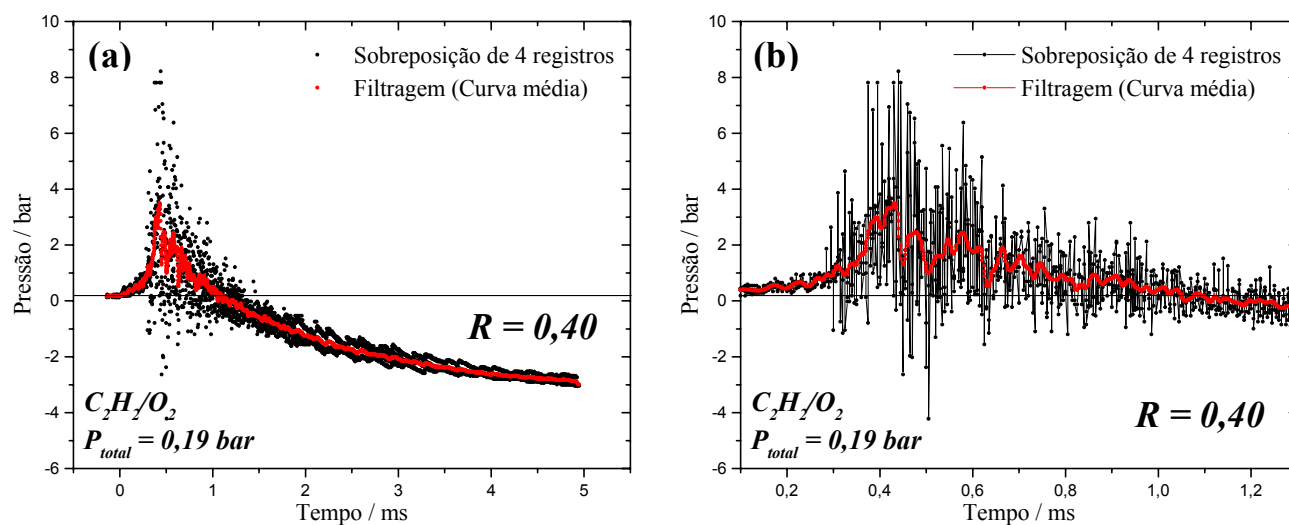


Figura 36: Evolução da pressão durante a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$, mistura 3) à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar), (a) escala normal e (b) escala ampliada.

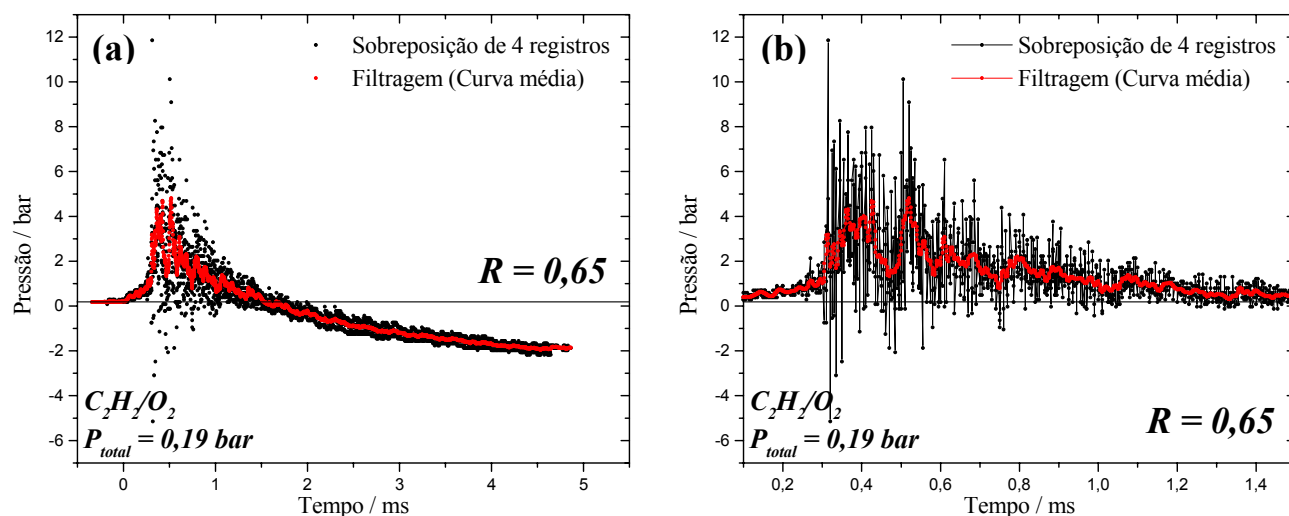


Figura 37: Evolução da pressão durante a combustão da de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ (mistura 4) à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar), (a) escala normal e (b) escala ampliada.

4.1.2 - $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg

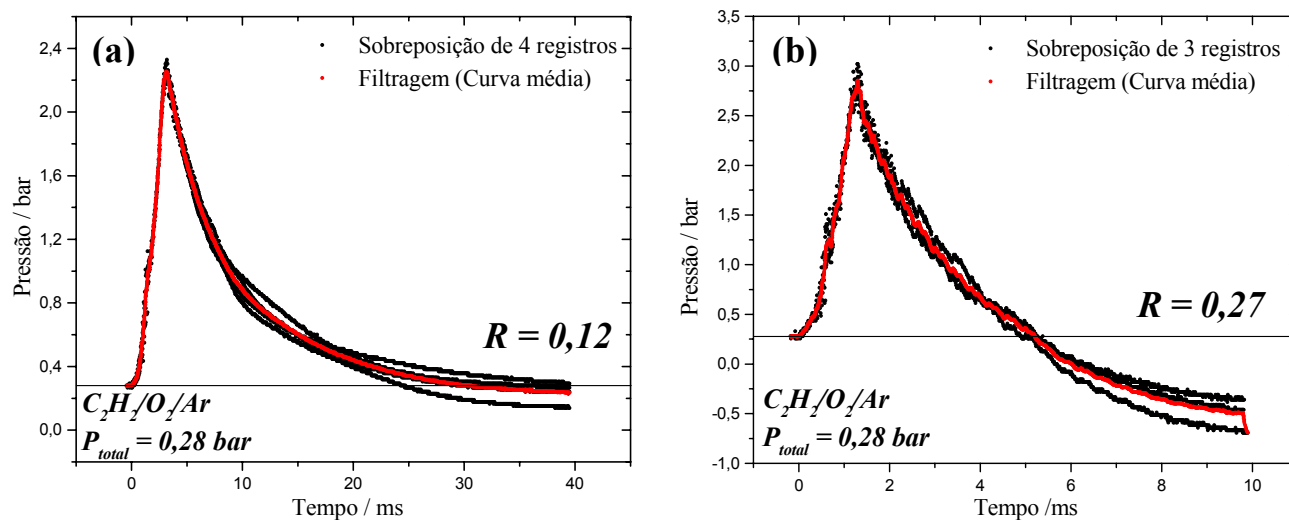


Figura 38: Evolução da pressão durante a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar) com (a) $R = 0,12$ (mistura 6) e (b) $R = 0,27$ (mistura 7).

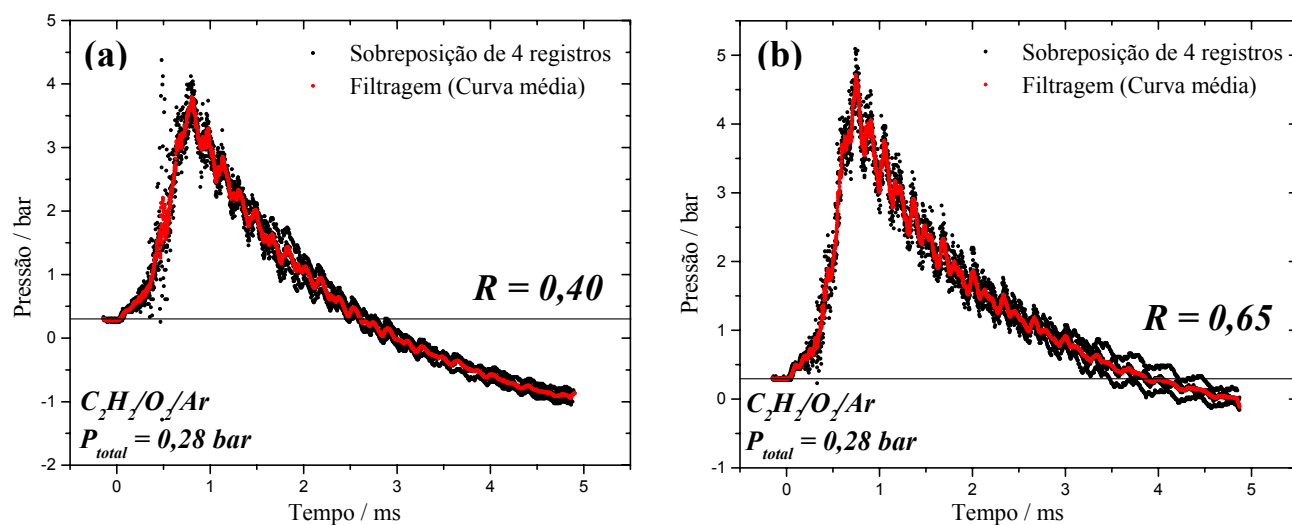


Figura 39: Evolução da pressão durante a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar) com (a) $R = 0,40$ (mistura 8) e (b) $R = 0,65$ (mistura 9).

4.1.3 – C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg

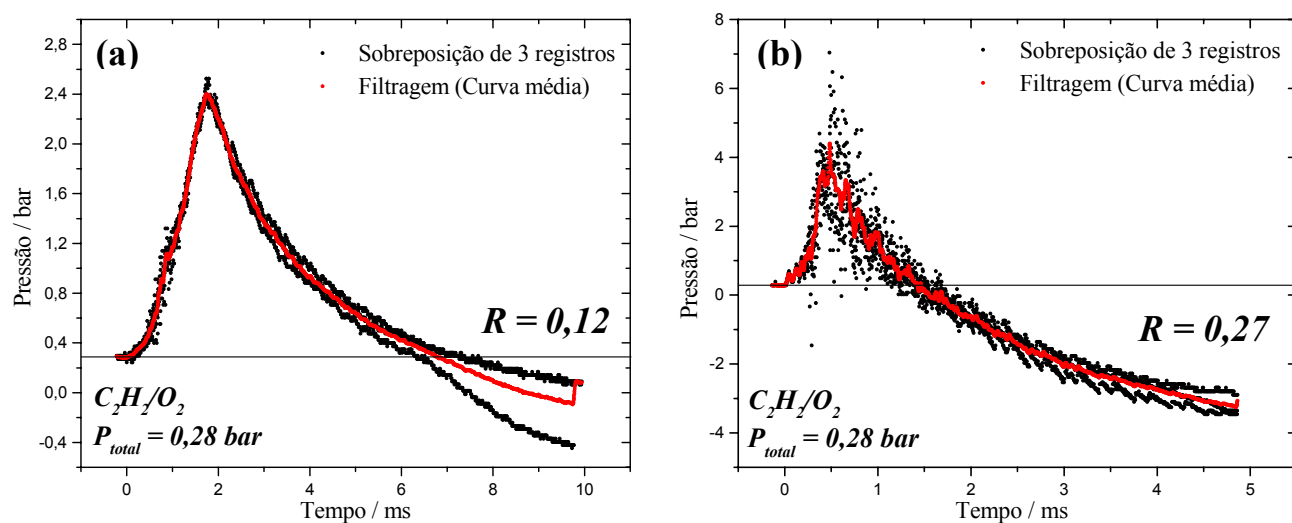


Figura 40: Evolução da pressão durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar) com (a) $R = 0,12$ (mistura 11) e (b) $R = 0,27$ (mistura 12).

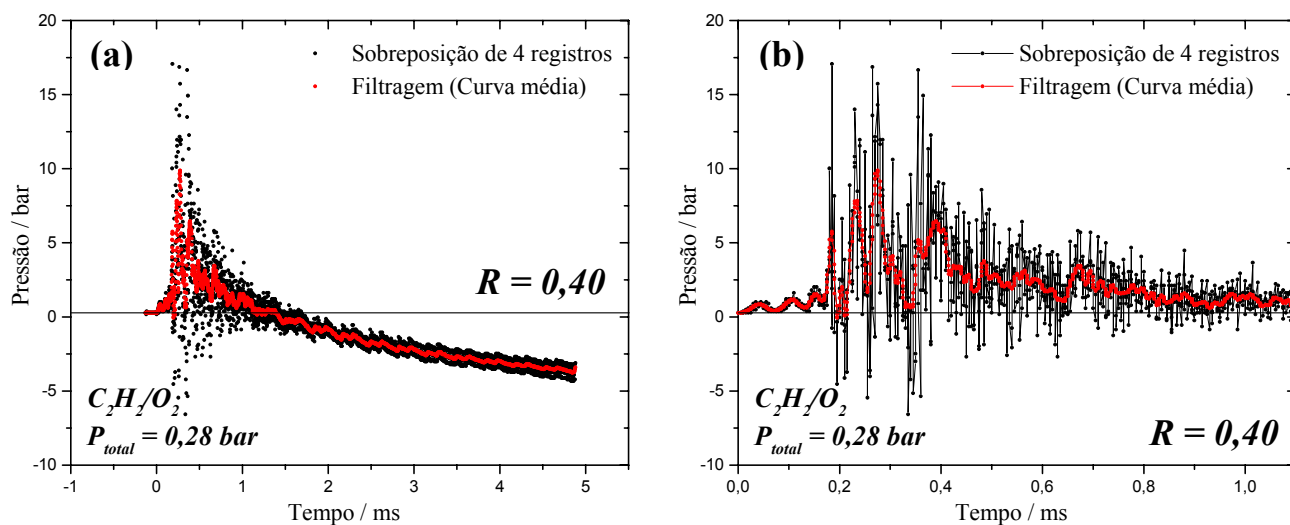


Figura 41: Evolução da pressão durante a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$, mistura 13) à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar), (a) escala normal e (b) escala ampliada.

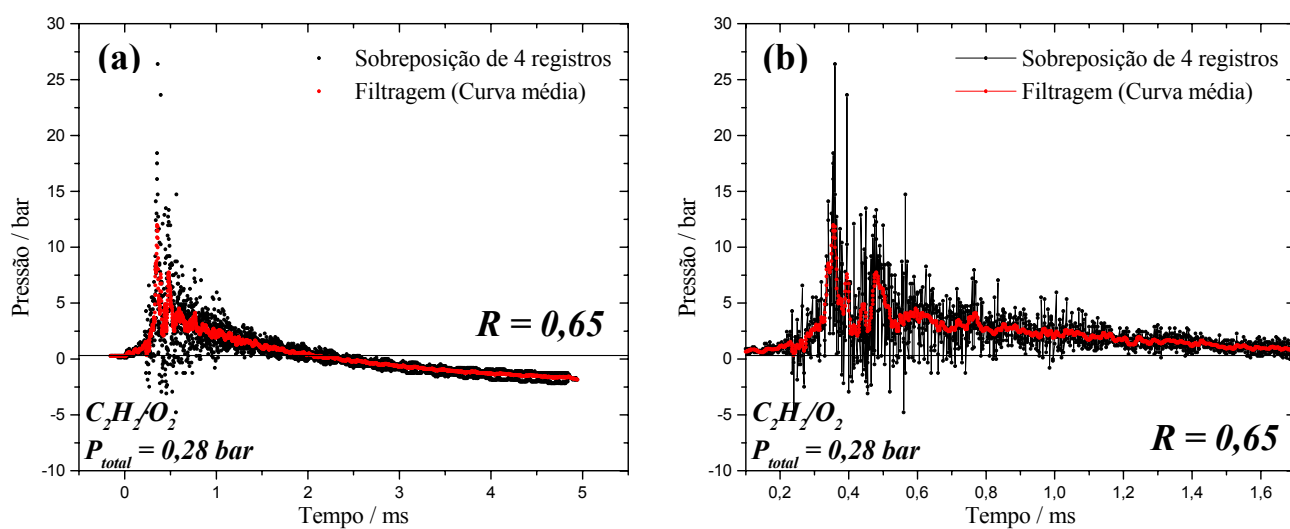


Figura 42: Evolução da pressão durante a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ (mistura 14) à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar), (a) escala normal e (b) escala ampliada.

4.1.4 - Análise dos Resultados

As curvas de pressão obtidas para os três conjuntos de misturas, C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figuras 35 a 37), $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (Figuras 38 e 39) e C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg (Figuras 40 a 42), mostram que o valor máximo da pressão durante a combustão é maior para as misturas com maior pressão parcial de acetileno, ou seja, à medida que a mistura é enriquecida com acetileno, há um maior aumento de pressão.

Entretanto, a variação da pressão em função do tempo, indicada pelas curvas de pressão para a combustão das misturas pobres em combustível ($R = 0,12$ e $R = 0,27$) e para a combustão das misturas estequiométricas ($R = 0,40$) e ricas em combustível ($R = 0,65$) de C_2H_2/O_2 , tanto à pressão inicial de 140 mmHg, como à pressão inicial de 210 mmHg, são extremamente diferentes. Para a combustão das misturas estequiométricas e ricas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 36 e 37) e de 210 mmHg (Figura 41 e 42), há uma grande oscilação dos valores de pressão (ondas de pressão) que pode ser melhor visualizada nos gráficos com escala ampliada.

Em contrapartida, para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ (Figuras 38 e 39), nas quais há uma concentração significativa de gás inerte, o enriquecimento da mistura com acetileno não exerce uma influência muito significativa sobre o formato das curvas de pressão, quanto à oscilação dos valores de pressão. À medida que a razão C_2H_2/O_2 (R) é aumentada, pode-se observar um aumento da oscilação dos valores de pressão, principalmente para a combustão da mistura rica em combustível de $C_2H_2/O_2/Ar$ (Figura 39b); porém, nada comparáveis aqueles observados nas curvas de pressão obtidas para a combustão das misturas estequiométricas e ricas em combustível de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 36 e 37) e de 210 mmHg (Figura 41 e 42).

Os resultados da evolução de pressão indicam fenômenos de propagação distintos para a combustão das misturas pobres e para a combustão das misturas estequiométricas e ricas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de 210 mmHg. *Dorofeev et al*⁽⁸⁴⁾ mostraram, em recente estudo da combustão de misturas pobres de hidrogênio produzidas em tubo de grande volume, que a estrutura dos registros de pressão são sensivelmente modificadas quando há a transição de uma deflagração (ou explosão) para a detonação. A transição à detonação foi constatada por *Dorofeev et al*⁽⁸⁴⁾ pela observação de fortes explosões locais, que resultam em ondas de pressão propagando com velocidades típicas de detonação e pelos valores de excesso de pressão, devido aos obstáculos colocados no tubo. A Figura 43 mostra três registros de pressão para diferentes regimes de combustão de hidrogênio: explosão lenta, explosão rápida e turbulenta e transição da explosão para a detonação, reportados por *Dorofeev et al*⁽⁸⁴⁾.

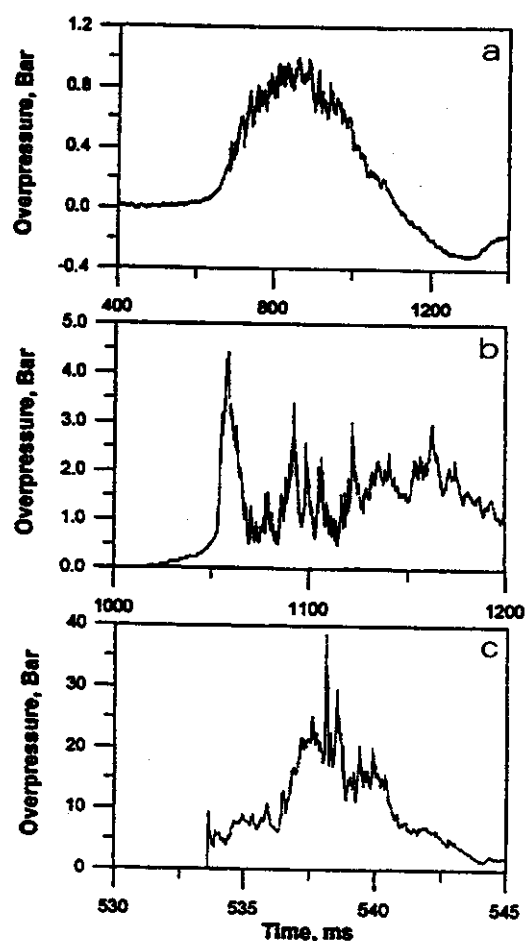


Figura 43: Comparação dos registros de pressão obtidos no final do primeiro compartimento do tubo de explosão, mostrando diferentes regimes de combustão, segundo Dorofeev et al ⁽⁸⁴⁾: (a) explosão lenta, chama com 12,5% (em volume) de H_2 e sem obstáculos; (b) explosão rápida e turbulenta, chama com 11% de H_2 e 12 obstáculos e (c) transição de explosão à detonação, chama com 12,5% de H_2 e 12 obstáculos.

Comparando-se as curvas de pressão (Figuras 35 a 42) obtidas neste trabalho, com os registros de pressão obtidos por Dorofeev et al ⁽⁸⁴⁾ (Figura 43), que mostram os diferentes fenômenos de propagação da combustão, pode-se considerar que as reações de combustão das misturas com $R = 0,12$ de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figura 35a) e de 210 mmHg (Figura 40a) e das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ (Figuras 38 e 39) se propagam como uma explosão. Por outro lado, os processos de combustão das misturas com $R = 0,27$, estequiométricas ($R = 0,40$) e ricas ($R = 0,65$) de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (Figuras 35b, 36 e 37) e de 210 mmHg (Figuras 40b, 41 e 42) podem ser classificados como transições à detonação ou mesmo detonações.

Esse comportamento pode também ser evidenciado através da variação dos valores dos picos de pressão para cada reação de combustão. Primeiro determinou-se o valor de tempo na curva média de pressão (curva vermelha das Figuras 35 a 42), em que ocorre o máximo de pressão. Este valor de

tempo foi utilizado para identificar o pico de pressão na somatória dos registros (curva em preto das Figuras 35 a 42), visto que para as curvas de pressão que apresentam ondas de pressão, há uma variação significativa entre valores de pressão positivos e negativos e a filtragem resultante (curvas vermelhas) reduz abruptamente os valores de picos de pressão. Os valores de tempo para atingir o máximo de pressão ($t_{\text{máx.}}$), serão comparados aos valores de tempo em que os radicais atingem o seu máximo de emissão (pico de luminescência).

A Tabela 7 apresenta os tempos em que ocorrem o máximo de pressão ($t_{\text{máx.}}$) e os picos de pressão para a combustão de cada mistura estudada ($P_{\text{máx.}}$).

Tabela 7: Tempos de máximo de pressão, intervalos de tempo de variação de pressão e picos de pressão para a combustão de cada mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

	R = $\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_2}/\text{P}_{\text{O}_2}$	P_{total} / bar	Evolução da Pressão	
			$t_{\text{máx.}}$ / ms	$\text{P}_{\text{máx.}}$ / bar
Mistura 1	0,12	0,19	$2,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Mistura 2	0,27	0,19	$0,56 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,2$
Mistura 3	0,40	0,19	$0,43 \pm 0,02$	$7,8 \pm 0,9$
Mistura 4	0,65	0,19	$0,43 \pm 0,06$	$8,0 \pm 1,3$
Mistura 6*	0,12	0,28	$3,20 \pm 0,01$	$2,33 \pm 0,05$
Mistura 7*	0,27	0,28	$1,30 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,1$
Mistura 8*	0,40	0,28	$0,81 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,1$
Mistura 9*	0,65	0,28	$0,75 \pm 0,00$	$5,0 \pm 0,1$
Mistura 11	0,12	0,28	$1,75 \pm 0,03$	$2,52 \pm 0,05$
Mistura 12	0,27	0,28	$0,49 \pm 0,00$	$6,1 \pm 1,0$
Mistura 13	0,40	0,28	$0,28 \pm 0,00$	$15,7 \pm 2,6$
Mistura 14	0,65	0,28	$0,36 \pm 0,01$	$18,4 \pm 4,8$

* misturas com a adição de 70mmHg de argônio.

Para uma melhor visualização e análise dos dados listados na Tabela acima, foram construídos gráficos dos valores extraídos dos registros da evolução da pressão em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R), para os três conjuntos de misturas: $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar), $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar) e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28bar).

A Figura 44 mostra a variação dos valores de máximo de pressão em função da razão $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ (R), para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. As barras de erros adicionadas às curvas correspondem aproximadamente aos maiores desvios padrões da média mostrados na Tabela 7: 15% para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg (em azul), 3% para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (em verde) e 20% para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 210 mmHg (em vermelho).

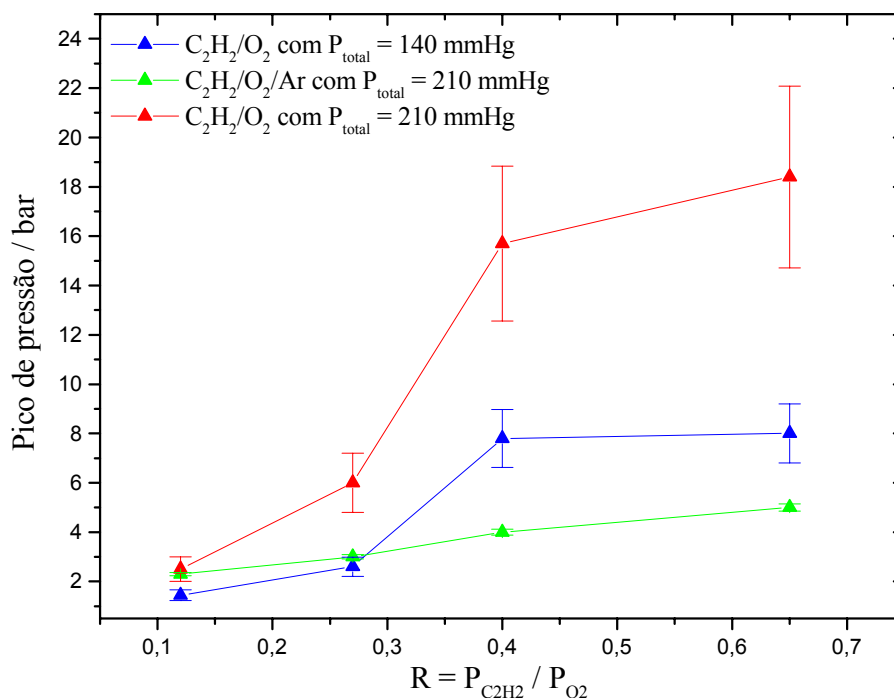


Figura 44: Picos de pressão registrados para a combustão de cada mistura de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$.

Os picos de pressão, registrados e apresentados na Figura 44, mostram claramente a mudança da dinâmica da reação de combustão de C_2H_2/O_2 , tanto à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar), como à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar), quando a razão C_2H_2/O_2 (R) é aumentada de 0,27 para 0,40. Há um abrupto aumento da pressão máxima, atingindo valores de pressão da ordem de 8 bar e 16 bar para a combustão das misturas estequiométricas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 0,19 bar e 0,28 bar, respectivamente. O valor máximo da pressão representa, um aumento de 40 e 60 vezes o valor da pressão inicial, tendo sido atingido no tempo de 0,3 a 0,4 ms. Enquanto, que para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$, o valor máximo de pressão representa um aumento de 15 e 20 vezes o valor da pressão inicial, atingindo valores máximos de pressão de 3 bar e 6 bar, num tempo de 0,4-0,5ms. Consequentemente, há um aumento significativo do máximo da pressão e um aumento da velocidade de propagação da combustão das misturas de C_2H_2/O_2 , com aumento da razão C_2H_2/O_2 (R) de 0,27 para 0,40, indicando a provável mudança de fenômeno de propagação das reações, de explosões para detonações.

Em contrapartida, para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$, o aumento dos máximos de pressão em função do enriquecimento da mistura combustível com acetileno, é praticamente linear. Embora a velocidade de propagação também seja aumentada, os máximos de pressão registrados são cerca de 8 a 18 vezes, no máximo, maiores que a pressão inicial da mistura combustível.

A Figura 45 mostra os tempos em que ocorrem os máximos de pressão e luminescência em função da razão C_2H_2/O_2 (R), para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$. As barras

de erros adicionadas às curvas correspondem aproximadamente aos maiores desvios padrões da média, por volta de 7%, mostrados nas Tabelas 5 (pág. 47) e 7 (pág. 69).

Os radicais excitados apresentaram tempos para atingir o máximo de luminescência e tempos totais de luminescência muito semelhantes. Dessa forma, os dados do radical OH^* foram arbitrariamente escolhidos para representar a luminescência dos quatro radicais estudados.

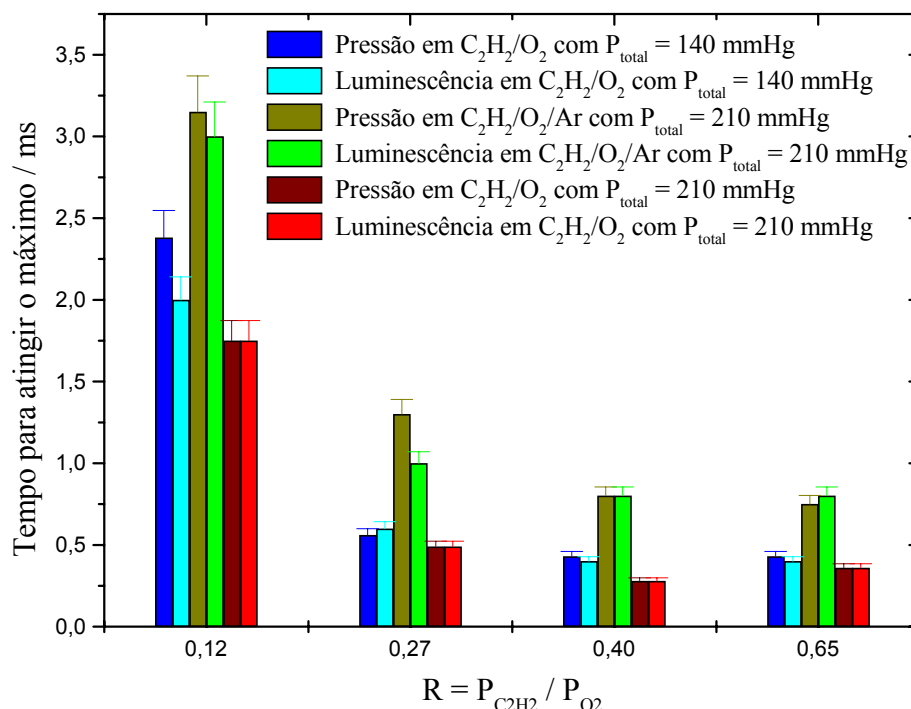


Figura 45: Tempos em que os máximos de pressão e luminescência foram atingidos para a combustão de cada mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Apenas para a combustão das misturas mais pobres de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ ($R = 0,12$) e para a combustão da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ com $R = 0,27$, os tempos para atingir o máximo de pressão e o máximo de luminescência são diferentes. Para todos os outros processos de combustão analisados, os tempos para atingir o máximo de pressão e luminescência são muito próximos (Figura 45).

Esses resultados confirmam a suposição de que a parte inicial das curvas de luminescência, nas quais a intensidade de emissão é crescente, é mais influenciada pelos fatores dinâmicos da combustão, associados à propagação da chama dentro da câmara de combustão, preenchendo-a por completo e correspondendo ao aumento de pressão até o seu máximo. Após este estágio inicial, o contínuo consumo dos reagentes causa a redução da pressão.

Os resultados da evolução da pressão durante os diferentes processos de combustão (Figuras 44 e 45), mostram nitidamente a importância da dinâmica da combustão. Na transição de uma explosão para uma detonação, como provavelmente ocorre na combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$

com $R = 0,27$, e para os processos em que a combustão se propaga como uma detonação, como é o caso da combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,40$ e $R = 0,65$, nos quais a dinâmica de combustão é muito semelhante, os tempos para atingir o máximo de pressão e de luminescência, além de coincidentes, são muito próximos para as diferentes reações.

No entanto, para as reações que se propagam como uma explosão, como na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,12$, os tempos para atingir o máximo de pressão e luminescência são significativamente menores para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg, além de não serem coincidentes. O mesmo raciocínio é estendido para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$, as quais se propagam como uma explosão. Os tempos para atingir o máximo de pressão e luminescência, em todas as razões, são bem maiores para a combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ do que para a combustão das outras misturas, havendo, portanto, uma maior influência da dinâmica de propagação da chama nos registros de emissão.

No caso em que a combustão se propaga como explosão, o consumo dos reagentes ocorre à medida que a chama se propaga pela mistura gasosa que preenche a câmara. Por outro lado, para os processos em que a combustão se propaga como uma detonação, a onda de choque com velocidade supersônica e em alta pressão, inicia a ignição quase instantânea de toda a mistura gasosa que preenche a câmara de combustão e a partir da formação dessa massa gasosa completamente em chamas, ocorre o consumo dos reagentes.

Portanto, as reações de combustão que se propagam como uma detonação tornam-se mais interessantes para se acompanhar a cinética de formação das espécies excitadas por simulação computacional, como será apresentado e discutido no próximo capítulo, *Simulação Computacional*, visto que as partes decrescentes das curvas de emissão estarão relacionadas predominantemente ao consumo dos reagentes, com mínima influência dos aspectos dinâmicos da combustão.

Capítulo 5

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

5 – SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

5.1 – Aspectos Gerais

As medidas experimentais de luminescência dos radicais excitados, para as diferentes reações de combustão, foram qualitativamente relacionadas às reações de formação dessas espécies excitadas no capítulo 3, *Luminescência dos Radicais*, onde foram feitas considerações sobre os tempos totais de emissão e as eficiências de produção das espécies formadas. Uma descrição mais detalhada da reação de combustão exige um tratamento cinético, o que pode ser feito através de técnicas de simulação computacional.

