



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

Determinação de Temperatura de Chama por Espectroscopia de Emissão

Tese de Doutorado

Dermeval Carinhana Junior

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Campinas - 2006

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

C191d	<p>Carinhana Junior, Dermeval. Determinação de temperatura de chama por espectroscopia de emissão / Dermeval Carinhana Junior. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.</p> <p>Orientador: Celso Aparecido Bertran.</p> <p>Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Combustão. 2. <i>GLP</i>. 3. Linha reversa. 4. <i>Boltzmann</i>. I. Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Determination of flame temperature by emission spectroscopy

Palavras-chaves em inglês: Combustion, LPG, Reversal line, Boltzmann

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Celso Aparecido Bertran (Orientador); Luiz Gilberto Barreta, Cristiane Aparecida Martins, Francisco B. Teixeira Pessine, Edvaldo Sabadini; Fred Yukio Fujiwara (s) , Ana Flávia Nogueira (s)

Data de defesa: 06/02/2006

Três coisas se reforçam dia a dia, visto que a maior soma de esforços vai,
sem cessar, em direção delas: o amor; a ciência; a plena justiça.

Três coisas se enfraquecem cada dia, porque a maior soma de esforços vai
contra elas: o ódio; a deslealdade; a ignorância.

Tríades Druidas

Agradecimentos

Ao Prof. Bertran pela orientação e confiança em mim depositada.

Aos amigos e colegas do Instituto de Estudos Avançados, sem os quais este trabalho teria sido muito mais árduo.

A outras tantas pessoas que de forma anônima, e muitas vezes insuspeita, contribuíram para que se criassem as condições favoráveis para o bom andamento desse trabalho.

Curriculum Vitae

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 – 2005, Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, “Determinação de Temperatura de Chama por Espectroscopia de Emissão”, Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran.

1997 – 1999, Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, “Desenvolvimento de célula fotovoltaica utilizando polianilina e eletrólito polimérico.”, Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.

1992 – 1995, Bacharelado em Química, Universidade de São Paulo, USP.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Instituto de Estudos Avançados, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial - CTA

2002 – Atual, Assistente de Pesquisa.

Linhas de pesquisa: Combustão, Espectroscopia, Hipersônica.

TABALHOS COMPLETOS EM EVENTOS

CARINHANA JUNIOR, Dermeval; SANTOS, Alberto Monteiro dos; BARRETA, Luiz Gilberto; BERTRAN, Celso Aparecido. Temperature Measurement of Liquefied Gas Flames Using Emission Spectroscopy. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos. Anais XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005.

BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; CARINHANA JUNIOR, Dermeval; SANTOS, Alberto Monteiro dos. Viability of Flame Temperature Measurements by Low-Resolution OH-Emission Spectroscopy. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos. Anais do XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005.

CARINHANA JUNIOR, Dermeval; ROCHA, Cláudio José; SANTOS, Alberto Monteiro dos; BARRETA, Luiz Gilberto; BERTRAN, Celso Aparecido. Mapping of CH, C2 and OH radicals in Liquefied Petroleum Gas Flames. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2004, Poços de Caldas. Anais de Óptica. São Paulo: SBF, 2004. v. 6, p. 726-1.

BARRETA, Luiz Gilberto; ROCHA, Cláudio José; CARINHANA JUNIOR, Dermeval; SBAMPATO, Maria Esther; OLIVEIRA, Antônio Carlos de; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos. Emission Spectroscopy of CH Radical to determine the Temperature of Ethanol Flame. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2003, Caxambu. Anais da Sessão de Óptica. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2003.

TABALHOS RESUMIDOS EM EVENTOS

CARINHANA JUNIOR, Dermeval; ROCHA, Cláudio José; BARRETA, Luiz Gilberto; SANTOS, Alberto Monteiro dos; BERTRAN, Celso Aparecido. Análise Espectroscópica da Combustão de Etanol: Emissão de CH* Como Sonda de Diferentes Regiões da Chama. In: XXVI REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas - SP. Livros de Resumos da XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2003.

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

CARINHANA JUNIOR, Dermeval; PAOLI, Marco-Aurelio de; CASTRO, Cláudia S C de; SOUZA, Gerardo G B de. Micrometer patterning using synchrotron radiation of the Polyaniline-PVC blend. *Advanced Materials*, 10, 241 (2000).

Resumo

DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE CHAMA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO. A espectroscopia de emissão foi empregada na determinação da temperatura de chamas pré-misturadas de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Foi investigada a emissão natural dos radicais OH^* , C_2^* e CH^* em chamas apresentando três diferentes condições de queima: razão equimolar combustível/comburente (chama estequiométrica), excesso de combustível (chama rica) e excesso de oxidante (chama pobre). A temperatura rotacional determinada para o radical CH^* foi de 2845 ± 70 K. Este valor não apresentou variação significativa com respeito ao tipo de chama analisada, sendo condizente com a temperatura de chama adiabática calculada para os sistemas analisados, que variou de 2857 K (chama rica) a 2910 K (chama pobre). Os resultados de determinação de temperatura rotacional para esse radical também são comparáveis à temperatura translacional da chama. A temperatura translacional foi determinada por via indireta, através do método da linha reversa do sódio. Esta técnica foi escolhida por ser absolutamente independente da emissão natural dos radicais e por ser de uso consagrado na literatura. A temperatura vibracional determinada para o radical CH^* foi de 4600 ± 127 K, indicando que o tempo de meia-vida desse radical é insuficiente para que se estabeleça o equilíbrio entre os modos rotacional e vibracional. Com respeito aos demais radicais, C_2^* e OH^* , foram obtidos valores de temperatura rotacional muito superiores aos determinados para a espécie CH^* , sugerindo-se que, para o caso dessas espécies, a temperatura rotacional não atingiu o equilíbrio com respeito à temperatura translacional. Todo o trabalho experimental foi desenvolvido nos laboratórios do Instituto de Estudos Avançados do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (IEAv/CTA).

Abstract

DETERMINATION OF FLAME TEMPERATURE BY EMISSION SPECTROSCOPY. Emission spectroscopy has been used in the temperature determination of pre-mixed flames of LPG (Liquefied Petroleum Gas). Natural emission processes of OH^* , C_2^* e CH^* radicals have been investigated in flames under three different burn conditions: fuel/oxydizer equimolar ratio (stoichiometric flame), fuel excess (rich flame), and oxydizer excess (lean flame). Rotational temperature of CH^* was determined as 2845 ± 70 K. This value did not show a significant variation with respect to the type of flame analyzed and it is compatible with the calculated adiabatic flame temperature of the investigated systems, which varied from 2857 K (rich flame) to 2910 K (lean flame). Rotational temperature results obtained from this radical emission are also comparable with the flame translational temperature. This temperature has been determined by an indirect measurement, using the sodium line-reversal method. This technique was chosen because the emission measured is absolutely independent from the natural emission and its use is well established in literature. The calculated vibrational temperature was 4600 ± 127 K, indicating that the CH^* half-life time is insufficient for equilibrium establishment between its rotational and vibrational modes. With respect to the others radicals, C_2^* and OH^* , rotational temperature determination has shown higher values than were calculated to the CH^* specie. The results suggest, in the case of C_2^* and OH^* , rotational temperature has not achieved equilibrium state with respect to the translational temperature. All experimental work has been developed at the laboratories of Instituto de Estudos Avançados / Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (IEAv/CTA).

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ASPECTOS GERAIS DE CHAMAS	1
1.2	DIAGNÓSTICO DE COMBUSTÃO.....	4
1.3	ESPECTROSCOPIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS	7
1.3.1	<i>Espectros rotacionais puros</i>	<i>7</i>
1.3.2	<i>Espectros vibracionais puros</i>	<i>11</i>
1.3.3	<i>Espectros ro-vibracionais.....</i>	<i>15</i>
1.3.4	<i>Espectros ro-vibrônicos.....</i>	<i>20</i>
1.3.5	<i>Intensidade das linhas/ Distribuição de populações</i>	<i>25</i>
1.4	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE CHAMAS	31
2	OBJETIVOS	41
3	EXPERIMENTAL	42
3.1	SISTEMA DE COMBUSTÃO.....	42
3.1.1	<i>Queimador 1: Etanol.....</i>	<i>42</i>
3.1.2	<i>Queimador 2: GLP (Gás Liquefeito de Petróleo).....</i>	<i>44</i>
3.2	SISTEMA DE AQUISIÇÃO	47
3.3	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO	51
3.3.1	<i>Etanol</i>	<i>51</i>
3.3.2	<i>GLP</i>	<i>52</i>
3.3.2.1	<i>Monocromador SPEX 1872.....</i>	<i>52</i>
3.3.2.2	<i>Monocromador TRIAX 550</i>	<i>52</i>
3.4	DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA	53
3.4.1	<i>Simulação de espectros e gráficos de Boltzmann.....</i>	<i>53</i>
3.4.2	<i>Linha Reversa.....</i>	<i>54</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

4.1	CHAMAS DE ETANOL.....	56
4.1.1	<i>Emissão dos radicais.....</i>	56
4.1.2	<i>Determinação da temperatura por espectroscopia de emissão.....</i>	60
4.2	CHAMAS DE GLP	63
4.2.1	<i>Mapeamento dos radicais.....</i>	63
4.2.2	<i>Determinação da temperatura por espectroscopia de emissão.....</i>	74
4.2.2.1	Radical CH*.....	75
4.2.2.2	Radical C ₂ *	96
4.2.2.3	Radical OH*	103
4.2.3	<i>Determinação da temperatura por linha reversa.....</i>	108
5	CONCLUSÕES.....	114
6	PRÓXIMAS ETAPAS	116
6.1	CHAMAS DE ETANOL	116
6.2	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	117
6.3	TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA	119
7	APÊNDICES.....	121
7.1	PROGRAMAS COMPUTACIONAIS	121
7.1.1	LIFBASE.....	121
7.1.2	Programa de simulação C ₂ *	123
7.1.3	GASEQ	123
7.2	CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS DOS RADICAIS	124
8	REFERÊNCIAS	126

Lista de Abreviaturas

'	Índice de estado superior
"	Índice de estado inferior
\varnothing	Diâmetro
A	Constante rotacional relativa ao momento de inércia dos elétrons da ligação
A_{nm}	Probabilidade de transição de Einstein (emissão espontânea)
B	Constante rotacional
B_e	Constante rotacional na posição de equilíbrio
B_v	Constante rotacional dependente do estado vibracional
c	Velocidade da luz.
C	Constante de proporcionalidade (método de Boltzmann)
C_2	Segunda constante de radiação de Planck
C_{em}	Constante de emissão
CARS	Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente
D	Constante de distorção centrífuga
D_e	Energia de dissociação
D_v	Constante de distorção centrífuga dependente do estado vibracional
e_{tr}	Energia translacional média por molécula
E	Energia
E_{tr}	energia cinética ou translacional
f	Distância focal
$F(J)$	Termo rotacional
g_i	Peso estatístico dos níveis de energia dos estados excitados
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
$G(v)$	Termo vibracional
h	Constante de Planck
I	Momento de inércia com respeito ao eixo de rotação da molécula
I_{ch}	Intensidade de emissão da chama
I_{cn}	Intensidade de emissão do corpo negro

I_{cn+ch}	Intensidade luminosa da lâmpada através da chama.
I_{em}^{nm}	Intensidade de emissão de uma linha espectral associada à transição entre os estados n e m .
J	Número quântico rotacional
L	Momento angular orbital eletrônico
k	Constante de Boltzmann
k_{osc}	Constante de força do oscilador
LIF	Fluorescência Induzida por <i>Laser</i>
m	Massa
n	Número de mols
nm	Nanometro
N	Momento angular perpendicular ao eixo da molécula
N_J	Número de moléculas em um nível rotacional J
N_n	Número de moléculas do estado inicial n
N_v	Número de moléculas em um nível vibracional v
p	Pressão
Q_R	Função de partição rotacional
r	Distância
r_e	Distância de ligação na posição de equilíbrio
R	Constante universal dos gases
R^{nm}	Elemento da matriz de momento de dipolo elétrico
R_e	Momento de transição elétrico
\bar{R}_e	Valor médio do momento de transição eletrônica
R_{est}	Razão molar combustível/oxidante para a reação estequiométrica
R_{exp}	Razão molar experimental
S	Resultante do spin eletrônico
S_J	Força de linha
$S_{J'J''}$	Fator de Hönl-London
T	Temperatura absoluta
T_{ch}	Temperatura da chama

T_{cn}	Temperatura do corpo negro
T_e	Termo eletrônico
U	Potencial de um oscilador harmônico
UV	Ultravioleta
v	Velocidade translacional
V	Volume
x	Posição de equilíbrio
x_e	Primeira constante de anarmonicidade
y_e	Segunda constante de anarmonicidade
α	Emissividade
γ	Constante do termo anarmônico
ΔE	Espaçamento dos níveis de energia
ΔJ	Variação do número quântico rotacional em uma transição
ε	Coeficiente de absorção
λ	Comprimento de onda da radiação
Λ	Momento angular ao longo do eixo da molécula
μ	Massa reduzida
ν	Número de onda
ν_{nm}	Número de onda associado à transição entre os estados n e m
ν_{osc}	Frequência de oscilação
Σ	Componente da resultante de spin eletrônico ao longo do eixo molecular
ν	Número quântico vibracional
ϕ	Razão de equivalência
Φ	Fluxo de radiação total
Φ_{ch}	Fluxo de radiação emitida pela chama
Φ_{cn}	Fluxo de radiação emitido pelo corpo negro
χ	Somatória dos desvios apresentados entre duas curvas
ψ_e	Funções de onda do estado eletrônico e
ψ_ν	Funções de onda do estado vibracional ν
ω	Número de onda correspondente à frequência de vibração

ω_{ang}	Velocidade de rotação angular
ω_e	Número de onda correspondente à frequência de vibração do oscilador harmônico na posição de equilíbrio.
ω_{obs}	Posição espectral da linha (número de onda)
Ω	Momento angular eletrônico total
Ω_s	Ângulo sólido

Lista de Tabelas

Tabela 1- Tipos de chamas e suas respectivas razões de equivalência (ϕ)	44
Tabela 2- Razões de equivalência para uma vazão de gás de 4,9 mmol.min ⁻¹	46
Tabela 3 - Razões de equivalência para uma vazão de gás de 6,3 mmol.min ⁻¹	46
Tabela 4- Razões de equivalência para uma vazão de gás de 8,1 mmol.min ⁻¹	46
Tabela 5- Condições de queima selecionadas	47
Tabela 6- Temperatura adiabática de chamas de etanol	62
Tabela 7- Temperaturas e desvios determinados experimentalmente para o radical CH* em função da composição e distância do queimador (Figura 33).....	80
Tabela 8- Temperaturas determinadas para o radical CH* em função da composição da chama e distância do queimador.	84
Tabela 9- Temperatura vibracional da espécie CH*. Programa LIFBASE.....	94
Tabela 10- Temperaturas obtidas pela técnica de LIF do radical OH para chamas de GLP/ oxigênio/ar atmosférico em diversas distâncias a partir do queimador. ⁸⁰	95
Tabela 11- Temperaturas determinadas para o radical C ₂ * em função da composição da chama e distância do queimador.	101
Tabela 12- Temperaturas determinadas para o radical OH* em função da composição da chama e distância do queimador.	107
Tabela 13- Dados experimentais utilizados na determinação da temperatura da chama por extrapolação do método de linha reversa.	111
Tabela 14- Temperaturas determinadas pela técnica de inversão de linha de sódio em função da composição da chama e distância do queimador.	113
Tabela 15- Constantes espectroscópicas do radical CH* ^{53,54}	124
Tabela 16- Constantes espectroscópicas do radical C ₂ * ^{54,79}	125
Tabela 17- Constantes espectroscópicas do radical OH* ^{48,54}	125