Assim, a simulação computacional da cinética de combustão de C_2H_2/O_2 foi realizada utilizando como parâmetro de adequação e validação do modelo mecanístico, os resultados de luminescência dos radicais excitados. O mecanismo reacional final, que representa uma dada reação de combustão de C_2H_2/O_2 , foi estabelecido no instante em que se obteve uma boa concordância entre os perfis experimentais e os perfis simulados. Os perfis experimentais representam o comportamento da emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função do tempo, apresentadas no capítulo 3 (págs. 39 a 44) e os perfis simulados representam as concentrações e luminescências dessas espécies calculadas em cada tempo da reação, através da simulação computacional da cinética de combustão.

A cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 foi simulada computacionalmente, utilizando-se o pacote de programas *KINAL*, cujo suporte técnico foi adquirido com o auxílio do grupo de físico-química da Profa. Dra. Graciela Arbilla (IQ/UFRJ).

5.2 – Pacote *KINAL* (85,86)

O pacote de programas *KINAL*, utilizado para análise de mecanismos cinéticos de reações complexas, como a de combustão, é composto por 5 programas principais, dos quais apenas dois foram utilizados neste trabalho: *DIFF* e *ROPA*.

Esses programas utilizam arquivos de entrada muito semelhantes, sendo necessárias apenas algumas modificações relacionadas às características peculiares de cada programa. De modo geral, o arquivo de entrada é composto pelo mecanismo reacional de combustão proposto. A descrição do mecanismo é realizada a partir das reações químicas elementares que o constituem e suas respectivas constantes de velocidade. O arquivo de entrada é gerado pelo programa *DIFFDAT*, o qual permite que sejam inseridas e identificadas as espécies e reações envolvidas no mecanismo proposto, as respectivas constantes de velocidade, as concentrações iniciais dos reagentes e os tempos em que serão efetuados os cálculos para a análise cinética dos mecanismos de reação.

5.2.1 - *DIFF: Solução de Equações Diferenciais Ordinárias (ODEs)*

O programa *DIFF* escreve as equações diferenciais ordinárias acopladas (ODEs) relacionadas à lei de velocidade de cada uma das reações elementares, que constituem o mecanismo de combustão proposto e as resolve. A solução das equações diferenciais cinéticas é baseada no método de Runge-Kutta semi-implícito de quarta-ordem ⁽⁸⁷⁾. O sistema de equações diferenciais é descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[Y_i]}{dt} = f(Y_i, k_j, t)$$

onde Y_i é a concentração da espécie i no tempo t , k_j é constante de velocidade da reação j e t é o tempo da reação.

Esse programa resolve numericamente as equações diferenciais gerando um arquivo de saída, no qual são apresentadas as concentrações de cada espécie, presente no mecanismo proposto, em função do tempo de reação. Para cada tempo em que foram executados os cálculos, são mostradas as concentrações de todas as espécies inseridas no modelo. O arquivo de saída gerado pelo *DIFF*, após algumas modificações, foi utilizado como arquivo de entrada do programa *PLOTKIN* ², o qual gera um arquivo com o formato adequado para a construção de gráficos no *Microcal Origin 5.0*.

5.2.2 - *ROPA: Análise das Velocidades de Produção*

O programa *ROPA* realiza a análise das velocidades de produção, um método clássico e ainda muito utilizado para o estudo da importância relativa das reações elementares de um mecanismo. A análise das velocidades de produção requer o cálculo de uma matriz de elementos P_{ij} , a qual determina a contribuição de uma reação j para a velocidade de produção e de consumo da espécie i em um dado tempo t para um certo conjunto de condições iniciais. O programa gera um arquivo de saída, no qual é apresentado a contribuição das diversas reações para a formação e/ou o consumo de uma determinada espécie, no mecanismo. Dessa forma, o *ROPA* permite que sejam identificadas as reações mais significativas para a formação e para o consumo de uma determinada espécie.

² O programa *PLOTKIN* foi desenvolvido pelo Leandro H. Benvenuti do nosso grupo de pesquisa.

5.3 – Modelo e Condições de Simulação

Inicialmente foi simulada a cinética de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (mistura 3, $R = 0,40$), a partir de um modelo constituído de 42 espécies e 204 reações elementares. A construção deste modelo foi baseada principalmente nos trabalhos de *Hidaka et al* ⁽³³⁾ e *Eraslan e Brown* ⁽⁸⁸⁾, os quais simulam chamas de acetileno, acrescentando-se as reações que envolvem as espécies excitadas. Após a validação do modelo construído para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, o mecanismo estabelecido também foi utilizado para simular a cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg com $R = 0,27$ (mistura 2) e $R = 0,65$ (mistura 4).

A Tabela 8 mostra as concentrações iniciais dos reagentes nas misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, cujas cinéticas de combustão foram simuladas. As concentrações iniciais dos reagentes foram calculadas pela equação dos gases ideais à temperatura ambiente, $T = 298K$.

Tabela 8: Concentrações iniciais dos reagentes e do corpo inerte, utilizadas para a simulação da cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg.

	$R = P_{C_2H_2}/P_{O_2}$	$P_{total}/mmHg$	$[C_2H_2]_0 / mol\ cm^{-3}$	$[O_2]_0 / mol\ cm^{-3}$	$[M] / mol\ cm^{-3}$
Mistura 2	0,27	140	$1,61 \times 10^{-6}$	$5,92 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-6}$
Mistura 3	0,40	140	$2,15 \times 10^{-6}$	$5,38 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-6}$
Mistura 4	0,65	140	$2,96 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-6}$

Para a simulação do mecanismo proposto, algumas considerações foram feitas. Para as reações elementares que envolvem corpo inerte, M, as constantes foram multiplicadas pela concentração de M, $[M]$. Considerou-se $[M] = [C_2H_2]_0 + [O_2]_0$, uma vez que a probabilidade de colisões das espécies com M estaria, portanto, relacionada quantitativamente a todas as possíveis moléculas presentes inicialmente no meio. Para algumas reações elementares, em geral as que envolvem as espécies excitadas, não se encontra na literatura os parâmetros para o cálculo de suas constantes de velocidade. Neste caso, os valores das constantes foram estimados, utilizando-se os valores das constantes para reações similares, geralmente utilizou-se a constante de velocidade da reação similar envolvendo a mesma espécie no estado fundamental.

5.3.1 – Metodologia para Obtenção do Modelo Final

A primeira etapa para estabelecer o modelo que represente uma reação de combustão, foi ajustar a temperatura da reação. Para isso, o modelo inicial construído com 42 espécies e 204 reações foi resolvido numericamente utilizando as constantes das reações a diversas temperaturas, até se encontrar a temperatura que melhor representasse o sistema pela comparação dos perfis simulados e experimentais. À cada temperatura testada, o programa *DIFF* foi executado e os valores das constantes das reações foram calculados através da equação de *Arrhenius*:

$$k = AT^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

onde as unidades são mol, cm³, s, cal e K. A temperatura final foi estabelecida, quando os perfis simulados da concentração dos radicais excitados, típicos de intermediários, com concentração crescente até um máximo e decrescente até a extinção, mostraram o comportamento temporal observados nos perfis de emissão experimentais, que corresponde ao intervalo de tempo da emissão dos radicais excitados.

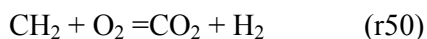
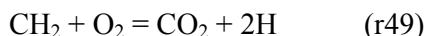
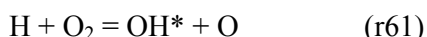
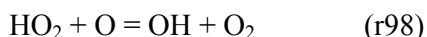
Para temperaturas testadas entre 1100 e 1500K, a temperatura de 1350K foi a que melhor reproduziu, com esse modelo inicial, o comportamento temporal da emissão experimental dos radicais estudados. Depois de estabelecer a temperatura de 1350K e verificar que o modelo construído com 42 espécies e 204 reações não estava adequado para descrever a reação de combustão da mistura estequiométrica de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg, o modelo foi alterado muitas vezes até se estabelecer o mecanismo final. À cada alteração, seja adicionando-se e/ou retirando-se reações, ou ainda alterando os valores das constantes de velocidade dessas reações, uma vez que encontram-se na literatura diferentes valores para algumas das constantes das reações, o que está associado à grande incerteza desses valores; o programa *DIFF* foi executado e os perfis simulados comparados aos perfis de emissão experimentais. As alterações muitas vezes foram estabelecidas pela análise das velocidades de produção, realizada pelo programa *ROPA*, na qual são determinadas as reações mais importantes para a formação e o consumo das espécies participantes das reações inseridas no modelo.

O programa *DIFF* foi executado cerca de 170 vezes, simulando 170 mecanismos diferentes de reação a temperatura de 1350K para se estabelecer o modelo mecanístico final e, para cada mecanismo, os perfis simulados foram comparados aos perfis experimentais. Portanto, será apresentado apenas o mecanismo final e resumidamente algumas etapas significativas para obtê-lo.

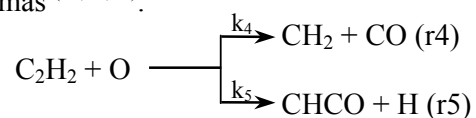
A etapa mais importante para a obtenção do modelo mecanístico final foi a análise da contribuição das reações realizada pelo *ROPA* para o modelo completo de 42 espécies e 204 reações. A análise das velocidades de produção permitiu identificar as reações mais importantes para cada uma das 42 espécies. Assim, construiu-se um submodelo inicial (modelo reduzido)

composto pelas reações envolvendo as espécies excitadas e pelas reações mais importantes para o consumo de C_2H_2 , totalizando 28 espécies e 37 reações. Ao submodelo inicial foram adicionados gradualmente grupos de reações importantes de formação e consumo para cada espécie envolvida nas reações que o constituem, porém com menor contribuição (menor importância) do que àquelas que originalmente o constituíam. Para cada grupo de reações adicionadas, o programa *DIFF* foi executado e os perfis simulados foram comparados aos perfis de experimentais. Esse método de adição gradual de grupos de reações permitiu avaliar o efeito de determinadas espécies e reações nos perfis simulados dos radicais excitados, o que serviu como guia para novas alterações do modelo mecanístico.

A adição paulatina de grupos de reações resultou no modelo reduzido com 37 espécies e 102 reações, para o qual os perfis simulados dos radicais OH^* , CHO^* e C_2^* são bem concordantes com os perfis de emissão experimentais desses radicais, indicando que o mecanismo está muito próximo daquele que deve de fato representar a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg. A boa concordância entre esses perfis foi obtida por alterações nas constantes de velocidade das reações de formação e consumo envolvendo as espécies O e CH_2 (r28, r35, r49, r50, r61, r92, r98 e r91) dentro do limite de erro e pela adição de uma reação de formação do radical CH (r29)⁽⁴⁶⁾, com a participação da espécie CHCO (reações apresentadas na Tabela 9).



Outra importante alteração se refere as reações determinadas como as principais rotas de oxidação do acetileno em chamas^(48,70,90).

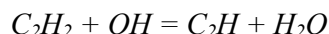


Baulch et al⁽⁸⁹⁾ sugerem $k = 1,50 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ para a reação $C_2H_2 + O = \text{produtos}$ e desde que os principais produtos são os das reações r4 e r5, sugerem que $k_5/k = 0,7 \pm 0,2$. Logo, foram testadas as proporções possíveis para as constantes dessas reações e o melhor resultado obtido foi aquele em que as constantes, k_4 e k_5 são iguais, isto é $k_5/k = 0,5$.

Essas alterações resultaram em uma mudança significativa nos perfis de concentração das espécies O, CH_2 e conseqüentemente de CH, o que refletiu nos perfis dos radicais excitados OH^* , CHO^* e C_2^* , aproximando-os dos seus respectivos perfis de emissão. Entretanto, para esse modelo mecanístico, o perfil simulado do radical CH^* é extremamente discrepante de seu perfil

de emissão experimental e este radical, além de apresentar emissão numa região espectral com quase nenhuma interferência, possui mecanismos de formação, embora não completamente, melhor estabelecidos na literatura ^(10,43,76). Dessa forma, novas alterações foram realizadas para se estabelecer um mecanismo reacional, que possibilitasse a simulação mais adequada da cinética de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, isto é, gerando um perfil do radical CH^* mais semelhante ao seu perfil de emissão experimental. Isso foi obtido ao se estabelecer o modelo mecanístico final apresentado na Tabela 9, constituído de 42 espécies e 106 reações.

A melhora do perfil simulado do radical CH^* foi obtida retirando-se a reação mais importante de formação do radical C_2H , principal precursor de formação de CH^* .



Porém, a retirada dessa reação alterou também o perfil simulado do radical CHO^* e o modelo só foi ajustado pela adição de cinco novas reações, as quais alteraram os perfis das espécies O, CH_2 e consequentemente CH, melhorando o perfil simulado do radical CHO^* .

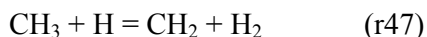
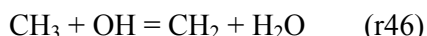
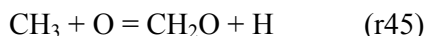
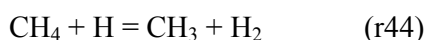
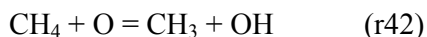


Tabela 9: Reações elementares e expressões para as respectivas constantes de velocidade do modelo mecanístico final proposto para representar a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg. As unidades são mol, cm^3 , s, kcal e K.

	Reações Elementares	A	n	Ea	Erro / $\Delta \log k^a$	Referências
r1.	$C_2H_2 + O_2 = CHCO + OH$	$2,00 \times 10^8$	1,5	30,1		(90)
r2.	$C_2H_2 + O_2 = 2CHO$	$1,00 \times 10^{12}$	0,0	28		(33)
r3.	$C_2H_2 + O_2 = C_2H + HO_2$	$1,20 \times 10^{13}$	0,0	74,52		(90)
r4.	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	$7,50 \times 10^{12}$	0,0	0,0		(89)
r5.	$C_2H_2 + O = CHCO + H$	$7,50 \times 10^{12}$	0,0	0		(89)
r6.	$C_2H_2 + O = C_2H + OH$	$3,16 \times 10^{15}$	-0,6	15		(88)
r7.	$C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$	$3,20 \times 10^{11}$	0,0	0,2		(33)
r8.	$C_2H_2 + H + M = C_2H_3 + M$	$2,93 \times 10^{11}$	0,0	0,0		(89)
r9.	$C_2H_2 + H = C_2H + H_2$	$6,62 \times 10^{13}$	0,0	27,7	-1,0	(89)
r10.	$C_2H_2 + CH_3 = C_2H + CH_4$	$1,80 \times 10^{11}$	0,0	17,3		(33)
r11.	$C_2H_2 + CH_2 = C_3H_3 + H$	$1,74 \times 10^{13}$	0,0	0	-1,0	(89)
r12.	$C_2H + O_2 = 2CO + H$	$1,80 \times 10^{13}$	0,0	0		(89)
r13.	$C_2H + O_2 = CHCO + O$	$5,01 \times 10^{13}$	0,0	1,5		(88)
r14.	$C_2H + O_2 = CHO + CO$	$1,80 \times 10^{13}$	0,0	0,0		(89)
r15.	$C_2H + O = CH + CO$	$1,02 \times 10^{13}$	0,0	0		(90)
r16.	$C_2H + OH = C_2 + H_2O$	$1,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(88)
r17.	$C_2H + H = C_2 + H_2$	$1,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(88)
r18.	$CH_2CO + O = CH_2O + CO$	$2,28 \times 10^{12}$	0,0	1,351		(33)
r19.	$CH_2CO + O = CH_2 + CO_2$	$2,00 \times 10^{13}$	0,0	2,29		(90)
r20.	$CH_2CO + OH = CH_2O + CHO$	$5,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(33)

r21.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	$5,00\text{X}10^{12}$	0,0	0	(33)
r22.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7,59\text{X}10^{12}$	0,0	3	(88)
r23.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	$1,81\text{X}10^{13}$	0,0	3,37	(89)
r24.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CHCO} + \text{H}_2$	$1,80\text{X}10^{14}$	0,0	8,6	(33)
r25.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3 = \text{CHCO} + \text{CH}_4$	$7,50\text{X}10^{12}$	0,0	13	(33)
r26.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$	$9,00\text{X}10^{10}$	0,0	0	(33)
r27.	$\text{CHCO} + \text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{OH}$	$4,20\text{X}10^{10}$	0,0	0,85	(33)
r28.	$\text{CHCO} + \text{O} = 2\text{CO} + \text{H}$	$1,92\text{X}10^{14}$	0,0	0	+0,3 (89)
r29.	$\text{CHCO} + \text{O} = \text{CH} + \text{CO}_2$	$1,15\text{X}10^{14}$	0,0	0	(46)
r30.	$\text{CHCO} + \text{OH} = 2\text{CO} + \text{H}_2$	$1,00\text{X}10^{14}$	0,0	0	(33)
r31.	$\text{CHCO} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{CO}$	$1,50\text{X}10^{14}$	0,0	0	(33)
r32.	$2\text{CHCO} = 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$	$1,00\text{X}10^{13}$	0,0	0	(33)
r33.	$\text{CHCO} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$2,00\text{X}10^{12}$	0,0	0	(33)
r34.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	$1,00\text{X}10^{14}$	0,0	25	(33)
r35.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{CHO} + \text{OH}$	$3,47\text{X}10^{13}$	0,0	3,51	+0,3 (89)
r36.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,00\text{X}10^{13}$	0,0	1,2	(33)
r37.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CHO} + \text{H}_2$	$2,18\text{X}10^8$	1,8	3	(33)
r38.	$\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$5,10\text{X}10^{13}$	0,0	1,7	(89)
r39.	$\text{CHO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	$3,02\text{X}10^{13}$	0,0	0	(89)
r40.	$\text{CHO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,02\text{X}10^{14}$	0,0	0	(89)
r41.	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	$4,40\text{X}10^{15}$	0,0	30	(33)
r42.	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	$2,83\text{X}10^{14}$	0,0	12,9	(33)
r43.	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,57\text{X}10^7$	1,8	2,8	(33)
r44.	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$7,60\text{X}10^6$	2,1	7,75	(33)
r45.	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$7,00\text{X}10^{13}$	0,0	0	(33)
r46.	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,22\text{X}10^{13}$	0,0	2,78	-0,5 (89)
r47.	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$6,02\text{X}10^{13}$	0,0	15,1	+1,0 (89)
r48.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2,05\text{X}10^{13}$	0,0	0	(89)
r49.	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}$	$3,29\text{X}10^{21}$	-3,3	2,87	(90)
r50.	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$2,63\text{X}10^{21}$	-3,3	2,87	(90)
r51.	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CH} + \text{OH}$	$5,01\text{X}10^{13}$	0,0	12	(88)
r52.	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$4,47\text{X}10^{13}$	0,0	3	(88)
r53.	$\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	$7,00\text{X}10^{13}$	0,0	0	(90)
r54.	$\text{CH}_2 + \text{C} = \text{C}_2 + \text{H}_2$	$3,00\text{X}10^{13}$	0,0	0	(11)
r55.	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CO}$	$3,31\text{X}10^{13}$	0,0	0	(89)
r56.	$\text{CH} + \text{OH} = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$4,00\text{X}10^7$	2,0	3	(90)
r57.	$\text{CH} + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$	$1,51\text{X}10^{14}$	0,0	0	(88)
r58.	$\text{CH} + \text{C} = \text{C}_2 + \text{H}$	$1,00\text{X}10^{14}$	0,0	0	(11)
r59.	$2\text{CH} = \text{C}_2 + \text{H}_2$	$3,00\text{X}10^{13}$	0,0	0	(11)
r60.	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{OH}^* + \text{CO}$	$3,85\text{X}10^{13}$	0,0	0	(42)
r61.	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH}^* + \text{O}$	$9,75\text{X}10^{13}$	0,0	14,851	-0,2 (89) ^b
r62.	$\text{H} + \text{O} = \text{OH}^*$	$6,20\text{X}10^{16}$	-0,6	0	(90) ^b
r63.	$\text{OH}^* + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$	$6,97\text{X}10^8$	0,0	0	(44) ^c
r64.	$\text{OH}^* = \text{OH} + h\nu_{\text{OH}^*}$	$1,70\text{X}10^6$	0,0	0	(91)
r65.	$\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^*$	$1,26\text{X}10^{14}$	0,0	0	+0,5 (89) ^b
r66.	$\text{CHO}^* + \text{M} = \text{CHO}$	$6,53\text{X}10^8$	0,0	0	(92) ^c
r67.	$\text{CHO}^* = \text{CHO} + h\nu_{\text{CHO}^*}$	$3,30\text{X}10^{10}$	0,0	0	(93) ^d
r68.	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{CH}^* + \text{CO}_2$	$4,47\text{X}10^{15}$	0,0	25	(88)
r69.	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CH}^* + \text{CO}$	$1,44\text{X}10^{13}$	0,0	0,45	(36)
r70.	$\text{C}_2 + \text{OH} = \text{CH}^* + \text{CO}$	$3,39\text{X}10^{12}$	0,0	0	(88)
r71.	$\text{CH}^* + \text{M} = \text{CH} + \text{M}$	$1,77\text{X}10^8$	0,0	0	(44) ^c
r72.	$\text{CH}^* = \text{CH} + h\nu_{\text{CH}^*}$	$1,61\text{X}10^6$	0,0	0	(23) ^d

r73.	$\text{CH}_2 + \text{C} = \text{C}_2^* + \text{H}_2$	$3,00 \times 10^{13}$	0,0	0		(11) ^b
r74.	$\text{CH} + \text{C} = \text{C}_2^* + \text{H}$	$1,00 \times 10^{14}$	0,0	0		(11) ^b
r75.	$2\text{CH} = \text{C}_2^* + \text{H}_2$	$3,00 \times 10^{13}$	0,0	0		(11) ^b
r76.	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} = \text{C}_2^* + \text{H}_2$	$1,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(88) ^b
r77.	$\text{C}_2^* + \text{M} = \text{C}_2 + \text{M}$	$1,54 \times 10^7$	0,0	0		(94) ^c
r78.	$\text{C}_2^* = \text{C}_2 + h\nu_{\text{C}_2^*}$	$5,26 \times 10^6$	0,0	0		(20) ^d
r79.	$\text{C}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$6,00 \times 10^{13}$	0,0	2,92		(11)
r80.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(33)
r81.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}$	$5,40 \times 10^{10}$	0,0	0		(33)
r82.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$9,60 \times 10^{13}$	0,0	0		(33)
r83.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{CHO}$	$1,33 \times 10^8$	1,55	0,428		(33)
r84.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2,04 \times 10^{13}$	0,0	5,941		(33)
r85.	$\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$1,20 \times 10^{12}$	0,0	35		(33)
r86.	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	$5,01 \times 10^{11}$	0,0	0		(88)
r87.	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_4$	$2,00 \times 10^{13}$	0,0	0		(88)
r88.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$4,50 \times 10^{11}$	0,0	0		(33)
r89.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1,30 \times 10^5$	2,5	1		(33)
r90.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$2,00 \times 10^{12}$	0,0	7,7		(33)
r91.	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$9,75 \times 10^{13}$	0,0	14,851	+0,2	(89)
r92.	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	$1,78 \times 10^{12}$	0,0	0		(89)
r93.	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,02 \times 10^8$	1,6	3,287		(89)
r94.	$\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$	$1,50 \times 10^{14}$	0,0	1		(33)
r95.	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1,00 \times 10^{14}$	0,0	0,7		(33)
r96.	$\text{OH} + \text{O} = \text{H} + \text{O}_2$	$1,00 \times 10^{13}$	0,0	0		(89)
r97.	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,89 \times 10^{13}$	0,0	-0,495		(89)
r98.	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$	$1,00 \times 10^{14}$	0,0	0		(89)
r99.	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{12}$	0,0	0		(88)
r100.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH} + \text{M}$	$1,20 \times 10^{17}$	0,0	45,5		(88)
r101.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$	$6,62 \times 10^{11}$	0,0	3,97		(89)
r102.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7,83 \times 10^{13}$	0,0	1,327		(90)
r103.	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$2,53 \times 10^{12}$	0,0	47,69		(89)
r104.	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	$3,24 \times 10^{13}$	0,0	-4,2		(88)
r105.	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$4,40 \times 10^6$	1,5	-0,741		(33)
r106.	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$5,75 \times 10^{13}$	0,0	22,93		(88)

^a as constantes para essas reações foram calculadas para o limite inferior do erro, indicado pelo sinal negativo, -, ou para o limite superior do erro, indicada pelo sinal positivo, +.

^b as constantes para essas reações foram estimadas utilizando-se as mesmas constantes de reações muito semelhantes, a única diferença é a formação de uma espécie no estado eletrônico fundamental ou excitado.

^c as constantes para essas reações foram calculadas considerando reações de supressão entre a espécie excitada e O_2 , isto é, $\text{M} = \text{O}_2$.

^d as constantes para essas reações foram estimadas, utilizou-se o valor do inverso do tempo de meia vida da espécie excitada como a constante de velocidade para essas reações.

5.4 – Validação do Modelo

Para se verificar se o mecanismo reacional proposto está adequado para descrever os processos de combustão, os resultados da simulação do modelo, representados pelos perfis simulados de concentração e de luminescência dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , foram comparados aos perfis experimentais de emissão dessas espécies (Figuras 20, 23 e 26, págs. 40, 42 e 43), procedimento denominado validação do modelo.

Embora as intensidades de emissão não sejam diretamente relacionadas às concentrações das espécies excitadas, dados de emissão têm sido utilizados para interpretar qualitativamente a concentração das espécies ⁽⁵⁾, de maneira análoga à utilizada neste projeto. Conforme discutido no capítulo 3, *Luminescência dos Radicais*, as curvas da variação da intensidade de emissão em função do tempo para os radicais excitados representam a variação da taxa de formação destas espécies excitadas. Assim, a comparação entre os perfis simulados e os perfis experimentais de emissão foi realizada através do ajuste de curvas monoexponenciais a estes perfis, utilizando os parâmetros determinados pelo ajuste para a comparação e consequentemente, validação do modelo.

Para a obtenção dos perfis simulados de luminescência, os fótons $h\nu_{\text{OH}^*}$, $h\nu_{\text{CHO}^*}$, $h\nu_{\text{CH}^*}$ e $h\nu_{\text{C}_2^*}$, emitidos pelos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , foram inseridos no modelo como “espécies”. A derivada em função do tempo para a “concentração” dos fótons, que foi gerada como resultado da simulação, representa a variação da taxa de produção dos fótons, a qual pode ser associada à emissão experimental do radical correspondente. Como o perfil experimental de emissão de cada radical, representa a variação da taxa de produção deste radical em função do tempo e os perfis simulados de luminescência de cada radical excitado corresponde a variação da taxa de produção simulada do fóton emitido, pode-se realizar a comparação entre esses perfis para a validação do modelo.

O pacote de programas *KINAL*, utilizado para a simulação da concentração e da luminescência dos radicais excitados e de todas as outras espécies inseridas no modelo, não considera os aspectos dinâmicos da combustão. Consequentemente, a comparação entre os perfis simulados e os experimentais foi feita apenas para a parte decrescente das curvas de emissão.

Para a comparação entre os resultados experimentais e os resultados simulados, considera-se que o fenômeno de combustão na câmara fechada ocorre em dois eventos distintos, dentro dos quais um processo de combustão predomina. Na parte inicial da emissão, entre a ignição da mistura e o máximo de intensidade de emissão, que denominamos de ignição total da mistura no interior da câmara, o processo predominante é a propagação da chama de forma turbulenta pela massa gasosa combustível. Ao atingir o máximo de intensidade de emissão, a combustão se propagou por toda a câmara e a partir deste instante, os processos de consumo dos reagentes são os predominantes na massa gasosa em chama. Como o primeiro processo é bem mais rápido que o segundo, a aproximação usada para a descrição do processo de combustão torna-se razoável. Na segunda parte, na qual a intensidade de emissão é decrescente, o processo de combustão real

parece se assemelhar mais ao processo simulado, visto que está associado a uma massa gasosa totalmente em combustão, a qual não é mais suprida de combustível; sendo portanto, mais adequada para ser descrita pelos resultados do *KINAL*.

A comparação entre os perfis simulados de concentração e de luminescência e os perfis experimentais de emissão, foi realizada pelo ajuste de uma função monoexponencial decrescente aos perfis simulados e experimentais:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}$$

onde y_0 e A_1 definem a posição e a escala da curva, enquanto que o parâmetro t_1 define o decaimento da exponencial. Logo, este parâmetro (t_1) foi utilizado para a comparação entre os resultados simulados e experimentais.

5.5 – Simulação do Modelo Proposto

Como mencionado anteriormente, a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$) à pressão inicial de 140 mmHg foi a reação de referência para se estabelecer o mecanismo reacional por simulação computacional. A escolha desta combustão como referência se deve ao fato de que ao ajustar um modelo para esta reação com razão C_2H_2/O_2 (R) intermediária, o modelo será mais facilmente ajustado às outras reações com razão de 0,27 e 0,65 e também porque a combustão da mistura estequiométrica se propaga como uma detonação e, portanto, a parte decrescente das curvas de emissão estão predominantemente relacionadas ao consumo de reagentes, mais adequadas para serem simuladas.

Para a reação de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 , o modelo proposto foi ajustado para a temperatura de 1350K. As concentrações das espécies inseridas no modelo foram calculadas em 50 tempos diferentes no intervalo de 0,0 ms a 2,5 ms, que corresponde ao intervalo de tempo da emissão experimental dos radicais excitados, do máximo ao término da emissão.

As Figuras 46 a 48 apresentam os perfis simulados de concentração dos radicais excitados, das espécies intermediárias envolvidas nas reações de formação destes radicais e dos reagentes e dos produtos estáveis, gerados pela simulação da cinética de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, utilizando o modelo apresentado na Tabela 9 (pág. 79).

Os perfis simulados dos radicais excitados (Figura 46) foram utilizados para balizar o modelo através da comparação com os dados experimentais, estabelecendo-se o mecanismo reacional final e os perfis de concentração das outras espécies inseridas no modelo, são consequência deste ajuste. Embora, os perfis simulados de concentração das espécies intermediárias envolvidas nas reações de formação dos radicais excitados (Figura 47) e dos reagentes e dos produtos estáveis (Figura 48) não tenham sido estabelecidos através de dados experimentais, eles podem ser utilizados para verificar a consistência do mecanismo estabelecido e como um indicativo do final do processo de combustão. Os perfis simulados de concentração

dos reagentes, C_2H_2 e O_2 e dos produtos estáveis, CO , CO_2 e H_2O (Figura 48) apresentam patamares de concentração por volta de 2,5 ms, indicando o final do processo de combustão no mesmo intervalo de tempo em que se observa experimentalmente, a emissão dos radicais excitados.

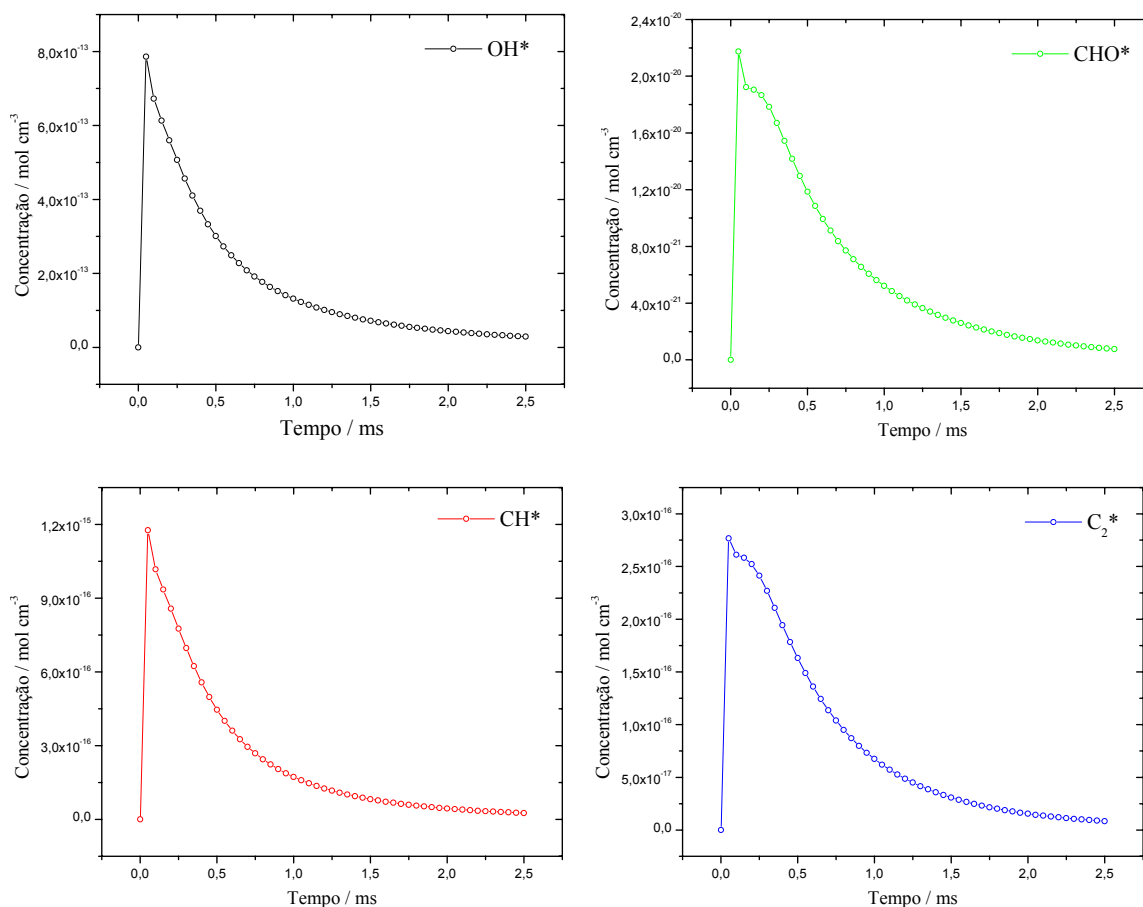


Figura 46: Perfis simulados de concentração dos radicais excitados, utilizando o mecanismo proposto (Tabela 9, pág. 79) para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

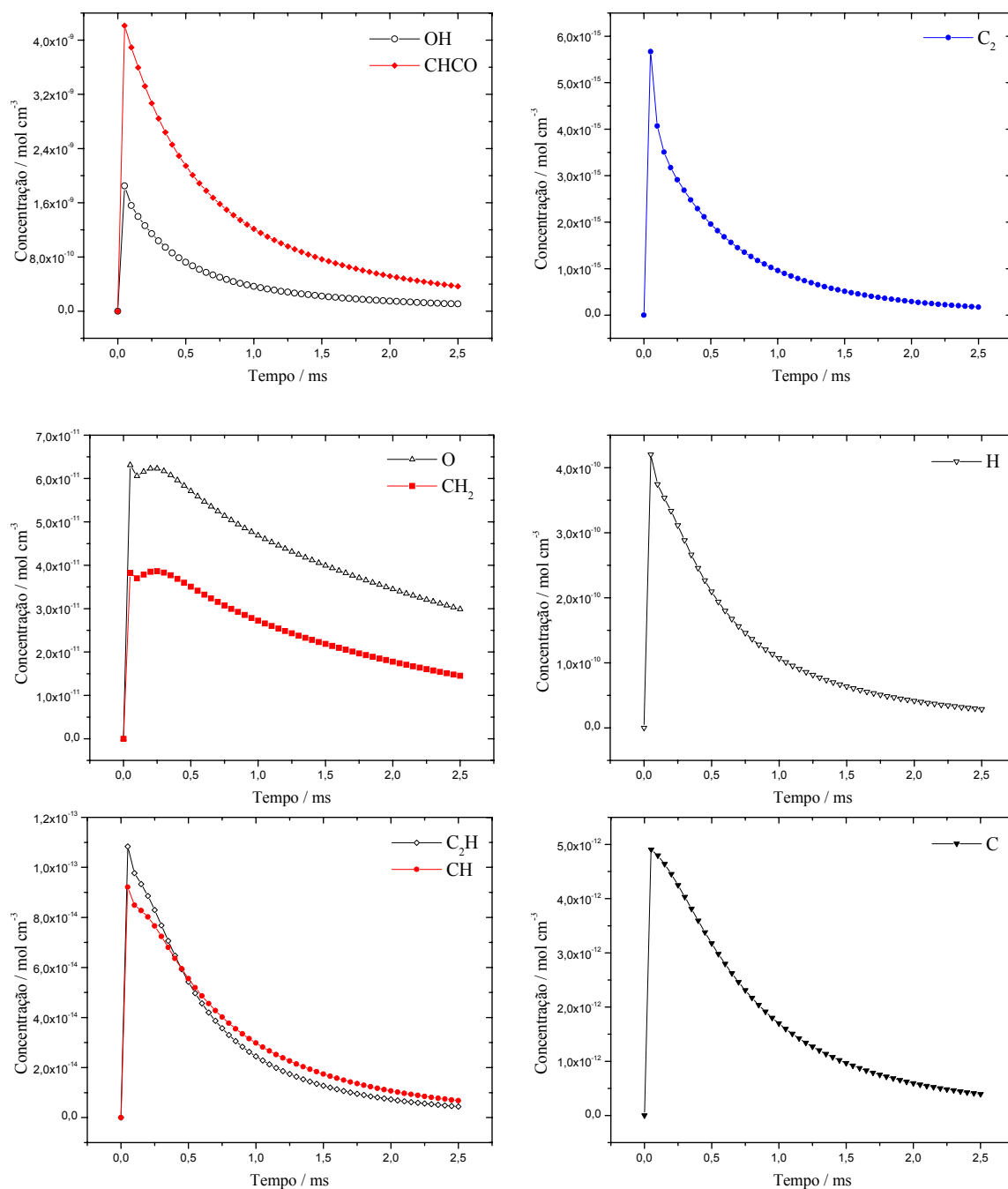


Figura 47: Perfis simulados de concentração das espécies intermediárias envolvidas na formação dos radicais excitados, utilizando o mecanismo proposto (Tabela 9, pág. 79) para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

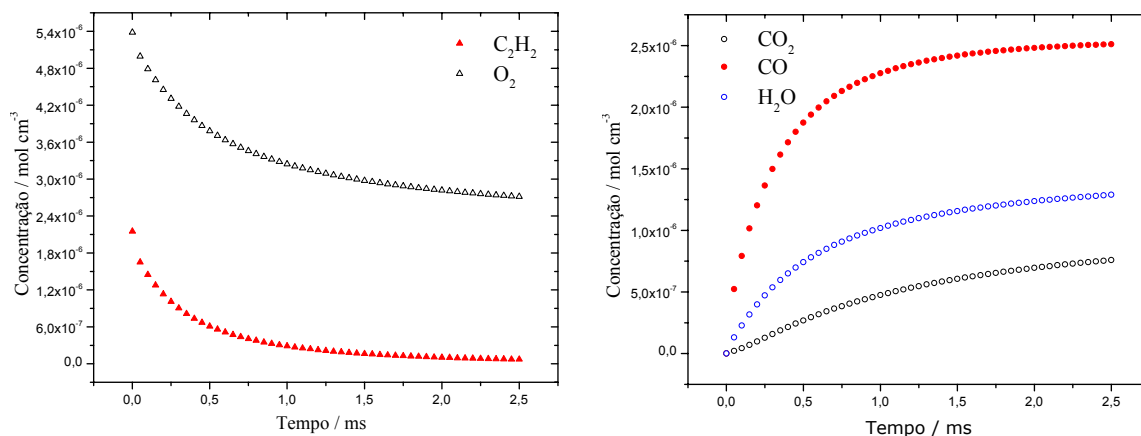


Figura 48: Perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos utilizando o mecanismo proposto (Tabela 9, pág. 79) para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

5.5.1 – Validação do Modelo Proposto: Comparação entre os Perfis Simulados e Experimentais

A comparação entre os perfis simulados e experimentais foi realizada apenas para a parte decrescente das curvas, na qual deve haver menor influência dos fatores dinâmicos da combustão. Ajustou-se uma monoexponencial às curvas decrescentes simuladas e experimentais, cujo parâmetro de decaimento exponencial, t_1 , foi utilizado para a comparação.

A Figura 49 mostra os perfis simulados de concentração e de luminescência, os perfis de emissão experimentais, as curvas ajustadas e os parâmetros t_1 para cada radical formado durante a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

Observa-se uma excelente concordância entre os perfis simulados de concentração e de luminescência e os perfis experimentais de emissão de todos os radicais excitados. Os radicais OH^* , CH^* e C_2^* mostram diferenças de apenas 2%, entre os valores dos parâmetros de ajuste (t_1) às curvas simuladas de concentração e às curvas experimentais. Enquanto, o radical CHO^* apresenta diferenças de 20%. Considerando que os erros experimentais para a obtenção dos perfis de emissão são da ordem de 10%, esses resultados indicam que o modelo proposto, apresentado na Tabela 9 (pág. 79), está adequado para representar a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

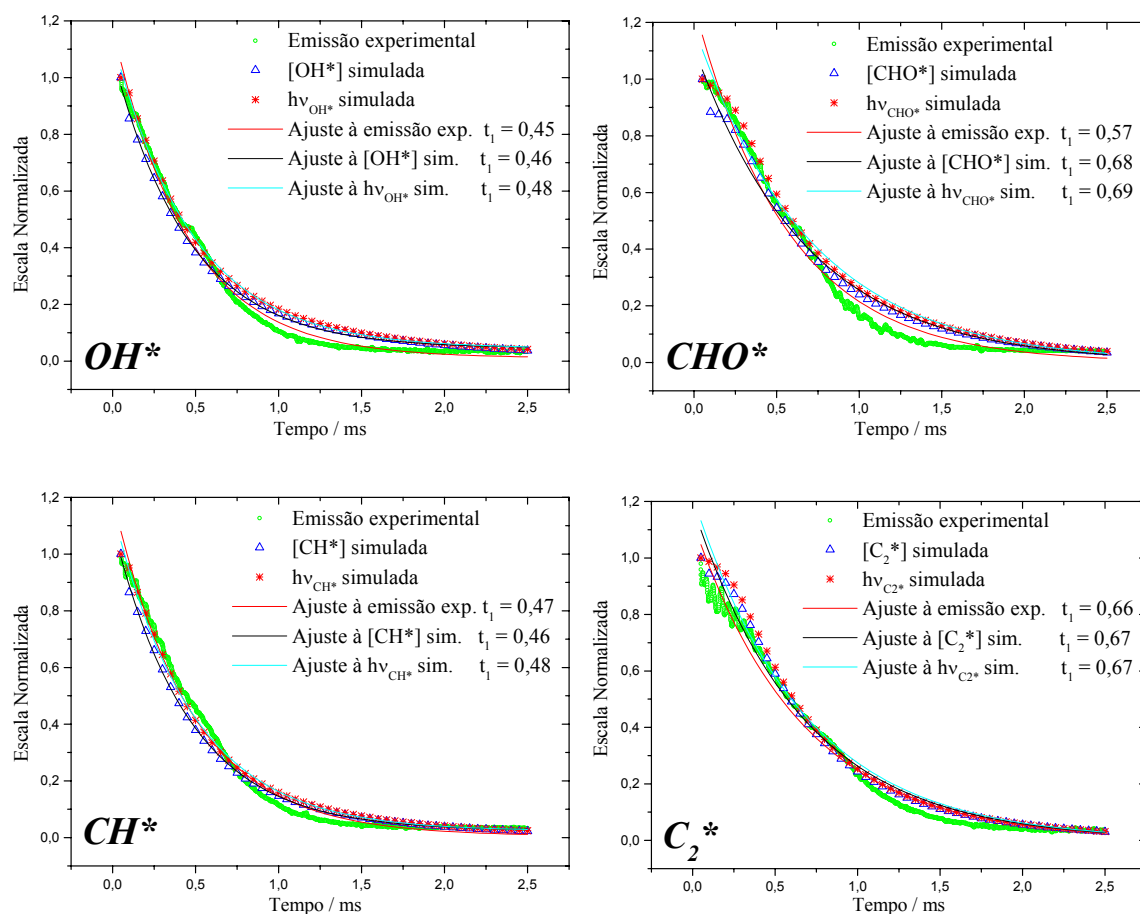


Figura 49: Perfis simulados e experimentais dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e respectivas curvas ajustadas por função monoexponencial obtidos para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg

Além disso, os perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos apresentam dados concordantes com os resultados obtidos pela análise dos produtos de combustão por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CGEM). A análise dos produtos de combustão por CGEM (Anexo) mostraram que o acetileno é completamente consumido após a reação, o que é confirmado por seu perfil simulado de concentração (Figura 48), visto que após 2,5 ms a concentração simulada é nula. Outro dado importante obtido por CGEM, se refere a proporção dos produtos CO e CO_2 . Para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, o CO é o principal produto, apresentando abundância relativa cerca de 1,5 vezes maior que a do CO_2 (Anexo). Esse resultado parece também ser confirmado pelos perfis simulados de concentração de CO e CO_2 (Figura 48), visto que em 2,5 ms a concentração simulada de CO é cerca de 3 vezes a concentração simulada de CO_2 , mostrando que no modelo utilizado, o principal produto é o CO.

Os resultados da simulação mostram ainda, que os perfis simulados de concentração e luminescência são muito semelhantes, indicando que é possível utilizar dados de emissão para interpretar qualitativamente as concentrações das espécies.

5.6 – Análise do Modelo Proposto

Para a análise do modelo proposto foram construídos os esquemas reacionais, apresentados nas Figuras 50 e 51. Esses esquemas foram obtidos a partir da análise das velocidades de produção realizada pelo programa *ROPA*, isto é, a partir dos valores de contribuição de cada reação para a velocidade de produção de cada espécie envolvida na reação. Portanto, é possível identificar as reações mais importantes para a formação e o consumo de cada espécie presente no modelo, em cada instante da reação. Foram determinadas as rotas mais importantes para a combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg em dois instantes da reação, $t = 0,05$ ms (Figura 50) e $t = 0,50$ ms (Figura 51), que correspondem aos tempos de máxima concentração e luminescência simulada (primeiro ponto calculado) e da metade da máxima concentração e luminescência simulada, respectivamente. Desse modo, poderemos avaliar de certa forma, a importância das reações durante a evolução da reação e principalmente, se as vias de formação dos radicais excitados são alteradas no decorrer da reação, devido à menor concentração de reagentes e a competição entre as reações.

Os esquemas das Figuras 50 e 51 mostram claramente as três principais rotas reacionais (representadas pelas setas largas vermelhas) para a combustão de C_2H_2/O_2 . Uma rota que leva a formação das espécies com 2 e 3 carbonos, a partir da formação de C_3H_3 pela reação entre C_2H_2 e CH_2 . Outra que produz as espécies oxigenadas, como formaldeído, água e água oxigenada, via formação do radical CH_2CO . E a terceira rota, a mais importante para este trabalho, na qual os mecanismos de formação das espécies excitadas, estudas experimentalmente, são determinados. Nesta última rota de reação, as principais espécies formadas são os radicais CH_2 e $CHCO$ e ambos levam a formação do radical CH no estado eletrônico fundamental, principal precursor para a formação das espécies excitadas.

O radical CH participa diretamente apenas da formação dos radicais OH^* e CHO^* , via reação com oxigênio molecular e atômico, sendo a única e portanto, principal fonte de formação do radical CHO^* . Já o radical OH^* é formado principalmente, através da reação entre H e O_2 . Embora, a principal fonte de formação do radical C_2^* seja a reação entre as espécies CH_2 e C , o radical CH também contribui para sua formação, uma vez que é o principal responsável pela formação de átomos de carbono. Por outro lado, a reação mais importante para formação do radical CH^* é a que envolve as espécies C_2H e O_2 . O radical C_2H também contribui para a formação do radical C_2^* .

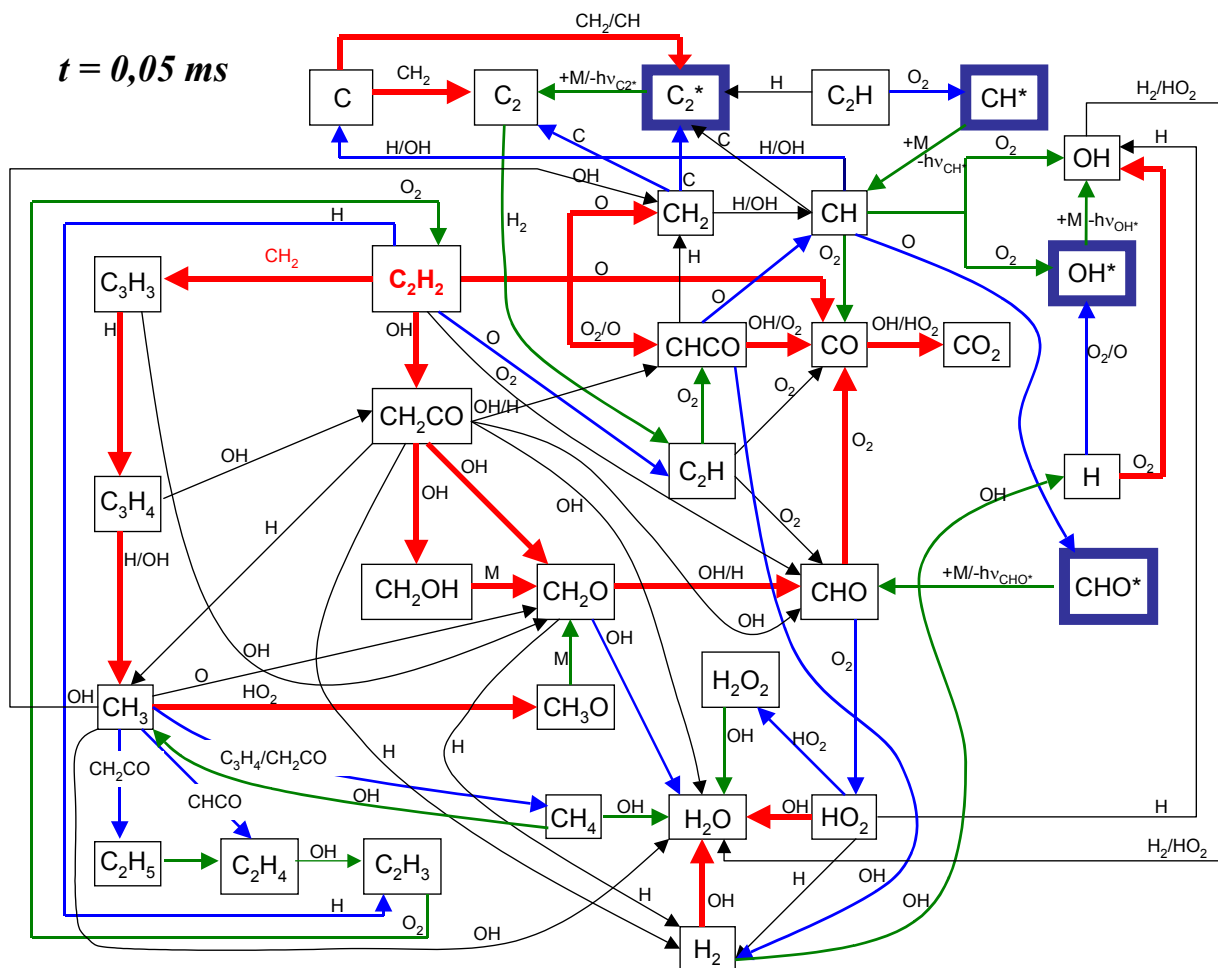


Figura 50: Esquema reacional identificando as rotas reacionais mais importantes no instante $t = 0,05 \text{ ms}$ do modelo proposto para representar a combustão da mistura estequiométrica de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão de 140 mmHg. As setas indicam as reações mais importantes para: (a) azuis - formação de uma dada espécie, (b) verdes - consumo de uma dada espécie e (c) vermelhas - formação e consumo de uma dada espécie. As setas pretas indicam reações com menor contribuição para a formação e o consumo das espécies. As três principais rotas reacionais para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ são representadas pelas setas vermelhas, que mostram as principais reações de consumo de acetileno e de formação dos radicais C_3H_3 , CH_2CO e CH_2 e CHCO .

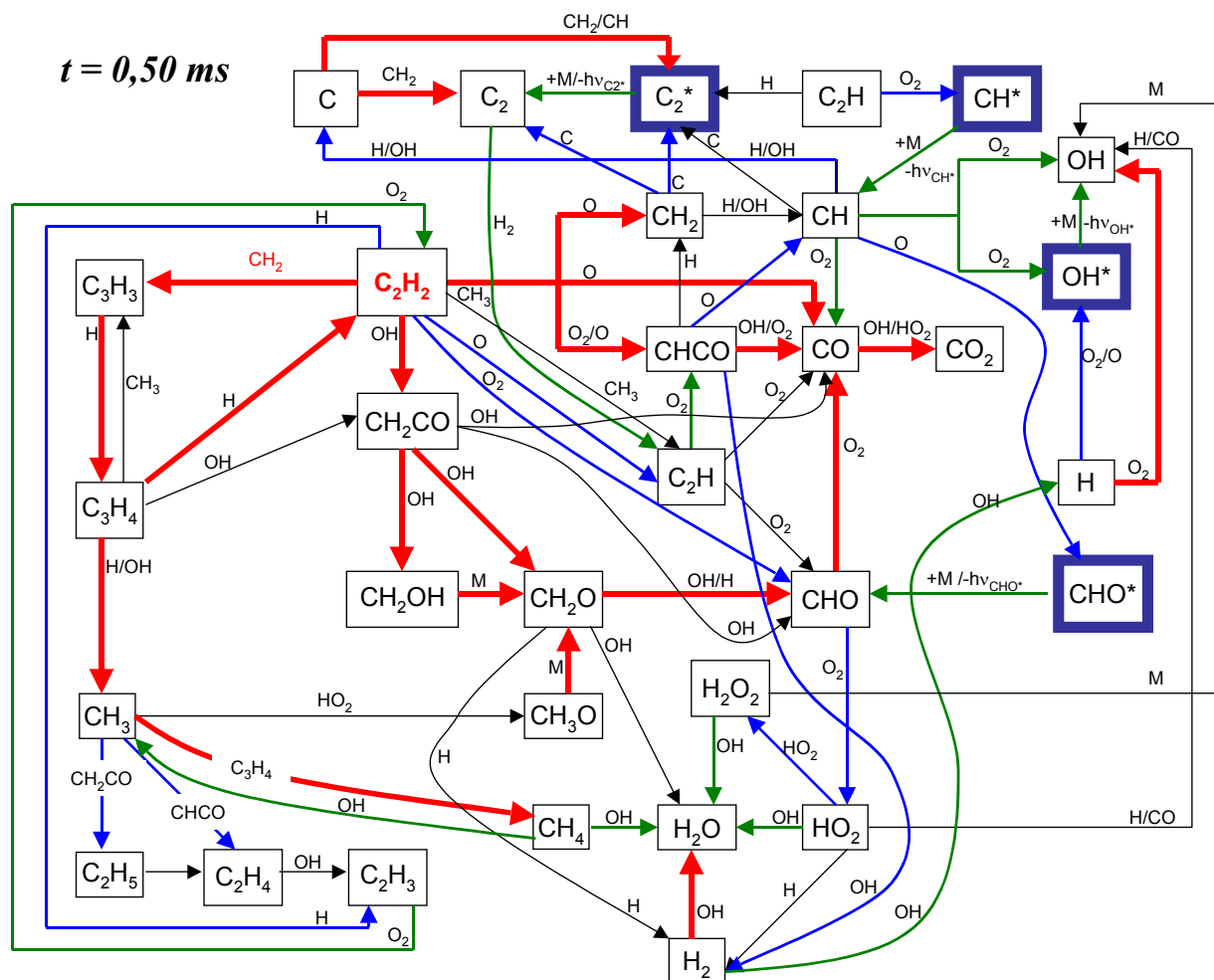
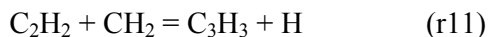
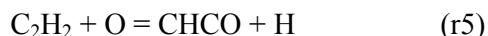
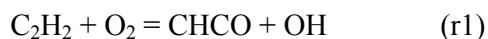


Figura 51: Esquema reacional identificando as rotas reacionais mais importantes no instante $t = 0,50 \text{ ms}$ do modelo proposto para representar a combustão da mistura estequiométrica de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão de 140 mmHg . As setas indicam as reações mais importantes para: (a) azuis - formação de uma dada espécie, (b) verdes - consumo de uma dada espécie e (c) vermelhas - formação e consumo de uma dada espécie. As setas pretas indicam reações com menor contribuição para a formação e o consumo das espécies. As três principais rotas reacionais para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ são representadas pelas setas vermelhas, que mostram as principais reações de consumo de acetileno e de formação dos radicais C_3H_3 , CH_2CO e CH_2 e CHCO .

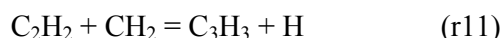
Por essa breve descrição, pode-se perceber que os perfis dos radicais excitados são fortemente influenciados pelas principais reações de consumo de acetileno, isto é, pela competição entre essas reações. As cinco principais reações de consumo de acetileno (r1, r4, r5, r7 e r11) resultam nas três rotas reacionais descritas para a combustão de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$.



Os resultados obtidos a partir da análise da velocidade de produção mostraram que mais do que 50% do acetileno é consumido para formar os radicais CH_2 e CHCO , via reações com oxigênio molecular e atômico (r1, r4 e r5). Enquanto, que as rotas de reações que levam a formação de espécies com 2 e 3 carbonos (r11) e espécies oxigenadas (r7) consomem juntas percentual semelhante de acetileno.

5.6.1 - Formação de Espécies com 2 e 3 Carbonos

A principal reação, que desencadeia a formação das espécies com 2 e 3 carbonos, é a que leva a formação dos radicais propargila (C_3H_3).

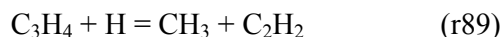
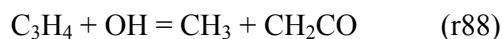


Eraslan e Brown ⁽⁸⁸⁾ sugerem $k_{11} = 1,0 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, *Lindstedt e Skevis* ⁽⁹⁰⁾ utilizaram $k_{11} = 8,0 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e *Hidaka et al* ⁽³³⁾ não obtiveram bons resultados inserindo esta reação em seu modelo e retiraram-na. Neste trabalho, o modelo foi ajustado ao se utilizar a constante sugerida por *Baulch et al* ⁽⁸⁹⁾ no limite inferior do erro estimado por eles, $k_{11} = 1,74 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

No instante $t = 0,05 \text{ ms}$ (Figura 50), cerca de 21,5% de acetileno é consumido via radicais CH_2 , levando a formação do radical C_3H_3 (r11), precursor da rota reacional que leva a formação de espécies com 2 e 3 carbonos. No decorrer da reação, em 0,5 ms (Figura 51), o percentual de consumo de acetileno por essa rota reacional é aumentado, chegando a 26% e há uma mudança significativa da importância das reações.

Praticamente todo radical C_3H_3 (cerca de 90%) é convertido à espécie C_3H_4 via átomos de H (r87), tanto no início da reação ($t = 0,05 \text{ ms}$), como no tempo de 0,50 ms.

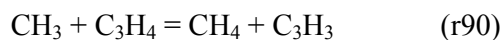
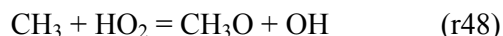
O radical CH_3 é principalmente produzido pela reação entre as espécies C_3H_4 e H e OH (r89 e r88), nos dois instantes estudados. No entanto, o consumo de C_3H_4 por essas reações para formar CH_3 é reduzida de 90% no início da reação, para 64% no tempo de 0,5 ms.



O consumo da espécie C_3H_4 é maior via átomos de H (r89) e no instante de 0,5 ms, essa reação tem grande contribuição na formação de C_2H_2 .

O radical CH_3 é o precursor das espécies com 2 carbonos, C_2H_5 , C_2H_4 e consequentemente C_2H_3 e C_2H_2 , a exceção o radical C_2H , nos dois instantes analisados. Em contrapartida, no início da reação, o radical CH_3 é principalmente consumido por radicais HO_2 (~33%) para gerar CH_3O

(r48), enquanto que em 0,5 ms a reação com C_3H_4 (~42%) é a que mais contribui para o seu consumo, levando a formação do CH_4 (r90).



5.6.2 - Formação de Espécies Oxigenadas

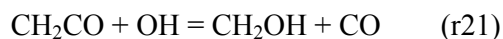
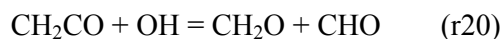
A rota de reação que leva a formação das espécies oxigenadas, formaldeído, água e água oxigenada, tem como precursor a espécie CH_2CO , que é produzido principalmente via reação entre C_2H_2 e radicais OH (r7).



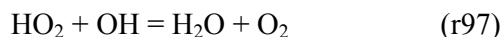
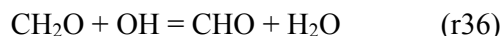
Não há muita discrepância entre as constantes dessa reação na literatura. Utilizou-se a constante sugerida por *Hidaka et al*⁽³³⁾, $k_7 = 2,97 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, a qual também foi utilizada por *Eraslan e Brown*⁽⁸⁸⁾. *Baulch et al*⁽⁸⁹⁾ sugerem $k_7 = 4,88 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ com erro estimado de $\Delta \log k = \pm 1,0$ para as temperaturas entre 1000K e 2000K, enquanto *Lindstedt e Skevis*⁽⁹⁰⁾ utilizaram $k_7 = 5,47 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

No início da reação, cerca de 18% do acetileno é consumido por essa reação e no instante de 0,5 ms, aproximadamente 9%. A redução desse percentual de consumo de acetileno ao longo da reação, resulta na diminuição da importância das reações que levam a formação de água (Figuras 50 e 51).

A espécie CH_2CO é principalmente consumida pelo radical OH (r20 e r21), produzindo o radical CH_2OH e formaldeído (CH_2O), na mesma proporção.



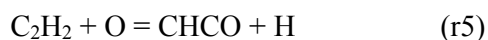
No início da reação, o formaldeído tem uma grande contribuição (~30%) para a formação do produto H_2O (r36), equivalente à contribuição das reações envolvendo HO_2 e H_2 e radicais OH (r93 e r97).



Contudo, no tempo de reação de 0,5 ms, o produto H_2O é principalmente produzido através da reação entre H_2 e OH (r93), visto que as contribuições das reações entre CH_2O e OH (r36) e HO_2 e OH (r97) são reduzidas.

5.6.3 - Formação dos Radicais Excitados

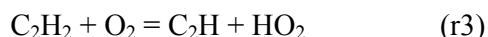
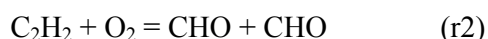
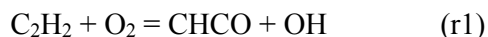
A formação dos radicais excitados depende da formação dos principais produtos da oxidação de acetileno em chamas, CHCO e CH₂. *Peeters et al*^(45,46,48) mostraram que a principal rota de oxidação de acetileno ocorre via átomos de oxigênio, levando a formação dos produtos primários CHCO e CH₂.



Muitos trabalhos mostram^(45,46,48,70) a predominância da formação do radical CHCO sobre a formação do radical CH₂, na reação entre C₂H₂ e O (r4 e r5). *Peeters et al*^(45,46,48) determinaram a razão $k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,80$; *Michael e Wagner*⁽⁷⁰⁾ deduziram $k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,80 \pm 0,15$ e *Lindstedt e Skevis*⁽⁹⁰⁾ utilizaram $k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,9$. Por outro lado, *Miller e Melius*⁽⁶³⁾ adotaram a mesma razão utilizada neste trabalho, $k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,5$. O modelo foi melhor ajustado utilizando a constante sugerida por *Baulch et al*⁽⁸⁹⁾ para $k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,5$, dentro do limite de erro estimado por eles ($k_5/k_{\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}} = 0,7 \pm 0,2$), $k_4 = k_5 = 7,5 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Embora, seja reconhecido que o acetileno é principalmente removido por átomos de oxigênio em chamas (r4 e r5)^(48,70,90), têm sido mostrado que se reações bimoleculares entre C₂H₂ e O₂ não forem incluídas nos mecanismos, não se obtém bons resultados^(33,90) para simulações desta combustão.

Neste trabalho, o modelo foi ajustado com a inserção de três reações entre acetileno e oxigênio molecular (r1, r2 e r3).



Hidaka et al⁽³³⁾ obtiveram bons ajustes do modelo com a adição de apenas uma reação entre C₂H₂ e O₂ (r2) e *Lindstedt e Skevis*⁽⁹⁰⁾ utilizaram duas reações (r1 e r3). Consequentemente, foram utilizadas as constantes de velocidade sugeridas por *Hidaka et al*⁽³³⁾, $k_2 = 2,82 \times 10^7 \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e por *Lindstedt e Skevis*⁽⁹⁰⁾, $k_1 = 1,33 \times 10^8 \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}$ e $k_3 = 9,37 \times 10^0 \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Os nossos resultados também mostram que a formação do radical CHCO é predominante em relação a formação do radical CH₂. Entretanto, isso se deve à grande contribuição da reação entre C₂H₂ e O₂, que leva a formação de CHCO (r1), uma vez que se utilizou a proporção 50:50 para a reação entre C₂H₂ e O = produtos (r4 e r5). Essas três reações, responsáveis pela rota reacional que leva à formação dos radicais excitados, consomem praticamente o mesmo percentual de acetileno no início da reação (50%) e no tempo de 0,5 ms (60%). Do total de acetileno consumido por esta rota, 70% é consumido para gerar o radical CHCO (r1 e r5) e 30% para produzir CH₂ (r4).

Radical OH* ($A^2\Sigma^+$)

Para determinar o perfil simulado de concentração e de luminescência do radical OH* foram inseridas 5 reações envolvendo este radical, reações de formação (r60 a r62) e reações de desativação colisional (r63) e radiativa (r64).

Dandy e Vosen ⁽⁹¹⁾, em recente estudo da quimiluminescência do radical OH* em chamas de metano, utilizaram para r60 a constante sugerida por *Porter et al* ⁽⁹⁵⁾, $k_{60} = 6,0 \times 10^{10} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. No entanto, o modelo foi melhor ajustado utilizando-se a constante determinada por *Berman et al* ⁽⁴²⁾, $k_{60} = 3,85 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, através da técnica de laser flash fotólise, na qual o CH foi monitorado por LIF (*Laser Induced Fluorescence*) e o produto OH* por quimiluminescência.



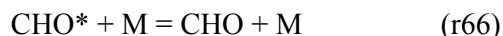
As constantes das reações r61 e r62 foram estimadas, utilizou-se as constantes de reações semelhantes, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ e $\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$, $k_{61}^{(89)} = 2,43 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k_{62}^{(90)} = 8,21 \times 10^{14} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}$, que levam à formação do radical no estado eletrônico fundamental. Para a reação de desativação colisional (r63), utilizou-se a constante para a supressão de OH* por O₂, $k_{63}^{(91)} = 6,97 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. O perfil simulado do radical OH* foi melhor ajustado ao perfil experimental, ao se utilizar a constante de desativação radiativa sugerida por *Berman et al* ⁽⁴²⁾, $k_{64} = 1,70 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, cujo valor equivale ao coeficiente de emissão espontânea do radical OH*.

Os esquemas reacionais das Figuras 50 e 51 (pág. 89 e 90) mostram que o radical OH* é principalmente produzido pela reação entre átomos de H e O₂ (r61). No início da reação ($t = 0,05 \text{ ms}$), essa reação (r61) contribui com aproximadamente 93% para a formação do radical OH*, no tempo de 0,5 ms a contribuição é quase a mesma, 91%. As reações r60 e r62 contribuem com 3% e 4%, respectivamente, para a formação do OH* no instante inicial e com 4% e 5% no instante de 0,5 ms.

Os resultados obtidos pela análise da velocidade de produção (*ROPA*) indicam que apenas 1% do radical OH* é desativado radiativamente (r64), a reação de desativação colisional (r63) contribui com 99% para a supressão desse radical.

Radical CHO* ($A^2\Pi$)

O estudo da formação do radical CHO* por simulação computacional foi obtido através da inclusão de 3 reações, envolvendo esta espécie, no modelo proposto para representar a combustão da mistura estequiométrica de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg.