Lista de Figuras

Figura 1- Queimador do tipo Bunsen e sua variante utilizando o separador dos cones presentes na chama (separador de Smithells).	3
Figura 2- Níveis de energia previstos pelo modelo de rotor rígido.	8
Figura 3- Níveis de energia do oscilador harmônico quântico.	13
Figura 4- Níveis de energia indicando a estrutura de ramos de uma banda ro-vibracional de uma molécula diatômica, segundo o modelo de oscilador harmônico.	17
Figura 5- Diagrama do vetor do momento angular total (J) e suas componentes perpendicular ao eixo da ligação (N) e ao longo do eixo (Λ).	19
Figura 6- Curva de potencial típica de uma molécula diatômica, ilustrando as situações de um estado instável (a) e estável (b).	21
Figura 7- Representação vetorial (a) do diagrama dos níveis de energia (b) para o estado $^3\Delta$ ($\Delta = 2$ e $S = 1$).	24
Figura 8- Representação da transição vertical prevista pela aproximação de Franck-Condon.	26
Figura 9- Distribuição térmica nos níveis vibracionais segundo a função de Boltzmann.	28
Figura 10- Distribuição térmica nos níveis rotacionais segundo a Equação 44.	30
Figura 11- Ilustração da lei de Kirchhoff.	38
Figura 12- Esquema dos espectros obtidos pelo método da linha reversa. Emissões da chama (a) e corpo negro obtidos separadamente (b); registro sobreposto (c, d, e).	39
Figura 13- Esquema do queimador utilizado nas chamas de etanol.	43
Figura 14- Esquema do queimador utilizado nas chamas de GLP.	45
Figura 15- Curva de resposta espectral da grade de 1200 linhas.mm ⁻¹ . <i>Blaze</i> em 500 nm. Monocromador SPEX 1872. As setas indicam a posição dos picos máximos dos radicais OH [*] , CH [*] e C ₂ [*] em 306, 431 e 516 nm respectivamente.	48
Figura 16- Curva de resposta espectral da grade de 2400 linhas.mm ⁻¹ . <i>Blaze</i> em 250 nm. Monocromador Triax 550. A seta indica a posição do pico máximo do radical OH [*] em 306 nm.	49
Figura 17- Curva de resposta espectral da grade de 1200 linhas.mm ⁻¹ . <i>Blaze</i> em 500 nm. Monocromador Triax 550. As marcações indicam a posição dos picos máximos dos radicais CH [*] e C ₂ [*] em 431 e 516 nm respectivamente.	49
Figura 18- Curva de resposta da fotomultiplicadora R928P.	50
Figura 19- Esquema do arranjo experimental empregado nos espectros de emissão.	51
Figura 20- Arranjo para os experimentos de espectroscopia de linha reversa.	54
Figura 21- Chama de etanol e o respectivo sistema de detecção ao fundo.	56
Figura 22- Espectro da chama de etanol. Razão de equivalência (ϕ) = 15,4.	57
Figura 23- Espectro do radical C ₂ [*] . A seta vertical indica a altura correspondente à intensidade do pico adotada no tratamento dos dados.	58
Figura 24- Variação da intensidade de emissão dos radicais CH [*] e C ₂ [*] com respeito à ao fluxo de oxigênio nas	

chamas de etanol (Tabela 1). Altura de 2,5 mm.....	59
Figura 25- Determinação da temperatura para o radical CH^* através da comparação do espectro experimental com a curva simulada. Chama 5 (Tabela 1).....	61
Figura 26- Fotografias de uma chama estequiométrica. Dado ao excesso de luminosidade, não foi possível a identificação das estruturas da chama.	64
Figura 27- Distribuição de intensidades (não-corrigidas) dos radicais a) CH^* , b) C_2^* e c) OH^* nas diferentes chamas estudadas. Monocromador SPEX 1872.....	66
Figura 28- Distribuição de intensidades corrigidas dos radicais segundo as chamas investigadas a) Rica (5x); b) Estequiométrica e c) Pobre. SPEX 1872.	68
Figura 29- Espectros das chamas de GLP. Altura de 2,5 mm e resolução de 0,1 nm.....	69
Figura 30- Distribuição de intensidades dos radicais a) chama rica, b) chama estequiométrica e c) chama pobre. Monocromador TRIAX 550.	71
Figura 31- Espectro ro-vibrônico do radical CH^* . Chama rica. Altura 3,5 mm.	75
Figura 32- Determinação de temperatura para o radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. São mostrados o espectro experimental e espectros simulados no intervalo de $\pm 10\%$ da temperatura determinada para cada chama. Altura de 2,5 mm.	78
Figura 33- Temperaturas determinadas para o radical CH^* em função da composição da chama e distância do queimador. Monocromador SPEX 1872.....	79
Figura 34- Espectro ro-vibracional do radical CH^* . Altura de 2,5 mm, chama rica. Monocromador TRIAX 550.	81
Figura 35- Região correspondentes ao ramo R do espectro mostrado na Figura 34. Monocromador TRIAX 550.	82
Figura 36- Gráfico de Boltzmann do espectro de CH^* . Altura de 2,5 mm, chama estequiométrica. Coeficiente de correlação da reta = -0,99793. Temperatura rotacional = 2830 ± 47 K.....	83
Figura 37- Temperaturas para o radical CH^* em função da composição da chama e distância do queimador. Monocromador TRIAX 550.	84
Figura 38- Comparação dos espectros simulados e experimentais do radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. Região do ramo “R”. Altura de 2,5 mm.	87
Figura 39- Comparação dos espectros simulados e experimentais do radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. Cabeça da banda. Altura de 2,5 mm.....	89
Figura 40- Bandas vibracionais do espectro simulado do radical CH^* . A seta indica a banda 2-2.....	90
Figura 41- Tela do LIFBASE com o ajuste das temperaturas. O espectro teórico é mostrado deconvoluído em bandas vibracionais, na forma de áreas relativas.	92
Figura 42- Gráfico de Boltzmann das bandas vibracionais da espécie CH^* . Altura de 2,5 mm, chama rica. Coeficiente de correlação da reta = -0,98893. Temperatura vibracional = 4459 K.....	93
Figura 43- Espectro ro-vibracional do radical C_2^* em uma chama estequiométrica. Altura de 2,5 mm.	96
Figura 44- Gráfico de Fortrait sobreposto a um espectro experimental de C_2^* , indicando a sobreposição das	

linhas ro-vibracionais pertencentes a um mesmo pico.....	98
Figura 45- Gráfico de Boltzmann do espectro de C_2^* . Altura de 2,5 mm, chama estequiométrica. Coeficiente de correlação da reta = -0,9559. Temperatura rotacional = 3974 ± 180 K.....	99
Figura 46- Comparação de espectros do radical C_2^* simulados em diferentes temperaturas. No detalhe, região expandida do espectro, ressaltando a variação de intensidades em função da temperatura.	100
Figura 47- Curvas de variação da intensidade em função da temperatura para algumas bandas do radical C_2^*	100
Figura 48- Temperaturas determinadas para o radical C_2^* em função da composição da chama e distância do queimador.	102
Figura 49- Espectro ro-vibracional do radical OH^* . Chama estequiométrica. Altura de 2,5 mm.....	104
Figura 50- Comparação de espectros do radical OH^* simulados em diferentes temperaturas. As setas indicam as bandas que não apresentam variação de intensidade relativa.	105
Figura 51- Comparação dos espectros simulado e experimental do radical OH^* . As setas indicam as bandas que apresentaram discrepância com respeito ao ajuste da temperatura (4100 K). Altura de 2,5 mm. Chama estequiométrica.....	106
Figura 52- Temperaturas determinadas para o radical OH^* em função da composição da chama e distância do queimador.	108
Figura 53- Chama estequiométrica de GLP dopada com Na.....	110
Figura 54- Determinação da temperatura por extrapolação de linha reversa. Chama estequiométrica. Altura de 4 mm. $T = 3149$ K.....	111
Figura 55- Determinação da temperatura da chama pelo método da inversão de linha de sódio. Chama estequiométrica. Altura 4 mm. $T = 2950$ K.	112
Figura 56- Temperaturas determinadas pela técnica de inversão de linha de sódio em função da composição da chama e distância do queimador.	113
Figura 57- Espectro ro-vibracional do radical CH^* . Chama pobre de etanol/ar/oxigênio. Altura 2,5 mm. Monocromador TRIAX 550.	117
Figura 58- Gráfico de Boltzmann do espectro de CH^* . Altura de 2,5 mm, chama pobre de etanol. Coeficiente de correlação da reta = -0,99553. Temperatura rotacional = 2631 K.....	117
Figura 59- Simulação computacional da distribuição dos radicais e temperatura ao longo de uma chama estequiométrica. Programa CHEMKIN-PREMIX.....	118
Figura 60- Reconstrução tomográfica da seção transversal em condição estequiométrica do radical C_2^* a 2,5 mm do queimador.	119
Figura 61- Tela principal do programa LIFBASE, contendo um espectro simulado típico do radical CH^* a 2950K.	122
Figura 62- Aspecto geral da tela do programa utilizado na determinação da temperatura adiabática (GASEQ).	124

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais de Chamas

Embora o senso comum possua uma idéia clara do que seja uma chama, dificilmente pode-se defini-la com um único conceito. Geralmente a associamos à emissão de luz por parte de gases superaquecidos, ainda que certos tipos de chamas não emitam luz no visível¹. O conhecimento detalhado, microscopicamente embasado, dos fenômenos que ocorrem em uma chama representa, em verdade, um grande desafio, uma vez que nela coexistem inúmeros processos químicos e físicos, produzindo aquilo que se denomina processos de combustão². O que se sabe com segurança é que uma chama envolve uma grande seqüência de reações a partir das quais produz-se energia, da qual uma fração pequena é de energia luminosa visível, resultando em gradientes tanto de temperatura como de concentração de moléculas e átomos.

Em linhas gerais, as chamas podem ser classificadas como explosivas (ou de propagação) e estacionárias. As primeiras caracterizam-se por serem produzidas ao longo de tubos ou de vasos fechados¹. No caso de chamas em tubos, o interesse maior é a determinação da velocidade de queima, a área da chama e a expansão dos gases atrás da zona de reação³. A aplicação mais importante em vasos fechados diz respeito ao estudo de motores de combustão interna, sendo essa motivo de grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento¹.

As chamas estacionárias são aquelas de maior interesse industrial, seja como fonte de aquecimento¹ ou outros propósitos, como meio reativo^{4,5}, por exemplo, além de ser motivo de inúmeros estudos acadêmicos, com destaque às questões ambientais⁶⁻⁸. As chamas estacionárias podem ser subdivididas em dois grandes grupos: **chamas difusivas e pré-misturadas**.

A principal característica das chamas difusivas é a queima do combustível a medida que este entra em contato com o oxidante, em geral o ar atmosférico. Em pequena escala, os processos de combustão são governados pela própria taxa de

inter-difusão combustível/comburente. Em sistemas maiores, como fornalhas, a mistura ocorre predominantemente devido a turbulência e outros movimentos dos gases¹.

No passado este tipo de chama despertava pouco interesse, justamente por se acreditar que seria impossível obterem-se informações a respeito das características da chama e da seqüência de reações. No entanto, atualmente podem ser encontrados trabalhos tanto com respeito a caracterização dos processos difusivos⁹ como também das rotas mecanísticas desses sistemas¹⁰.

As chamas pré-misturadas consistem em sistemas nos quais, segundo sua própria denominação, combustível e comburente se misturam previamente. O exemplo mais conhecido deste tipo de chama é o fornecido pelo bico de Bunsen. Neste caso, os gases pré-misturados ascendem pelo tubo do queimador em uma taxa superior à velocidade de queima da mistura, mantendo, assim, uma chama estacionária na extremidade daquele. Ao contrário das chamas de difusão, esses sistemas têm recebido maior número de investigações do ponto de vista acadêmico, devido ao maior controle de propriedades fundamentais, como velocidade e temperatura da chama¹.

Nas chamas pré-misturadas, há a formação de duas regiões bem distintas. A primeira é conhecida por cone interno, que se caracteriza por ser a frente de queima inicial, devido à reação do combustível com o comburente primário. Em oposição, o cone externo é resultante em parte da combustão com o oxigênio presente na atmosfera que circunda a chama (comburente secundário), possuindo, portanto, características de uma chama difusiva¹.

Os cones de uma chama do tipo Bunsen podem ser separados com a utilização de um tubo de vidro colocado na extremidade do queimador. Este dispositivo é conhecido como separador de Smithells e seu uso permite a análise dos gases interconais, isto é, dos gases provenientes do cone interno que servirão de combustível para o cone externo (Figura 1). Em uma chama típica de hidrocarboneto, os gases interconais apresentam os seguintes constituintes: CO, H₂, CO₂, H₂O e N₂¹.

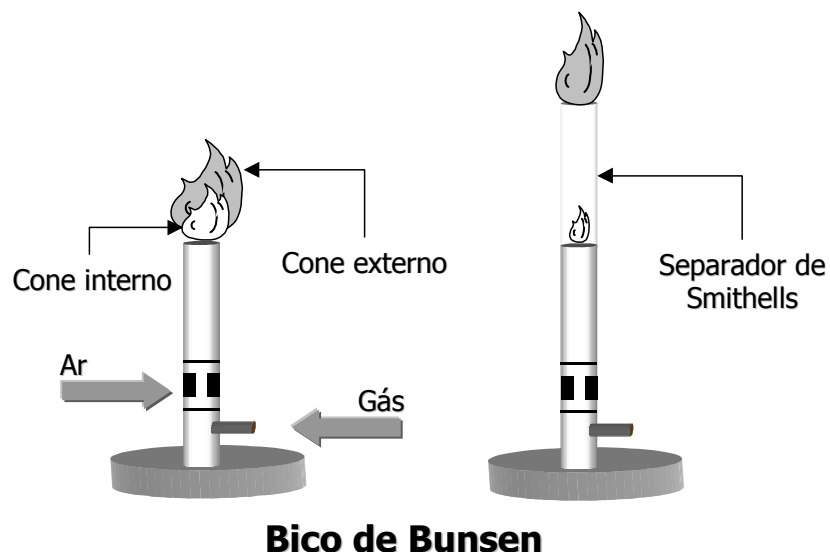


Figura 1- Queimador do tipo Bunsen e sua variante utilizando o separador dos cones presentes na chama (separador de Smithells).

A estabilidade de uma chama pré-misturada está intimamente relacionada com variáveis como composição da mistura de queima, vazão dos gases dessa mistura e geometria do queimador¹¹. Para misturas de combustível com ar ou oxigênio, há certos limites de composição dentro dos quais a propagação da chama pode ocorrer, e acima destes não é possível obter-se uma chama sustentável. Além da composição, a estabilidade da chama é função da vazão dos gases de alimentação. A frente de chama no cone interno é estabelecida em um determinado ponto em que a vazão de alimentação seja igual à velocidade de queima. Porém, há um determinado limite para que se estabeleça este equilíbrio. Uma vazão insuficiente resultaria em um recuo da chama para a câmara de mistura, ao passo que um excessivo causaria o descolamento da chama. Neste sentido, o comburente secundário, isto é, o oxigênio ao redor da chama pré-misturada, possui um importante papel na estabilização da chama. Sem ele, esses limites seriam muito mais estreitos¹.

Em ambos os tipos de chama, pré-misturada e difusiva, podem ser utilizados diversos combustíveis e comburentes. Uma parcela importante é formada por chamas contendo hidrocarbonetos, como metano¹¹⁻¹⁷; etano, eteno e

acetileno¹⁸⁻²⁰; e propano²¹⁻²⁴. No conjunto de combustíveis gasosos, até onde se pôde averiguar, moléculas maiores como o butano raramente são objeto de estudos, sendo os existentes restritos à determinação, através de meios ópticos, das concentrações relativas das espécies presentes na chama em função da composição da chama²⁵.

Em função da proporção entre o combustível e o oxidante, as chamas podem ser classificadas em chamas ricas ($\phi > 1$), chamas estequiométricas ($\phi = 1$) e chamas pobres ($\phi < 1$), em que ϕ é denominado razão de equivalência, definido por²⁶:

Equação 1
$$\phi = \frac{R_{exp.}}{R_{est}}$$

em que R_{exp} é a razão molar combustível/oxidante experimental e R_{est} é a razão molar combustível/oxidante para a reação estequiométrica.

1.2 Diagnóstico de Combustão

As tecnologias que empregam os processos de combustão estão representadas em muitos ramos da atividade humana. Elas constituem-se como fonte primária de geração de eletricidade, aquecimento de ambientes, cozimento de alimentos e sistemas de propulsão, sejam na terra, mar, ar ou espaço sideral. Dentro deste universo de aplicações, de maneira geral procura-se implementar técnicas de diagnóstico que visam um ou mais dos seguintes propósitos: avaliar o desempenho do sistema, determinar as variáveis físico-químicas do processo, testar hipóteses de mecanismos, medir e tentar minimizar a emissão de poluentes e, finalmente, obter o controle propriamente dito do sistema²⁷. Nesse sentido, variáveis como concentração de gases (H_2O , O_2 , CO_2 , etc.), concentração de radicais (OH , CH , C_2 , etc. e em seus respectivos estados excitados), temperatura, velocidade, pressão e tamanho de partícula, entre outras, podem servir como

instrumento de monitoração.

A determinação da temperatura de uma chama provê informações importantes sobre a energia liberada como resultado das reações químicas que ocorrem no sistema²⁸. Transferência de calor por radiação, convecção e condução são dependentes dessa grandeza. A caracterização da distribuição de temperaturas em uma câmara de combustão pode indicar eventuais problemas no projeto e fornecer informações para a otimização da construção destes artefatos²⁹.

O diagnóstico de temperatura, via de regra, é feito através de termopares e pirômetros de sucção. Ambas são consideradas técnicas intrusivas, uma vez que são inseridos na chama elementos que perturbam o sistema, alterando suas características intrínsecas. Os valores obtidos correspondem a uma média de diferentes regiões da chama, especialmente nas de pequeno porte²⁸. No caso de termopares, a presença de uma grande quantidade de radicais na chama pode levar a processos catalíticos em sua superfície, causando erros substanciais nas determinações de temperatura²⁹. Por fim, esses instrumentos são limitados a temperaturas da ordem de 2800 K.

Por outro lado, a emissão e absorção de radiação pelos gases quentes que constituem uma chama possuem um caráter absolutamente não-intrusivo. Ambas oferecem, em particular a emissão, diversas possibilidades de monitoramento de temperatura e estudo do equilíbrio dos gases reagentes, sendo que as informações espectrais podem variar desde o ultravioleta³⁰ ao infravermelho³¹. Grande parte dos métodos ópticos empregados no diagnóstico de combustão requerem o uso de *lasers*^{12,17,19,21,32,33}, como a Espectroscopia de Absorção, Fluorescência Induzida por *Laser* (LIF), Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente (CARS), etc. No entanto, dada à complexidade inerente a estas técnicas, nem sempre elas podem ser aplicadas³⁴. Nestas situações, têm-se empregado com relativo sucesso técnicas baseadas na emissão natural das chamas^{20,35-37}. Com respeito às informações obtidas, enquanto que técnicas como Raman e CARS podem ser utilizadas em diversas aplicações, em particular tendo como indicador a molécula inerte de nitrogênio, a medida de temperatura através de LIF e emissão natural envolvem o uso de espécies reativas, como CH, OH, C₂,

tanto no estado fundamental, no caso do LIF, como no estado excitado, na emissão natural²⁹.