Para a reação de formação (r65), utilizou-se a constante de velocidade da reação CH + O = H + CO, sugerida por *Baulch et al* ⁽⁸⁹⁾ no limite superior do erro estimado por eles, $k_{65} = 1,24 \times 10^{14} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Considerou-se que ocorra a reação entre H e CO, formando CHO*.

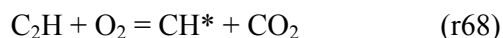
A constante da reação de desativação colisional (r66) foi estimada, utilizou-se a constante determinada por *Meier et al* ⁽⁹²⁾ para a supressão de CHO* (B^2A') no segundo estado excitado por O₂, $k_{65} = 6,53 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Isso porque, não é possível determinar a constante de supressão do CHO* ($A^2\Pi$) no primeiro estado excitado, uma vez que este estado é dissociativo com tempo de meia vida de 30 ps ⁽⁹³⁾.

Apesar do primeiro estado excitado ser dissociativo e apresentar baixo rendimento quântico de fluorescência, o radical CHO* mostra uma série de bandas de emissão entre 250 e 410 nm, as quais são características de chamas de hidrocarbonetos ^(20,93). Para a reação de desativação radiativa (r67), utilizou-se como constante de velocidade o inverso do tempo de meia vida, $k_{67} = 3,33 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

A principal fonte de radicais CHO* é a reação entre CH e O (r65) (Figuras 50 e 51, págs. 89 e 90), visto que apenas uma reação de formação do CHO* foi incluída ao modelo; a única sugerida na literatura ⁽²⁰⁾. Os resultados da análise do *ROPA* indicam também que cerca de 98% do radical CHO* formado é desativado radiativamente (r67), apenas 2% é desativado por colisão (r66).

Radical CH* ($A^2\Delta$)

O radical CH*, dentre os radicais excitados, é o que tem o mecanismo de formação mais bem estabelecido, embora não definitivamente. A simulação do perfil deste radical foi obtida através das três possíveis reações de formação (r68 a r70) e das reações de desativação por colisão (r71) e radiação (r72).



Muitos trabalhos recentes ^(10,43,76) têm identificado a reação entre o radical C₂H e O (r69), como a principal fonte de CH*. Grebe e Homann ⁽⁷⁶⁾ mostraram que para o radical CH* ser produzido via radicais C₂ e OH, a concentração do radical C₂ deve ser muito alta e concluem que a forte luminescência do CH*, presente na maioria dos processos de combustão ^(20,26,27,36,43), se deve portanto, à reação entre C₂H e O (r69), com $k_{69} = 7 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Peeters et al ^(10,43) determinaram, mais recentemente, que k_{69} é 500 vezes maior que k_{68} à T = 290K, $k_{69} = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k_{68} = (2,2 \pm 0,8) \times 10^{10} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, concluindo que o radical CH* é principalmente produzido por r69.

Neste trabalho, o perfil simulado do radical CH* foi obtido inicialmente utilizando as constantes k_{68} e k_{69} sugeridas por Peeters et al ^(10,43) à T = 1350K. Contudo, o melhor ajuste foi obtido utilizando $k_{68} = 3,88 \times 10^{11} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ sugerida por Eraslan e Brown ⁽⁸⁸⁾ e $k_{69} = 1,2 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ sugerida por Peeters et al ^(10,43). A reação entre C₂ e OH (r70) foi inserida no modelo com a constante de velocidade utilizada por Grebe e Homann ⁽⁷⁶⁾ e Eraslan e Brown ⁽⁸⁸⁾, $k_{70} = 3,39 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

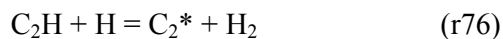
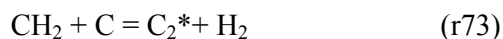
Para a reação de desativação colisional (r71), utilizou-se a constante de supressão do radical CH* por O₂, $k_{71} = 1,77 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ⁽⁴⁴⁾. Considerou-se o inverso do tempo de meia vida do radical CH* ($t_{1/2} = 0,56 \pm 0,06 \text{ } \mu\text{s}$) ⁽²³⁾, como constante de velocidade da reação de desativação radiativa (r72), $k_{72} = 1,61 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Os esquemas reacionais construídos (Figuras 50 e 51, págs. 89 e 90) mostram que a principal fonte de formação do radical CH* é a reação entre C₂H e O₂ (r68). A análise do ROPA identificou também as contribuições relativas das reações de desativação colisional e radiativa, sendo que apenas 1% do CH* formado é desativado radiativamente (r72), 99% é desativado por colisão (r71).

Grebe e Homann ⁽⁷⁶⁾ descartaram a reação entre radicais C₂ e OH para a formação do radical CH* (r70), devido à necessidade de altas concentrações de C₂. Isso também foi confirmado pelos nossos resultados, uma vez que a análise do ROPA indicou que r70 não contribui para a formação do radical CH* e a concentração simulada do radical C₂ foi extremamente baixa (Figura 47, pág. 85).

Radical C₂ (**A**³Π_g)

Para a simulação do perfil de concentração e luminescência do radical C₂* foram inseridas 6 reações elementares no modelo mecanístico (r73 a r78), envolvendo esta espécie.



Embora, o mecanismo de formação do radical C_2^* ainda não esteja estabelecido, estudos da quimiluminescência deste radical e da termodinâmica envolvida nas reações descartam algumas das possibilidades.

Segundo *Ferguson* ⁽⁷²⁾, a reação entre C_2H e H (r76) contribui muito pouco para a produção do radical C_2^* , porque foi observado que um fragmento do tipo C_2H_n , originado a partir de C_2H_2 , não poderia ser o principal precursor deste radical. Há forte evidência na literatura ^(96,97) de que a reação entre dois radicais CH (r75) não contribui significativamente para a formação do radical C_2^* . *Grebe e Homann* ⁽⁷⁶⁾ em seu estudo confirmam que essas duas reações (r75 e r76) não são responsáveis pela quimiluminescência do radical C_2^* e ainda descartam a reação entre CH e C (r74), concluindo que a reação entre CH_2 e C (r73) é a responsável pela produção do radical C_2^* .

Neste trabalho, os resultados da simulação (Figuras 50 e 51, pág. 89 e 90) mostraram que a principal fonte de formação do radical C_2^* é a reação entre CH_2 e C (r73), que contribui com praticamente o mesmo percentual para a formação deste radical excitado no início ($t = 0,05$ ms) e no meio da reação ($t = 0,50$ ms), 98% e 99%, respectivamente, confirmando os resultados obtidos por *Grebe e Homann* ⁽⁷⁶⁾. As reações entre CH e C (r74) e C_2H e H (r76) contribuem cada uma com 1% no início da reação e 0,5% no instante de 0,50 ms.

O ajuste do modelo foi obtido utilizando-se constantes para as reações de formação do radical C_2^* , iguais às constantes das reações equivalentes para a formação do radical C_2 no estado eletrônico fundamental, sugeridas por *Williams e Pasternack* ⁽¹¹⁾, $k_{73} = 3,0 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{74} = 1,0 \times 10^{14} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{75} = 3,0 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ e por *Eraslan e Brown* ⁽⁸⁸⁾ $k_{76} = 1,0 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. *Grebe e Homann* ⁽⁷⁶⁾ também utilizaram em seu trabalho, $k_{74} = 1,0 \times 10^{14} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, porém, para a reação 73, ajustaram $k_{73} = 7,5 \times 10^{13} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Para a reação de desativação por colisão (r77), utilizou-se a constante de supressão do radical C_2^* por O_2 , sugerida por *Filseth et al* ⁽⁹⁴⁾, $k_{77} = 1,54 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e para a reação de desativação radiativa, utilizou-se o inverso do tempo de meia vida do radical ($t_{1/2} = 0,17 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{s}$) ⁽²⁰⁾ como constante, $k_{73} = 5,26 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Os resultados da análise do *ROPA* mostraram também que cerca de 25% do radical C_2^* formado é desativado radiativamente (r78) e 75% é suprimido colisionalmente (r77).

5.7 – Validação do Modelo Proposto para outras Reações de Combustão

Os resultados apresentados na seção 5.5 mostraram que o mecanismo reacional proposto (Tabela 9, págs. 79) é capaz de descrever a cinética de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg. Os mecanismos reacionais normalmente são estabelecidos, na literatura, para uma composição inicial da mistura combustível, devido à complexidade do processo, sendo válido apenas nestas condições de pressão, composição e temperatura utilizadas.

Apesar dessa restrição comum na literatura, os ótimos resultados da simulação e a manutenção da importância das principais reações determinadas, tanto no início da reação como no meio da reação, nos encorajaram a testar o mesmo mecanismo reacional estabelecido para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, para a combustão das misturas à mesma pressão inicial com composição próxima da estequiométrica (misturas 2 e 4), podendo-se avaliar a abrangência do mecanismo proposto.

Decidiu-se simular a cinética de combustão dessas misturas, utilizando o mesmo mecanismo, pelo fato de terem apresentado resultados experimentais de luminescência dos radicais excitados com certa semelhança aos obtidos para a combustão da mistura estequiométrica, indicando que os mecanismos reacionais provavelmente são pouco alterados e também porque as três reações se propagam próximas à detonação ou como detonações, sendo portanto mais adequadas para serem descritas pelos resultados da simulação.

No entanto, para obter perfis simulados de concentração e de luminescência próximos aos perfis experimentais de emissão para a combustão das misturas C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ (mistura 2) e $R = 0,65$ (mistura 4) à pressão inicial de 140 mmHg, foram ajustadas novas temperaturas para reproduzir o tempo total experimental de emissão ($t = 3,5$ ms para $R = 0,27$ e $t = 3,5$ ms para $R = 0,65$). Estes novos valores de temperatura foram implementados para corrigir os valores de todas as constantes de velocidade das reações, que compõem o mecanismo proposto. É importante deixar claro que apenas este parâmetro foi alterado, não sendo feito nenhum outro ajuste, como os que levaram ao estabelecimento do mecanismo representado na Tabela 9 (pág. 79).

5.7.1 – Combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$

Para a simulação da cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg, o modelo proposto (Tabela 9, pág. 79) foi ajustado para a temperatura de 1300K. As concentrações das espécies inseridas no modelo foram calculadas em 50 tempos diferentes no intervalo de 0,0 ms a 3,5 ms, que corresponde ao intervalo de tempo da emissão experimental dos radicais excitados, do máximo ao término da emissão.

A Figura 52 mostra os perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos, gerados pela simulação computacional da cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg.

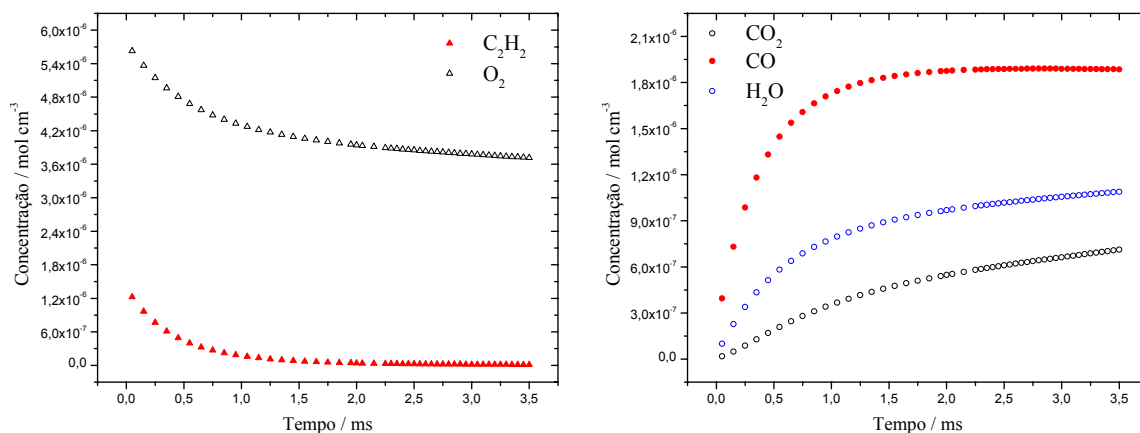


Figura 52: Perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos utilizando o mecanismo proposto (Tabela 9, pág. 79) para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Observa-se que também para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$, todo o acetileno é consumido na reação, o que está de acordo com os resultados indicados pela análise dos produtos por CGEM (Anexo). A concentração simulada de CO no final da reação é cerca de 2,5 vezes maior que a de CO_2 , sugerindo que o CO seja o principal produto da combustão dessa mistura.

A Figura 53 mostra os perfis simulados de concentração e de luminescência, os perfis de emissão experimentais, as curvas ajustadas e os parâmetros t_1 para cada radical formado durante a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Os resultados da simulação mostraram uma excelente concordância entre os perfis simulados e os perfis experimentais dos radicais OH^* e CH^* , apresentando diferenças de 8% e 4%, respectivamente, entre os valores dos parâmetros de ajuste utilizados para a comparação (t_1). Porém, as diferenças entre os valores dos parâmetros t_1 ajustados aos perfis simulados e experimentais dos radicais CHO^* e C_2^* são bem maiores, 80% e 30%, respectivamente.

Esses resultados indicam um bom ajuste do modelo proposto para representar a cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg, considerando a complexidade do processo de combustão, principalmente nas condições em que foram realizadas as medidas experimentais. Há de se considerar também, que os fenômenos de propagação das reações de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ e da mistura estequiométrica são um pouco diferentes. Conforme apresentado e discutido no capítulo 4, *Dinâmica de Combustão*, a reação de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ se propaga possivelmente como uma transição de explosão à

detonação, enquanto a reação de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$) se propaga como uma detonação, e portanto, a dinâmica de combustão dessas misturas deve ser diferente.

Mesmo com a restrição acima, podemos considerar os resultados da simulação da cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ satisfatórios.

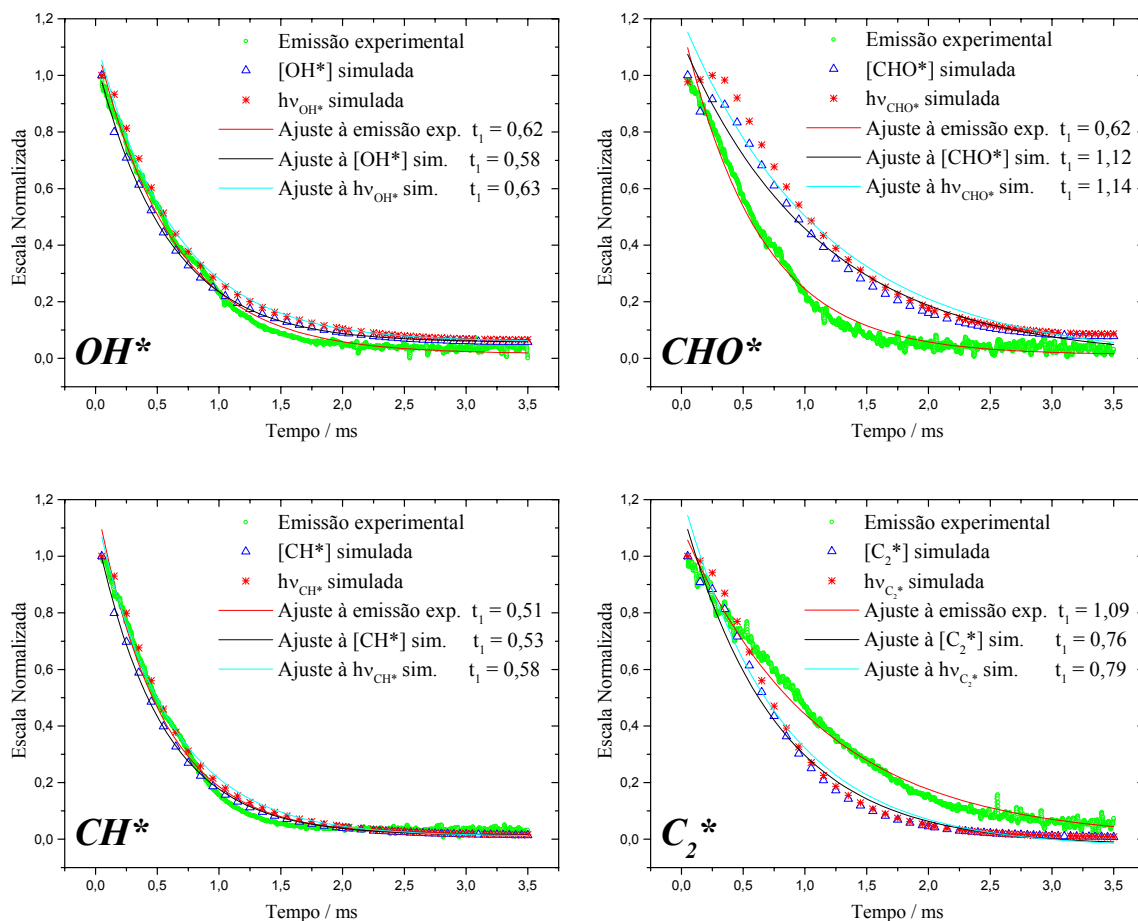


Figura 53: Perfis simulados e experimentais dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e respectivas curvas ajustadas por função monoexponencial obtidos para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ à pressão inicial de 140 mmHg.

5.7.2 – Combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$

O mecanismo reacional estabelecido (Tabela 9, pág. 79) foi ajustado à temperatura de 1375K, para simular a cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg. Foram calculadas as concentrações de todas as espécies do modelo em 50 tempos diferentes de reação, no intervalo de 0,0 ms a 3,5 ms, que corresponde ao intervalo de tempo da emissão dos radicais excitados, do máximo ao término da emissão.

A Figura 54 mostra os perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos, gerados pela simulação computacional da cinética de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

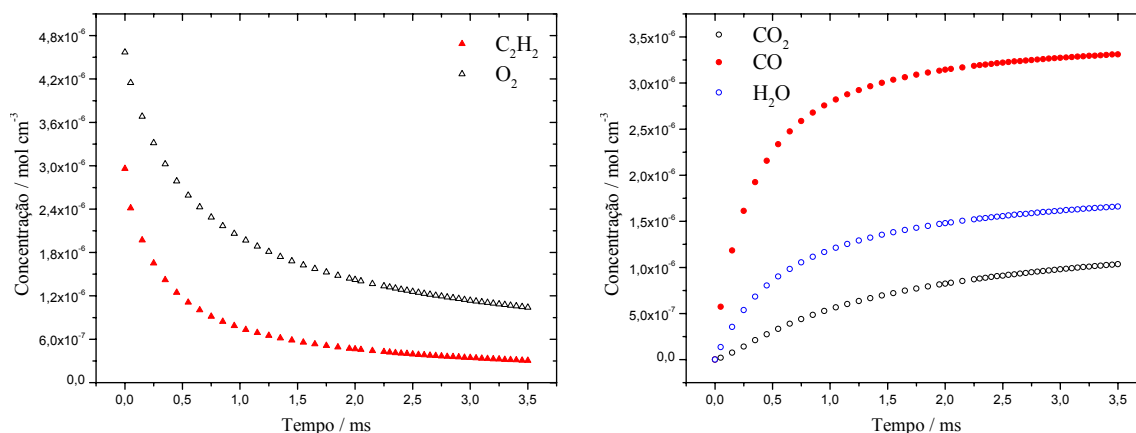


Figura 54: Perfis simulados de concentração dos reagentes e produtos utilizando o mecanismo proposto (Tabela 9, pág. 79) para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Como já observado para a simulação das outras reações de combustão, o perfil simulado de concentração de acetileno mostra que ao final da reação não há mais combustível, o que está de acordo com os resultados obtidos pela análise dos produtos da combustão por CGEM (Anexo). Para a combustão da mistura rica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,65$), os resultados de CGEM (Anexo) indicaram que praticamente todo acetileno é convertido exclusivamente em CO, não sendo detectada a formação de CO_2 . Contudo, os resultados da simulação mostram que a concentração simulada de CO ao final da reação é apenas cerca de 3,5 vezes a concentração simulada de CO_2 .

A Figura 55 mostra os perfis simulados de concentração e de luminescência, os perfis de emissão experimentais, as curvas ajustadas e os parâmetros t_1 para cada radical formado durante a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

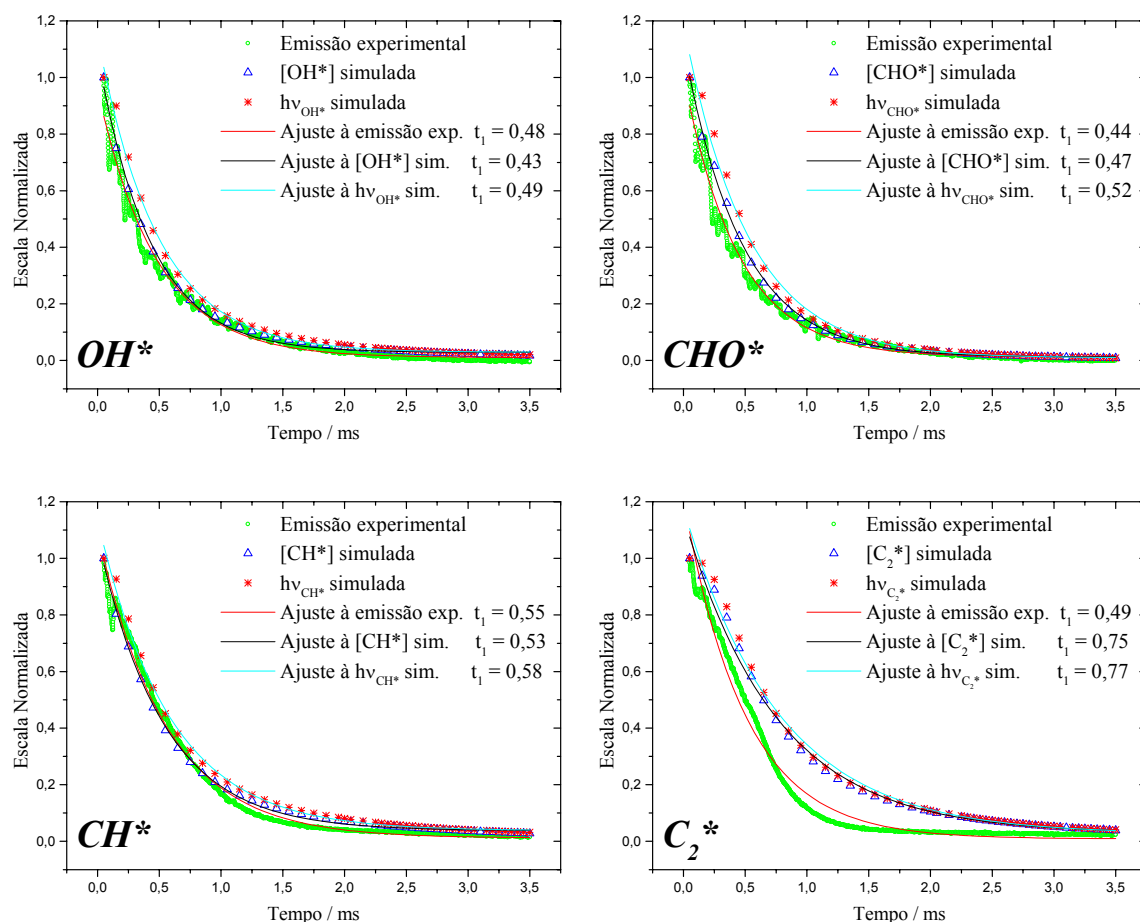


Figura 55: Perfis simulados e experimentais dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e respectivas curvas ajustadas por função monoexponencial obtidos para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Observa-se uma excelente concordância entre os perfis simulados e os perfis de emissão experimentais para quase todos os radicais excitados. Os radicais OH^* , CHO^* e CH^* apresentam diferenças entre os valores dos parâmetros de ajuste (t_1) às curvas simuladas de concentração e às curvas experimentais de 10%, 7% e 4%, respectivamente. Já o radical C_2^* não apresenta boa concordância entre os perfis simulado e experimental, cujos parâmetros de ajuste (t_1) diferem em cerca de 50%.

Os resultados mostram que o mecanismo reacional estabelecido para cinética de combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 , também é bastante razoável para descrever a cinética da reação de combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$. O melhor ajuste do modelo à esta reação de combustão em relação à combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$, se deve provavelmente a semelhança entre os fenômenos de propagação das reações de combustão da mistura estequiométrica ($R = 0,40$) e da mistura com $R = 0,65$ de C_2H_2/O_2 . Ambas se propagam como detonações, conforme apresentado no capítulo 4, *Dinâmica de Combustão*.

5.8 – Cinética de Formação e Eficiência de Produção dos Radicais

Como o modelo proposto (Tabela 9, pág. 79) pode ser utilizado para representar a cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 em torno da relação estequiométrica, com $R = 0,27$, $R = 0,40$ e $R = 0,65$, foram obtidas as eficiências de produção dos radicais excitados a partir da luminescência simulada desses radicais, que representam o número de fótons emitidos em função do tempo para cada reação de combustão. Foram obtidas as áreas sob as curvas de luminescência simuladas de cada radical, isto é, o número total de fótons ou o número total de radicais excitados formados durante a reação por mol de acetileno queimado, resultando na eficiência de produção simulada de cada radical para cada processo de combustão. Assim, podemos avaliar se o mecanismo reacional estabelecido também é capaz de prever as eficiências de produção dos radicais excitados, obtidas experimentalmente e, portanto, correlacioná-las aos mecanismos cinéticos de formação dos radicais excitados.

É importante ressaltar que o mecanismo reacional foi estabelecido sem considerar os valores absolutos da emissão dos radicais excitados e da luminescência simulada, visto que os perfis experimentais e simulados foram comparados por seu formato, pelo decaimento exponencial (parâmetro t_1). Portanto, será realizada apenas uma análise qualitativa da variação das eficiências de produção experimental e simulada dos radicais excitados em função da composição das misturas com $R = 0,27$, $R = 0,40$ e $R = 0,65$, sem considerar os valores absolutos.

A Figura 56 mostra as eficiências de produção experimental e simulada dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* , obtidas através dos perfis de emissão experimentais e dos perfis de luminescência simulada dessas espécies excitadas, respectivamente, para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$, $R = 0,40$ e $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

Observa-se, através da Figura 56, que a eficiência de produção simulada do radical OH^* é cerca de 1000 vezes maior que a dos demais radicais. Com este resultado não seria possível observar experimentalmente a emissão dos radicais CHO^* , CH^* e C_2^* , visto que o responsável pela emissão total, em cada processo de combustão, seria o radical OH^* . Logo, as eficiências de produção dos radicais excitados não são quantitativamente previstas pelo modelo estabelecido, o que era esperado, uma vez que a simulação foi balizada por perfis experimentais de emissão normalizados, sem considerar os valores absolutos. No entanto, o comportamento das eficiências de produção experimentais e simuladas dos radicais OH^* , CHO^* e C_2^* em função da razão C_2H_2/O_2 (R) é muito semelhante. Apenas as eficiências de produção experimental e simulada do radical CH^* em função da razão C_2H_2/O_2 (R) apresentam tendências diferentes.

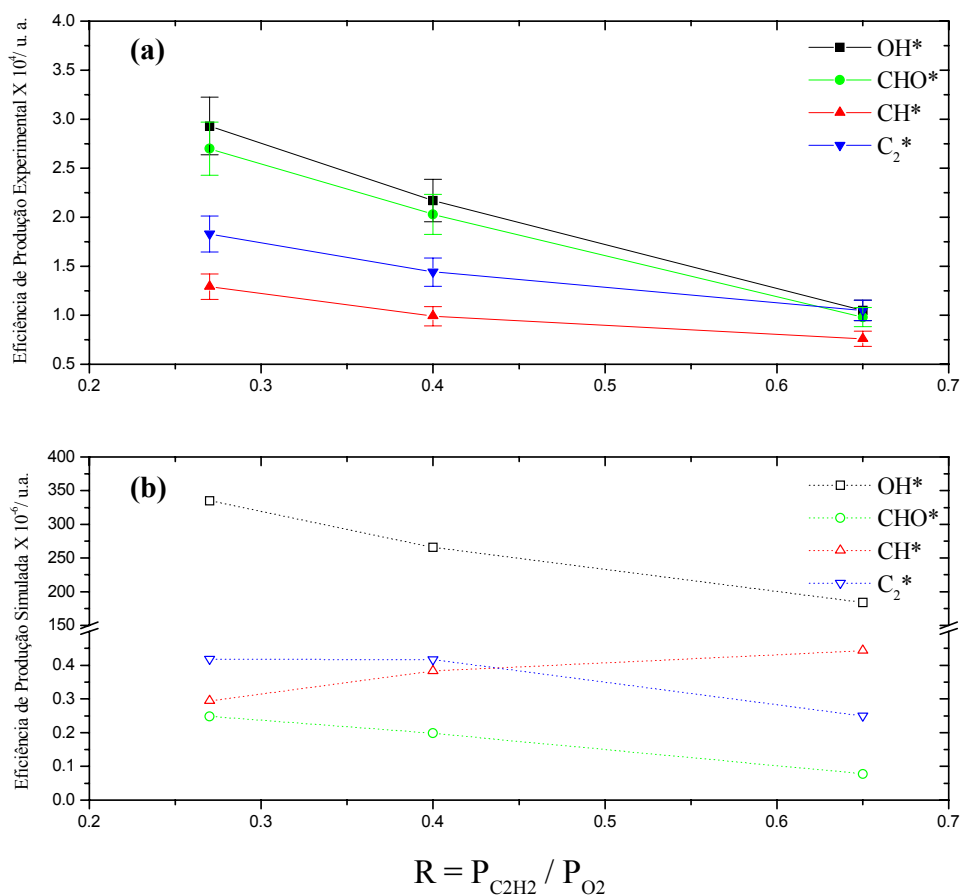


Figura 56: Eficiências de produção (a) experimental e (b) simulada dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* em função da razão (R) para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

Esses resultados confirmam que o mecanismo reacional proposto (Tabela 9, pág. 79) é capaz de descrever a cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg com razões próximas à relação estequiométrica ($R = 0,27$; $R = 0,40$ e $R = 0,65$), podendo-se associar a variação das eficiências de produção dos radicais excitados em função da razão C_2H_2/O_2 (R) aos seus mecanismos de formação.

A correlação entre os mecanismos de formação dos radicais excitados e suas eficiências de produção, só é possível após serem identificadas as principais reações de formação e consumo de cada radical excitado durante a combustão de cada mistura, cuja cinética foi simulada. Para isso, executou-se o programa *ROPA* para as reações de combustão C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$ e $R = 0,65$ e observou-se que os mecanismos de formação das espécies excitadas não são alterados. Isto é, as contribuições das principais reações de formação dos radicais excitados são as mesmas observadas e descritas para a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 (seção 5.6.3 – *Formação dos Radicais Excitados*). Esse resultado já era esperado, visto que a grande maioria das constantes de velocidade das reações elementares envolvendo espécies excitadas não depende da temperatura ($E_a = 0$).

A principal fonte de formação do radical OH*, identificada pela análise da velocidade de produção (*ROPA*), é a reação entre átomos de hidrogênio e oxigênio molecular (r61). Enquanto, que a principal reação de consumo de radicais OH* é a reação de desativação colisional (r63).



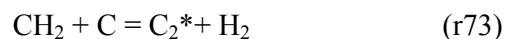
A análise do *ROPA* identificou a reação entre radicais CH e átomos de oxigênio (r65) como a principal para a formação de radicais CHO*, cuja desativação ocorre principalmente por radiação (r67).



O radical CH* é principalmente produzido pela reação entre radicais C₂H e O₂ (r68) e a principal reação de consumo é a desativação colisional (r71).



A reação que mais contribui para a formação do radical C₂* é a que envolve radicais CH₂ e átomos de C (r73) e àquela que mais contribui para o consumo do radical, é a reação de desativação não radiativa (r77).



Considerando que a contribuição dos processos de desativação colisional dos radicais OH*, CH* e C₂* é praticamente a mesma nas três reações de combustão simuladas, assim como a contribuição da desativação radiativa do radical CHO* será também a mesma nessas reações; as reações de formação de cada radical excitado (r61, r65, r68, r73) são portanto, as que exercem maior influência sobre os perfis de luminescência simulada destes radicais, sendo os seus precursores as espécies determinantes para estas reações.

No capítulo 3, *Luminescência dos Radicais*, a variação das eficiências de produção dos radicais excitados em função da razão foi qualitativamente relacionada às possíveis reações de formação dessas espécies. No entanto, essa análise não possibilitou a identificação da principal rota de formação de cada radical excitado e conseqüentemente, a influência de cada precursor na eficiência de produção experimental dos radicais, resultando na variação observada (Figura 56a). Os dados da simulação, além de permitirem identificar as principais rotas de formação dos radicais excitados (r61, r65, r68, r73), possibilitam também que sejam analisadas as eficiências de produção dos precursores e portanto, a sua influência sobre as eficiências de produção dos radicais excitados.

Dessa forma, foram obtidas as áreas sob as curvas de concentração simuladas de cada precursor (intermediário) por mol de acetileno queimado, representando a eficiência de produção simulada de cada precursor dos radicais excitados nos diferentes processos de combustão.

A Tabela 10 apresenta as áreas sob os perfis de concentração simulada dos precursores dos radicais, H, O₂, C₂H, CH, O, CH₂ e C.

Tabela 10: Eficiência de produção simulada dos precursores dos radicais excitados para cada reação de combustão de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg.

R = $P_{C_2H_2}/P_{O_2}$	Eficiência de Produção Simulada / u. a.						
	H $\times 10^{-6}$	O ₂ $\times 10^{-2}$	C ₂ H $\times 10^{-10}$	CH $\times 10^{-10}$	O $\times 10^{-7}$	CH ₂ $\times 10^{-7}$	C $\times 10^{-8}$
0,27	0,82	5,47	1,46	1,80	1,62	1,26	0,87
0,40	0,67	2,29	1,78	1,76	1,05	0,78	0,98
0,65	0,60	1,27	2,42	1,47	0,69	0,49	0,81

Os dados experimentais e simulados mostram que a eficiência de produção do radical OH* é reduzida à medida que a razão C_2H_2/O_2 é aumentada (Figura 56). Esse comportamento pode ser explicado pela reação de formação deste radical identificada pelo *ROPA* (r61). As eficiências de produção simulada dos precursores H e O₂ são reduzidas com o aumento da razão C_2H_2/O_2 (R) (Tabela 10), resultando na redução da eficiência de formação do radical OH* à medida que a mistura combustível é enriquecida com acetileno, como mostram as eficiências de produção obtidas experimentalmente e por simulação.

De maneira análoga, os resultados da simulação são capazes de explicar a redução da eficiência de produção do radical CHO*. As eficiências de produção simuladas dos precursores, CH e O (r65), para a formação do radical CHO* diminuem à medida que a mistura combustível é enriquecida com acetileno (Tabela 10). De modo, que a eficiência de produção do radical CHO* também é reduzida em função do aumento de R, conforme observado experimentalmente e por simulação (Figura 56).

O radical CH* também depende de O₂ e a sua eficiência de produção experimental não é tão sensivelmente reduzida com o aumento da razão C_2H_2/O_2 (R), como a dos radicais OH* e CHO*. À medida que a razão C_2H_2/O_2 (R), a eficiência de produção simulada do C₂H aumenta, enquanto que a eficiência de produção simulada do O₂ diminui (Tabela 10). Desde que a eficiência de produção simulada do O₂ é cerca de 10^8 vezes maior que a eficiência de produção simulada do C₂H, o O₂ terá maior impacto na formação do radical CH*, resultando na redução da sua eficiência de formação em função do aumento da razão C_2H_2/O_2 (R). Embora a reação identificada pelo *ROPA* (r68) seja capaz de explicar as eficiências de produção experimentais do radical CH*, os dados da simulação resultaram em uma tendência oposta para as eficiências de produção simulada deste radical (Figura 56).

Por outro lado, a redução menos abrupta da eficiência de produção do radical C₂* (Figura 56) em função da razão C_2H_2/O_2 (R) é bem explicada pelo modelo proposto. Os dados da simulação mostram que a eficiência de produção simulada do CH₂ é reduzida, enquanto que a eficiência de produção simulada do C é praticamente constante à medida que a mistura combustível é enriquecida com acetileno (Tabela 10). Embora, a formação do radical C₂* seja predominantemente influenciada pelo radical CH₂, como sua eficiência de produção simulada é

apenas 10 vezes maior que a do C, a redução da eficiência de produção do radical em função do aumento da razão C_2H_2/O_2 (R) é menos abrupta (Figura 56).

Capítulo 6

FULIGEM

6 – FULIGEM

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a combustão das misturas ricas em acetileno (Tabela 4, pág. 32), cujos mecanismos químicos são bem diferentes das outras reações de combustão estudadas, uma vez que há grande formação de material particulado durante a reação. Esse fato foi inicialmente observado para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg com $R = 1,00$, nos levando a explorar a evolução temporal da formação das partículas de fuligem para detectar sua influência nos registros de emissão dos radicais excitados para a combustão dessas misturas.

No entanto, os resultados obtidos nos motivaram a investigar um pouco mais esses processos de combustão em que há formação de partículas e as características desse material particulado, dando início, dentro de nosso grupo de pesquisa, ao estudo das reações de combustão sob um novo enfoque.

6.1. – Luminescência dos Radicais e Evolução da Pressão

Foram obtidos em média 4 registros de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e 4 registros da variação de pressão durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de 210 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg com $R = 1,00$ (Tabela 1, pág. 23). Dada a excelente reprodutibilidade entre os registros de emissão e os registros de pressão, serão apresentados apenas as curvas médias que representam, respectivamente, o comportamento dos radicais excitados e a evolução da pressão durante as reações de combustão.

A Figura 57 mostra as curvas médias de emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e da evolução da pressão, obtidas através da aplicação de um filtro matemático aos respectivos registros de emissão e de variação da pressão para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar) e de 210 mmHg (0,28 bar) e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar) com $R = 1,00$.

As curvas de emissão dos radicais excitados para a combustão das três misturas com $R = 1,00$, mostraram que o início da emissão dessas espécies ocorre no mesmo instante de tempo. Assim, o início da emissão dos radicais, para todos os experimentos, foi colocado em 0 ms; procedimento idêntico ao utilizado nas curvas de emissão dos radicais excitados, obtidas para a combustão das outras misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$ estudadas (*Cap. 3 – Luminescência dos Radicais*).

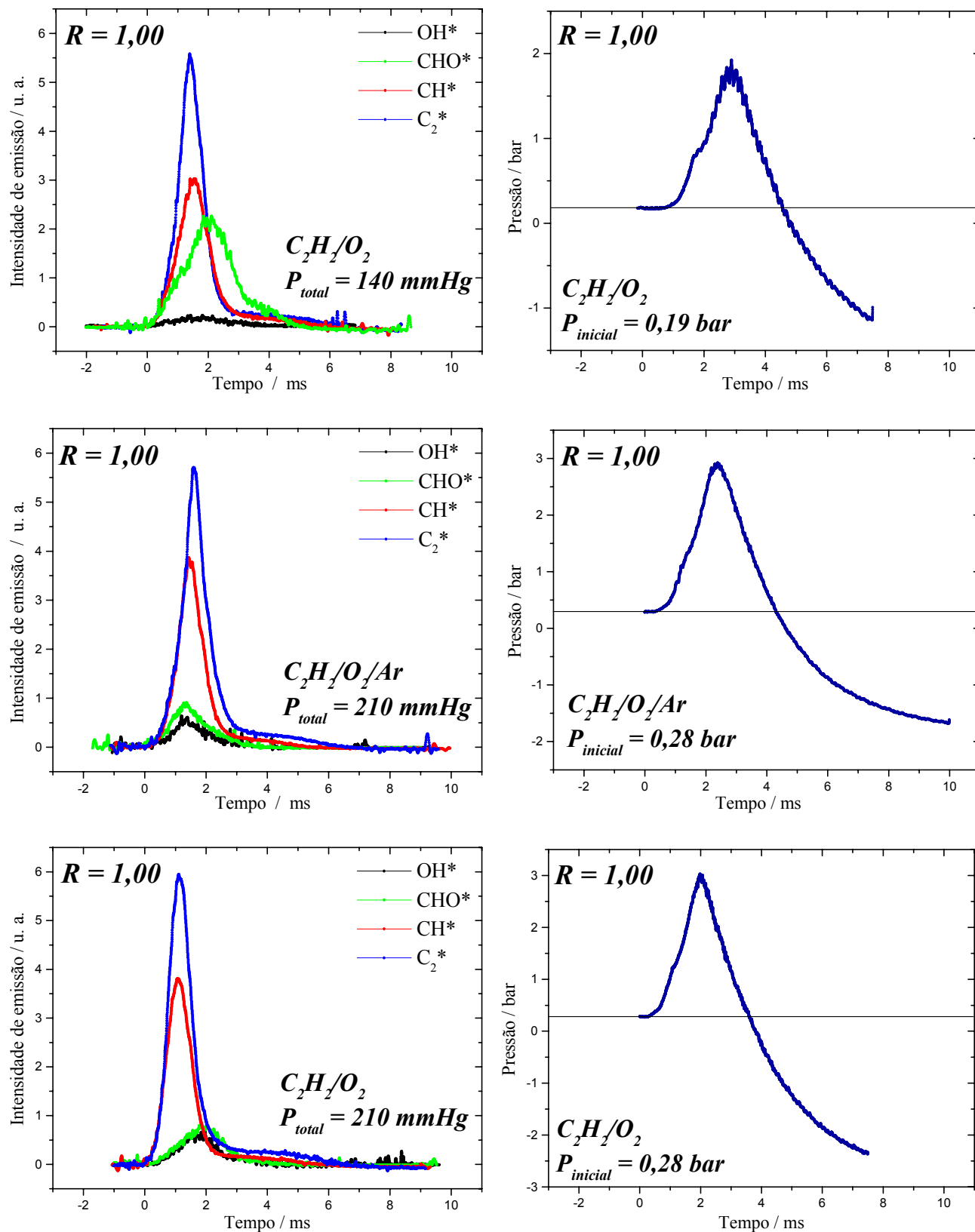


Figura 57: Registros da emissão dos radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* e da evolução da pressão durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$.

Observa-se que o comportamento dos radicais excitados é muito semelhante para a combustão das três misturas com $R = 1,00$, tanto em relação ao tempo de emissão como em relação a intensidade da luz emitida por essas espécies, exceto para os radicais OH^* e CHO^* na combustão da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg (0,19 bar). Analogamente, a evolução da pressão durante as três reações também é muito semelhante, há apenas um aumento do máximo de pressão (de 2 bar para 3 bar) para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210 mmHg (0,28 bar), devido provavelmente à maior pressão total inicial. Esses resultados indicam que as três reações de combustão devem ser muito semelhantes, tanto no aspecto químico, como no aspecto dinâmico.

Outra característica particular desses três processos de combustão é o tempo de indução da reação, que pode ser observado pelo tempo inicial para o registro da emissão (considera-se o tempo antes de 0ms, como tempo de indução) ou para o registro da variação de pressão (Figura 57). Para a combustão das três misturas com $R = 1,00$, a emissão da luz só é detectada cerca de 1ms após a ignição da mistura pela descarga elétrica.

6.2 – Evolução das Partículas de Fuligem

6.2.1 – Formação das Partículas

O processo de formação das partículas de fuligem para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, foi acompanhado por medidas de espalhamento e absorção da luz de um laser. A variação da intensidade de emissão do laser permite determinar a evolução das partículas de fuligem formadas durante as reações de combustão. Foram realizadas medidas para combustão de 5 misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140 mmHg ($0,65 \leq R \leq 1,00$) e de 1 mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ com $R = 1,00$ à pressão inicial de 210 mmHg (Tabela 4, pág. 32).

Apenas para a combustão das misturas de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ com $R = 0,65$ e $R = 0,75$ não foi observada visualmente uma fumaça negra, após combustão e a abertura da câmara de combustão, o que caracteriza uma grande formação de partículas de fuligem.

Todos os registros de espalhamento e absorção de luz foram obtidos a 632,8 nm, comprimento de onda de emissão do laser de hélio-neônio. Esses registros foram obtidos utilizando-se o “pré-trigger” do osciloscópio, o qual permite a observação do sinal produzido na fotomultiplicadora pelo laser, antes de ocorrer a explosão e o osciloscópio iniciar o registro da variação intensidade de emissão do laser.

Para a combustão de cada mistura estudada, foram obtidos registros de emissão em 632,8 nm, utilizando a mesma configuração óptica para a obtenção dos registros de espalhamento e absorção de luz (Figura 12, pág. 29), porém, com o laser desligado. Esses registros foram obtidos para comprovar

que a emissão de luz da combustão à 632,8 nm apresenta uma intensidade insignificante, quando comparada à intensidade da luz do laser usado como feixe detector.

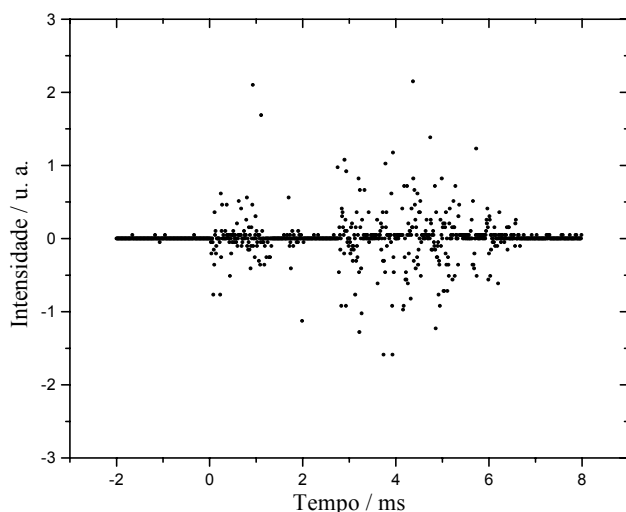


Figura 58: Emissão em 632,8 nm para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$.

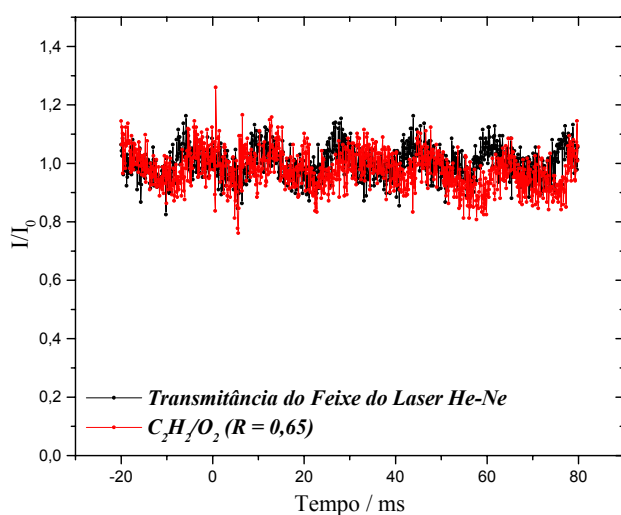


Figura 59: Registro da intensidade do feixe de laser de 632,8 nm (preto), antes da combustão e registro de espalhamento e absorção de luz realizado durante a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ (vermelho).

A Figura 58 apresenta um registro típico de emissão em 632,8 nm, para a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$. O registro apresentado na Figura 58, mostra que para o sistema experimental com a configuração óptica utilizada, nenhuma emissão foi detectada pela fotomultiplicadora no comprimento de onda de 632,8 nm.

A combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ foi a única das reações estudadas, para a qual não foi observado espalhamento e absorção de luz significativos. A Figura 59 mostra o registro da intensidade do feixe do laser de hélio-neônio, antes da combustão e o registro de espalhamento e absorção de luz, obtido durante a combustão da mistura C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ (mistura 4). O registro de espalhamento e absorção de luz, obtido para a combustão dessa mistura é praticamente idêntico ao registro da intensidade do feixe do laser.

Logo, a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ não resulta na formação de partículas de fuligem.

As Figuras 60 e 61 mostram o comportamento temporal da intensidade do laser, que é consequência da formação das partículas de fuligem durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg.

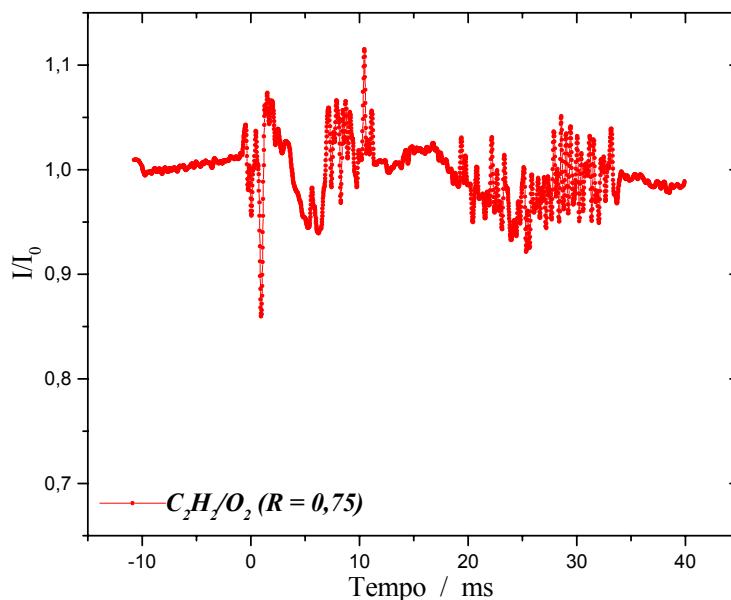


Figura 60: Evolução temporal da formação das partículas de fuligem durante a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,75$ (mistura 16) à pressão inicial de 140 mmHg.

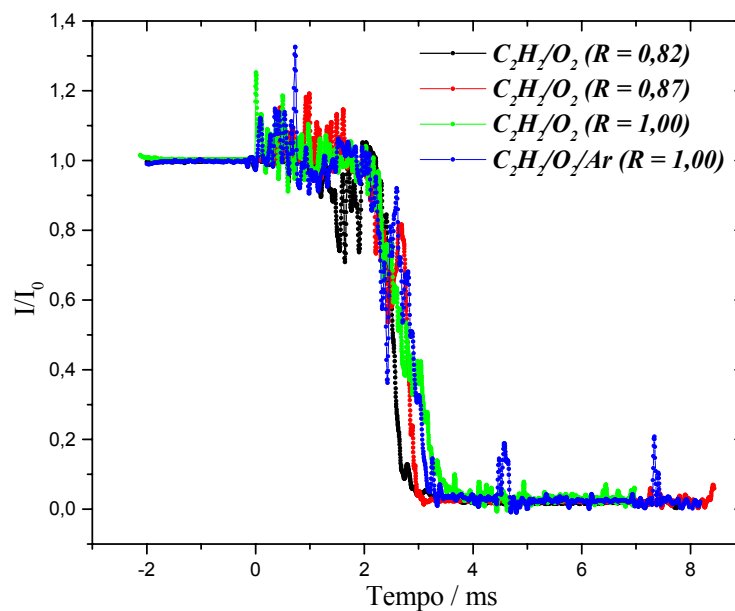


Figura 61: Evolução temporal da formação das partículas de fuligem durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com diferentes razões C_2H_2/O_2 (R) à pressão inicial de 140 mmHg e durante a combustão da mistura de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$.

Na combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,75$ (mistura 16), a formação de partículas de fuligem, que ocorre 5 ms após o início da combustão (Figura 60) não é significativa em comparação aos demais processos de combustão analisados (Figura 61).

Os perfis representando o comportamento temporal da formação de fuligem (Figura 61), mostram características semelhantes. Todos eles apresentam uma queda de transmitância muito rápida, após o tempo de indução da reação, até toda luz do feixe do laser ser completamente espalhada e absorvida ($I/I_0 = 0$) e nenhum sinal luminoso ser detectado pela fotomultiplicadora. Portanto, há grande formação de partículas de fuligem e em um intervalo de tempo muito curto (1,0-1,5 ms), durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$.

É importante ressaltar, os resultados de espalhamento e absorção de luz obtidos indicam que ou a formação de fuligem é intensa e ocorre em tempos muito curtos ou simplesmente não ocorre (combustão da mistura 16, Figura 60). A grande formação de partículas de fuligem, ocorre para a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 com $R > 0,75$, nas quais observou-se visualmente a formação de uma fumaça de partículas negras, após a reação e abertura da câmara de combustão. A estimativa temporal de formação das partículas de fuligem, apresentada na literatura até o presente⁽⁹⁸⁾, era de 10 ms⁽⁶⁰⁾.

Os resultados de espalhamento de luz indicam também, que para a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 com $R > 0,75$ e para a combustão da mistura de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$, a emissão das espécies luminescentes presente nesses processos possivelmente será encoberta pelo espalhamento e absorção da luz pelas partículas de fuligem, ou ainda mascarada se estas partículas estiverem incandescentes, uma vez que a intensa formação de partículas de fuligem começa aproximadamente após 2 ms e dura cerca de 1,0-1,5 ms, num total de 3,0-3,5 ms⁽⁹⁸⁾, concomitante à emissão dos radicais excitados para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$ (Figura 57). Esta interferência impediu um estudo dos processos de emissão dos radicais excitados, nos moldes dos desenvolvidos para os radicais presentes na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R < 0,75$.

Os resultados de emissão, da evolução da pressão e de espalhamento e absorção de luz apresentados mostram que os processos de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,82$; $R = 0,87$ e $R = 1,00$ e de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$, nos quais há grande formação de partículas de fuligem, são muito semelhantes. Isso deve-se ao fato de que esses processos de combustão são governados pelo mecanismo de formação das partículas de fuligem, o qual não deve ser significativamente alterado nessas reações de combustão. Dessa forma, a análise da morfologia das partículas de fuligem foi realizada apenas para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$.

A morfologia das partículas de fuligem foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o método termoforético de amostragem^(53,54). Neste método, o porta-amostras, colocado no interior da câmara de combustão (Figura 12, pág. 29), funciona como uma superfície metálica fria, onde as partículas de fuligem são depositadas. Após a deposição das partículas, a amostra foi metalizada com ouro.

As micrografias nas Figuras 62 e 63 mostram partículas aproximadamente esféricas e compactas de 60-150 nm e agregados, coletados cerca de 5 s após a reação de combustão da mistura de C_2H_2/O_2 e de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$. Estudos têm mostrado que as moléculas primárias (PAH) nos processos de combustão, as quais são consideradas precursores da fuligem, são tipicamente de 2-3 nm^(59,67, 99). Os resultados obtidos neste trabalho, mostram que essas moléculas primárias crescem rapidamente durante o processo de combustão na câmara fechada, gerando partículas de diâmetros de 60-150 nm.

Considerando que as partículas de fuligem foram coletadas após um tempo muito longo (5 s), em relação ao tempo de formação das partículas de fuligem, provavelmente da ordem do tempo observado para a duração das reações estudadas ($\sim 3,0$ ms), as primeiras partículas de fuligem podem ter diâmetros menores no intervalo de transmitância observado (Figura 61). Assumindo que as partículas de fuligem são esféricas e pequenas em relação ao comprimento de onda do laser de hélio-neônio, isto é, dentro do limite de espalhamento Rayleigh ($x_p < 0,3$):

$$x_p = \pi D / \lambda < 0,3,$$

onde D é o diâmetro da partícula e λ o comprimento de onda do laser de hélio-neônio (632,8 nm), a fração de volume de fuligem pode ser diretamente estimada através de medidas de extinção de luz pela fuligem⁽¹⁰⁰⁾. A fração de volume (f_v), determinada pela medida da luz transmitida, é definida como

$$f_v = \frac{-\ln(\tau_\lambda)\lambda}{k_\lambda s},$$

onde τ_λ é a transmitância medida, λ é o comprimento de emissão do laser (632,8 nm), k_λ é o coeficiente de absorção por unidade de fração de volume de fuligem (4,892 em 632,8 nm)⁽¹⁰⁰⁾ e s é o caminho óptico da câmara.

A Figura 64 mostra a fração de volume de fuligem em função do tempo para as reações de combustão de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, para as quais foram obtidas medidas de extinção de fuligem.

Observa-se que para todos os processos de combustão, a fração de volume de fuligem máxima é de 3 ppm, após cerca de 3,5 ms. Porém, este limite de detecção de 3 ppm se deve a limitações experimentais, principalmente intensidade do feixe de laser e sensibilidade do detector óptico.

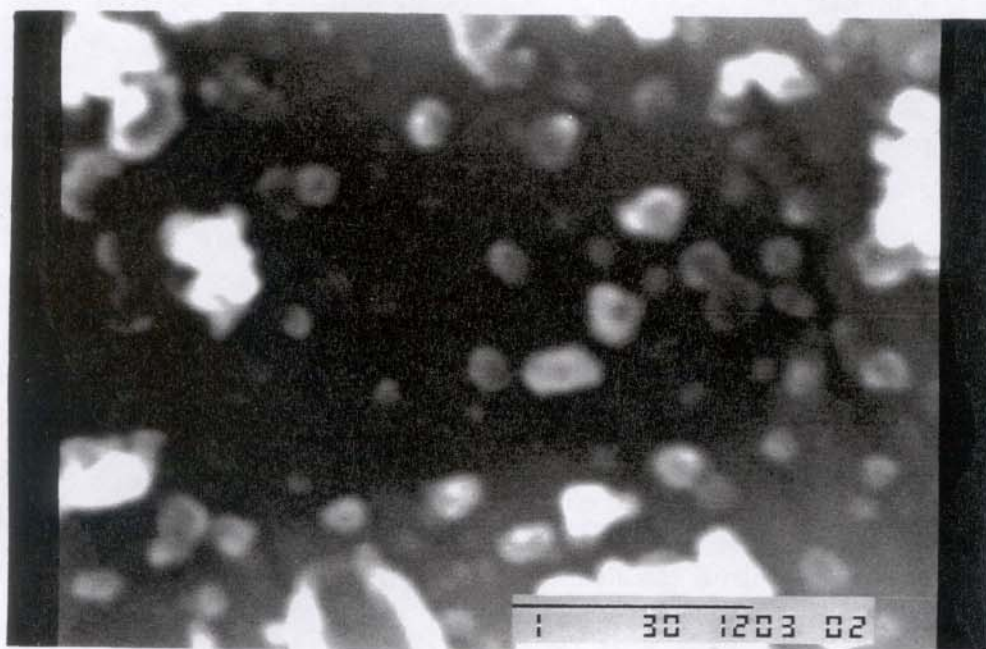


Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de fuligem coletadas após 5 s da combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg. Aumento de 35000X.

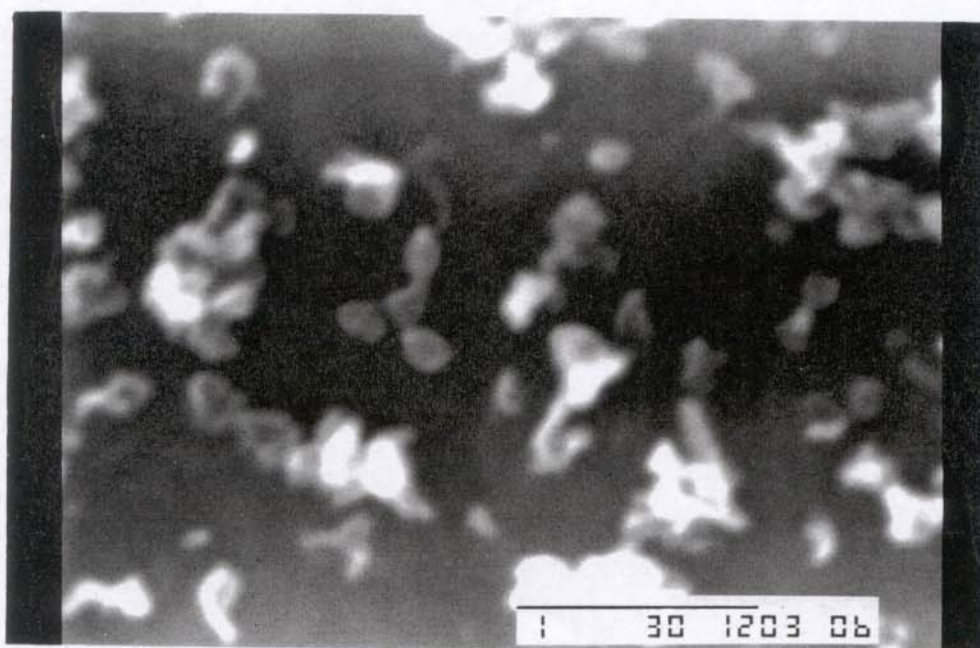


Figura 63: MEV das partículas de fuligem coletadas após 5 s da combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$ à pressão inicial de 210 mmHg. Aumento de 35000X.

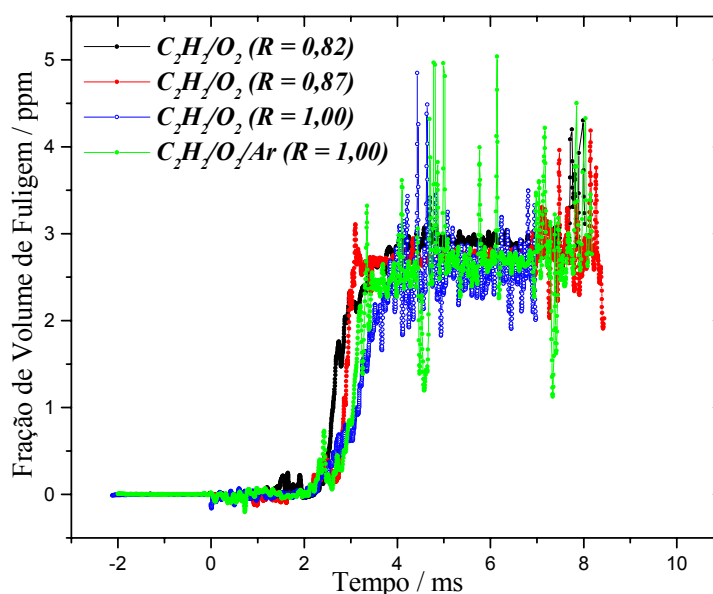


Figura 64: Fração de volume de fuligem em função do tempo para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com diferentes razões (R) à pressão inicial de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg.

Embora para se estimar a fração de volume de fuligem, tenha sido considerado que as partículas formadas são pequenas e esféricas em todas as reações de combustão de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ estudadas, existem diferenças morfológicas significativas entre as partículas formadas em cada processo. As Figuras 65 e 66 mostram micrografias de partículas de fuligem coletadas 5 s após a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$ para um mesmo aumento microscópico.

Para a combustão da mistura de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$ há uma menor densidade de partículas de fuligem, observa-se predominantemente agregados (Figura 66). Além disso, essas partículas não são tão esféricas como as partículas coletadas da combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ (Figura 65). Considerou-se também que as partículas de fuligem coletadas 5 s após as reações de combustão devem ser muito maiores que as partículas responsáveis pela diminuição da transmitância (no intervalo de 3,0 ms). Entretanto, *Mulholland et al* ⁽¹⁰¹⁾ recentemente observaram partículas primárias com diâmetros de 60-150 nm, ou seja, antes de crescerem na queima de óleo bruto.

A validade da equação que define a fração de volume de fuligem é significativamente reduzida para partículas grandes com diâmetros maiores do que 60 nm, visto que para o laser de hélio-neônio, $x_p > 0,3$ e está fora do limite de espalhamento Rayleigh. Logo, ainda é necessário estabelecer o tamanho real das partículas de fuligem formadas durante os processos de combustão turbulenta de misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, para se estimar com maior exatidão a fração de volume de fuligem produzida nessas reações.

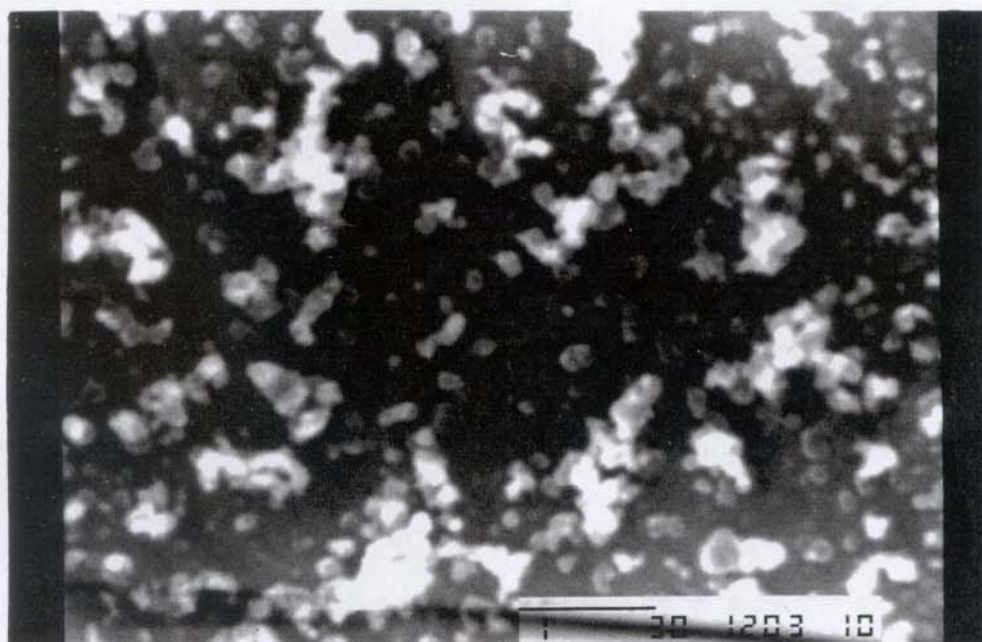


Figura 65: MEV das partículas de fuligem coletadas após 5 s da combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg. Aumento de 20000X.

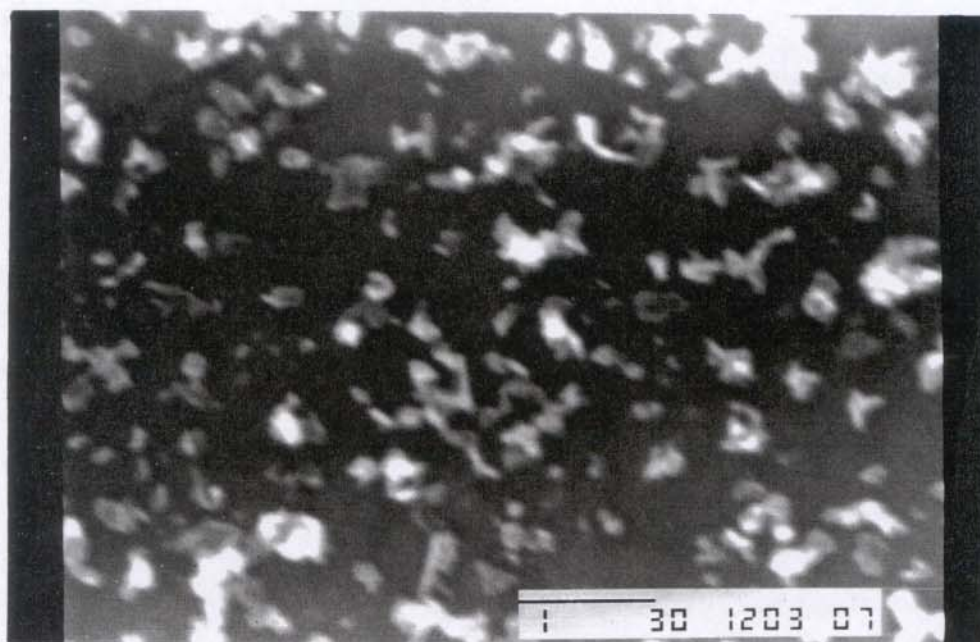


Figura 66: MEV das partículas de fuligem coletadas após 5 s da combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$ à pressão inicial de 210 mmHg. Aumento de 20000X.

6.2.2 - Agregação das Partículas

As partículas de fuligem crescem por crescimento superficial e coagulação, então por agregação formando agregados constituídos de unidades esféricas de partículas^(60,99), cuja cinética de formação é extremamente mais lenta que a de formação das partículas primárias originadas do crescimento superficial.