A emissão discreta espontânea de espécies presentes na chama é fruto das reações químicas que as produzem no estado excitado. Este fenômeno também é conhecido por quimioluminescência. Uma vantagem importante da emissão reside no fato de que as espécies emitem proximamente às regiões onde são geradas, em decorrência do reduzido tempo de meia-vida de emissão³⁸. Isto possibilita relacionar as informações obtidas a partir dos espectros com as zonas de formação e reação da chama³⁹.

Medidas de quimioluminescência tem sido empregadas para o monitoramento de oscilações do calor produzido em sistemas de combustão⁴⁰, monitoramento da razão de equivalência combustível/comburente⁴¹, fornecimento de dados para modelos teóricos^{42,43} e mesmo para estas finalidades combinadas, sendo uma importante ferramenta para o controle ativo dos processos de queima⁴⁴. A emissão natural também é uma importante ferramenta na determinação da temperatura de chamas, através da análise de espectros dotados de resolução espectral ro-vibracional^{18,45,46}.

Em resumo, pode-se afirmar que o diagnóstico das espécies participantes dos processos combustão é peça fundamental tanto para o desenvolvimento de artefatos de combustão, como queimadores, câmaras, etc.⁴⁷, como também para a compreensão desses próprios processos, através da implementação de modelos matemáticos. No universo de técnicas que podem se prestar a esse fim, a espectroscopia de emissão de radicais tem se apresentado como uma alternativa importante, tanto pelo seu caráter não-intrusivo como também devido à relativa facilidade de interpretação dos dados experimentais. Esta característica está associada à própria natureza dos radicais presentes em uma chama: a quase totalidade dessas espécies constituem-se de moléculas diatômicas. Para esse tipo de moléculas os valores das respectivas constantes espectroscópicas se encontram muito bem determinadas, justamente pelo fato de tais moléculas servirem de base na elaboração dos modelos teóricos existentes. Neste sentido, o próximo capítulo⁴⁸⁻⁵⁰ será destinado a uma breve discussão sobre o formalismo

matemático da espectroscopia de moléculas diatômicas.

1.3 Espectroscopia de Moléculas Diatômicas

Em linhas gerais, o espectro molecular diatômico apresenta diferenças importantes com respeito ao atômico. Enquanto que neste último as linhas observadas formam séries cuja separação espectral diminuiu rapidamente, no caso de moléculas, de maneira geral, esta distância é praticamente constante. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que moléculas diatômicas possuem dois modos de movimentação inexistentes para átomos isolados: a rotação da molécula e a vibração de ambos os átomos ao longo eixo da molécula. A seguir, serão discutidos os principais modelos empregados na descrição teórica dos espectros de moléculas diatômicas.

1.3.1 Espectros rotacionais puros

O modelo mais simples empregado nesse sentido é o que trata a molécula como sendo um rotor rígido, constituído de dois átomos de dimensões pontuais, de massas m_1 e m_2 afastados de uma distância r , que corresponde às extremidades de um bastão de massa desprezível, girando em torno de eixos perpendiculares a esse bastão. Classicamente, a energia de rotação (E) para esse sistema é dada pela Equação 2:

$$\text{Equação 2} \quad E = \frac{1}{2} I \omega_{ang}^2$$

em que I é o momento de inércia com respeito ao eixo de rotação e ω_{ang} a velocidade de rotação angular. Por outro lado, a mecânica quântica prevê a existência de níveis discretos de energia, que são os autovalores das funções de onda que descrevem o sistema. Desta forma, a Equação 2, do ponto de vista

Equação 3
$$E = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$
Equação 4
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

The diagram illustrates the relationship between rotational energy levels and the resulting spectrum. The top part shows five discrete energy levels labeled $J = 0, 1, 2, 3, 4$ on the left, with the vertical axis labeled "Níveis de energia rotacionais". Transitions between adjacent levels are indicated by upward-pointing arrows. The bottom part shows the "Espectro" (spectrum) as a series of five vertical lines between two horizontal reference lines. Below the spectrum, a horizontal axis is labeled $\tilde{\nu} \rightarrow$, representing the wavenumber.

Ainda de acordo com o modelo de rotor rígido quântico, a emissão de energia por parte de uma molécula ocorre como resultado da transição do rotor de um nível de energia superior (E') para um inferior (E'') (Equação 5), e vice-versa no

caso da absorção de fótons. O número de onda ν do quantum de energia emitido ou absorvido (condição de Bohr) é definido como:

$$\text{Equação 5} \quad \nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$$

onde E' e E'' são as energias rotacionais no estado superior e inferior, respectivamente, e c a velocidade da luz.

Definindo-se o fator $\frac{E}{hc}$ como sendo o termo rotacional $F(J)$, expresso em termos de unidade de número de onda, a Equação 3 pode ser escrita como:

$$\text{Equação 6} \quad F(J) = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) = BJ(J+1)$$

onde a constante $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ é denominada de **constante rotacional**, que corresponde ao recíproco do momento de inércia da molécula, a menos de uma constante.

Utilizando-se a Equação 6, pode-se escrever a Equação 7, que expressa as transições de energia de moléculas diatômicas em termos rotacionais:

$$\text{Equação 7} \quad \nu = F(J') - F(J'') = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1)$$

Em se tratando de frequências quantizadas, existe um compromisso entre os valores de J' e J'' associados a uma determinada transição. São as chamadas **regras de seleção**, que têm origem no cálculo dos determinantes da matriz de momento de dipolo da molécula em questão.

No modelo do rotor rígido, somente as transições que envolvem valores de J adjacentes são permitidas:

Equação 8 $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$

Além desta condição, a molécula também deve possuir momento de dipolo permanente a fim de estar habilitada a absorver ou emitir energia eletromagnética. Desta forma, uma molécula como a de HCl possui espectro rotacional, ao contrário da espécie N_2 .

Tomando-se as equações 5 e 6, e considerando as transições permitidas como puramente rotacionais, tem-se que o espectro de uma molécula diatômica, segundo este modelo, é formado de linhas espectrais eqüidistantes (Figura 2), separadas por um valor igual a $2B$, segundo Equação 9:

Equação 9 $\nu = F(J''+1) - F(J'') = B(J''+1)(J''+2) - BJ''(J''+1) = 2B(J''+1)$

com J podendo assumir os valores inteiros 0, 1, 2, etc.

Apesar de a Equação 9 prever linhas eqüidistantes, os espectros puramente rotacionais não o são de fato, porque a ligação química entre os átomos que compõe a molécula não é rígida, como prevê o modelo. À medida que a molécula tem sua energia rotacional aumentada, com o crescimento de J , a força centrífuga faz com que a ligação se distenda ligeiramente. Esta perturbação do sistema pode ser expressa em termos matemáticos com a introdução da **constante de distorção centrífuga D** na Equação 6:

Equação 10 $F(J) = \frac{E}{hc} = BJ''(J''+1) - DJ''^2(J''+1)^2$

Segundo a Equação 10, os níveis rotacionais tornam-se mais próximos com o aumento de J . Porém, como o valor de D é muito menor do que B , este efeito

pode ser desprezado na maioria dos casos.

1.3.2 Espectros vibracionais puros

Como mencionado anteriormente, além do movimento de rotação, moléculas diatômicas estão sujeitas a vibrações ao longo do eixo da ligação. O tratamento mais simples para descrever este movimento é o modelo de **oscilador harmônico**, no qual a oscilação dos átomos segue uma função senoidal ao longo do tempo. O potencial de um oscilador harmônico (U) é proporcional ao quadrado da distância em relação à sua posição de equilíbrio (x). Essa dependência, portanto, pode ser descrita com uma curva de potencial parabólica, segundo a Equação 11.

Equação 11
$$U = \frac{1}{2} k_{osc} x^2$$

onde k_{osc} é conhecida como a constante de força do oscilador.

A oscilação de ambos os átomos de massas m_1 e m_2 pode ser simplificada, do ponto de vista clássico, considerando a vibração de um único ponto de massa μ , cuja amplitude é igual à variação da distância internuclear na molécula. A frequência de oscilação ν_{osc} desse sistema é descrita pela Equação 12:

Equação 12
$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{osc}}{\mu}}$$

Enquanto que o rotor rígido clássico prevê a existência de quaisquer frequências rotacionais, no caso do oscilador harmônico, há uma única frequência de oscilação, cuja intensidade é função das massas dos átomos e da constante de força do oscilador. Entretanto, a amplitude e, portanto, a energia de oscilação, podem assumir quaisquer valores.

Do ponto de vista da Mecânica Quântica, a vibração entre dois núcleos

também pode ser considerada como a variação da distância de uma massa simples a partir de sua posição de equilíbrio. Aplicando-se os operadores quânticos ao potencial parabólico admitido para o sistema clássico (Equação 11), este pode assumir os valores de energia discretos dados pela Equação 13:

Equação 13
$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{osc}}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

onde v é o número quântico vibracional, que pode assumir valores inteiros (0,1,2 etc.). Por conveniência, a energia vibracional também pode ser expressa em números de onda. Esta grandeza é conhecida por **termo vibracional**, $G(v)$, e é definida como $\frac{E(v)}{hc}$. Introduzindo este termo na Equação 13, tem-se que:

Equação 14
$$G(v) = \frac{\nu_{osc}}{c} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

onde ω é o número de onda correspondente à frequência de vibração.

Em contraste com o modelo rotacional anterior, o estado de menor energia, $v = 0$, não apresenta valor nulo, mas sim igual a $\frac{1}{2}h\nu_{osc}$. Isto implica dizer que mesmo nesta situação, denominada **energia de ponto zero**, o sistema permanece em vibração segundo o modelo. Uma outra característica importante é com respeito ao espaçamento dos níveis de energia (ΔE), que segundo a Equação 15, consiste de uma série eqüidistante de níveis múltiplos de $h\nu_{osc}$ (Figura 3).

Equação 15
$$\Delta E = h\nu_{osc} \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) - h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu_{osc}$$

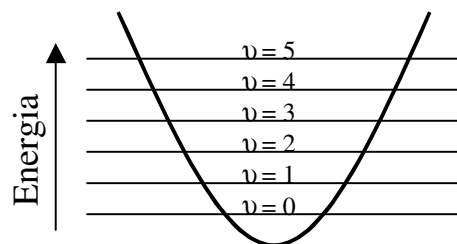


Figura 3- Níveis de energia do oscilador harmônico quântico.

Resolvendo-se a matriz do momento de dipolo, v' e v'' devem diferir de uma unidade, isto é, a **regra de seleção** para a transição vibracional, de modo análogo à rotacional, é dada por:

Equação 16
$$\Delta v = v' - v'' = \pm 1$$

Com respeito às transições entre os estados vibracionais, o número de onda dos fótons absorvidos ou emitidos é dado por:

Equação 17
$$\nu = \frac{E(v')}{hc} - \frac{E(v'')}{hc} = G(v') - G(v'')$$

A partir da Equação 14, Equação 17 e Equação 16, pode-se concluir que o número de onda da radiação absorvida ou emitida é igual ao número de onda correspondente à frequência do oscilador. Este comportamento independe do valor inicial de v :

Equação 18
$$\nu = \omega\left(v+1+\frac{1}{2}\right) - \omega\left(v+\frac{1}{2}\right) = \omega$$

Apesar de o modelo harmônico fornecer inúmeros elementos para a descrição da espectroscopia de espécies diatômicas, seu alcance é limitado a pequenos valores de oscilação do sistema ao redor do ponto de equilíbrio. A

energia potencial, e portanto a força restauradora, aumenta indefinidamente com o aumento da distância a partir do ponto de equilíbrio. Porém, é evidente que quando os átomos que compõe a molécula estão a uma grande distância um do outro a força atrativa é zero e, conseqüentemente, a energia potencial passa a assumir um valor constante. Uma descrição mais acurada do potencial do sistema pode ser obtida com a introdução de pequenas correções no modelo, também conhecidos como **termos anarmônicos**:

Equação 19
$$V = \frac{1}{2}k_{osc}x^2 + \frac{1}{6}\gamma_3x^3 + \frac{1}{24}\gamma_4x^4 + \dots$$

em que $\gamma_3, \gamma_4 \dots$ são constantes dos termos anarmônicos de terceiro, quarto, etc., graus do potencial.

A partir desta nova descrição do potencial, os níveis de energia podem ser descritos como:

Equação 20
$$E(v) = hc\omega_e(v + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + hc\omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

cujo termo vibracional é:

Equação 21
$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 \dots$$

em que x_e e y_e são chamadas de constantes de anarmonicidade, e o índice e o indicativo da situação em equilíbrio

Devido ao efeito da anarmonicidade, as regras de seleção são ampliadas, de modo que Δv pode assumir qualquer valor inteiro, embora as intensidades das transições $\Delta v \pm 2$, $\Delta v \pm 3$, etc., sejam muito menores que a da transição $\Delta v \pm 1$. Nos espectros experimentais esta última é denominada de transição fundamental,

enquanto que as demais de sobretons.

1.3.3 Espectros ro-vibracionais

Ambos modelos anteriores dizem respeito aos movimentos de rotação e vibração das moléculas separadamente. No entanto, é quase que intuitivo supor que ambos ocorrem simultaneamente, hipótese esta confirmada pela observação experimental.

Desprezando-se qualquer interação que possa ocorrer entre ambos movimentos, os níveis de energia rotacional e vibracional expressos em número de onda de uma molécula diatômica pode ser descrito como uma soma simples dos termos rotacional e vibracional (Equação 10 e Equação 21):

Equação 22
$$E_{v,J} = G(v) + F(J) = \omega(v + \frac{1}{2}) + BJ(J + 1)$$

$$v = 0, 1, 2, \text{ etc.}$$

$$J = 0, 1, 2, \text{ etc.}$$

A Equação 22 prevê a existência de uma série de níveis rotacionais para cada nível vibracional. Tipicamente, os valores de ω e B são da ordem de 10^3 cm^{-1} e 1 cm^{-1} , respectivamente, isto é, o espaçamento entre os níveis vibracionais é cerca de 100 a 1000 vezes maior que os rotacionais.

Com respeito às transições entre os diferentes níveis de energia, quando uma molécula absorve ou emite radiação, a transição vibracional é acompanhada de uma transição rotacional. A posição espectral das linhas (ω_{obs}) pode ser calculada a partir da Equação 22, bastando estipular-se os níveis de energia envolvidos, que por sua vez, são descritos pelas regras de seleção apresentadas anteriormente (Equações 7 e 14).

Considerando-se, por exemplo, a absorção de radiação pela molécula, cujo nível de energia comporta uma transição ro-vibracional, as regras de seleção seriam:

Equação 23 $\Delta v = +1$ e $\Delta J = \pm 1$

Para o caso $\Delta J = J' - J'' = +1$, em que J' corresponde ao nível superior e J'' ao inferior, a Equação 22 resultaria em:

Equação 24 $\omega_{obs} = E_{v+1, J''+1} - E_{v, J''}$

$$\omega_{obs} = \omega(v + 1 + \frac{1}{2}) + B(J''+1)(J''+2) - \omega(v + \frac{1}{2}) - BJ''(J''+1)$$

$$\omega_{obs} = 2B(J''+1) + \omega \text{ com } J'' = 0, 1, 2, 3, \text{ etc.}$$

Analogamente, para $\Delta J = -1$:

Equação 25 $\omega_{obs} = E_{v+1, J''-1} - E_{v, J''} = \omega - 2BJ''$ **com $J'' = 1, 2, 3, \text{ etc.}$**

Transições em que $\Delta v > 1$ podem ocorrer para um sistema que não seja completamente harmônico (Equação 26). No entanto, o rotor rígido segue estritamente a respectiva regra de seleção, mesmo em sistemas que apresentem algum desvio do modelo harmônico.

As Equação 24 e Equação 25 prevêm a existência de dois conjuntos de linhas ro-vibracionais, denominados **ramos**, separados por um hiato de energia centrado em ω , que corresponde à frequência vibracional pura (Equação 14), e cada um com espaçamento eqüidistante e equivalente a um múltiplo de B , que é da ordem de 1 cm^{-1} . A ausência da linha correspondente à ω decorre do fato de que, segundo este modelo, a transição $\Delta J = 0$ é proibida. O conjunto formado

pelas transições em que $\Delta J = +1$ é denominado de **ramo R**, enquanto que para $\Delta J = -1$, o conjunto recebe o nome de **ramo P** (Figura 4). Cada linha dos ramos recebe a numeração correspondente ao valor de J do nível de menor energia. Uma vez que em ambos os estados vibracionais o menor nível rotacional é de $J = 0$, no ramo R a primeira linha corresponde a $J = 0$, denominada R(0), pois, $\Delta J = +1$ ($J' = 1$ e $J'' = 0$), enquanto que no ramo P a sequência tem início com a linha P(1), com $\Delta J = -1$ ($J' = 0$ e $J'' = 1$)

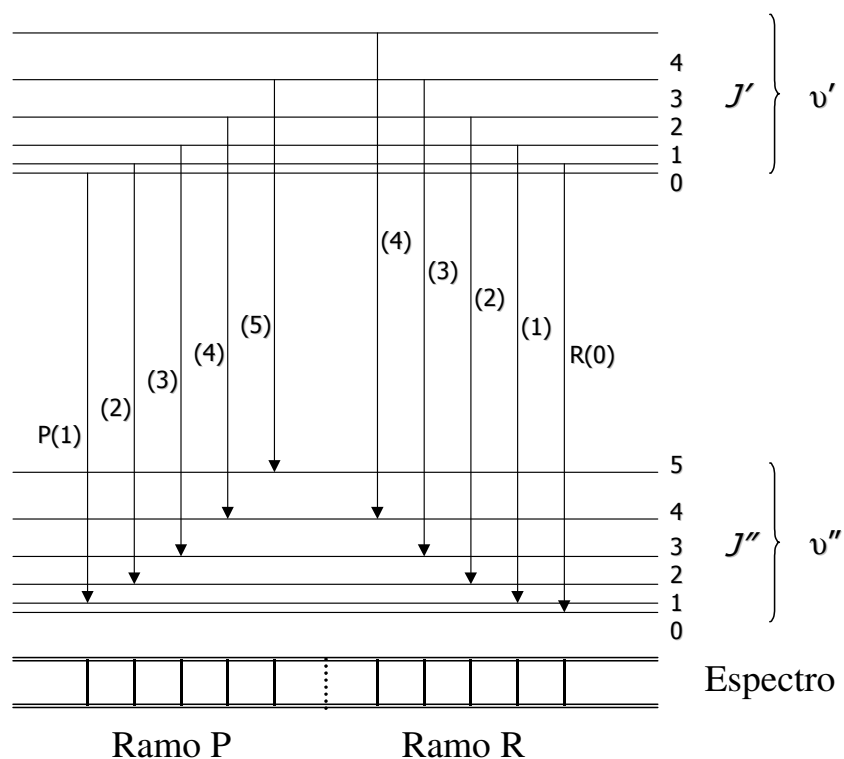


Figura 4- Níveis de energia indicando a estrutura de ramos de uma banda ro-vibracional de uma molécula diatômica, segundo o modelo de oscilador harmônico.