O processo de agregação das partículas de fuligem, formadas durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$, foi acompanhado pela variação da intensidade de emissão do laser após a combustão dessas misturas. As partículas de fuligem formadas durante esses processos ficaram confinadas na câmara de combustão até sua total agregação, restabelecendo em praticamente 100% a transmitância da luz do laser de hélio-neônio.

A Figura 67 mostra o aumento da transmitância, que pode ser associado à agregação das partículas de fuligem em função do tempo, para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$.

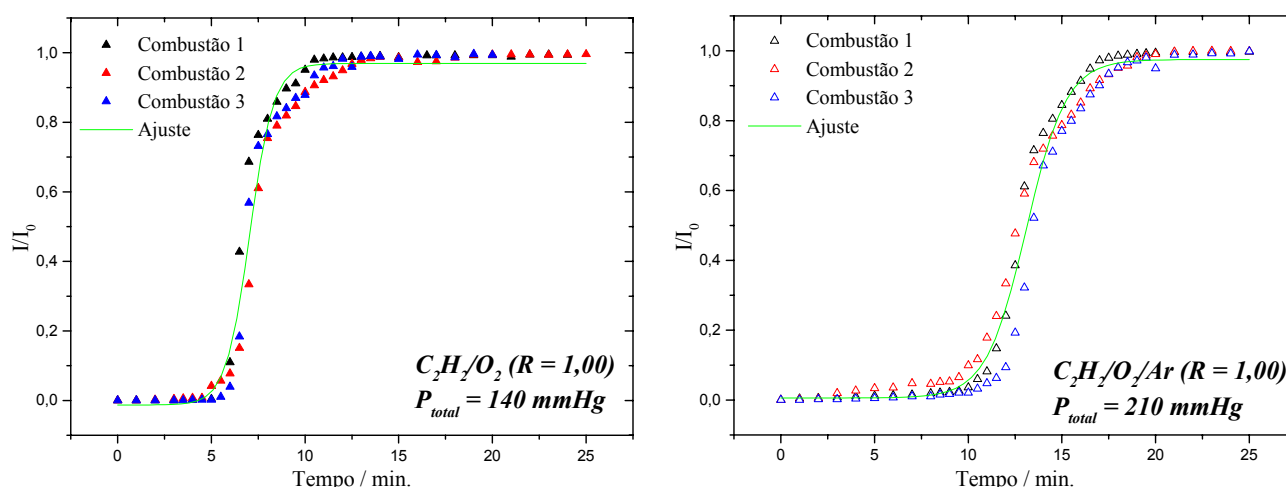


Figura 67: Agregação das partículas de fuligem formadas em função do tempo para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 1,00$.

Observa-se que o tempo correspondente ao processo de agregação total das partículas de fuligem na combustão de C_2H_2/O_2 é de cerca de 12 minutos, enquanto que para a agregação total das partículas na combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ é bem maior, são necessários aproximadamente 20 minutos para que a transmitância da suspensão na câmara volte a praticamente 100%.

Analisou-se a estrutura dos agregados de partículas de fuligem por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 68 a 70 mostram, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV

dos agregados de partículas de fuligem depositados sobre um porta-amostras no interior da câmara, cerca de 1, 15 e 30 minutos após a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$.

As micrografias mostram claramente que as partículas de fuligem primárias continuam a apresentar um formato quase esférico com tamanhos entre 60-150 nm, mesmo 1min. após a reação (Figura 68). Isto mostra que não há mais crescimento das partículas, por crescimento de superfície e coagulação, porque após 5s da reação também foram observadas partículas com a mesma forma e dimensão (Figura 62 e 65).

Essas partículas esféricas, por agregação, vão originando agregados de tamanho crescente em função do tempo e que as micrografias das Figuras 68 a 70 mostram como uma deposição em camadas sucessivas, ao longo do tempo.

Os agregados não são compactos mostrando uma estrutura de “rede” semelhante a de um aerogel. As fotos das Figuras 68 a 70 mostram essa sucessão do crescimento e formação da “rede”.

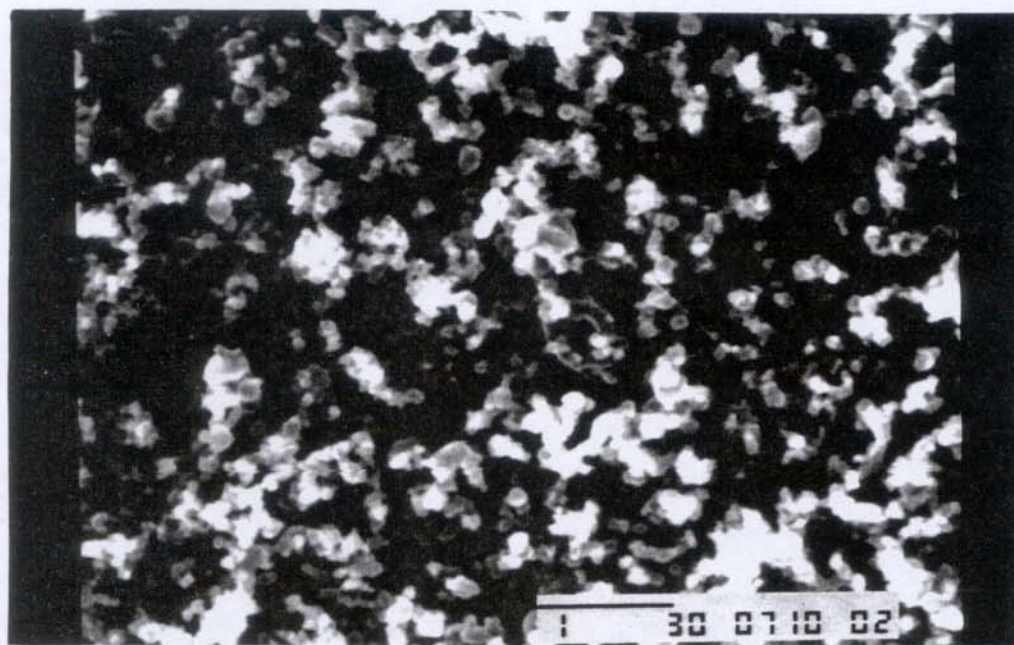


Figura 68: MEV dos agregados de partículas de fuligem coletadas 1 min. após a combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg. Aumento de 20000X.

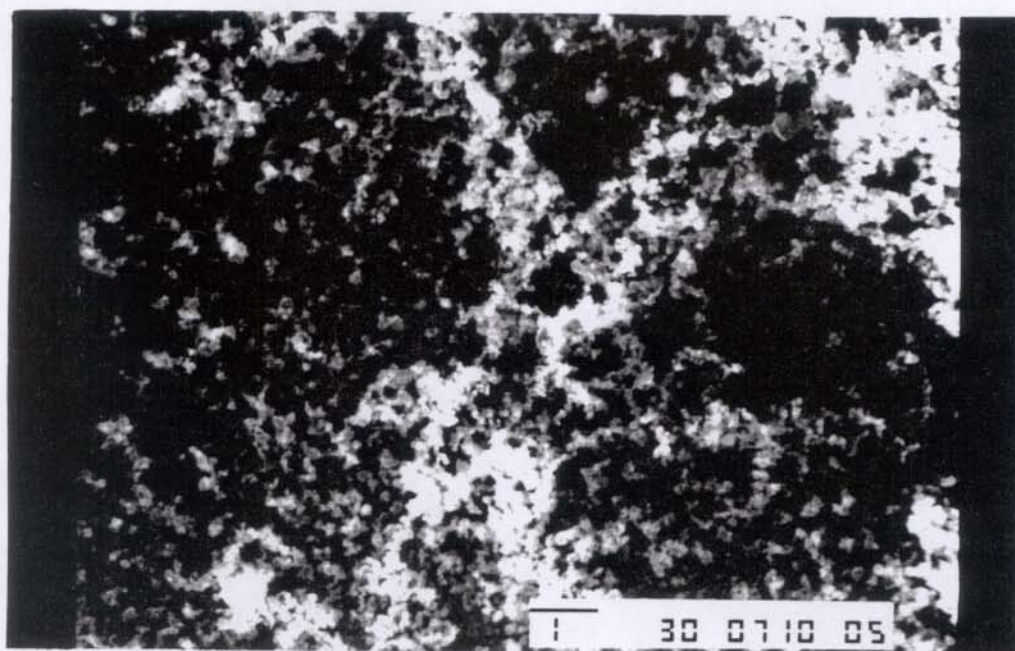


Figura 69: MEV dos agregados de partículas de fuligem coletadas 15 min. após a combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg. Aumento de 10000X.

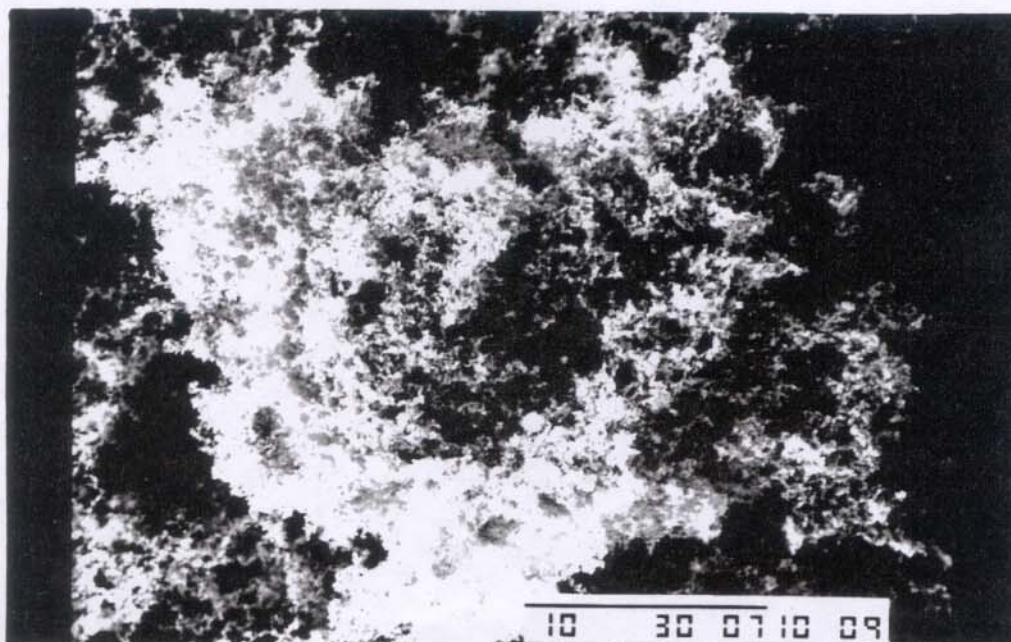


Figura 70: MEV dos agregados de partículas de fuligem coletadas 30 min. após a combustão de C_2H_2/O_2 com $R = 1,00$ à pressão inicial de 140 mmHg. Aumento de 3500X.

CONCLUSÕES

A associação das análises da luminescência dos radicais excitados, da dinâmica dos diferentes processos de combustão, da cinética de combustão por simulação computacional e da formação de material particulado durante a reação, possibilitou o estudo da formação dos radicais excitados nos diferentes processos de combustão de C_2H_2/O_2 e permitiu obter as conclusões que seguem.

Os radicais OH^* , CHO^* , CH^* e C_2^* são formados simultaneamente em todas as reações de combustão estudadas, porém com taxas de formação diferentes. Todos os radicais excitados atingem o máximo de emissão mais lentamente na combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão de 210 mmHg e mais rapidamente na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210 mmHg, do que na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, o que está associado à dinâmica de propagação da reação.

Os tempos totais de emissão dos radicais excitados na combustão das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg são ligeiramente maiores e apresentam a mesma tendência de variação em função da razão C_2H_2/O_2 (R), do que na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg. Logo, o aumento da pressão total, devido à adição de argônio à mistura combustível, afeta as reações de formação dos radicais excitados pelo efeito de diluição da mistura que reage e, conseqüentemente, a dinâmica de propagação dessas reações; as diferenças entre os tempos totais de emissão dos radicais para os dois conjuntos de misturas é equivalente às diferenças entre os tempos em que os radicais atingem o máximo de emissão. Os resultados obtidos para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg e à pressão inicial de 210 mmHg mostram que o comportamento temporal dos radicais excitados em função de R é significativamente alterado, quando a pressão é aumentada devido à maior concentração de reagentes.

Constatou-se que nas reações de combustão desses três conjuntos de misturas compreendidos no intervalo de $0,12 \leq R \leq 0,65$, todo acetileno é consumido, podendo-se obter a partir da área no intervalo total de emissão, a quantidade total de radical por mol de acetileno queimado, a qual reflete a eficiência de produção de cada radical excitado nos diferentes processos de combustão de C_2H_2/O_2 estudados.

Para a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140 mmHg, as eficiências de produção dos radicais OH^* e CHO^* são numericamente equivalentes e reduzidas à medida que a mistura é enriquecida com acetileno, enquanto que a eficiência de produção do radical C_2^* é praticamente a mesma nos diferentes processos de combustão. A eficiência de produção do radical CH^* é diminuída quando R é aumentado de 0,12 para 0,27, porém, para a combustão das misturas em torno da relação estequiométrica ($R = 0,27$; $R = 0,40$ e $R = 0,65$) as eficiências são muito semelhantes. Esses resultados experimentais de eficiência de produção puderam ser explicados pelas reações de formação dos radicais excitados, indicando que a formação de ambos radicais oxigenados,

OH* e CHO*, é dependente de átomos de H e O ou O₂, a formação do radical CH* se deve principalmente a reação entre C₂H e O ou O₂ e que os radicais CH e CH₂ são os possíveis precursores do radical C₂*.

A variação da eficiência de produção dos radicais excitados em função de R para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂/Ar e para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ com $R \geq 0,27$ à pressão inicial de 210 mmHg é muito semelhante à observada para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg e, portanto, os mecanismos envolvidos na formação dos radicais excitados devem ser praticamente os mesmos. Os resultados de eficiência de produção dos radicais para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂/Ar mostraram que o aumento da pressão inicial, devido à adição de argônio à mistura combustível, não altera a eficiência de produção dos radicais CH* e C₂* para a combustão das misturas com $R \geq 0,27$ e a eficiência de produção dos radicais OH* e CHO* para a combustão das misturas com $R = 0,27$ e $R = 0,40$.

Os radicais excitados mostram um comportamento particularmente diferente na combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg e de 210 mmHg e de C₂H₂/O₂/Ar à pressão inicial de 210 mmHg com $R = 0,12$, o que está relacionado à dinâmica de propagação dessas reações pobres em acetileno.

Os resultados das medidas de pressão nos diferentes processos de combustão mostraram que para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ com $R = 0,12$ a reação se propaga como uma explosão, enquanto que a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ com $R \geq 0,27$ se propaga como transições a detonações ou mesmo detonações. A combustão das misturas de C₂H₂/O₂/Ar se propagam como explosões.

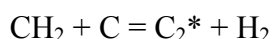
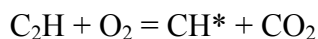
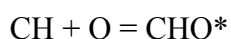
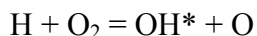
Nas reações de combustão das misturas de C₂H₂/O₂ em torno da relação estequiométrica em que a dinâmica de combustão é muito semelhante, os tempos para atingir o máximo de luminescência e pressão coincidem e são próximos para os dois conjuntos de misturas. Por outro lado, para a combustão das misturas de C₂H₂/O₂ com $R = 0,12$ e de C₂H₂/O₂/Ar com $R = 0,12$ e $R = 0,27$, os picos de luminescência e pressão não são coincidentes e em todos os processos que se propagam como explosão, os tempos para atingir o máximo de luminescência e pressão são bem maiores do que nos processos de detonação. Logo, as reações de combustão que se propagam como explosões são mais influenciadas pela dinâmica de combustão, visto que o consumo dos reagente é simultâneo à propagação da reação. Enquanto que nos processos de detonação, a propagação é praticamente instantânea e o consumo dos reagentes ocorre a partir da massa completamente em chama.

A simulação computacional da cinética de combustão das misturas de C₂H₂/O₂ à pressão inicial de 140 mmHg foi realizada com o pacote KINAL, que não considera os aspectos dinâmicos da combustão e portanto, a validação do modelo foi obtida pela comparação da partes decrescentes dos perfis de emissão experimental dos radicais OH*, CHO*, CH* e C₂* e dos perfis de concentração e luminescência simulados desses radicais. A metodologia é válida porque os processos de combustão,

cuja cinética foi simulada computacionalmente, se propagam como detonações e consequentemente, a parte decrescente das curvas de emissão está relacionada predominantemente ao consumo de reagentes, se assemelhando ao processo simulado, no qual os parâmetros de dinâmica da reação não foram inseridos.

Dessa forma, foram obtidos perfis simulados razoavelmente concordantes com os perfis de emissão, estabelecendo-se um mesmo mecanismo reacional com 42 espécies e 106 reações elementares capaz de representar adequadamente a cinética de combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com $R = 0,27$; $R = 0,40$ e $R = 0,65$, tendo-se ajustado, respectivamente, as temperaturas de 1300, 1350 e 1375K. As três reações simuladas, além de apresentarem perfis simulados e experimentais dos radicais excitados concordantes, mostram também resultados concordantes com a análise dos produtos de combustão por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa, visto que no final dessas reações a concentração de acetileno simulada é nula e o patamar de concentração simulada de CO é bem maior do que o de CO_2 , mostrando que todo acetileno é consumido e convertido prioritariamente em CO nessas reações.

Os resultados da simulação computacional possibilitaram a identificação das principais rotas reacionais de oxidação do acetileno: uma que leva a formação de espécies com 2 e 3 carbonos, outra que leva a formação das espécies oxigenadas e a terceira que leva a formação dos radicais excitados. Nesta última rota, o radical CH exerce um papel de destaque na formação dos radicais excitados. Foram, portanto, identificadas as principais reações de formação dos radicais excitados para os três processos de combustão:



Utilizando-se os perfis de luminescência simulados foram obtidas as eficiências de produção dos radicais excitados simuladas para cada processo, cujo comportamento em função do aumento da razão é bem semelhante ao das eficiências de produção experimentais.

A análise dos mecanismos envolvidos na formação dos radicais excitados a partir dos dados obtidos pela simulação computacional, puderam explicar os resultados de eficiência de produção obtidas experimentalmente.

Os mecanismos químicos da combustão das misturas ricas de C_2H_2/O_2 à pressão de 140 mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg são bem diferentes de outras reações de combustão, visto que há a formação de material particulado.

Para esses processos de combustão, ou a formação de fuligem ocorre de forma intensa e em tempos muito curtos ou simplesmente não ocorre. Verificou-se que a grande formação de partículas de fuligem ocorre para a combustão de misturas de C_2H_2/O_2 com $R > 0,75$ no intervalo de 3,0-3,5 ms,

concomitante à emissão dos radicais excitados presentes nesses processos. Portanto, a luminescência dos radicais nessas reações provavelmente é encoberta pelo espalhamento e absorção de luz das partículas de fuligem ou ainda mascarada pela emissão destas partículas se incandescentes.

As partículas precursoras de fuligem (PAH) com diâmetros de 2-3 nm crescem rapidamente (em milisegundos) durante o processo de combustão na câmara fechada, atingindo diâmetros de 60-150 nm. Após esse curto intervalo de tempo, ocorre agregação dessas partículas com tempos correspondentes a cerca de 12 e 20 minutos para a completa agregação das partículas de fuligem formadas durante a combustão das misturas com $R = 1,00$ de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Chomiak, J., *Combustion, a Study in Theory, Fact and Application*, Gordon and Breach Science Publishers, Montreaux, p. 1-5, 23-29, 71-74, 133-150, 311-314 (1990).
- (2) Darian, S. T. e Vanpee, H., A Spectroscopic Study of the Premixed Acetylene-Nitrous Oxide Flame. *Combust. Flame*, **70**, p. 65-77 (1987).
- (3) Bengtsson, P. E.; Alden, M.; Kroli, S. e Nilsson, D., Vibrational CARS Thermometry in Sooty Flames: Quantitative Evaluation of C₂ Absorption Interference. *Combust. Flame*, **82**, p. 199-210 (1990).
- (4) Fukutani, S.; Kuniishi, N.; Kakaguchi, K. e Jinno, H., Exothermic Reactions in C₂ Hydrocarbon Flames. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, p. 3098-3104 (1991).
- (5) Yip, B. e Samaniego, J. M., Direct C₂ Radical Imaging in Combustion Instabilities. *Combust. Sci. Tech.*, **84**, p. 81-89 (1992).
- (6) Nyholm, K.; Maier, R.; Aminoff, C. G. e Kaviola, M., Detection of OH in Flames by using Polarization Spectroscopy. *Appl. Opt.*, **32** (6), p. 919-924 (1993).
- (7) Smirnov, N. N. e Tyurnikov, M. V., Transition from Combustion to Detonation in a Gaseous Hydrocarbon - Air Mixture. *Combust. Expl. Shock Waves*, **30** (1), p. 77-85 (1994).
- (8) Calhoon Jr., W. H; Menon, S. e Goldin, G., Comparison of Reduced and Full Chemical Mechanisms for Nonpremixed Turbulent H₂-Air Flames. *Combust. Sci. Tech.*, **104**, p. 115-141 (1995).
- (9) Marchese, A. J.; Dryer, F. L.; Nayagam, V. e Colantonio, R. O., Hydroxyl Radical Chemiluminescence Imaging and the Structure of Microgravity Droplet Flames. *Twenty-Sixty Symp. (Int.) on Combust.*, The Combustion Institute, p.1219-1226 (1996).
- (10) Devriendt, K. e Peeters, J., Direct Investigation of the $C_2H(X^2\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO$ Reaction as the Source of the $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ Chemiluminescence in C₂H₂/O/H Atomic Flames. *J. Phys. Chem.*, **101**, p. 2546-2551 (1997).
- (11) Williams, B. A. e Pasternack, L., The Effect of Nitric Oxide on Premixed Flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄ and C₂H₂. *Combust. Flame*, **111**, p.87-110 (1997).
- (12) Hamamoto, Y.; Izumi, M.; Tomita, E. e Miyamoto, O., Direct Measurement of Burning Velocity of Flame Propagating in Fuel - Air Homogeneous Mixture in a Closed Vessel. *JSME Int. J. Series II*, **34**, p. 253-257 (1991).

- (13) Checkel, M. D. e Thomas, A., Turbulent Combustion of Premixed Flames in Closed Vessels. *Combust. Flame*, **96**, p. 351-370 (1994).
- (14) Wassenberg, H. e Adomeit, G., Experimental and Numerical Investigation of the Structure of Flames under Engine Conditions. *Twenty-Sixty Symp. (Int.) on Combust.*, The Combustion Institute, p. 421-426 (1996).
- (15) Fairweather, M.; Hargrave, G. K.; Inrahim, S. S. e Walker, D. G., Studies of Premixed Flame Propagation in Explosion Tubes. *Combust. Flame*, **116**, p. 504-518 (1999).
- (16) Westmoreland, P. R. ; Dean, A. M.; e Longwell, J. P., Forming Benzene in Flames by Chemically Activated Isomerization. *J. Phys. Chem.* **93**, p. 8171 (1989).
- (17) Frenklach, M. e Warnatz, J., Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame. *Combust. Sci. Tech.* **51**, p. 265 (1987).
- (18) Murray, K. K. ; Unfried, K. G.; Glass, G. P. e Curl. R. F., Acetylene Combustion Reactions. Constant Measurements of HCCO with O₂ and C₂H₂. *Chem. Phys. Lett.* **192**, p. 512-516 (1992).
- (19) Safieh, H. Y. E. e Branco, R. M., Temperatura Final e Energia Global de Ativação da Chama: Conceitos e Medidas. *Química Nova*, **9**, p. 211-214 (1986).
- (20) Gaydon, A. G., *The Spectroscopy of Flames*. John Wiley & Sons, 3^a Ed., New York, p. 7-13, 153, 211, 266-273, 338-380 (1974).
- (21) Mavrodineanu, R. e Boiteux, H., *Flame Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 12-26 (1965).
- (22) Glassman, I., *Combustion*, Academic Press, Inc., London, p. 107-116, 157-161, 197-202 (1987).
- (23) Gaydon, A. G., *Flames - Their Structure, Radiation and Temperature*, Chapman and Hall Ltda, 3^a Ed, London, p. 85-90, 119-128, 218-227 (1970).
- (24) Barbe, P.; Leclerc, F. B. e Côme, G. M., Experimental and Modeling Study of Methane and Ethane Oxidation between 773 and 1573K. *J. Chim. Phys. Phys - Chim. Biol.*, **92**, p. 1666-1692 (1995).
- (25) Douté, C.; Delfau, J. L.; Akrich, R. e Vovelle, C., Chemical Structure of Atmospheric Pressure Premixed n-Decane and Kerosene Flames. *Combust. Sci. Tech.*, **106**, p. 327-344 (1995).
- (26) Farias, O. e Ngendakumana, P., Flame Spectroscopy and the NO_x Formation Mechanisms in Fuel Oil Boilers. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, p. 545-554 (1996).

- (27) Schefer, R. W., Flame Sheet Imaging using CH Chemiluminescence. *Combust. Sci. Tech.*, **126**, p. 255-270 (1997).
- (28) Williams, B. e Fleming, J. W., Comparison of Species Profiles between O₂ and NO₂ Oxidizers in Premixed Methane Flames. *Combust. Flame*, **100**, p. 571-590 (1995).
- (29) Bormann, F.; Nielsen, T.; Burrows, M. e Andrensen, P., Single-Pulse Collision-Insensitive Picosecond Planar Laser-Induced Fluorescence of OH A²Σ⁺ (v'= 2) in Atmospheric-Pressure Flames. *Appl. Phys.*, **62**, p. 601-607 (1996).
- (30) Kondrat'ev, V. N., *Chemical Kinetics of Gas Reactions*, Pergamon Press, London, cap.9, p. 561-564 (1964).
- (31) Hunter, T. B.; Litzinger, T. A.; Wang, H. e Frenklach, M., Ethane Oxidation at Elevated Pressures in the Intermediate Temperature Regime: Experiments and Modeling. *Combust. Flame*, **104**, p. 505-523 (1996).
- (32) Musick, M.; Tiggelen, J. V. e Vandooren, J., Experimental Study of the Structure of Several Fuel-Rich Premixed Flames of Methane, Oxygen, and Argon. *Combust. Flame*, **105**, p. 433-450 (1996).
- (33) Hidaka, Y.; Hattori, T.; Inami, K.; Abe, T. e Koike, T., Shock Tube and Modeling Study of Acetylene Pyrolysis and Oxidation. *Combust. Flame*, **107**, p.401-417 (1996).
- (34) Bhargava, A. e Wetmoreland, P. R., Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame. *Combust. Flame*, **113**, p. 333-347 (1998).
- (35) Roby, R. J.; Hamer, A. J.; Johnsson, E. L.; Tilstra, S. A. e Burt, T. J., Improved Method for Flame Detection in Combustion Turbines. *J. Eng. Gas Turbines Power-Trans. ASME*, **117**, p. 332-340 (1995).
- (36) Yoshida, A.; Narisawa, M.; Tsuji, H. e Hirose, T., Chemiluminescence Emission of C₂, CH e OH Radicals from Opposed Jet Burner Flames. *JSME Int. J., Series B*, **38**, p. 222-229 (1995).
- (37) Itoh, T.; Nakada, T. e Takagi, Y., Emission Characteristics of OH and C₂ Radicals under Engine Knocking. *JSME Int. J., Series B*, **38**, p. 230-236 (1995).
- (38) Koffend, J. B. e Cohen, N., Shock-Tube Study of OH Reactions with Linear Hydrocarbons near 1100K. *Int. J. Chem. Kin.*, **28**, p. 79-87 (1996).
- (39) Markus, W. e Roth, P., A Shock Tube Study of the Reactions of CH with CO₂ and O₂. *Int. J. Chem. Kin.*, **28**, p. 171-179 (1996).

- (40) Pilling, M. J.; Robertson, S. H. e Seakins, P. W., Elementary Radical Reactions and Autoignition. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **95**, p. 4179-4188 (1995).
- (41) Deters, R.; Otting, M.; Wagner, H. Gg.; Temps, F.; László, B.; Dóbbé, S. e Bérces, T., A Direct Investigation of the Reaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$: Overall Rate Constant and CH_2 Formation at $T = 298 \text{ K}$. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, p. 58-72 (1998).
- (42) Berman, M. R.; Fleming, J. W.; Harvey, A. B. e Lin, M. C., Temperature Dependence of CH Radical Reactions with O_2 , NO, CO and CO_2 . *Nineteenth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combustion Institute, p.73-79 (1982).
- (43) Devriendt, K.; Van Look, H.; Ceursters, B. e Peeters, J., Kinetics of Formation of Chemiluminescent CH ($\text{A}^2\Delta$) by the Elementary Reactions of C_2H ($\text{X}^2\Sigma^+$) with O (^3P) and O_2 ($\text{X}^3\Sigma_g^-$): a Pulse Laser Photolysis Study. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, p. 450-456 (1996).
- (44) Tamura, M.; Berg, P. A.; Harrington, J. E.; Luque, J.; Jeffries, J. B.; Smith, G. P. e Crosley, D. R., Collisional Quenching of CH (A), OH (A), and NO (A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames. *Combust. Flame*, **114**, p. 502-514 (1998).
- (45) Peeters, J.; Boullart, W. e Langhans, I., Branching Ratio of the $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ Reaction at 290 K from Kinetic Modelling of Relative Methylene Concentration versus Time Profiles in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$ Systems. *Int. J. Chem. Kin.*, **26**, p. 869-886 (1994).
- (46) Peeters, J.; Boullart, W. e Devriendt, K., CH ($\text{a}^4\Sigma^-$ and/or $\text{X}^2\Pi$) Formation in the Reaction between Ketenyl Radicals and Oxygen Atoms. *J. Phys. Chem.*, **99**, p. 3583-3591 (1995).
- (47) Boullart, W.; Devriendt, K.; Borms, R. e Peeters, J., Identification of the Sequence $\text{CH} (^2\Pi) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$ (and $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2$) Followed by $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{HCO}$ (or $\text{H} + \text{CO}$) as C_2H Source in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$ Atomic Flames. *J. Phys. Chem.*, **100**, p. 998-1007 (1996).
- (48) Peeters, J., Key Reactions in the Oxidation of Acetylene by Atomic Oxygen. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106**, p. 337-342 (1997).
- (49) Dombrowsky, Ch. e Wagner, H. Gg., Investigation of the $^3\text{CH}_2 + \text{O}_2$ Reaction in Shock Waves. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, p. 1048-1055 (1992).
- (50) Kaufman, F., Chemical Kinetics and Combustion: Intricate Paths and Simple Steps. *Nineteenth Symp. (Int.) on Combust.*, The Combustion Institute, p. 1-10 (1982).
- (51) Viossat, N.; Vanpee, M.; Crosnier, J. C. e Sahetchian, K., Computer Simulations of the Low-Temperature Oxidation of Formaldehyde in Oxygen-Poor Mixtures. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, p. 1047-1051 (1995).

- (52) Ranzi, E.; Sogaro, A.; Gaffuri, P.; Pennati, G.; Westbrook, C. K. e Pitz, W. J., A New Comprehensive Reaction Mechanism for Combustion of Hydrocarbon Fuels. *Combust. Flame*, **99**, p. 201-211 (1994).
- (53) Sorensen, C. M. e Feke, G. D., The Morphology of Macroscopic Soot. *Aerosol Sci. Tech.*, **25**, p. 328-337 (1996).
- (54) Koylu, U. O.; McEnally, C. S.; Rosner, D. E. e Pfefferle, L. D., Simultaneous Measurements of Soot Volume Fraction and Particle Size / Microstructure in Flames using a Thermophoretic Sampling Technique. *Combust. Flame*, **110**, p. 494-507 (1997).
- (55) Kazakov, A. e Frenklach, M., On the Relative Contribution of Acetylene and Aromatics to Soot Particle Surface Growth. *Combust. Flame*, **112**, p. 270-274 (1998).
- (56) Xu, F.; Lin, K. C. e Faeth, G. M., Soot Formation in Laminar Premixed Methane-Oxygen Flames at Atmospheric Pressure. *Combust. Flame*, **115**, p. 195-209 (1998).
- (57) Kittelson, D. B., Engines and Nanoparticles: A Review. *J. Aerosol Sci.*, **29**, p. 575-588 (1998).
- (58) Puri, I. K., *Environmental Implications of Combustion Process*, CRC Press, Inc., 1^a Ed., Cap. 3, p. 71-95 (1993).
- (59) D'Alessio, A.; Gambi, G. e Minutolo, P., Properties of Carbonaceous Nanoparticles in flat Premixed C₂H₄/Air Flames with C/O Ranging from 0,4 to Soot Appearance Limit. *Twenty-Seventh Symp. (Int.) on Combust.*, The Combustion Institute, p. 1461-1469 (1998).
- (60) Calcote, H. F., Mechanisms of Soot Nucleation in Flames - A Critical Review. *Combust. Flame*, **42**, p. 215-242 (1981).
- (61) Randy, L.; Wal, V.; Ticich, M. e Stephens, B., Can Soot Particle Size be Determined using Laser-Induced Incandescence? *Combust. Flame*, **116**, p. 291-296 (1999).
- (62) Glassman, I. e Sidebotham, G. W., Flame Temperature and Fuel Concentration Effects on Soot Formation in Inverse Diffusion Flames. *Combust. Flame*, **90**, p. 269-283 (1992).
- (63) Miller, J. A. e Melius, C. F., Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames. *Combustion Flame*, **91**, p. 21-39 (1992).
- (64) Pauwels, J. F., Vanponi, J. V. e Miller, J. A., The Oxidation of Allene in a Low-Pressure H₂/O₂/Ar-C₃H₄ Flame. *Combust. Sci. Tech.*, **110-111**, p. 249-276 (1995).
- (65) Kazakov, A.; Wang, H. e Frenklach, M., Detailed Modeling of Soot Formation in Laminar Premixed Ethylene Flames at Pressure of 10 bar. *Combust. Flame*, **100**, p. 111-120 (1995).