A despeito do que prevê a Equação 9, experimentalmente verifica-se que a distância entre as linhas puramente rotacionais, dentro de um mesmo ramo, não possuem o mesmo espaçamento. Isto porque a constante rotacional da molécula depende do estado vibracional em que ela se encontra. À medida que a amplitude de vibração da molécula aumenta, por exemplo, os átomos que formam a espécie

tornam-se mais distantes, resultando na diminuição da constante rotacional B (Equação 6). Segundo a Equação 24 e a Equação 25, esta dependência entre B e v , conhecida como **interação rotação-vibração**, que dá origem ao termo B_v , faz com que o ramo P sofra um afastamento espectral das linhas ro-vibracionais com o aumento de J , ao passo que as mesmas tornam-se mais próximas para o ramo R. Analogamente, a constante de distorção centrífuga em função do estado vibracional é definida por D_v . Os níveis de energia nesse caso são descritos pela Equação 26.

$$\text{Equação 26} \quad E_{v,J} = G(v) + F(J) = \omega(v + \frac{1}{2}) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots$$

No modelo utilizado até o momento, foi admitido que o momento de inércia ao longo do eixo da molécula era nulo. Porém, as ligações entre os núcleos são formadas por elétrons, de modo que o valor do momento não é exatamente zero, embora seja muito pequeno, dado o valor da massa dos elétrons. Por considerações de ordem de simetria axial dos momentos de inércia da molécula, esse modelo é conhecido como **alta simetria**.

Se por um lado o momento de inércia ao longo do eixo internuclear é quase desprezível, o correspondente momento angular (Λ) é significativo, uma vez que os elétrons giram em uma velocidade muito superior aos núcleos. Um diagrama de uma molécula diatômica contendo os respectivos momentos angulares é mostrado na Figura 5. Classicamente, pode-se interpretar que o sistema sofre rotação ao redor de J , com a mesma frequência do rotor rígido.

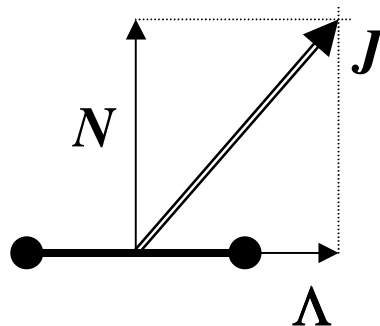


Figura 5- Diagrama do vetor do momento angular total (J) e suas componentes perpendicular ao eixo da ligação (N) e ao longo do eixo (Λ).

Os níveis de energia para o modelo de alta simetria, já considerando a distorção da nuvem eletrônica (Equação 10) são expressos pela Equação 27.

Equação 27
$$F_v(J) = B_v J(J+1) + (A - B_v)\Lambda^2 - D_v J^2(J+1)^2 + \dots$$

em que A é a constante rotacional relativa ao momento de inércia aos elétrons da ligação. De acordo com essa equação, portanto, os níveis rotacionais são os mesmos previstos para o rotor simples, acrescidos de um pequeno desvio de magnitude igual $(A - B_v)\Lambda^2$. Neste novo modelo, as regras de seleção para as transições rotacionais são:

Equação 28
$$\begin{aligned} \text{Para } \Lambda = 0 \quad \Delta J &= \pm 1 \text{ (modelo rotor rígido)} \\ \text{Para } \Lambda \neq 0 \quad \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Da Equação 28, tem-se que no primeiro caso, a molécula se comporta como descrito anteriormente, sendo observados dois ramos (P e R) a partir das transições ro-vibracionais. Para $\Lambda \neq 0$, porém, há o aparecimento de uma terceira seqüência, denominado **ramo Q** ($\Delta = 0$). Uma vez que os valores da constante rotacional B_v são muito parecidos para os dois níveis vibracionais, todas as linhas deste ramo são muito próximas umas das outras.

1.3.4 Espectros ro-vibrônicos

Além das transições rotacionais e vibracionais puras, localizadas respectivamente nas regiões de microondas e infravermelho, as moléculas podem sofrer transições entre níveis eletrônicos, absorvendo e emitindo radiação na região do visível-ultravioleta. Como descrito anteriormente, da mesma forma que as transições rotacionais são acompanhadas de transições vibracionais, ambas são intrínsecas aos espectros eletrônicos de uma espécie química.

Os estados eletrônicos de uma molécula são descritos por **curvas de potencial**, que representam a soma da energia (potencial e cinética) dos elétrons e o potencial de Coulomb dos núcleos. Somente na situação em que esse potencial apresentar um mínimo de energia o estado é dito estável. Caso contrário, será instável, isto é, ambos os átomos repelem-se mutuamente para qualquer valor de distância internuclear (Figura 6).

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia eletrônica é independente das energias de rotação e vibração. Segundo os modelos anteriormente discutidos para essas últimas, a energia total de uma molécula pode ser expressa, em termos de número de onda, pela equação:

Equação 29
$$T = T_e + G + F$$

em que G e F são definidos respectivamente nas Equação 10 e Equação 21. Nestes termos estão consideradas a maior parte das interações entre os movimentos vibracionais e rotacionais. T_e é o termo eletrônico, isto é, o número de onda correspondente aos níveis de energia eletrônicos da molécula.

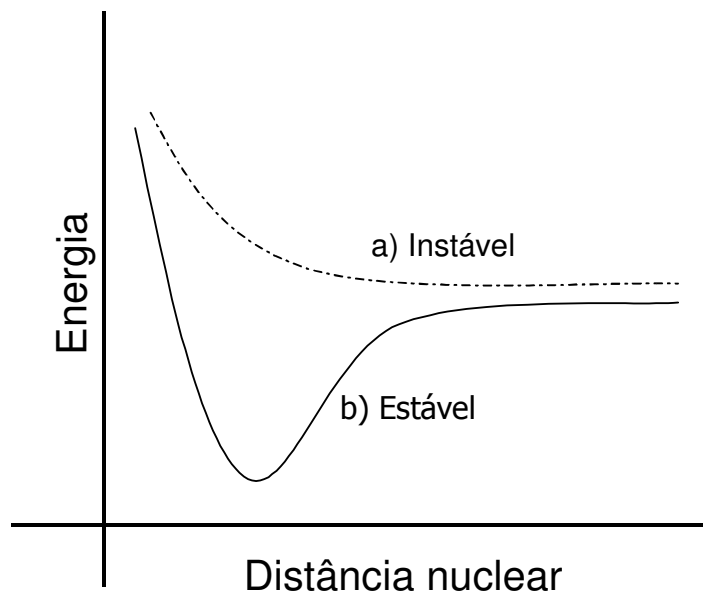


Figura 6- Curva de potencial típica de uma molécula diatômica, ilustrando as situações de um estado instável (a) e estável (b).

Seguindo o mesmo procedimento adotado em itens anteriores, as posições das linhas espectrais podem ser calculadas a partir da Equação 29, através da subtração do termo de energia correspondente ao estado superior do inferior (Equação 30):

Equação 30
$$\nu = T' - T'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'')$$

Para uma dada transição eletrônica, $\nu_e = T_e' - T_e''$ é uma constante, de modo que o espectro final possui uma forma similar ao espectro ro-vibracional. De fato, desconsiderando-se as estruturas rotacionais ($F' - F'' \ll G' - G''$), as linhas espectrais serão dadas pela Equação 31.

Equação 31

$$\nu = \nu_e + \omega_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' x_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e' y_e' \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

$$- [\omega_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e'' x_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e'' y_e'' \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots]$$

A Equação 31 descreve todas as transições possíveis entre os diferentes níveis vibracionais de um determinado par de estados eletrônicos. Não há quaisquer impeditivos para as regras de seleção relativas a tais transições, sendo que o valor de ν pode assumir valores de 0, 1, 2, etc. Portanto, a partir dessa equação é previsto um grande número de linhas vibracionais, conhecidas como **progressões**. Estas podem possuir em comum o mesmo valor de ν' (estado superior), como por exemplo as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., ou ainda o mesmo nível vibracional inferior (ν''), como 0-0, 1-0, 2-0, etc.). Também são possíveis as **seqüências**, nas quais o valor de $\Delta\nu$ é constante (+1, +2, +3, etc.).

Considerando novamente a Equação 30, o espectro rotacional pertencente a uma determinada transição vibracional específica pode ser descrito como:

Equação 32

$$\nu = \nu_0 + F'(J') - F''(J'')$$

em que ν_0 é denominada origem da banda, ou linha zero.

O mesmo raciocínio anterior pode ser aplicado às transições rotacionais, isto é, é possível determinar-se a contribuição rotacional dentro de uma determinada transição vibracional, que por sua vez pertence a uma transição eletrônica. Neste caso, a mesma estrutura de ramos descritas anteriormente é obtida.

Segundo as regras de seleção, as posições espectrais das linhas são dadas pela Equação 33:

Equação 33

$$\text{Ramo R: } \nu = \nu_0 + F_v'(J+1) - F_v''(J) = R(J)$$

$$\text{Ramo Q: } \nu = \nu_0 + F_v'(J) - F_v''(J) = Q(J)$$

$$\text{Ramo P: } \nu = \nu_0 + F_v'(J-1) - F_v''(J) = P(J)$$

Além desses ramos, existem outros de menor intensidade, denominados ramos satélites, como o ramo S ($\Delta J = +2$) e ramo O ($\Delta J = -2$).

Em um átomo, o movimento dos elétrons está sujeito a um campo de força esfericamente simétrico, originado de seu núcleo. Nesta situação, o **momento angular orbital eletrônico (L)** é uma constante. Entretanto, em uma molécula diatômica a simetria do sistema é reduzida devido à presença de um segundo núcleo, de maneira que apenas a componente (projeção) Λ do momento L ao longo do eixo da molécula se mantém constante durante o movimento orbital, o que justifica seu uso na caracterização do estado eletrônico. Dessa forma, de acordo com o valor de Λ (0, 1, 2, 3, etc.) o correspondente estado eletrônico é designado por uma letra grega maiúscula (Σ , Π , Δ , Φ , etc.). O valor máximo que Λ pode assumir para uma determinada molécula é o próprio valor de L.

Os desdobramentos multipletos têm sua origem nos diferentes valores assumidos pela projeção do **momento angular eletrônico total (Ω)** sobre o eixo da molécula, que é dada pela Equação 34.

$$\text{Equação 34} \quad \Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

em que a Σ é a componente da **resultante de spin eletrônico (S)** ao longo do eixo da molécula. Essa componente pode assumir os seguintes valores:

$$\text{Equação 35} \quad \Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

Se $\Lambda \neq 0$, existem, portanto, $2S+1$ valores possíveis para a soma $\Lambda + \Sigma$ (isto é, Ω , no caso em que $\Lambda \geq S$). A simbologia adotada para se representar um determinado estado eletrônico é dada pela Equação 36.

Equação 36

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

Dessa forma, o termo eletrônico se desdobra em um multipletto de $2S+1$ componentes. Um exemplo de desdobramento é mostrado na Figura 7, para valores de $\Lambda = 2$ e $S = 1$.

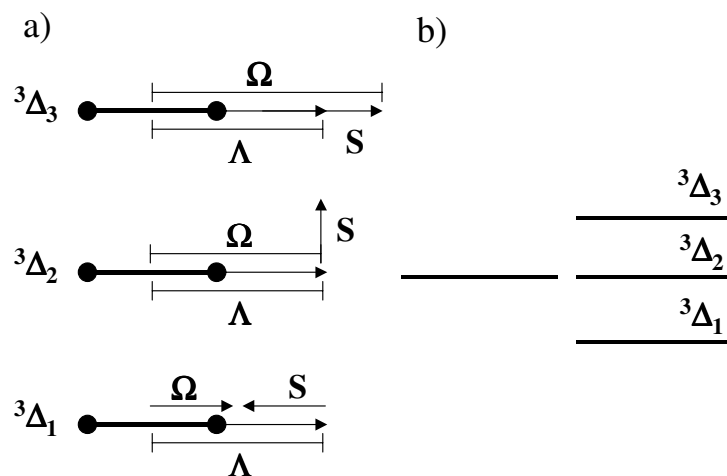


Figura 7- Representação vetorial (a) do diagrama dos níveis de energia (b) para o estado $^3\Delta$ ($\Lambda = 2$ e $S = 1$).

Na Figura 7 pode-se observar que existem três estados de energia para um mesmo valor de Λ , neste caso, igual a 2: $^3\Delta_3$, $^3\Delta_2$ e $^3\Delta_1$, correspondentes às projeções de S , isto é, Σ , a (+1), 0 e (-1) respectivamente.

Por outro lado, se $\Lambda = 0$, não há componente de spin ao longo do eixo molecular (o valor de Σ não é definido) e, conseqüentemente, não é verificado desdobramentos eletrônicos.

Em função da natureza dos estados eletrônicos envolvidos na transição, algumas linhas iniciais dos ramos mostrados na Equação 33 não são observadas. Por exemplo: tomando a transição $^1\Pi-^1\Sigma$, cujos valores de Λ são respectivamente 1 e 0, o menor valor de J para o estado superior será 1, enquanto que o inferior, 0.

Desta forma, as primeiras linhas observadas serão R(0), Q(1) e P(2), respectivamente.

1.3.5 Intensidade das linhas/ Distribuição de populações

A intensidade de emissão de uma linha espectral (I_{em}^{nm}) é definida como sendo a energia emitida por uma molécula durante o período de um segundo, considerando uma transição entre dois estados n e m . Se existirem N_n moléculas no estado inicial e se A_{nm} é a fração de moléculas no estado inicial envolvidos por segundo na transição para o estado m , pode-se expressar essa intensidade segundo a Equação 37:

$$\text{Equação 37} \quad I_{em}^{nm} = N_n h c \nu_{nm} A_{nm}$$

em que $h c \nu_{nm}$ é a energia de cada quantum de luz de número de onda ν_{nm} emitido na transição. A_{nm} também é denominado como a probabilidade de transição de Einstein para a emissão espontânea, que de acordo com a mecânica quântica, está relacionada com a matriz de momento de dipolo, em que R^{nm} são os elementos pertencentes à matriz (Equação 38). Os componentes desta última estão essencialmente ligados às funções de onda que descrevem os estados eletrônicos inicial e final (ψ_e).

$$\text{Equação 38} \quad A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3h} |R^{nm}|^2$$

Dessa forma, a intensidade da emissão de linha é dada por:

$$\text{Equação 39} \quad I_{em.}^{nm} \propto \nu_{nm}^4 |R^{nm}|^2$$

A intensidade das linhas vibrônicas podem ser estimadas com base no **Princípio de Franck-Condon**. Segundo este princípio, as transições feitas pelos elétrons são muito mais rápidas que o período de vibração de uma molécula, de modo que a transição eletrônica pode ser descrita segundo uma linha vertical dentro de um diagrama de energia. Desta forma, a intensidade da linha é função da sobreposição das funções de onda dos dois estados vibracionais (ψ_v) (Figura 8). A Equação 40 mostra a intensidade de emissão (I_{em}).

Equação 40
$$I_{em}^{v'v''} = \frac{64}{3} \pi^4 c N_v \nu^4 \bar{R}_e^2 \left[\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right]^2$$

em que N_v é o número de moléculas no estado vibracional superior e \bar{R}_e é o valor médio do momento de transição eletrônica com respeito à distância internuclear. Vale ressaltar ainda que o quadrado do momento de transição elétrico (R_e) é proporcional à probabilidade de transição eletrônica.