- (66) McEnally, C. S. e Pfefferle, L. D., Species and Soot Concentration Measurements in a Methane/Air Flames Doped with C4 Hydrocarbons. *Combust. Flame*, **115**, p. 81-92 (1998).
- (67) D'Alessio, A.; D'Anna, A.; Gambi, G. e Minutolo, P., The Spectroscopy Characterization of UV Absorbing Nanoparticles in Fuel-Rich Soot Forming Flames. *J. Aerosol Sci.*, **29**, p. 397-409 (1998).
- (68) Benson, S. W., Oxygen Initiated Combustion: Thermochemistry and Kinetics of Unsaturated Hydrocarbons. *Int. J. Chem. Kin.*, **28**, p. 665-672 (1996).
- (69) Harding, L. B. e Wagner, A. F., *J. Phys. Chem.*, **90**, p. 2974 (1986).
- (70) Michael, J. V. e Wagner, A. F., Rate Constants for the Reactions $O + C_2H_2$ e $O + C_2D_2 \rightarrow$ Products, over the Temperature Range ~ 850 - 1950 K, by the Flash Photolysis-Shock Tube Technique. Determination of the Branching Ratio and a Further Theoretical Analysis. *J. Phys. Chem.*, **94**, p. 2453-2564 (1990).
- (71) Miller, W. J. e Palmer, H. B., Chemiluminescence and Radical Reactions in Diffusion Flames of Alkali Metals with Organic Halides. *J. Chem. Phys.*, **40**, p. 3701-3705 (1964).
- (72) Fergunson, R. E., On the Origin of the Electronically Excited C_2^* Radical in Hydrocarbon Flames. *J. Chem. Phys.*, **23**, p. 2085-2089 (1955).
- (73) Gaydon, A. G. e Wolphard, H. G., Predissociation in the Spectrum of OH; the Vibrational and Rotational Intensity Distribution in Flames. *Proc. Roy. Soc. London*, **A208**, p. 63-75 (1951).
- (74) Shuler, K. E., Adiabatic Correlation Rules for Reactions Involving Polyatomic Intermediate Complexes and their Application to the Formation of OH ($^2\Sigma^+$) in the H_2 - O_2 Flame. *J. Chem. Phys.*, **21**, p. 624-632 (1953).
- (75) Hand, C. W. e Kistiakowsky, G. B., Ionization Accompanying the Acetylene-Oxygen Reaction in Shock Waves. *J. Chem. Phys.*, **37**, p. 1239-1245 (1962).
- (76) Grebe, J. e Homann, K. H., Blue-Green Chemiluminescence in the System $C_2H_2/O/H$. Formation of the Emitters CH ($A^2\Delta$), $C_2(d^3\Pi_g)$ and C_2H^* . *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, p. 587-597 (1982).
- (77) Marques, C. S. T., Distribuição de Espécies Luminescentes em Chamas Explosivas de C_2H_2/O_2 . *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, SP (1996).
- (78) Benvenuti, L. H., Construção de um Sistema para Mapeamento Resolvido no Tempo da Emissão de Chamas Explosivas. Estudo de Misturas de Vapor de Etanol e Oxigênio. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, SP (1995).

- (79) Burle Electron Tubes, Lancaster, Catálogo Burle para Fotomultiplicadoras, p.39.
- (80) Oriel Corporation, Stratford , (a) Oriel Booklet of Grating Efficiency Curves, p. 26. (b) Oriel Photomultiplier Detectors, p. 313.
- (81) Bertran, C. A.; Marques, C. S. T e Benvenuti, L. H., Mapping of Luminescent Species in a Flame Front. *Combust. Sci. Tech.*, **139**, p. 1-13 (1998).
- (82) Bertran C. A.; Marques C. S. T. e Benvenuti L. H., Excited Radicals from Acetylene/Oxygen Combustion in a Closed Chamber. *Abstract of Twenty-Seventh Symp. (Int.) on Combust.*, p. 3, Boulder, CO – USA (1998).
- (83) Vaidya, D. B.; Horvath, J. J. e Green, A. E. S., Remote Temperature Measurements in Gas and Gas-Coal Flames using OH (0,0) Middle-UV Band. *Appl. Opt.*, **21**, p. 3357-3362 (1982).
- (84) Dorofeev, S. B.; Sidorov, V. P.; Dvoynishnikov, A. E. e Breitung, W., Deflagration to Detonation Transition in Large Confined Volume of Lean Hydrogen-Air Mixtures. *Combust. Flame*, **104**, p. 95-110 (1996).
- (85) Turanyi, T., KINAL: A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms. *Computers Chem.*, **14**, p.253-254 (1990).
- (86) Turanyi, T., KINAL: A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms, User's Manual Version 2.0 (1991).
- (87) Gottwald, B. A. e Wanner, G., A Reliable Rosenbrock Integrator for Stiff Differential Equations. *Computing*, **26**, p.355-360 (1981).
- (88) Eraslan, A. N. e Brown, R. C., Chemiionization and Ion-Molecule Reactions in Fuel-Rich Acetylene Flames. *Combust. Flame* **74**, 1, p.19-37 (1988).
- (89) Baulch, D. L.; Colbos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, T.; Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W. e Warnatz, J., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling-Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**, p.847-1033 (1994).
- (90) Lindstedt, R. P. e Skevis, G., Chemistry of Acetylene Flames. *Combust. Sci. Tech.*, **125**, p. 73-137 (1997).
- (91) Dandy, D. S. e Vosen, S. R., Numerical and Experimental Studies of Hydroxyl Radical Chemiluminescence in Methane-Air Flames. *Combust. Sci. Tech.*, **82**, p.131-150 (1992).
- (92) Meier, U. E.; Hunziker, L. E. e Crosley, D. R., Collisional Quenching of the B²A'(000) State of HCO. *J. Phys. Chem.*, **95**, p. 5163-5165 (1991).

- (93) Sappey, A. D. e Crosley, D. R., Laser-induced Fluorescence in the B-X System of the HCO Radical. *J. Chem. Phys.*, **93**, p. 7601-7608 (1990).
- (94) Filseth, S. V.; Hancock, G.; Fournier, J. e Meier, K., Quenching of C_2 ($a^3\Pi_u$) Produced in an Intense Infrared Laser Field. *Chem. Phys. Lett.*, **61**, p.288-292 (1979).
- (95) Porter, R. P.; Clark, A. H.; Kaskan, W. E. e Browne, W. E., A Study of Hydrocarbon Flames. *Eleventh Symp. (Int.) on Combust.*, p. 907-917 (1967).
- (96) Bleekrode, R. e Nieuwpoort, W. C., Absorption and Emission Measurements of C_2 e CH Electronic Bands in Low-Pressure Oxyacetylene Flames. *J. Chem. Phys.*, **43**, p. 3680-3687 (1965).
- (97) Bulewicz, E. M.; Padley, P. J. e Smith, R. E., Spectroscopy Studies of C_2 , CH and OH Radicals in Low Pressure Acetylene + Oxygen Flames. *Proc. Roy. Soc. London*, **A315**, p.129-148 (1970).
- (98) Bertran C. A.; Marques C. S. T. e Benvenuti L. H., Soot Formation in the C_2H_2/O_2 Combustion in a Closed Chamber. Submetido a *Chem. Comm.* (1999).
- (99) Saito, K.; Gordon, A. S.; Williams, F. A. e Stickle, W. F., A Study of the Early History of Soot Formation in Various Hydrocarbon Diffusion Flames. *Combust. Sci. Tech.*, **80**, p. 103-119 (1991).
- (100) Gritzo, L. A.; Sivathanu, Y. R. e Gill, W., Transient Measurements of Radiative Properties, Soot Volume Fraction and Soot Temperature in a Large Pool Fire. *Combust. Sci. Tech.*, **139**, p. 113-136 (1998).
- (101) Mulholland, G. W.; Koseki, H. e Liggett, W., The Effect of Pool Diameter on the Properties of Smoke Produced by Crude Oil Fire. *Twenty-Sixth Symp. (Int.) on Combust.*, Naples, Italy (1996).

ANEXO

Análise dos Produtos da Combustão por CGEM

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CGEM) não é uma técnica normalmente utilizada para a obtenção de dados quantitativos. Entretanto, a opção por este método de análise neste trabalho é justificável, visto que o principal objetivo dessas análises foi verificar se há ou não o consumo total de acetileno em todas as reações de combustão estudadas e para tal, a precisão dos resultados foi satisfatória. Além disso, o método de análise por CGEM possibilitou a quantificação de acetileno sem a necessária separação cromatográfica de acetileno dos demais componentes da misturas, após a combustão. As facilidades de aplicação do método e a finalidade da análise, que não exige alta precisão, tornaram a técnica de CGEM apropriada.

Como apresentado na seção parte experimental, foram realizadas análises por CGEM em triplicatas para amostras gasosas das misturas, antes da combustão e dos produtos da combustão de cada mistura estudada. Foram monitorados os íons de massa 16 (O^+) e 32 (O_2^+) referente a espécie O_2 , 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) relativo a espécie C_2H_2 e 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+) referente, respectivamente, as espécies CO , CO_2 e Ar para cada amostra analisada. Para cada mistura, antes e após a combustão, foram obtidos 3 cromatogramas de corrente total de cada íon monitorado. Dado o grande número de dados e a boa reprodutibilidade entre eles, serão apresentados apenas um cromatograma dos íons de interesse para cada mistura estudada (Figuras 71 a 94).

O cromatograma obtido através do monitoramento da corrente relativa a cada íon, permite calcular a abundância relativa pela integração da corrente total do íon monitorado, durante o tempo de corrida do cromatograma. As abundâncias dos íons 24 e 25 foram desprezíveis na análise das misturas obtidas após a combustão.

A Tabela 11 apresenta as abundâncias totais (média da injeção de três amostras) para cada íon, obtidas para as misturas antes da combustão e para as misturas dos produtos da combustão.

Como os experimentos foram realizados em dias diferentes e o espectrômetro de massa tem uma flutuação na sua resposta de corrente iônica, refletindo mais significativamente para as espécies em menor concentração, os dados foram normalizados em função da resposta da corrente do íon argônio ($m/z = 40$), cuja concentração nas amostras é maior. Dessa forma, foram calculados a partir dos dados da Tabela 11, os percentuais de cada íon em relação à abundância total do íon argônio para uma melhor comparação dos resultados, permitindo principalmente identificar se todo acetileno foi consumido durante os processos de combustão investigados.

Tabela 11: Abundâncias totais médias (3 amostras) dos íons referentes as espécies C_2H_2 , O_2 , CO , CO_2 e Ar para as amostras das misturas antes da combustão e para as amostras dos produtos da combustão das diferentes misturas analisadas por CGEM.

Amostras	Abundância total média, área sob o cromatograma dos íons / u. a.				
	C_2H_2 (24+25+26)	CO (28)	O_2 (16+32)	Ar (40)	CO_2 (44)
1) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg $P_{O_2} = 100$ mmHg (R = 0,40)	6.241.214 ± 298.847	3.355.696 ± 211.008	8.747.407 ± 305.356	105.936.071 $\pm 2.199.298$	—
2) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg $P_{O_2} = 100$ mmHg (R = 0,40)	36.250 ± 3.798	24.606.090 $\pm 2.205.386$	3.591.211 ± 621.353	135.274.472 $\pm 3.465.664$	16.128.580 ± 670.398
3) Combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg $P_{O_2} = 100$ mmHg $P_{Ar} = 70$ mmHg (R = 0,40)	31.345 ± 4.516	4.114.236 ± 775.281	513.580 ± 96.058	38.571.753 $\pm 7.029.667$	1.884.148 ± 250.443
4) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 60$ mmHg $P_{O_2} = 150$ mmHg (R = 0,40)	8.124.125 ± 955.526	1.074.263 ± 61.985	11.568.549 $\pm 1.297.785$	97.793.902 $\pm 12.825.575$	—
5) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 60$ mmHg $P_{O_2} = 150$ mmHg (R = 0,40)	69.834 ± 2.949	33.521.648 $\pm 2.048.025$	3.349.698 ± 621.353	122.629.005 ± 985.490	17.710.267 ± 463.997
6) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg (R = 0,65)	7.765.627 ± 63.954	3.485.557 ± 341.235	6.807.547 ± 345.943	90.565.905 $\pm 1.864.541$	—
7) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg (R = 0,65)	34.416 ± 1.566	26.583.994 ± 802.502	3.133.240 ± 195.195	88.105.797 ± 660.804	1.050.000 ± 15.538
8) Combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg $P_{Ar} = 70$ mmHg (R = 0,65)	— ± 449.779	7.935.097 ± 449.779	770.611 ± 112.227	32.356.941 $\pm 1.034.256$	520.492 ± 20.233
9) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 83$ mmHg $P_{O_2} = 127$ mmHg (R = 0,65)	15.404.054 $\pm 2.027.448$	4.498.596 ± 524.748	11.948.457 $\pm 1.346.341$	90.190.857 $\pm 9.428.937$	9.089 ± 7.871
10) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 83$ mmHg $P_{O_2} = 127$ mmHg (R = 0,65)	58.058 ± 12.543	26.199.758 $\pm 2.735.363$	1.544.546 ± 67.464	61.379.739 $\pm 4.823.707$	376.098 ± 50.510

A Tabela 12 mostra os percentuais de cada íon em relação ao íon argônio para as amostras das misturas antes da combustão, e para as amostras dos produtos da combustão das diferentes misturas analisadas por CGEM.

As abundâncias relativas ao íon 28, observadas nas misturas antes da combustão (Tabela 11 e 12), correspondem provavelmente a contaminação da amostra por N_2 , antes da injeção no cromatógrafo (microseringa).

Tabela 12: Percentuais de abundância média (3 amostras) dos íons referentes as espécies C_2H_2 , O_2 , CO , CO_2 para as amostras das misturas antes da combustão e para as amostras dos produtos da combustão das diferentes misturas, analisadas por CGEM.

Amostras	Percentual de abundância de cada íon em relação ao íon 40 (Ar) / %			
	C_2H_2 (24+25+26)	CO (28)	O_2 (16+32)	CO_2 (44)
1) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg $P_{O_2} = 100$ mmHg (R = 0,40)	5,89±0,18	3,17±0,13	8,26±0,17	—
2) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg $P_{O_2} = 100$ mmHg (R = 0,40)	0,03±0,00	18,18±1,09	2,65±0,37	11,92±0,12
3) Combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ $P_{C_2H_2} = 40$ mmHg, $P_{O_2} = 100$ mmHg $P_{Ar} = 70$ mmHg (R = 0,40)	0,08±0,00	10,67±0,11	1,33±0,01	4,88±0,24
4) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 60$ mmHg $P_{O_2} = 150$ mmHg (R = 0,40)	8,32±0,08	1,12±0,08	11,85±0,24	—
5) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 60$ mmHg $P_{O_2} = 150$ mmHg (R = 0,40)	0,06±0,00	27,33±1,37	2,73±0,49	14,44±0,29
6) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg (R = 0,65)	8,58±0,13	3,84±0,31	7,51±0,23	—
7) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg (R = 0,65)	0,04±0,00	30,17±0,60	3,55±0,18	1,19±0,01
8) Combustão de $C_2H_2/O_2/Ar$ $P_{C_2H_2} = 55$ mmHg $P_{O_2} = 85$ mmHg $P_{Ar} = 70$ mmHg (R = 0,65)	—	24,52±0,74	2,38±0,29	1,61±0,02
9) Mistura de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 83$ mmHg $P_{O_2} = 127$ mmHg (R = 0,65)	17,06±0,51	5,01±0,10	13,24±0,13	0,01±0,01
10) Combustão de C_2H_2/O_2 $P_{C_2H_2} = 83$ mmHg $P_{O_2} = 127$ mmHg (R = 0,65)	0,09±0,01	42,63±0,85	2,53±0,10	0,61±0,03

Os resultados apresentados na Tabela 12, mostram que todo acetileno foi consumido durante a combustão das misturas de C_2H_2/O_2 com R = 0,40 e R = 0,65 à pressão inicial de 140mmHg e 210mmHg e das misturas de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg, uma vez que a somatória da abundância dos íons 24, 25 e 26, após a combustão dessas misturas, é no máximo 1% da somatória da abundância desses íons na mistura inicial, antes da combustão.

Esses resultados permitem concluir que na combustão das misturas de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg e 210mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210 mmHg com $R \leq 0,65$,

todo acetileno é queimado, visto que na combustão da mistura, onde a concentração de acetileno é maior, não há excesso de acetileno, após a queima. Logo, não foi necessário realizar as análises por CGEM dos produtos da combustão das misturas mais pobres (com $R = 0,12$ e $R = 0,27$) de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg e 210mmHg e de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210mmHg.

Como todo acetileno foi consumido durante a reação de combustão, pode-se calcular a eficiência de produção desses radicais em cada processo de combustão estudado. Essa análise da eficiência de produção dos radicais excitados não foi realizada para a combustão das misturas com $R = 1,00$, porque durante a combustão dessas misturas houve uma grande formação de partículas de fuligem, simultânea a formação dos radicais excitados e portanto, a emissão observada desses radicais dever estar sendo absorvida e espalhada em parte pelas partículas de fuligem e/ou estar sendo influenciada pela emissão dessas partículas, se incandescentes. Dado que o principal objetivo das análises dos produtos da combustão por CGEM era obter a eficiência de produção dessas espécies, não foram realizadas análises para os produtos da combustão das misturas com $R = 1,00$.

Outro dado importante, que pode ser observado através dos resultados das análises dos produtos da combustão por CGEM, é a proporção dos produtos CO e CO_2 . Nos processos de combustão de C_2H_2/O_2 e $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$, todo acetileno é praticamente convertido em CO, não se formando uma quantidade apreciável de CO_2 . E para a combustão das misturas estequiométricas, o CO ainda é o principal produto, pois a abundância total média do íon 28 (íon molecular do CO), observada após a combustão dessas misturas, é cerca de 1,5 a 2 vezes a abundância do íon 44, referente ao CO_2 .

Cromatogramas para a mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$) à pressão inicial de 140 mmHg.

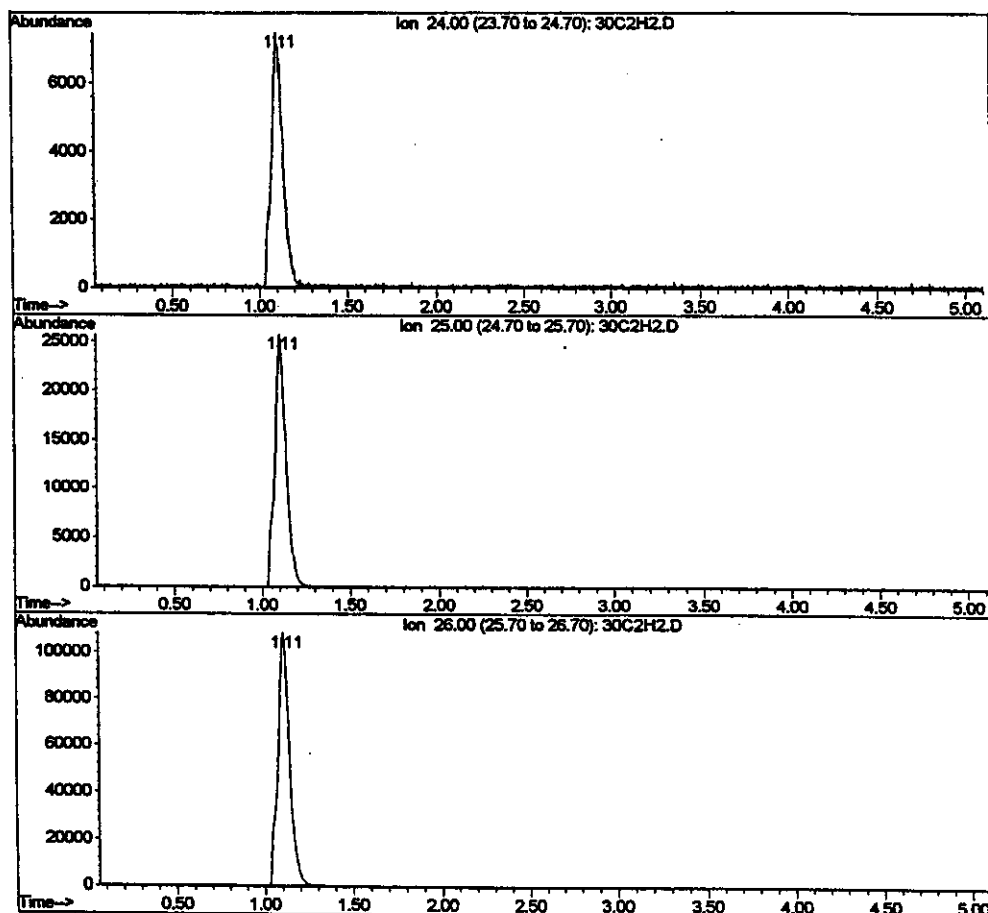


Figura 71: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

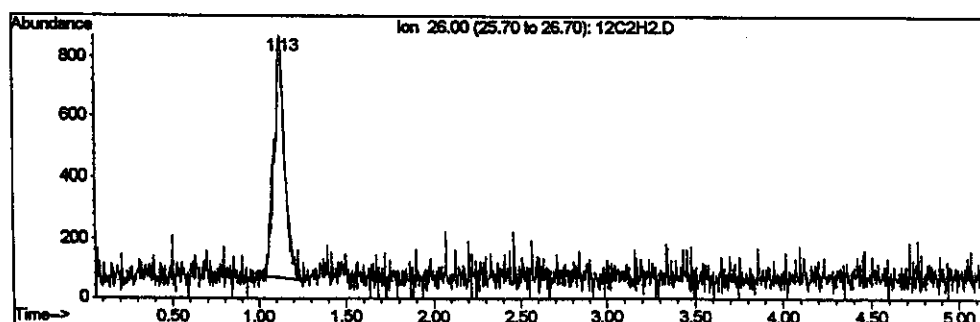


Figura 72: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg.

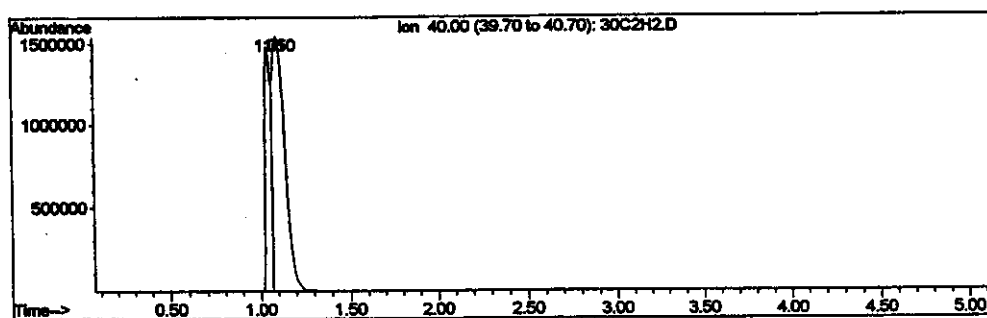


Figura 73: Cromatograma do íon molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

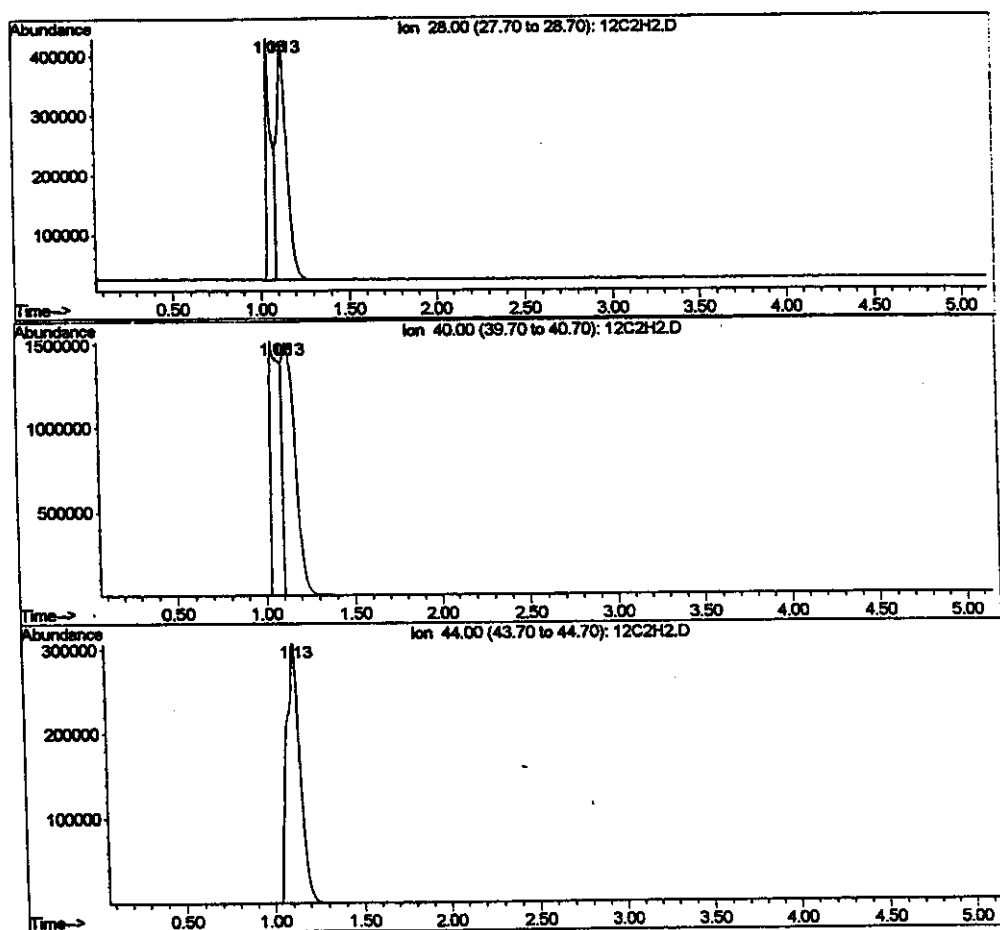


Figura 74: Cromatogramas para os íons moleculares do CO, CO_2 e Ar, 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg.

Cromatogramas para a mistura estequiométrica de $C_2H_2/O_2/Ar$ ($R = 0,40$) à pressão inicial de 210 mmHg.

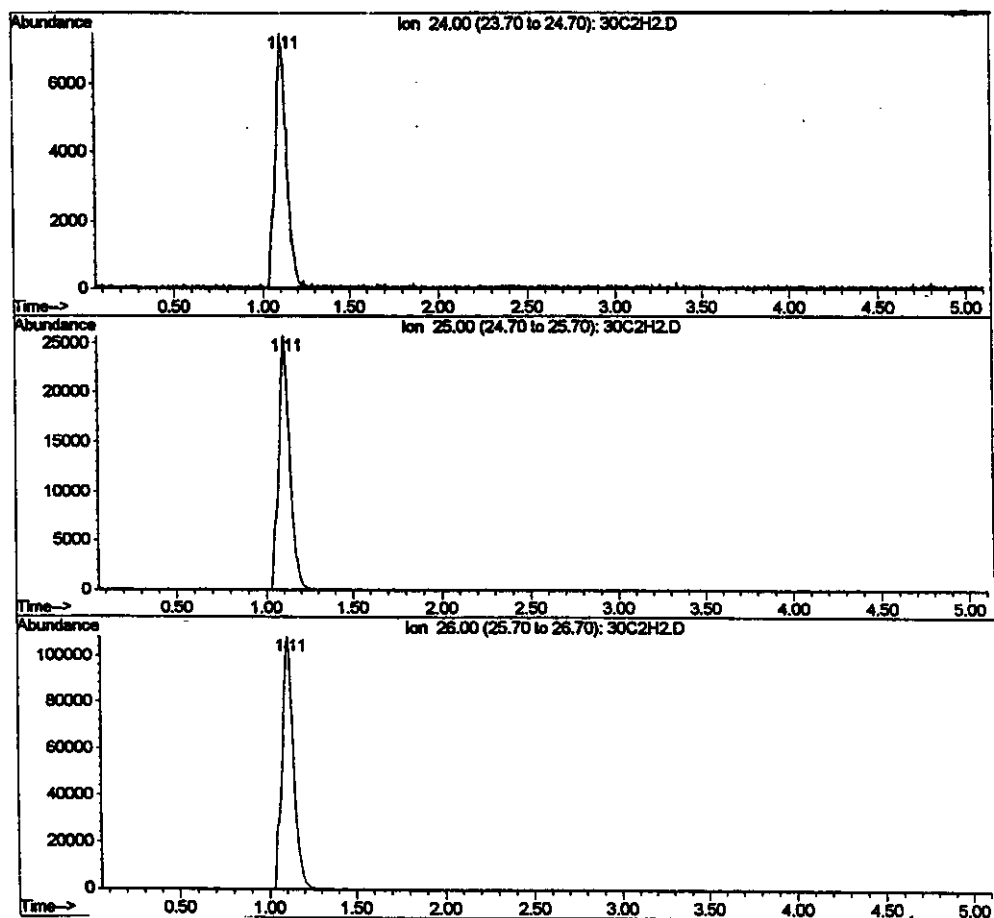


Figura 75: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

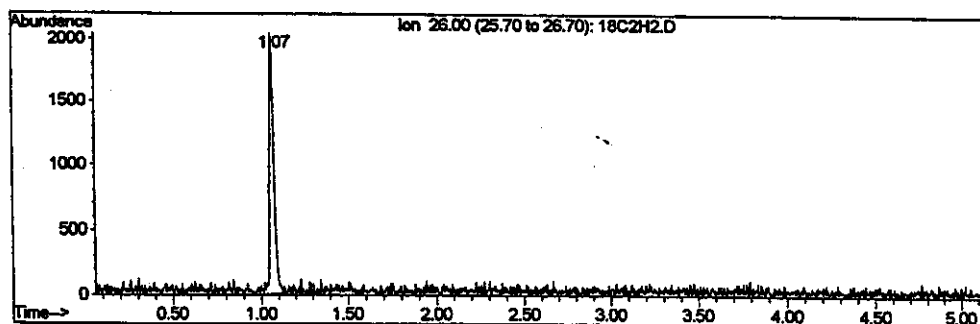


Figura 76: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de $C_2H_2/O_2/Ar$ à pressão inicial de 210mmHg.

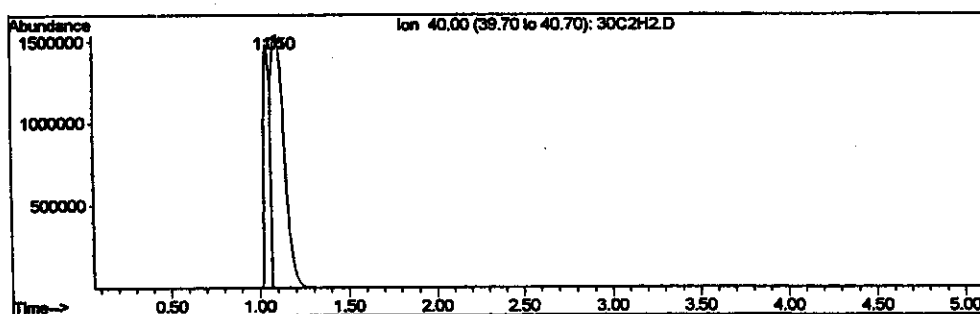


Figura 77: Cromatograma do íon molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

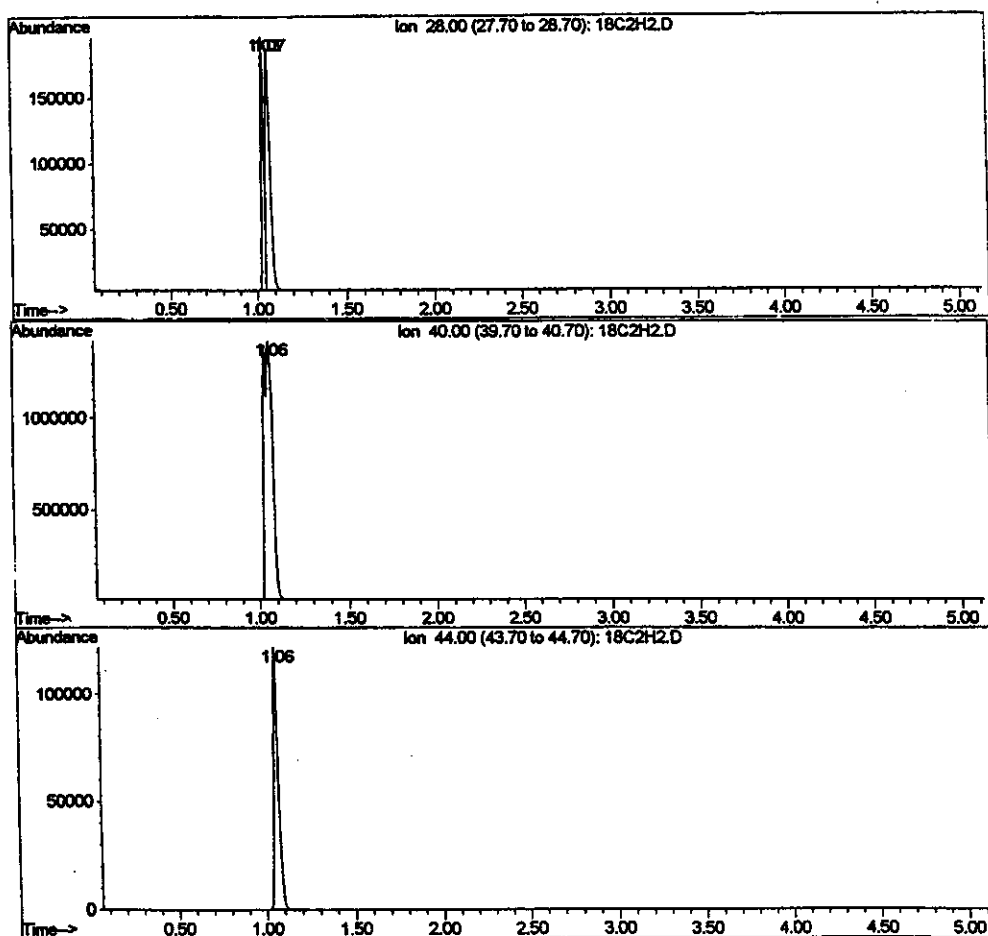


Figura 78: Cromatogramas para os íons moleculares do CO, CO_2 e Ar, 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+), obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à pressão inicial de 210mmHg.