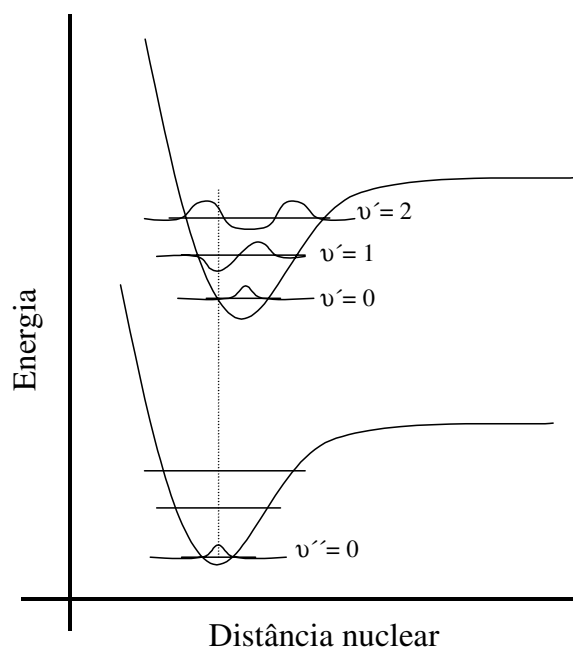


Figura 8- Representação da transição vertical prevista pela aproximação de Franck-Condon.

A Figura 8 mostra um exemplo de sobreposição das funções de onda dos estados vibracionais participantes da transição, indicando que a transição 1-0 (no caso de emissão) corresponderá à linha espectral mais intensa, quando comparada às demais (0-0 e 2-0), pois é nela que se verifica a maior sobreposição de ψ_v' e ψ_v'' .

Inserindo-se funções de onda vibracionais convenientemente normalizadas na Equação 40, pode-se escrever que:

Equação 41
$$\sum_{v''} \frac{I_{em.}^{v'v''}}{\nu^4} \propto N_{v'}$$

O termo de intensidade de emissão dividido pela frequência à quarta potência é conhecido por **força de banda**. Portanto, a somatória das forças de banda de todas as bandas de um mesmo nível vibracional superior é proporcional ao número de moléculas deste nível.

Segundo a lei de distribuição de Boltzmann, o número de moléculas dN_E que possuem uma determinada energia vibracional (E) entre E e E + dE é dada por um função do tipo $e^{-E/kT}$, onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A Figura 9 expressa esta distribuição.

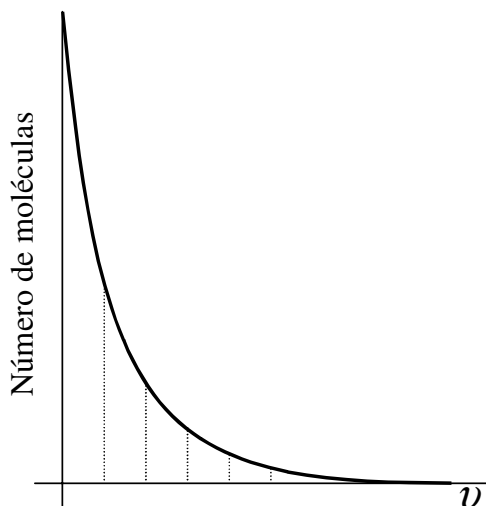


Figura 9- Distribuição térmica nos níveis vibracionais segundo a função de Boltzmann.

A Equação 41 é válida se o valor de R_e é constante para todas as transições em questão. Se esta condição for preenchida, a somatória pode ser utilizada para se determinar a temperatura do sistema responsável pela emissão. Desde que no equilíbrio térmico a população N_v do estado inicial (superior, no caso da emissão) é proporcional a $e^{-G_0(\nu)hc/kT}$, tem-se que:

Equação 42
$$\ln \sum_{v''} \frac{I_{em.}^{v'o''}}{\nu^4} = C_1 - \frac{G'(\nu)hc}{kT}$$

Portanto, traçando-se o gráfico do logaritmo das somas das forças de banda, medidas a partir das progressões ν' ou ν'' , pelos valores do termo vibracional $G(\nu)$, obtém-se uma linha reta cujo coeficiente angular fornece o valor de **temperatura vibracional**.

De modo diferente aos níveis vibracionais, a distribuição térmica nos níveis rotacionais de uma molécula não segue uma distribuição de Boltzmann simples, expressa pelo fator $e^{-E/kT}$. Deve-se levar em consideração o **peso estatístico** da ocorrência dos níveis. De acordo com a mecânica quântica, cada estado de um sistema com momento angular total J consiste de $2J+1$ níveis, que são

coincidentes na ausência de um campo externo, isto é, constituem-se estados degenerados. Desta forma, o número de moléculas N_J em um nível rotacional J do menor estado vibracional a uma temperatura T será proporcional a:

Equação 43 $(2J + 1)e^{-F(J)hc/kT}$

Para a maioria dos casos pode-se considerar o modelo do rotor rígido ($\Lambda=0$), descrito na Equação 6:

Equação 44 $N_J \propto (2J + 1)e^{-BJ(J+1)hc/kT}$

Dado que o fator $(2J+1)$ aumenta de modo linear com J , é esperado um crescimento do número de moléculas nos primeiros níveis rotacionais até atingir-se um máximo, a partir de onde o fator exponencial assume maior importância, resultando na diminuição da população (Figura 10)

A constante de proporcionalidade da Equação 44 é dada pela divisão do número total de moléculas (N) pela função de partição rotacional Q_R , que pode ser aproximada, para a maioria dos casos, a uma integral cuja solução é $\frac{kT}{hcB}$.

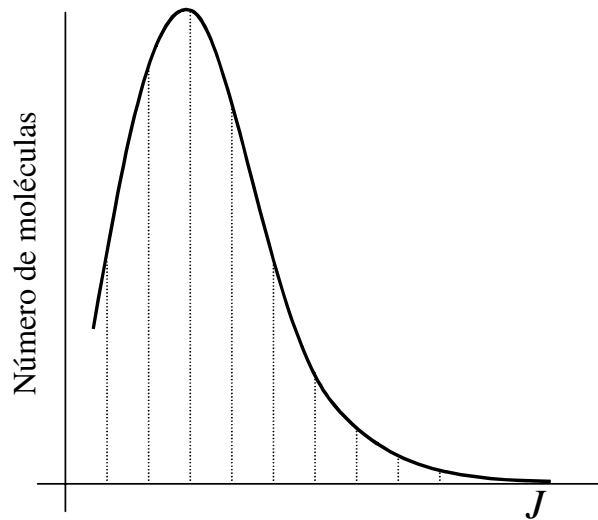


Figura 10- Distribuição térmica nos níveis rotacionais segundo a Equação 44.

Em uma banda ro-vibracional, a variação da intensidade das linhas em função de J é dada essencialmente pela distribuição rotacional, assumindo-se para tanto que a probabilidade de transição é igual para todas as linhas pertencentes à banda. Na verdade, para $\Lambda=0$ há uma pequena dependência dessa probabilidade em função de J , que pode ser descrita, em uma aproximação razoável, substituindo-se o termo $(2J+1)$ na Equação 44 por $(J'+J''+1)$, isto é, um valor médio entre os valores de J para os estados superiores e inferiores. Levando-se em consideração a dependência de ν (Equação 41), as intensidades das linhas rotacionais ou ro-vibracionais são dadas por:

Equação 45

$$I_{em.} = \frac{C_{em} \nu^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{\frac{-B' J' (J' + 1) hc}{kT}}$$

em que C_{em} é uma constante de emissão que depende da variação do momento de dipolo e do número de moléculas no nível vibracional inicial. Para uma dada banda ro-vibracional e uma temperatura T do sistema, o fator $\frac{C_{em} \nu^4}{Q_r}$ é praticamente constante.

Segundo a Equação 37 e a Equação 38, a Equação 45 pode ser reescrita como:

$$\text{Equação 46} \quad I_{em.} = \frac{64\pi^4 \nu^4 cN}{3Q_r} \left(\sum |R^{n_i m_k}|^2 \right) e^{\frac{-B' J'(J'+1)hc}{kT}} = \frac{2C_{em} \nu^4}{Q_r} S_J e^{\frac{-B' J'(J'+1)hc}{kT}}$$

onde S_J é a **força de linha**, que é a parte de $\sum |R^{n_i m_k}|^2$ que depende de J . Para o modelo de alta simetria, isto é, $\Lambda \neq 0$, a força de linha é expressa pelos fatores de **Hönl-London**, cujas fórmulas, mais complexas que a força de linha, representam a distribuição de intensidade ao longo da banda, desconsiderando, no entanto, possíveis interações rotacionais-eletrônicas. Analogamente às bandas vibracionais, portanto, pode-se determinar a **temperatura rotacional** de um sistema a partir da inclinação do gráfico do logaritmo das intensidades de emissão de um mesmo ramo ro-vibracional em função do termo rotacional.

1.4 Espectroscopia de emissão de chamas

Cada chama possui um espectro característico. Enquanto chamas de CO apresentam forte emissão na região do azul, com um grande número de bandas sobrepostas a um largo espectro contínuo, chamas de hidrogênio possuem bandas intensas na região do ultravioleta próximo. Chamas pré-misturadas de hidrocarbonetos, por sua vez, apresentam espectros de bandas com emissões no verde, azul e ultravioleta. Ainda que intensas, essas regiões respondem a somente 0,4% do total emitido, ficando o restante por conta da região do infravermelho²⁴. As intensidades destas bandas estão sujeitas a variações de acordo com a composição combustível/comburente da chama. Chamas ricas ($\phi > 1$), apresentam as bandas na região do verde mais intensas, enquanto que chamas pobres ($\phi < 1$), na região do azul/ultravioleta.

O espectro de bandas é o mais comum em chamas. Isto ocorre porque uma chama não é um sistema em equilíbrio termodinâmico⁵⁴. Um sistema em equilíbrio

apresenta um espectro de emissão contínuo, correspondente à emissão de um corpo negro que estivesse na mesma temperatura. Uma chama perde energia para o meio por irradiação, isto é, como uma chama possui um caminho óptico pequeno, a energia luminosa liberada por emissão não possui condições para ser reabsorvida pelo meio, o que conduziria o sistema ao estado de equilíbrio. Aliás, é justamente por ser praticamente opticamente transparente que é possível a determinação das espécies presentes em uma chama por espectroscopia. Por outro lado, a falta de equilíbrio pode causar certas dificuldades com respeito à distribuição de Boltzmann e, como consequência, em se relacionar intensidade de emissão da chama com grandezas como concentração ou temperatura.

Com o desenvolvimento da espectroscopia molecular nos anos 20 e 30, descobriu-se que as bandas observadas no UV-Visível em chamas de hidrocarbonetos estavam relacionadas à presença de radicais originados das reações químicas em andamento na chama, dentre os quais se destacam as espécies C_2^* , CH^* e $OH^{*51,52}$, cuja emissão se encontra predominantemente concentrada no cone interno da chama, onde as reações se processam em virtude do oxidante primário proveniente do sistema de alimentação da pré-mistura. A radiação proveniente do cone externo é muito menos intensa se comparada à do cone interno, devido à menor taxa de velocidade das reações, uma vez que a maior parte do oxidante primário foi consumido anteriormente no cone interno. Esta região apresenta predominantemente emissão de radicais OH^* e, dependendo da mistura de queima, alguma emissão contínua oriunda de fuligem. Os demais produtos de reação, como H_2O , CO_2 , CO , O_2 e o diluente N_2 não possuem intensidade de emissão apreciável nesta faixa do espectro, em decorrência da natureza dos respectivos níveis eletrônicos¹.

O radical CH^* foi detectado pela primeira vez em 1918 e, desde então, tem sido objeto de estudo nas regiões do visível, infravermelho (próximo e distante) e microondas, com a respectiva determinação de diversas constantes espectroscópicas, energias de ligação, distâncias de equilíbrio, momentos de dipolo, tempos de vida do estado excitado, parâmetros hiperfinos, processos de fotodissociação e fotoionização e mecanismos de recombinação dissociativa⁵³.

Três sistemas podem ser observados em chamas para o radical CH^* , todos tendo em comum o estado eletrônico $^2\Pi$. Todos apresentam estruturas ro-vibracionais abertas, isto é, o espaçamento espectral existente entre os picos permite a identificação das respectivas transições, sendo esta uma característica própria de hidretos diatômicos. No caso desse radical, as linhas que compõe os ramos formam dupletos, indicando um número ímpar de elétrons na molécula ($S=1/2$).

O sistema mais intenso é observado na região de 431,5 nm e corresponde à transição $(A^2\Delta-X^2\Pi)^{54,55}$. Essa banda é degradada para o azul, isto é, apresenta diminuição da intensidade espectral na direção de comprimento de ondas menores. O ramo Q da banda vibracional 0-0 forma um forte pico em 431,25 nm. Nesta região ainda há a presença da banda 1-1, menos intensa. Em 432,4 nm é observado um pico relativamente forte, atribuído ao envelope da banda 2-2.

Em 390 nm há a transição $(B^2\Sigma-X^2\Pi)$, degradada para o vermelho, e com estruturas rotacionais mais abertas que o sistema anterior. O ramo Q possui a cabeça de banda centrada em 388,9 nm, enquanto o ramo R, de intensidade comparável, em 387,2 nm, ambos formando a banda 0-0. A terceira banda eletrônica é o sistema em 314,3 nm, fruto da transição $(C^2\Sigma^+-X^2\Pi)$; porém, nem sempre é possível detectá-la, pois apresenta uma intensidade muito baixa com relação às demais, o que faz com que geralmente seja mascarada pela emissão do radical OH^* . Em chamas ricas, onde a concentração de OH^* tende a ser menor, essa transição pode ser observada com maior facilidade.

As bandas relativas ao radical C_2^* , conhecidas como bandas de Swan, foram observadas pela primeira vez em 1857⁵⁶. Este radical apresenta três bandas distintas em 473,7, 516,2 e 563,5 nm, degradadas para o violeta, correspondentes às bandas vibracionais (1,0), (0-0) e (0-1) da transição $(d^3\Pi_g-a^3\Pi_u)^{54}$. Dado que $S = 1$ (Equação 36), para cada valor de J existem três níveis rotacionais ($J-1$, J , $J+1$), fruto do desdobramento Λ , de modo que as linhas dos ramos se apresentam como tripletos.

A existência de uma emissão intensa no UV em chamas de hidrogênio foi primeiramente notada em 1852 por Stokes, sendo o primeiro espectro de bandas registrado em 1880⁵⁴. Essa emissão corresponde ao radical OH^* , que apresenta

uma banda intensa em 306,4 nm, atribuída à transição ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$). O espectro da banda 0-0, mais intensa, possui uma estrutura rotacional aberta e muito complexa, com linhas degradadas para o vermelho. Quatro picos se destacam ao longo dessa estrutura, correspondendo às linhas R_1 , R_2 , Q_1 e Q_2 , respectivamente em 306,54, 306,78, 307,84 e 308,99 nm⁵⁷.

1.5 Temperatura de chamas

O conceito de temperatura surgiu das percepções sensitivas de frio e quente⁵⁸. Mais tarde, verificou-se que essas sensações poderiam ser correlacionadas com as leituras de aparelhos (termômetros) baseados nas variações de volume de um determinado líquido. No caso particular de um gás, pode-se relacionar esse conceito com a energia cinética média das moléculas que o compõe, segundo o desenvolvimento teórico mostrado a seguir⁵⁹.

A força exercida em uma parede de um recipiente que contém um gás confinado depende do número de colisões que esta sofre em uma unidade de tempo e da variação de momento ocorrida durante o choque. Considerando um gás formado por i moléculas de diferentes massas m_a , m_b , m_c , etc., movendo-se a velocidades v_a , v_b , v_c , etc., a pressão (p) exercida em uma parede qualquer do recipiente, considerando um deslocamento unidimensional da molécula, é dada por:

Equação 47
$$p = \frac{1}{V} \sum_i m_i v_{i1}^2$$

em que V é o volume do recipiente, m_i a massa das diferentes moléculas existentes no sistema e v_{i1} a velocidade das respectivas moléculas na direção 1. A Equação 47 pode ser reescrita como a soma das pressões nas três direções do espaço, dividindo-se a somatória por 3 (Equação 48).

Equação 48
$$p = \frac{1}{3V} \sum_i m_i v_i^2$$

Considerando que a energia cinética, ou translacional, (E_{tr}) das moléculas que compõe o sistema é dada por:

Equação 49
$$E_{tr} = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

A Equação 48 pode reescrita como:

Equação 50
$$pV = \frac{2}{3} E_{tr}$$

A Equação 50 pode ser comparada com equação de estado, que descreve empiricamente o comportamento de um gás ideal:

Equação 51
$$pV = nRT$$

de onde se obtém:

Equação 52
$$E_{tr} = \frac{3}{2} nRT$$

onde n é o número de mols, R a constante universal dos gases e T a temperatura do gás. Esta equação, portanto, relaciona a energia de translação das moléculas segundo a teoria cinética dos gases com a temperatura absoluta como definida na termodinâmica clássica⁵⁹. Dividindo-se ambos os lados da Equação 52 pelo número total de moléculas, tem-se a energia cinética média por molécula, dada pela Equação 53.

Equação 53
$$e_{tr} = \frac{3}{2}kT$$

em que e_{tr} é a energia translacional média por molécula. Vale ressaltar que estas equações não contemplam a estrutura interna das moléculas, assumindo-se, portanto, que toda a energia molecular é expressa na componente translacional.

No sentido estritamente termodinâmico, o conceito de temperatura somente pode ser aplicado em um estado de equilíbrio⁶⁰. Porém, uma chama, em especial a frente de chama localizada no cone interno, constitui um sistema longe da condição de equilíbrio, em decorrência da própria origem das espécies presentes na mesma¹. No caso de uma chama pré-misturada, na região correspondente ao cone interno, as espécies excitadas são formadas diretamente nesse estado em decorrência das reações envolvidas nos processos de queima, sendo que sua posterior relaxação eletrônica é acompanhada de emissão de radiação luminosa (quimioluminescência). Por outro lado, a emissão dos gases interconais segue predominantemente o mecanismo térmico¹. A ausência de equilíbrio térmico em uma chama, portanto, impossibilita o uso do conceito de temperatura segundo as definições anteriores. Porém, é possível adotar-se um sentido mais restrito para esse conceito, tornando possível a atribuição de valores de temperatura para chamas.