Cromatogramas para a mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 ($R = 0,40$) à pressão inicial de 210 mmHg.

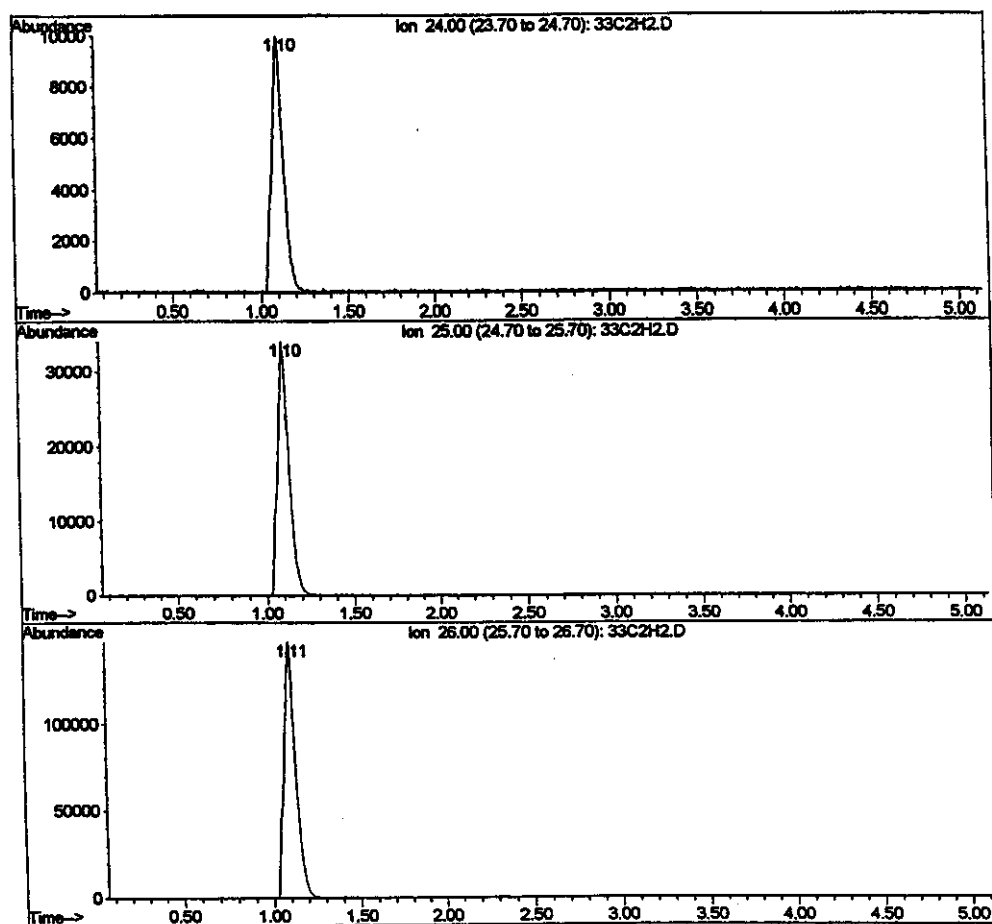


Figura 79: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210mmHg, antes da combustão.

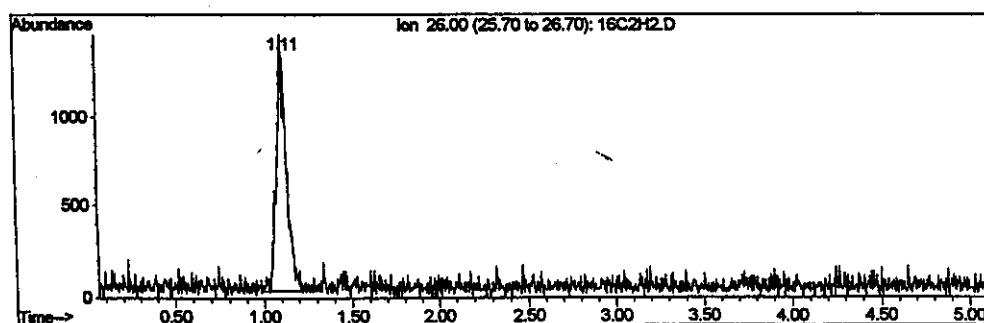


Figura 80: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210mmHg.

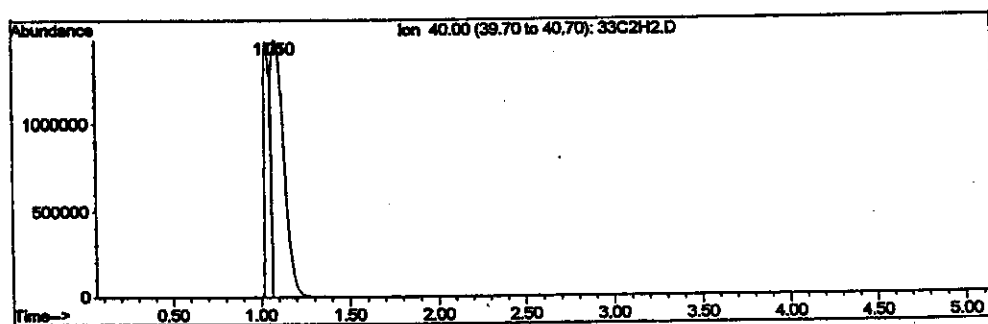


Figura 81: Cromatograma do íon molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210mmHg, antes da combustão.

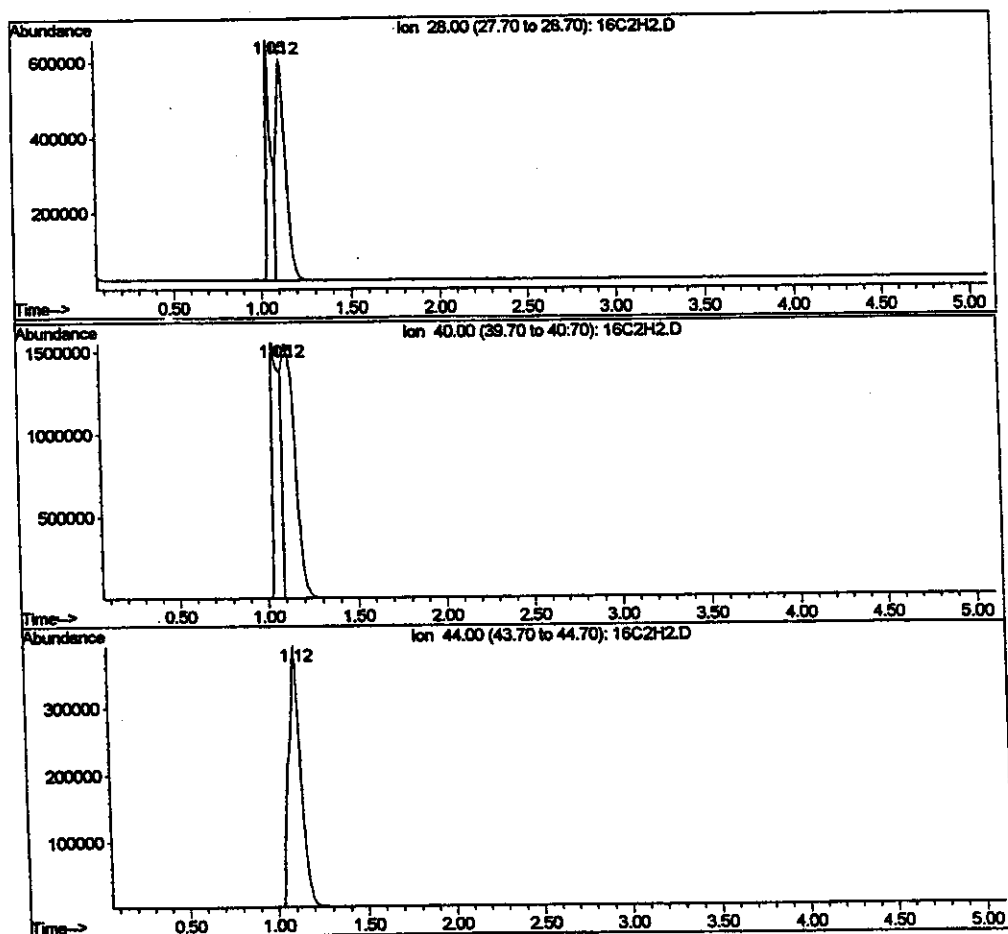


Figura 82: Cromatogramas para os íons moleculares do CO , CO_2 e Ar , 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+), obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura estequiométrica de C_2H_2/O_2 à pressão inicial de 210mmHg.

Cromatogramas para a mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140 mmHg.

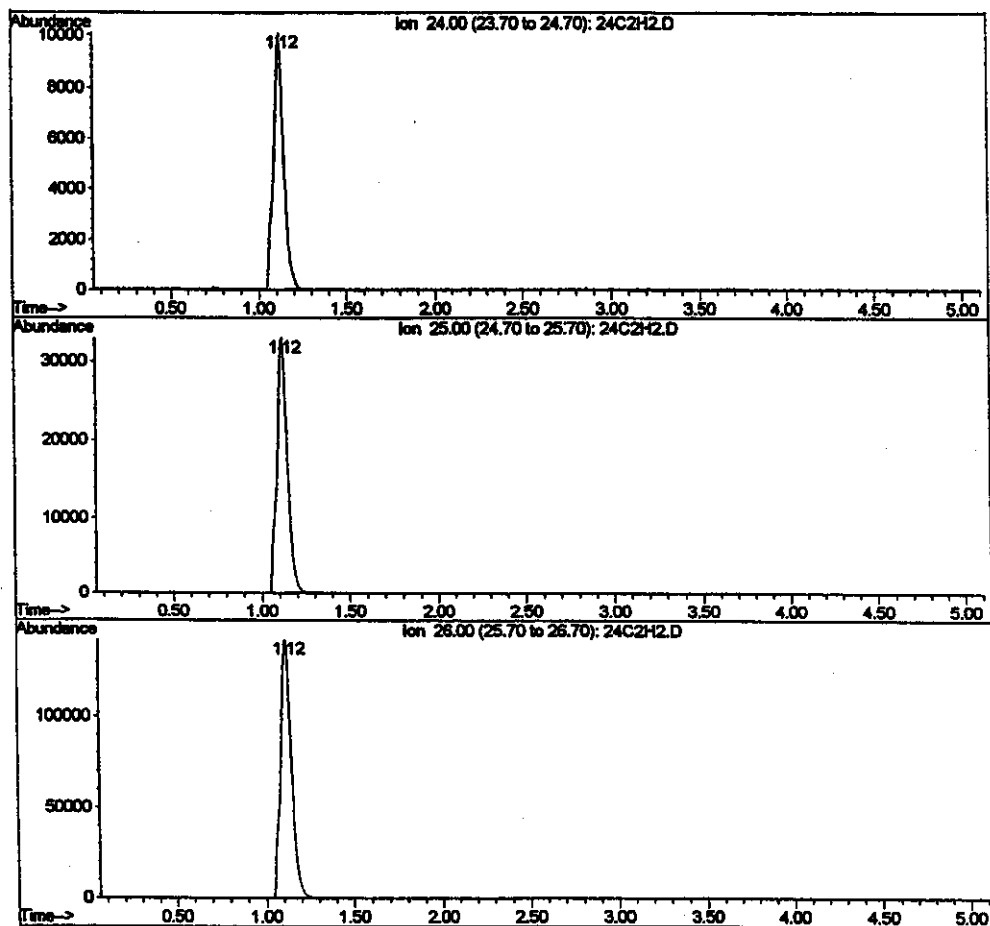


Figura 83: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

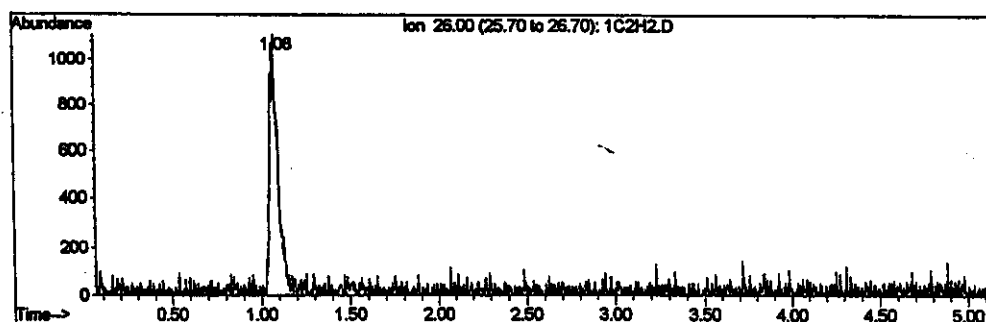


Figura 84: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg.

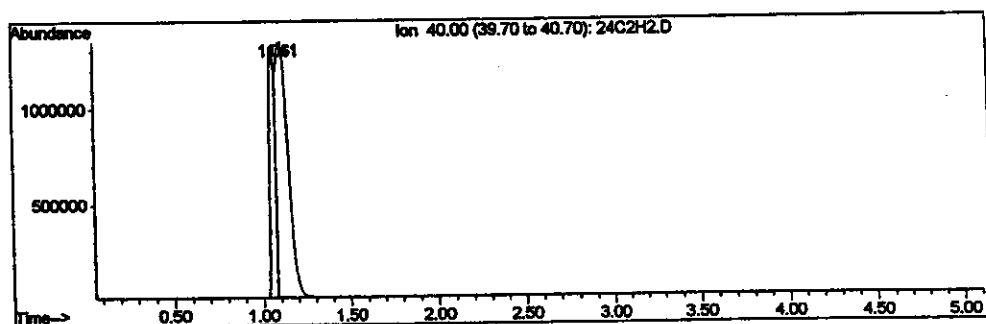


Figura 85: Cromatograma do íon molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

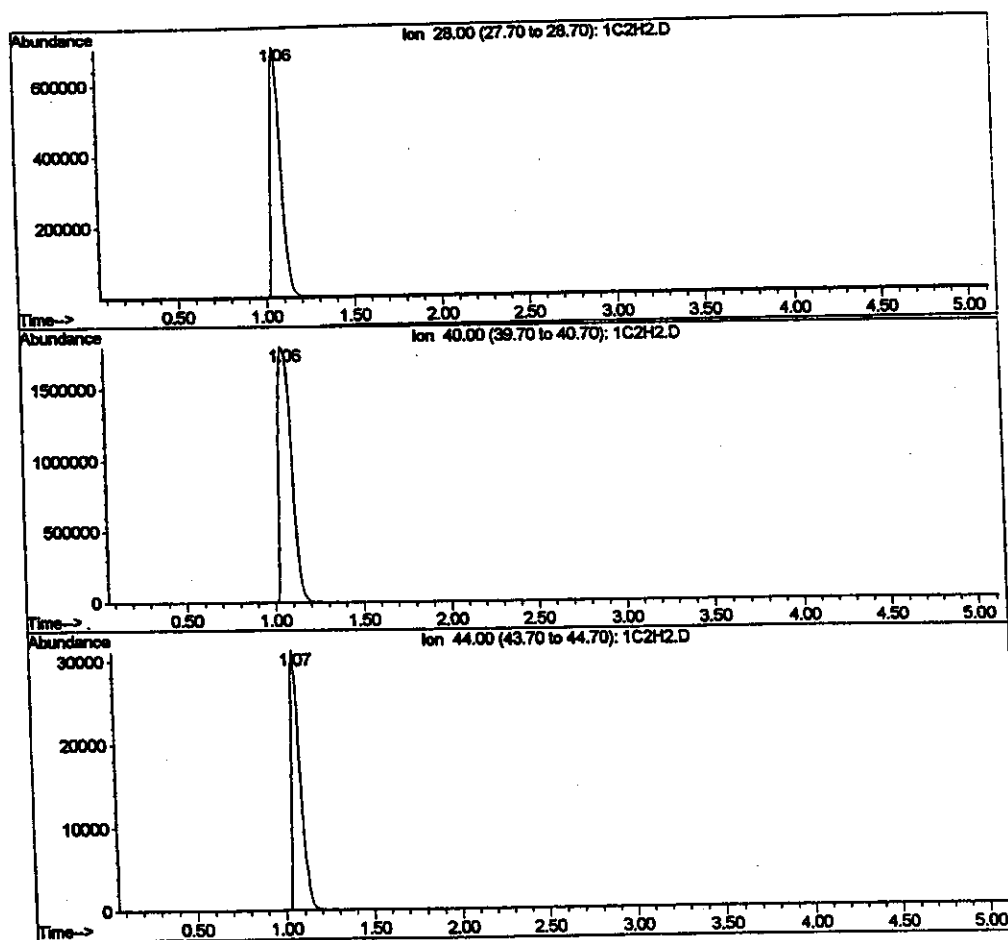


Figura 86: Cromatogramas para os íons moleculares do CO, CO_2 e Ar, 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+), obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg.

Cromatogramas para a mistura de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210 mmHg.

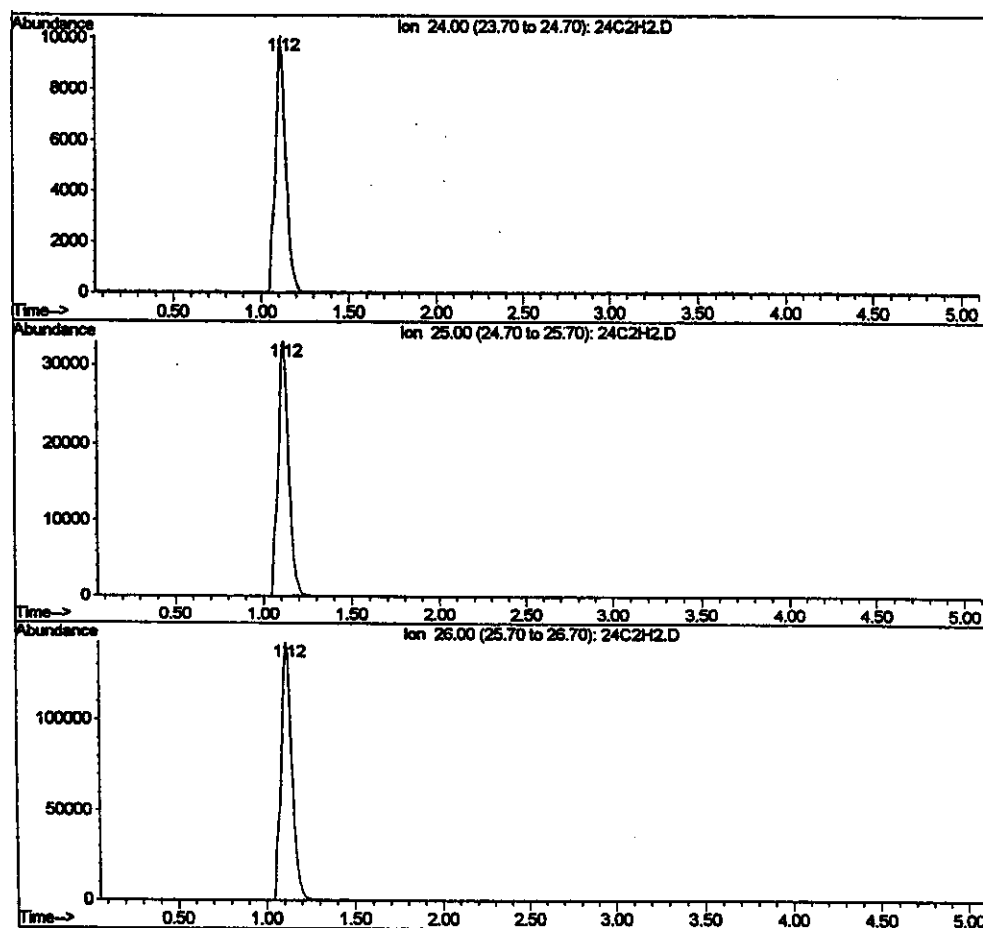


Figura 87: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

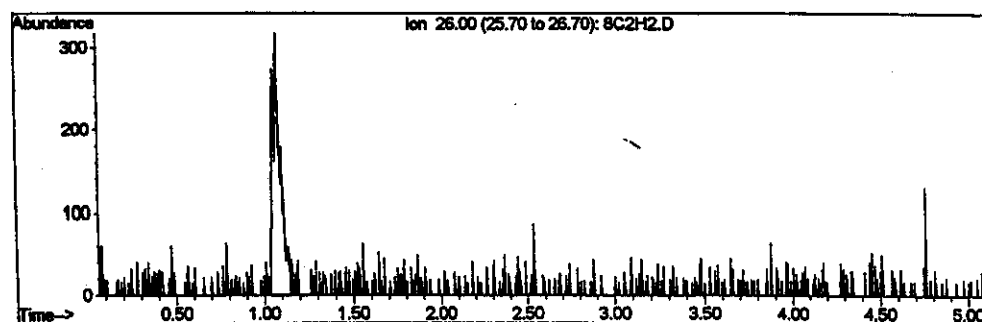


Figura 88: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura de $C_2H_2/O_2/Ar$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg.

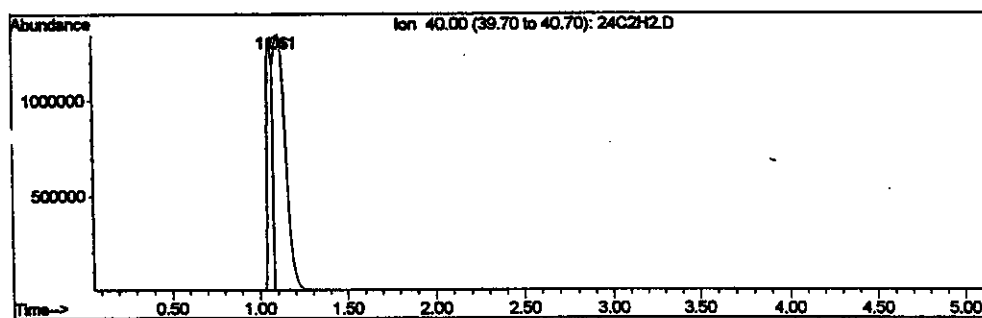


Figura 89: Cromatograma do ion molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 140mmHg, antes da combustão.

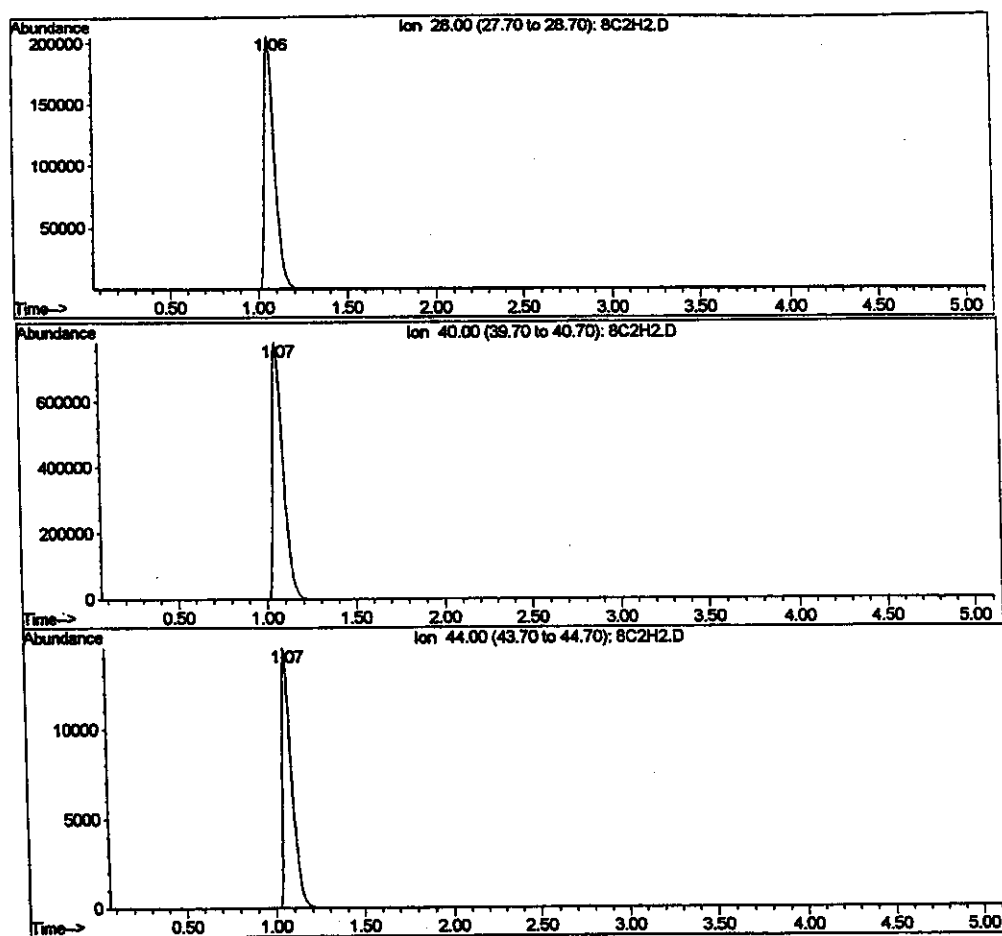


Figura 90: Cromatogramas para os ions moleculares do CO, CO_2 e Ar, 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+), obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg.

Cromatogramas para a mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210 mmHg.

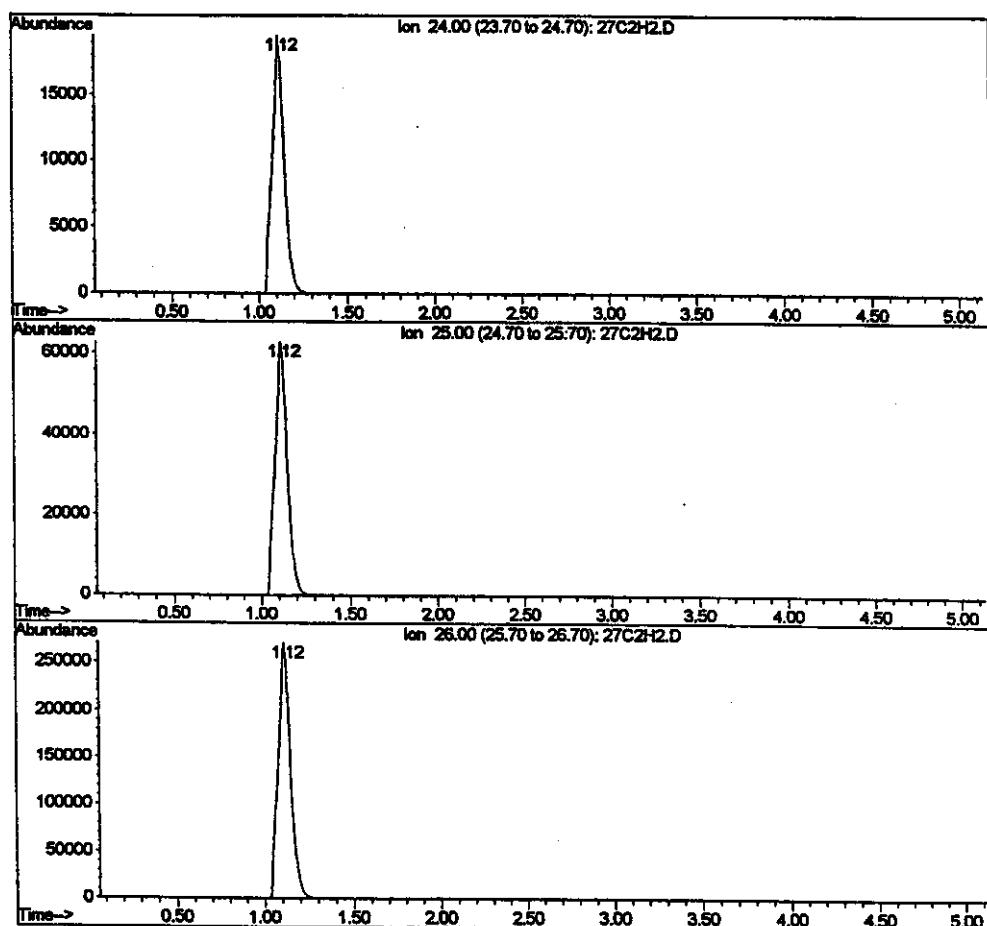


Figura 91: Cromatogramas para os íons 24 (C_2^+), 25 (C_2H^+) e 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg, antes da combustão.

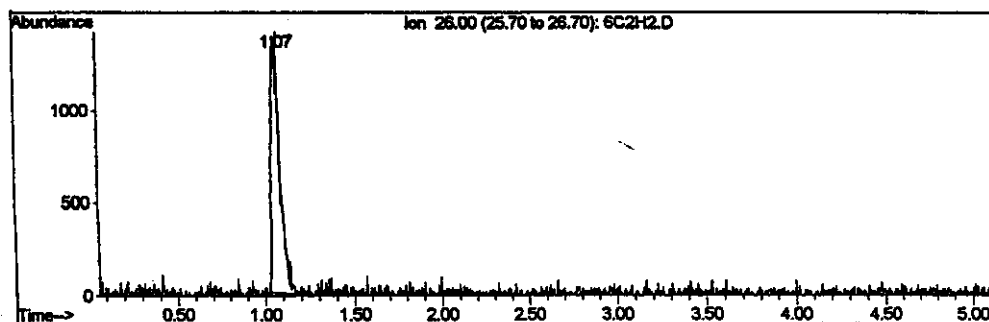


Figura 92: Cromatograma do íon molecular do acetileno, 26 ($C_2H_2^+$) obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg.

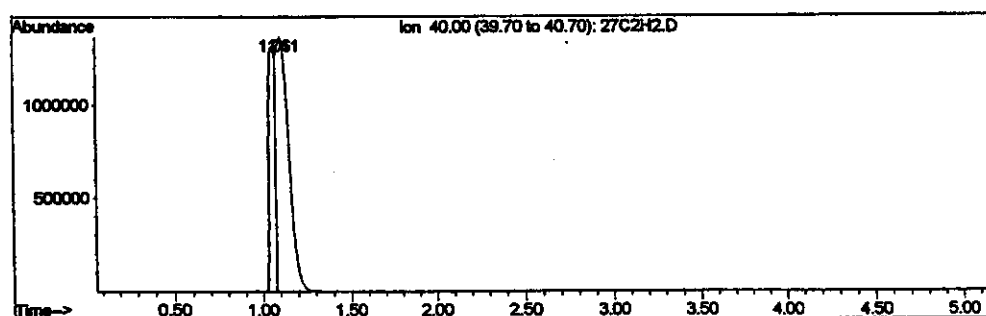


Figura 93: Cromatograma do íon molecular do argônio, 40 (Ar^+) obtido para a injeção de 100 μL da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg, antes da combustão.

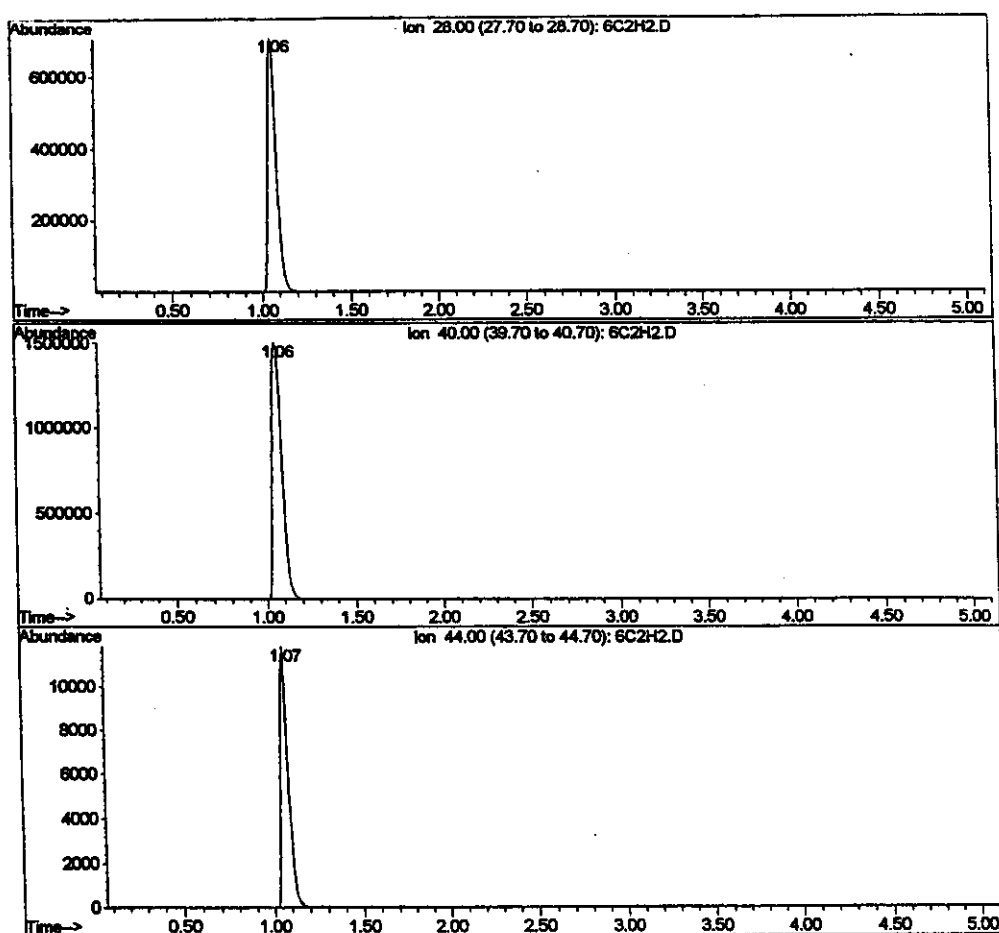


Figura 94: Cromatogramas para os íons moleculares do CO, CO_2 e Ar, 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) e 40 (Ar^+), obtido para a injeção de 100 μL após a combustão da mistura de C_2H_2/O_2 com $R = 0,65$ à pressão inicial de 210mmHg.