O termo comumente designado como sendo “temperatura de um sistema” deve ser capaz de descrever as diversas propriedades de um sistema, dentre as quais estão a distribuição de velocidades de todas as partículas segundo a equação de Maxwell; a população de estados excitados segundo a equação de Boltzmann e a distribuição de radiação eletromagnética segundo a lei de Planck. A temperatura também deve ser capaz de descrever a cinética das reações químicas do sistema^{61,62}. Em sistemas em que essas várias formas de energia não se encontram em equilíbrio, é útil a adoção de um conceito de temperatura associado a um determinado processo em particular. Dessa forma, pode-se assumir que a **temperatura rotacional**^{1,16,21,39,52,60-67} de uma espécie presente em uma chama está associada à distribuição de população dessa espécie ao longo

dos estados rotacionais pertencentes a uma determinada banda ro-vibrônica. Analogamente, os termos **temperatura vibracional**^{1,21,52,66,67} e **temperatura eletrônica**⁶⁸ são utilizados para descrever populações de níveis vibracionais e eletrônicos, respectivamente.

Com a partição da energia de um sistema complexo, como uma chama, em diferentes graus de liberdade rotacionais, vibracionais e eletrônicos torna-se possível a determinação e compreensão dos processos de transferência de energia envolvidos nesse sistema^{1,60-70}. Tais investigações têm mostrado que, em determinados casos, a temperatura rotacional se aproxima muito da temperatura cinética, isto é, do conceito comum de temperatura, em virtude de ambas as energias translacional e rotacional modificarem-se rapidamente em função das condições impostas ao sistema⁶². Desta forma, a determinação da temperatura rotacional a partir do espectro de emissão dos radicais presentes na chama (Equação 46) pode ser considerada um bom indicativo da temperatura da mesma.

Uma outra técnica óptica largamente utilizada na determinação de temperaturas de chamas é a espectroscopia de linha reversa⁷¹⁻⁷⁴. Ainda que possa ser caracterizado como um método intrusivo, de acordo com as condições em que as medidas sejam realizadas, a linha reversa é considerada uma técnica simples, robusta e de uso consagrado há décadas.

A técnica é fundamentada na lei de Kirchhoff, cujo enunciado diz que um gás em equilíbrio termodinâmico possui o valor de emissividade (α) igual ao seu coeficiente de absorção (ϵ). A temperatura é determinada comparando-se a intensidade da emissão de uma espécie química presente na chama, geralmente átomos de sódio, com a radiação de um corpo negro transmitida através da chama. Segundo a Figura 11 o fluxo de radiação total Φ que atinge o espectrômetro é dado por:

Equação 54
$$\Phi = \Phi_{ch} + (1 - \epsilon)\Phi_{cn}$$

em que Φ_{ch} é o fluxo de radiação emitida pela espécie emissora presente na

chama, $(1-\varepsilon)$ é a transmitância da chama e Φ_{cn} o fluxo de radiação emitida pelo corpo negro. Os valores assumidos por Φ são funções do ângulo sólido (Ω_s) de cada componente do sistema óptico, do comprimento de onda da radiação (λ) e da temperatura (T) dos emissores.

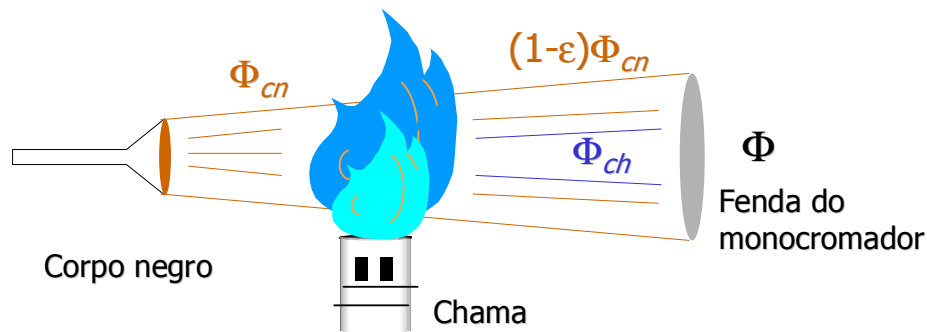


Figura 11- Ilustração da lei de Kirchhoff.

Considerando um arranjo em que o valor de Ω_s seja constante e que se esteja trabalhando em uma mesma faixa espectral, o valor de Φ passa a ser função exclusiva de T . Assumindo que o sistema se comporte segundo a lei de Kirchhoff, isto é, $\varepsilon = \alpha$, não há diferença entre a fração de radiação absorvida ou emitida pelo gás. Essa condição permite a comparação entre o fluxo de radiação do corpo negro, Φ_{cn} , e o fluxo de radiação emitida por uma determinada espécie química presente na chama, uma vez que a intensidade de ambos é função apenas das respectivas temperaturas de cada sistema. Quanto maior a temperatura, portanto, maior será o valor de Φ . A Figura 12 ilustra essa comparação no caso de espectros obtidos em chamas.

Na Figura 12 pode-se observar que os espectros obtidos por esse método consistem da sobreposição do fluxo da emissão discreta da respectiva espécie química selecionada da chama (Φ_{ch}) e o fluxo de emissão contínuo do corpo negro Φ_{cn} . De acordo com as considerações anteriores, na situação em que ambos os valores sejam funções exclusivas da temperatura, têm-se as relações entre essa grandeza e os respectivos valores de Φ expressos na Equação 55.

Equação 55

$$a) \Phi_{ch} > \Phi_{cn} \Rightarrow T_{ch} > T_{cn}$$

$$b) \Phi_{ch} = \Phi_{cn} \Rightarrow T_{ch} = T_{cn}$$

$$c) \Phi_{ch} < \Phi_{cn} \Rightarrow T_{ch} < T_{cn}$$

em T_{ch} é a temperatura da chama e T_{cn} a temperatura do corpo negro.

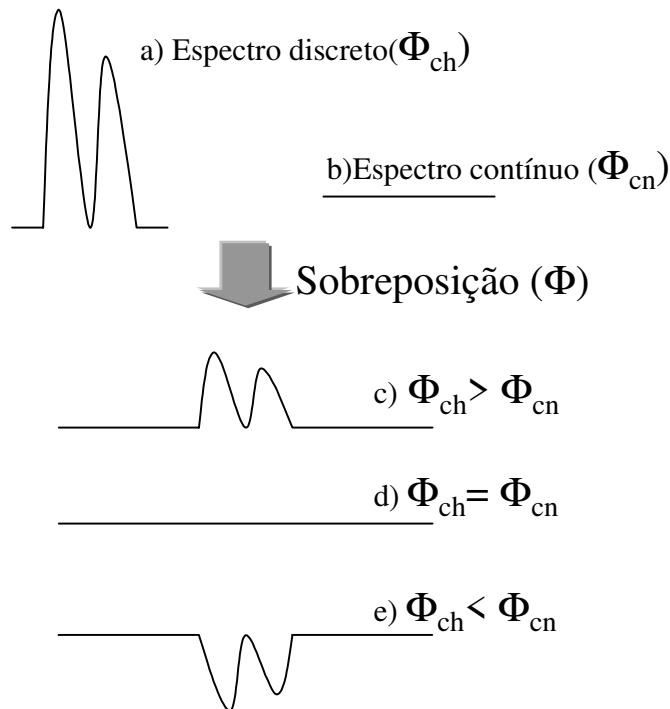


Figura 12- Esquema dos espectros obtidos pelo método da linha reversa. Emissões da chama (a) e corpo negro obtidos separadamente (b); registro sobreposto (c, d, e).

Segundo a Equação 55, na condição em que ambos os valores de Φ da chama e do corpo negro forem iguais, os valores de temperatura também o serão. Esse é o **ponto de inversão**. Partindo de uma situação em que a chama esteja em uma temperatura maior que o corpo negro, o espectro obtido por este método terá a aparência do item “c” da Figura 12. À medida que a temperatura do corpo negro sofra um incremento, ambos os valores de Φ tendem à igualdade, até que em um determinado momento atinjam o ponto de inversão. A partir dessa

condição, caso se persista no aumento da temperatura do corpo negro, a chama passará a absorver na região espectral correspondente à transição da espécie selecionada como referência da chama. Nesta situação, o espectro terá a aparência correspondente ao item “e” da referida figura.

No método de linha reversa a temperatura da chama é obtida por via indireta, uma vez que a calibração da temperatura do corpo negro é realizada por um segundo método. Em geral, são utilizados pirômetros ópticos ou de filamentos.

Uma variante do método de linha reversa consiste em se determinar a temperatura a partir dos dados das intensidades de emissão dos componentes do sistema, de acordo com a Equação 56 ⁷⁵:

Equação 56
$$\frac{1}{T_{ch}} = \frac{1}{T_{cn}} - \frac{\lambda}{C_2} \ln\left(\frac{I_{ch}}{I_{cn} - I_{cn+ch} + I_{ch}}\right)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação; C_2 a segunda constante de radiação de Planck (1,439 cm.K); I_{cn} a intensidade da radiação do corpo negro; I_{ch} da chama; I_{cn+ch} a intensidade da lâmpada através da chama.

A partir da Equação 56, têm-se que o gráfico de $\frac{1}{T_{cn}}$ vs $\ln\left(\frac{I_{ch}}{I_{cn} - I_{cn+ch} + I_{ch}}\right)$ possui como coeficiente angular o fator $-\frac{\lambda}{C_2}$ e como coeficiente linear o termo contendo a temperatura da chama $\left(\frac{1}{T_{ch}}\right)$.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estabelecimento de uma técnica para a determinação da temperatura de chamas pré-misturadas utilizando-se a emissão natural dos radicais presentes na chama. Para tanto, foram utilizados dois combustíveis: etanol e Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), queimados com misturas de ar atmosférico/oxigênio em diferentes razões de equivalência. Por se tratar de uma técnica de uso estabelecido, a espectroscopia de linha reversa do átomo de sódio foi empregada na validação dos valores obtidos por emissão.

3 Experimental

Todo o trabalho experimental foi desenvolvido no Instituto de Estudos Avançados do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, como parte das atividades profissionais ligadas à pesquisa e desenvolvimento de técnicas de diagnóstico em combustão.

3.1 Sistema de Combustão

3.1.1 *Queimador 1: Etanol*

Os primeiros experimentos foram realizados com um queimador desenvolvido no próprio IEAv, projetado para operar com combustíveis líquidos. Nesta primeira etapa, de caráter exploratório, utilizou-se etanol como combustível. Este era introduzido no queimador por meio de uma válvula do tipo agulha, dotada de um orifício central que permitia a variação da geometria do jato de entrada. A pré-mistura era realizada em uma câmara por onde era admitido uma mistura de ar atmosférico, denominado “ar de nebulização”. Em seguida, o combustível nebulizado penetrava uma segunda câmara, onde uma entrada de ar atmosférico adicional, chamado “ar de oxidação”, sob regime de escoamento turbulento. O uso de uma segunda entrada de ar visava ajustar a mistura de queima segundo os valores de ϕ previamente estipulados, uma vez que, dada as características do queimador utilizado, o uso de uma entrada única, responsável tanto pela nebulização como pela oxidação do combustível, tornaria impossível a obtenção de uma chama estável. No topo dessa segunda câmara foi instalada uma tela de aço inox com o objetivo de se ancorar a chama (Figura 13).

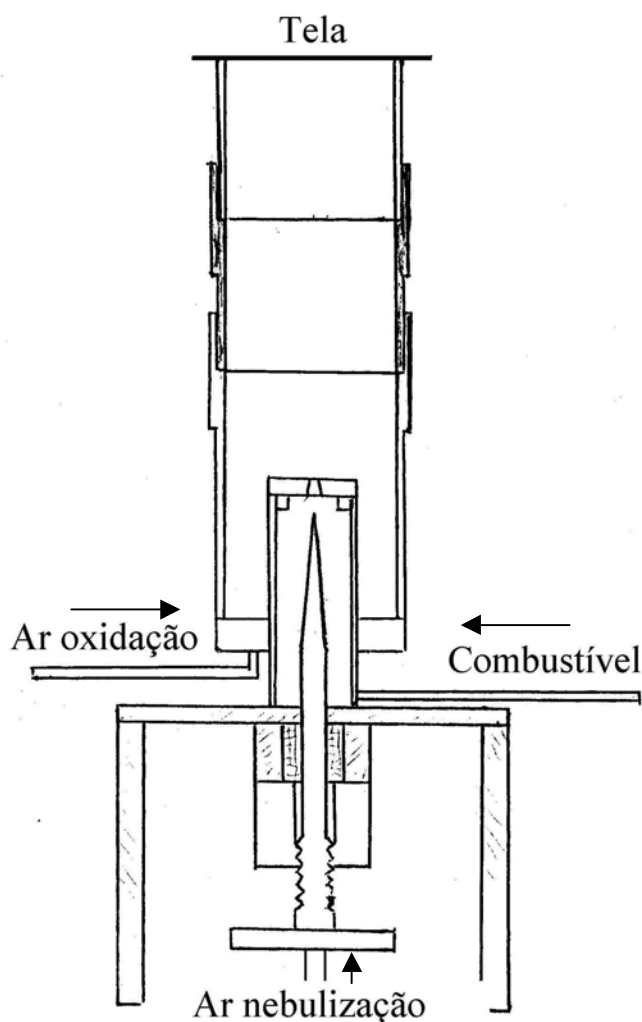


Figura 13- Esquema do queimador utilizado nas chamas de etanol.

A alimentação do queimador foi controlada através de rotâmetros (álcool: Cole-Parmer FM 012-10; ar de nebulização: FM 023-92; ar de oxidação: FM 014-96). Estes foram calibrados através de um calibrador primário por deslocamento de bolha (Teledyne HBM-1A), também conhecido por "bolhometro".

A vazão de etanol utilizada foi de $6,59 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, que corresponde a uma vazão molar de $111,7 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$. A vazão do ar de nebulização foi mantida em $2448 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, que corresponde a uma vazão molar de comburente (oxigênio) de $19,3 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$. A vazão do ar de oxidação utilizada variou de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $1109 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, obtendo-se chamas com diferentes razões de equivalência (ϕ),

conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Tipos de chamas e suas respectivas razões de equivalência (ϕ).

Chama	Ar oxidação (mL.min ⁻¹)	O ₂ (oxidação+nebulização) (mmol.min ⁻¹)	ϕ
1	0	19,3	17,4
2	300	21,7	15,4
3	668	24,9	13,5
4	873	26,2	12,8
5	1109	27,5	12,2

Todo o sistema foi montado em um suporte de altura regulável, de modo que diferentes regiões da chama puderam ser monitoradas pelo sistema óptico posteriormente montado.

3.1.2 Queimador 2: GLP (Gás Liqüefeito de Petróleo)

Paralelamente à utilização do queimador descrito anteriormente, foi manufaturado um queimador do tipo pré-mistura específico para gases, a partir de um projeto existente na literatura⁷⁶. Durante os experimentos foram testadas duas geometrias da tubeira de saída dos gases: uma na qual a superfície do queimador formava um ângulo reto com a câmara de mistura (Figura 14) e outra formando um ângulo de 45°. Neste último caso, a chama permaneceu ancorada na parte inferior do cone de saída da câmara, o que dificultava a visualização da zona de reação. Deste modo, optou-se pelo uso da primeira configuração.

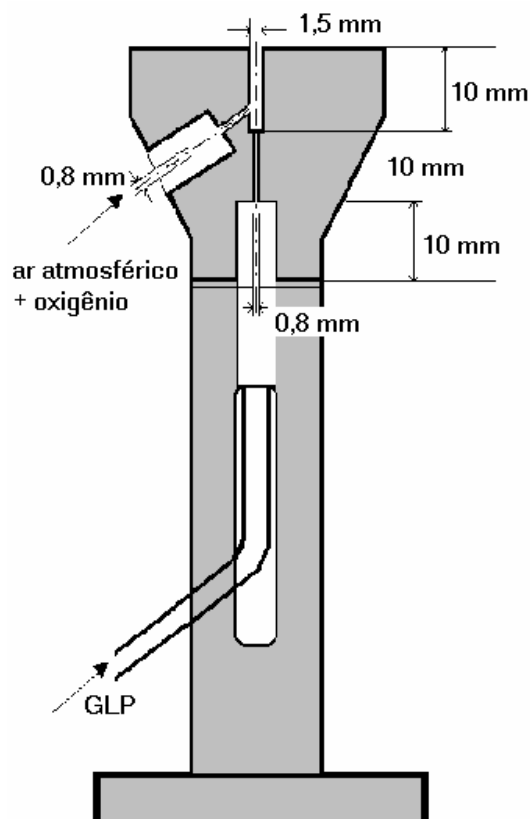


Figura 14- Esquema do queimador utilizado nas chamas de GLP.

A alimentação do queimador foi controlada através de rotâmetros calibrados segundo o método descrito anteriormente (GLP: Cole-Parmer FM 012-10; O₂: Cole-Parmer FM 032-15; Ar: Gilmont B-3020). Foram fixadas três vazões de trabalho para o GLP, correspondentes a vazões molares de 4,9 (GLP 30); 6,3 (GLP 35) e 8,1 mmol.min⁻¹ (GLP 40). Os valores entre parênteses correspondem à leitura nominal dos rotâmetros. Os valores de vazões molares foram estipulados com base na estabilidade da chama. Para estes cálculos, considerou-se uma mistura equimolar de propano e n-butano. Em seguida, foram construídas tabelas com base nas combinações possíveis de vazões de ar atmosférico e oxigênio para cada vazão de gás, juntamente com os respectivos valores de ϕ . Este procedimento permitiu a visualização dos diferentes tipos de chamas que poderiam ser obtidos a partir do sistema de combustão. As Tabelas 2, 3 e 4 indicam as leituras nominais dos rotâmetros com os respectivos valores de ϕ .

Tabela 2- Razões de equivalência para uma vazão de gás de 4,9 mmol.min⁻¹.

GLP 30	Leitura ar atmosférico					
Leitura O ₂	2,5	5	7,5	10	12,5	15
15	*	*	*	*	*	1,45
20	*	*	*	*	1,33	1,16
25	*	*	1,37	1,28	1,14	1,01
30	1,25	1,20	1,11	1,05	0,95	0,86
35	1,02	0,99	0,93	0,88	0,81	0,75
40	0,86	0,84	0,79	0,76	0,71	*
45	0,73	0,71	*	*	*	*

Tabela 3 - Razões de equivalência para uma vazão de gás de 6,3 mmol.min⁻¹

GLP 35	Leitura ar atmosférico					
Leitura O ₂	2,5	5	7,5	10	12,5	15
20	*	*	*	*	*	1,49
25	*	*	*	*	1,47	1,30
30	*	*	1,43	1,35	1,22	1,11
35	1,32	1,27	1,19	1,14	1,04	0,96
40	1,11	1,08	1,02	0,98	0,91	0,85
45	0,94	0,92	0,88	0,84	0,79	0,74
50	0,83	0,81	0,78	0,75	0,71	*
55	0,73	0,72	*	*	*	*

Tabela 4- Razões de equivalência para uma vazão de gás de 8,1 mmol.min⁻¹

GLP 40	Leitura ar atmosférico					
Leitura O ₂	2,5	5	7,5	10	12,5	15
30	*	*	*	*	*	1,43
35	*	*	*	1,45	1,33	1,22
40	1,43	1,39	1,32	1,25	1,18	1,09
45	1,20	1,18	1,12	1,09	1,02	0,95
50	1,06	1,04	0,99	0,96	0,91	0,86
55	0,94	0,93	0,88	0,86	0,82	0,78
60	0,85	0,83	0,80	0,78	0,75	*
65	0,77	0,76	0,74	*	*	*

Nas tabelas anteriores, foram excluídas todas as combinações com valores de ϕ maiores que 1,5 e menores que 0,7. Estes valores foram escolhidos arbitrariamente, tendo por objetivo a criação de chamas na quais pudessem ser observadas variações de temperatura em função de sua composição. Em seguida, foram realizados testes de estabilidade a fim de se eliminar as chamas que pudessem comprometer a aquisição dos espectros de emissão. Por fim, verificou-se quais combinações apresentavam um mesmo vazão de ar atmosférico para os três tipos de chamas desejados (rica, estequiométrica e pobre). Este fato é de grande importância para a comparação dos valores de temperatura, pois o nitrogênio presente no ar se comporta como um absorvedor de calor. Portanto, as temperaturas de chamas com diferentes porcentagens desse constituinte não poderiam ser comparadas de modo direto, fato que dificultaria o andamento do presente trabalho. Seguindo estes critérios, optou-se pelas condições indicadas na Tabela 3, GLP = 35, O₂ = 30, 40 e 50, ar atmosférico = 7,5. As vazões molares correspondentes às escalas nominais são indicados na Tabela 5.

Tabela 5- Condições de queima selecionadas

Chama (ϕ)	O ₂ (mmol.min ⁻¹)	N ₂ (mmol.min ⁻¹)	GLP (mmol.min ⁻¹)
Rica (1,43)	21,2	27,9	6,3
Estequiométrica (1,02)	35,5	27,9	6,3
Pobre (0,78)	46,8	27,9	6,3

3.2 Sistema de Aquisição

O sistema de aquisição do sinal de emissão inicialmente foi constituído de um monocromador SPEX 1872 de 0,5 m de distância focal (f), dotado de uma única rede de difração de ranhuras contendo 1200 linhas.mm⁻¹ e comprimento de onda de máxima eficiência em 500 nm (Figura 15). O elemento detetor constituiu-se de um tubo fotomultiplicador Hamamatsu R977 trabalhando em 850 V, com saída analógica para um registrador Ficher 5000. Quando necessário, os

espectros registrados foram digitalizados e transformados em arquivos contendo pares ordenados (x,y) através de um programa desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (item 7.1.2). Eventuais imperfeições na linha base foram corrigidas utilizando-se programas como o Microcal Origin®.

Na Figura 15 são mostradas as curvas correspondentes às polarizações paralelas às ranhuras da grade (plano horizontal) e perpendiculares (plano vertical). Ambas as curvas são fornecidas pelo fabricante. No caso de luz não-polarizada, como no caso de uma chama, a eficiência total da grade é exatamente a média entre as curvas de eficiência anteriores⁷⁷. Esta curva foi obtida a partir da digitalização dos gráficos fornecidos pelo fabricante.

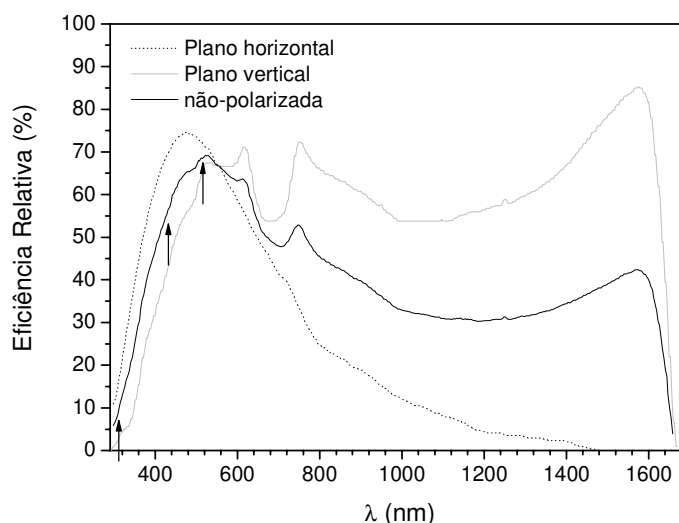


Figura 15- Curva de resposta espectral da grade de 1200 linhas.mm⁻¹. *Blaze* em 500 nm. Monocromador SPEX 1872. As setas indicam a posição dos picos máximos dos radicais OH*, CH* e C₂* em 306, 431 e 516 nm respectivamente.

Durante o andamento das investigações, um novo espectrômetro foi incorporado ao nosso grupo de pesquisas, um TRIAX 550 (Jobin Yvon) de 0,5 m de distância focal, fazendo com que alguns dos resultados fossem repetidos, com ganho de qualidade espectral. Neste caso, foram utilizadas duas rede de difração holográficas, de acordo com a região espectral investigada. Na região próxima a 300 nm, (radical OH*), empregou-se uma grade contendo 2400 linhas.mm⁻¹, com

comprimento de onda de máxima eficiência em 250 nm (Figura 16). Entre 400 e 600 nm (radicais CH^* e C_2^*) trabalhou-se com uma grade de 1200 linhas. mm^{-1} , com máximo de eficiência em 500 nm (Figura 17).

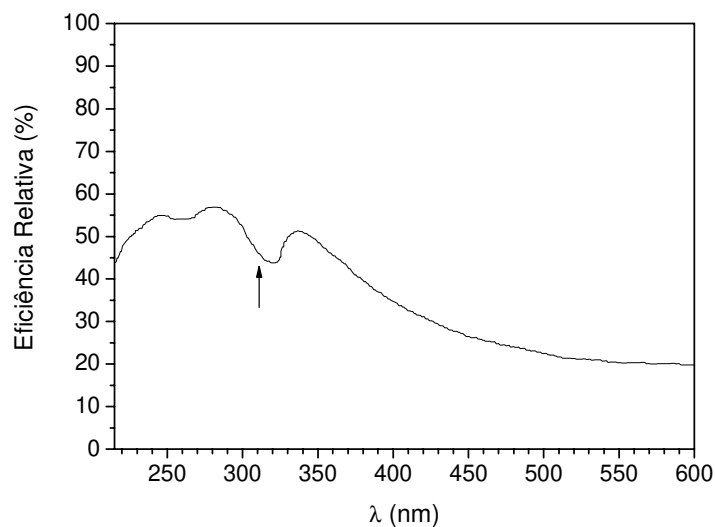


Figura 16- Curva de resposta espectral da grade de 2400 linhas. mm^{-1} . *Blaze* em 250 nm. Monocromador Triax 550. A seta indica a posição do pico máximo do radical OH^* em 306 nm.

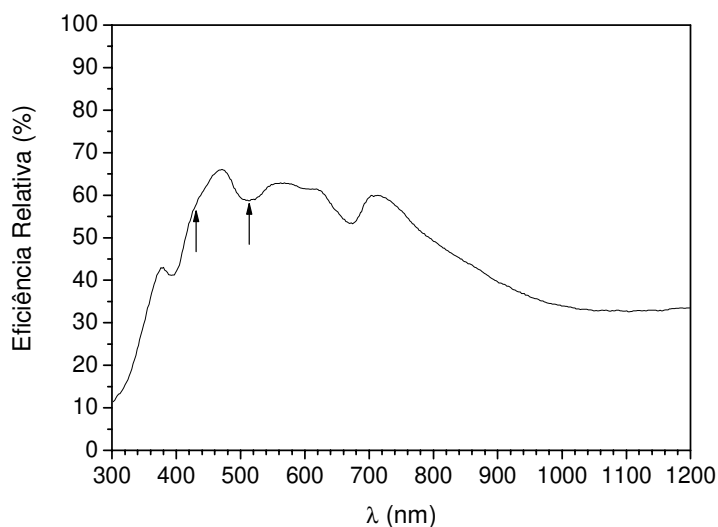


Figura 17- Curva de resposta espectral da grade de 1200 linhas. mm^{-1} . *Blaze* em 500 nm. Monocromador Triax 550. As marcações indicam a posição dos picos máximos dos radicais CH^* e C_2^* em 431 e 516 nm respectivamente.

O sistema de detecção foi constituído de um tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928P trabalhando em 950 V. A curva de sensibilidade do detetor cedida pelo fabricante indica uma resposta razoavelmente plana no intervalo espectral investigado para os dois radicais (Figura 18). A curva da fotomultiplicadora R977, utilizada no monocromador SPEX 1872, possui um comportamento semelhante segundo informado pelo fabricante.

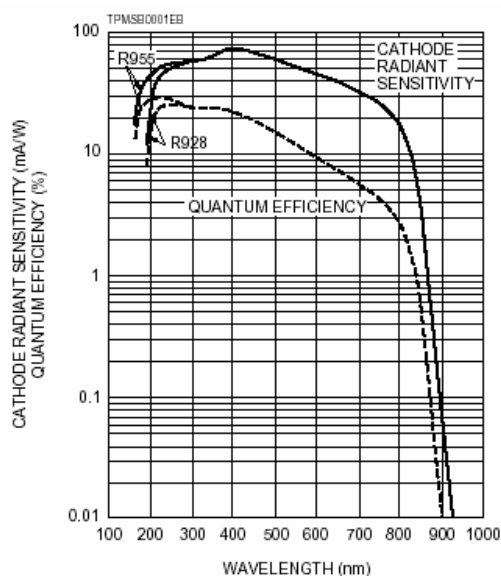


Figura 18- Curva de resposta da fotomultiplicadora R928P.

Todo o aparato foi gerenciado por um programa computacional dotado de interface gráfica que permitiu a visualização e manipulação dos espectros obtidos. Salvo menção específica, todos os espectros de GLP apresentados neste trabalho se referem ao uso deste equipamento.

O queimador foi fixado em um suporte com mobilidade nas direções ortogonais x, y e z, que permitiu o registro dos espectros em diferentes alturas ao longo da chama. A coleta da radiação foi feita utilizando-se uma lente de quartzo, $f = 100$ mm, diâmetro (\varnothing) = 2", sendo que a imagem da chama investigada foi projetada na razão 1:1 na fenda de entrada do monocromador, possibilitando-se o uso de um obturador horizontal de 1 mm de altura, existente na própria fenda do aparelho. Um esquema da aparelhagem utilizada é mostrada Figura 19.

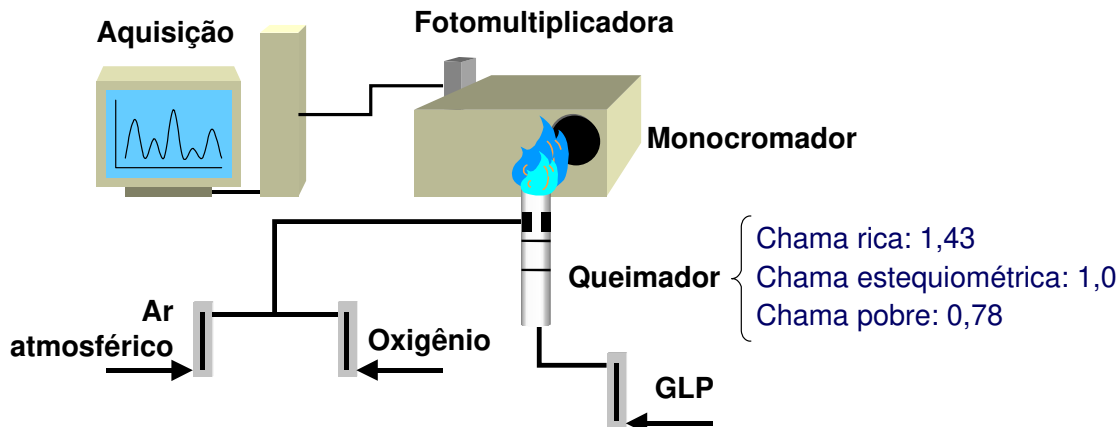


Figura 19- Esquema do arranjo experimental empregado nos espectros de emissão.

3.3 Espectroscopia de emissão

3.3.1 Etanol

Foram obtidos espectros das chamas de etanol em uma faixa espectral de 400 a 700 nm, visando a determinação do sinal de emissão dos radicais em função da quantidade de oxigênio presente na chama. O sistema óptico foi posicionado no final do cone interno da chama, a uma altura aproximada de 2,5 mm a partir da base da chama. As fendas do monocromador SPEX 1872 foram mantidas em 400 μm , com velocidade de varredura igual a 0,1 nm.s^{-1} , resultando em uma resolução espectral de 1,5 nm de largura total na meia-altura. Nos espectros visando a determinação da temperatura rotacional do radical CH^* (426 a 432 nm), as fendas foram diminuídas para 100 μm e a velocidade de varredura caiu para 0,05 nm.min^{-1} . Nestas condições, a resolução foi de 0,25 nm.

3.3.2 GLP

3.3.2.1 Monocromador SPEX 1872

Inicialmente foram obtidos espectros exploratórios a fim de determinar a posição espectral das bandas vibracionais dos radicais estudados. Os intervalos de comprimento de onda foram estipulados de acordo com o radical investigado: 306 a 320 nm para o radical OH^* ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$); 415 a 440 nm para a espécie CH^* ($A^2\Delta \rightarrow X^3\Pi$); e 490 a 517,5 nm no caso do C_2^* ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$). Nesta etapa as fendas do monocromador foram fixadas em 500 μm , a fim de observar com maior facilidade o sinal de emissão, uma vez que o sistema estava sendo alinhado e otimizado.

Uma vez detectado a emissão de cada radical, a chama foi posicionada no máximo de sinal, com o auxílio da base móvel sob a qual o queimador foi montado. A partir de então a fenda foi fechada de modo progressivo, chegando à abertura mínima de 40 μm . Como no caso dos espectros de etanol, dada a elevada constante de tempo para a aquisição de dados pelo registrador, foi necessário trabalhar com uma velocidade muito baixa de varredura, de cerca de $0,05 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Com isso, a aquisição de cada espectro durava, em média, cerca de 20 a 30 min. Para cada altura foram obtidos pelo menos dois espectros.

3.3.2.2 Monocromador TRIAX 550

Seguindo um procedimento semelhante ao descrito no item anterior, foram obtidos espectros em uma ampla faixa de comprimento de onda (300 a 550 nm) a fim de determinar o perfil de distribuição dos radicais ao longo da chama e seu comportamento em função da razão de equivalência da mistura de queima. Para tanto, foram obtidos espectros a intervalos regulares de 1 mm de altura, a partir de

1,5 mm (base da chama) até o máximo de 22,5 mm de altura para cada tipo de chama. Essa varredura ao longo da chama foi possível graças ao sistema móvel sob o qual o queimador foi montado (item 3.2). As fendas de entrada e saída fixadas em 10 μm e o incremento de varredura da grade em 0,1 nm, com tempo de integração de 0,1 s.

As medições foram realizadas com incremento do motor de passo da grade de 1200 linhas (espécies CH^* e C_2^*) de 0,008 nm, e de 0,004 nm para a de 2400 linhas (OH^*). A resolução espectral obtida foi da ordem de 0,04 nm. Os demais parâmetros de aquisição (largura de fendas, voltagem da fotomultiplicadora, etc.) permaneceram inalterados. Como o item anterior, os espectros foram obtidos em duplicata.

3.4 Determinação de temperatura

3.4.1 *Simulação de espectros e gráficos de Boltzmann*

A temperatura da chama foi determinada a partir da comparação dos espectros experimentais com espectros de emissão simulados em diferentes temperaturas. Para os radicais CH^* e OH^* foi utilizado um programa computacional distribuído gratuitamente, denominado LIFBASE⁷⁸. Este código possui um banco de dados com todas as informações disponíveis de cálculos de probabilidade de transição para moléculas diatômicas OH, OD, CH, NO, SiH, CF, CN e N_2^+ . A saída do programa fornece dados espectroscópicos como coeficientes de emissão e absorção de Einstein, tempos de vida radiativos, probabilidades de transição, frequências e fatores de Hönl-London para diversas bandas das espécies OH (A-X), OD (A-X), CH (A-X, B-X e C-X), NO (A-X, D-X), etc. Além disso, é possível a simulação espectral desses sistemas eletrônicos em função da temperatura, incluindo a possibilidade de modificação de modo interativo de diversos parâmetros. Para a espécie C_2^* , o método aplicado foi muito semelhante, a exceção de que, na falta da existência de uma base de dados disponível no

LIFBASE, elaborou-se em nosso grupo um programa em linguagem C a partir de constantes espectroscópicas disponíveis na literatura⁷⁹.

Ainda no caso das espécies CH^* e C_2^* , foram construídos gráficos do tipo Boltzmann (Equação 46), sendo a temperatura determinada a partir das intensidades relativas das bandas presentes no espectro experimental e de constantes encontradas na literatura^{37,79}.

3.4.2 Linha Reversa

Para a realização dos experimentos de linha reversa, foram utilizadas várias configurações existentes na literatura^{71,73}, sendo escolhida a apresentada na Figura 20, devido à simplicidade em se obter a concordância dos valores de Ω_s (Equação 54) entre os elementos que compõe o sistema. O sistema de aquisição e digitalização dos espectros foi idêntico ao utilizado nos dados de emissão obtidos com o monocromador SPEX 1872.

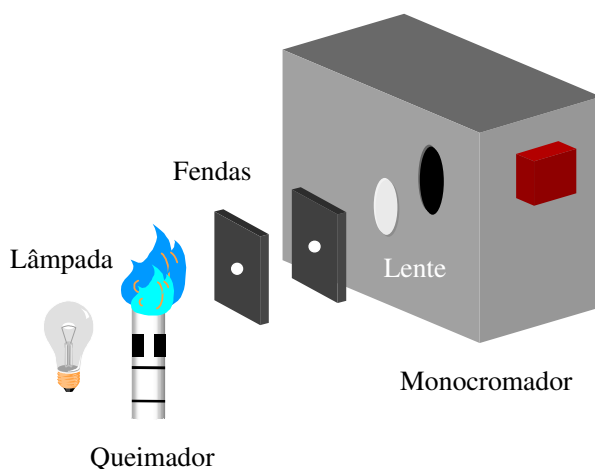


Figura 20- Arranjo para os experimentos de espectroscopia de linha reversa.

A espécie escolhida para servir de contraste na chama foi o Na, inserido na forma de cristais de NaCl. Como corpo negro, optou-se por uma lâmpada automotiva de 12 V e de 100 W potência (Philips 12 569 H4), alimentada por fonte

de corrente contínua (HP 6269B). A calibração da temperatura do filamento da lâmpada em função da corrente de alimentação foi realizada através de um pirômetro óptico de filamento de tungstênio (Keller Pb06/01 AF3), capaz de aferir temperaturas de até 4000 K.

4 Resultados e Discussão

4.1 Chamas de Etanol

4.1.1 *Emissão dos radicais*

Os experimentos envolvendo chamas de etanol foram conduzidos no início do projeto, em um período em que o objetivo principal era o estabelecimento de um sistema de combustão que oferecesse uma chama estável e reprodutível. Neste sentido, foi aproveitado o sistema que estava sendo utilizado para outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa⁸⁰. No entanto, os espectros eram de difícil obtenção, pois a chama freqüentemente apresentava supressão súbita, inutilizando diversas varreduras. Apesar dos problemas com o colapso da chama, de modo geral esta apresentou regiões de queima bem definidas, como pode ser observado na Figura 21.

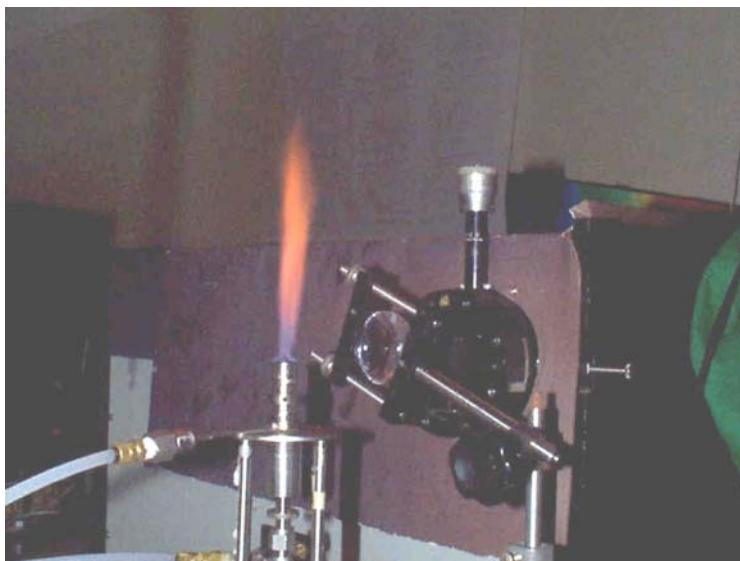


Figura 21- Chama de etanol e o respectivo sistema de detecção ao fundo.

O espectro da Chama 2 (Tabela 1) indicou a presença de um pico de emissão em 431 nm, pertencente à transição vibracional 0-0 da banda $A^2\Delta \rightarrow X^3\Pi$ do radical CH^* (Figura 22). Na região de 470 nm podem ser observados quatro picos, atribuídos às transições 4-3; 3-2; 2-1 e 1-0 (em ordem crescente de λ) da banda eletrônica ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) do radical C_2^{*55} . Ainda com respeito a essa mesma transição, há uma banda muito intensa em 516 nm, correspondente à transição fundamental, 0-0, e sobreposto a ela, a transição 1-1 em 513 nm.

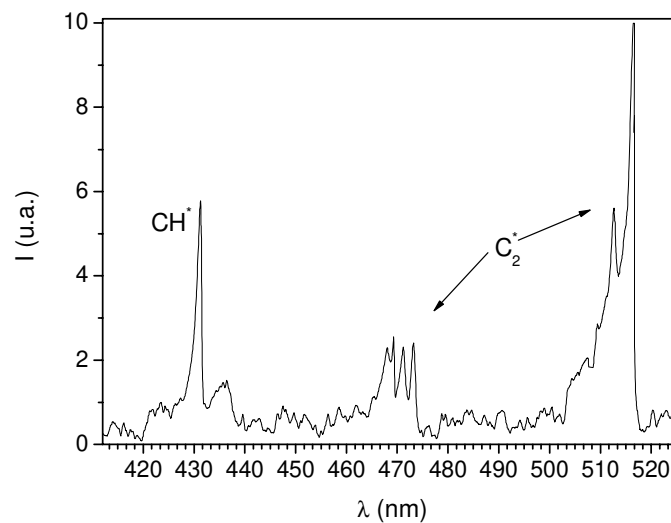


Figura 22- Espectro da chama de etanol. Razão de equivalência (ϕ) = 15,4.

As intensidades das bandas de emissão obtidas não puderam ser relacionadas diretamente com medidas de concentração absoluta, uma vez que não foram levados em consideração efeitos como auto-absorção pela chama. Porém, as intensidades podem ser comparadas de modo relativo, a partir das curvas de resposta espectral do sistema óptico, tanto com respeito à grade de difração como à fotomultiplicadora. Nos comprimentos de onda correspondentes aos radicais CH^* e C_2^* , a fotomultiplicadora apresenta um comportamento praticamente plano (Figura 18). Porém, a análise da eficiência espectral da grade (Figura 15) mostra que a região do C_2^* apresenta um valor de eficiência cerca de 14% maior. Portanto, os valores de intensidade normalizados podem fornecer

alguma idéia com respeito às concentrações relativas dos radicais.

Dada à quantidade de dados obtidos, optou-se por medir-se diretamente as intensidades no próprio espectro registrado, sem a necessidade de digitalizá-los. Foram adotadas como padrão as alturas dos picos de maior intensidade existentes nas bandas, como pode ser observado na Figura 23, que ilustra o exemplo do radical C_2^* . Em todos os casos, a altura foi normalizada segundo o fundo de escala do registrador.

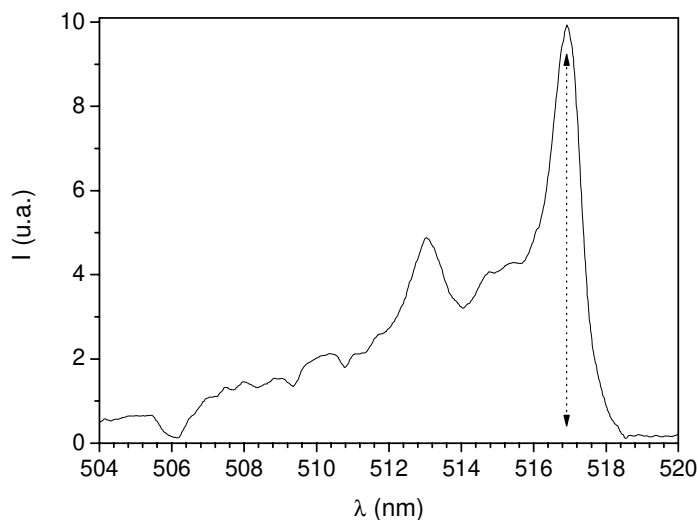
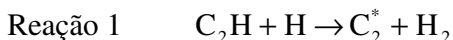


Figura 23- Espectro do radical C_2^* . A seta vertical indica a altura correspondente à intensidade do pico adotada no tratamento dos dados.

Os valores de intensidade dos espectros indicaram uma quantidade significativamente maior do radical C_2^* que a espécie CH^* na região da chama analisada, já sendo considerada as diferenças de eficiência espectral da grade utilizada. A formação do radical C_2^* pode ser relacionada pela Reação 1, tida usualmente como a principal responsável pela origem deste radical³⁸.



Segundo esta reação, a formação das espécies excitadas de C_2^* está

intimamente ligada à presença de átomos de H no sistema os quais, por sua vez, são produzidos em grandes quantidades em chamas com excesso de combustível⁸¹, como as chamas de etanol investigadas. Por outro lado, a formação da espécie CH^* depende a presença de O_2 na chama, o que justificaria sua menor intensidade em chamas ricas. A discussão sobre o mecanismo de formação para ambas as espécies será retomada mais adiante.

As bandas de emissão sofreram variação de intensidade em função da quantidade de oxigênio na chama. A Figura 24 mostra que as intensidades das bandas de CH^* e C_2^* atinge um máximo para uma vazão de $25 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$, decaindo logo em seguida com o aumento da quantidade de oxigênio presente na chama.

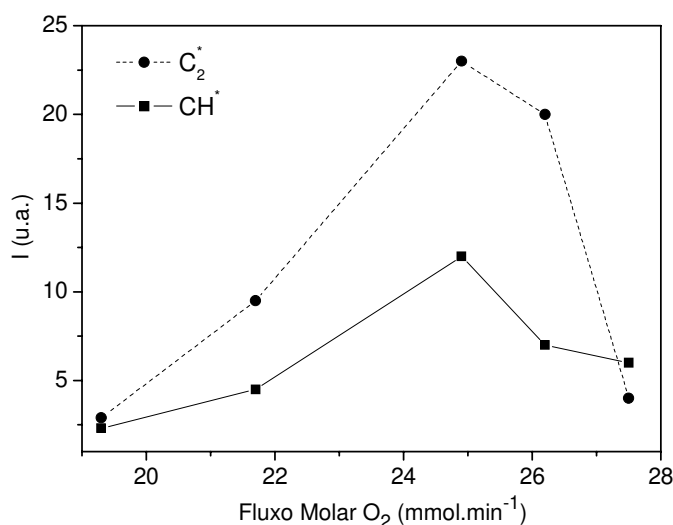
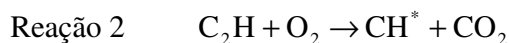


Figura 24- Variação da intensidade de emissão dos radicais CH^* e C_2^* com respeito à ao fluxo de oxigênio nas chamas de etanol (Tabela 1). Altura de 2,5 mm.

Os valores de intensidade de emissão do radical CH^* seguiu o mesmo comportamento que a espécie C_2^* . Isto pode ser um indício de que a variação da composição esteja promovendo o deslocamento da frente de chama (topo do cone interno) com respeito à região de coleção de luz pelo sistema óptico. Este fato poderia mascarar o esperado crescimento contínuo da emissão do radical CH^* ,

uma vez que sua formação está intimamente ligada à presença de espécies oxigenadas no ambiente de queima, conforme a Reação 2:



No entanto, uma vez que a altura analisada da chama foi mantida constante em 2,5 mm, não foi possível obter-se informações acerca da distribuição dos radicais, bem como com respeito às alterações na estrutura da chama em função das alterações na vazão do oxidante. Ainda com relação à formação dos radicais, uma discussão mais aprofundada dos mecanismos presentes na literatura será realizada mais adiante.

4.1.2 *Determinação da temperatura por espectroscopia de emissão*

Para a determinação da temperatura rotacional, foi escolhida a Chama 5 (Tabela 1), com razão de equivalência de 12,2, por essa conter uma maior quantidade de oxigênio, o que deveria resultar em uma maior temperatura. A Figura 25 mostra a sobreposição de um espectro experimental obtido nessas condições com um espectro calculado pelo programa LIFBASE. Dada a baixa resolução espectral, de 1,5 nm, os picos observados no espectro experimental correspondem à sobreposição das linhas que formam os dubletos ro-vibrônicos característicos para o radical CH^* . A melhor concordância entre os dois espectros foi obtida para a temperatura de 2300 K.

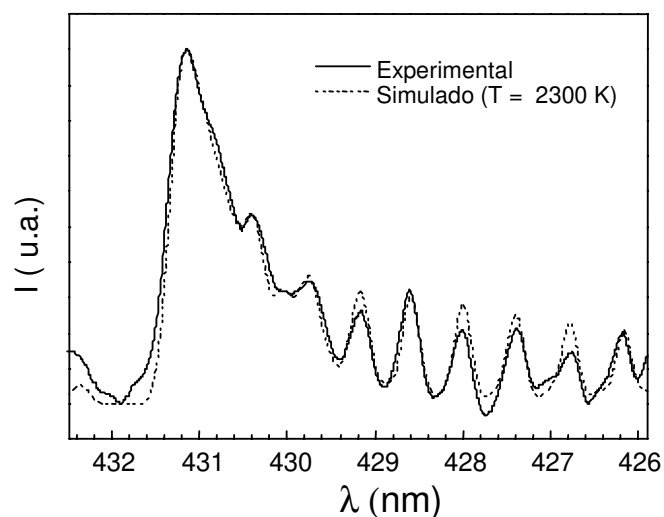


Figura 25- Determinação da temperatura para o radical CH^* através da comparação do espectro experimental com a curva simulada. Chama 5 (Tabela 1).

A temperatura de uma chama pode ser estimada considerando que o sistema tenha um comportamento adiabático. Esse conceito está diretamente ligado à primeira lei da termodinâmica, ou seja, à conservação da energia liberado dentro do sistema em questão²⁶. Em uma chama adiabática, considera-se que toda a energia liberada pelas reações exotérmicas, a pressão constante, está contida nos produtos de combustão, sem qualquer troca de calor com o ambiente⁸². Portanto, a temperatura adiabática corresponde a maior temperatura que pode ser alcançada por uma chama. Para o cálculo da temperatura, o processo de combustão é dividido em duas etapas: primeiramente, considera-se que as reações são produzidas a temperatura ambiente, determinando-se a energia liberada na formação dos respectivos produtos. Estes podem ser ajustados de acordo com as características do sistema (conversão completa em H_2O e CO_2 , queima parcial do combustível, etc.). Em seguida, determina-se qual a temperatura atingida pelos produtos a partir do balanço entre seus respectivos valores de entalpia e o calor liberado pela etapa anterior¹. Neste trabalho, as temperaturas adiabáticas foram calculadas utilizando-se o programa de computador GASEQ (item 7.1.3), disponível gratuitamente na Internet⁸³.

A temperatura adiabática calculada para chama foi de 497 K, valor muito inferior à temperatura rotacional determinada pela espectroscopia de emissão, 2300 K. Este último valor é próximo à temperatura esperada para uma chama com razões de equivalência próximas à condição estequiométrica, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6- Temperatura adiabática de chamas de etanol

Chama (ϕ)	T (K)
Pobre (0,9)	2492
Estequiométrica (1,0)	2488
Rica (1,1)	2453
Chama 5 (12,2)	497

A discrepância entre os valores calculados na Tabela 6 e o determinado experimentalmente pode ser explicada com base no comportamento da chama observado *in loco*. Apesar das câmaras responsáveis pela pré-mistura, uma quantidade significativa de gotículas de etanol se desprendiam a partir da chama. Este fato indica que nem todo o etanol foi consumido durante o processo de queima, apesar do mesmo estar disponível, o que torna, portanto, a chama menos rica do que era previsto. Isto justificaria uma temperatura mais elevada do sistema. No entanto, todo o controle realizado com respeito às vazões molares torna-se absolutamente sem sentido, não havendo maneira de se determinar, portanto, a composição da chama.

Diante deste problema inesperado, aliado ao fato de que um novo queimador para gases encontrava-se pronto para o uso, optou-se por suspender temporariamente os experimentos com etanol e dar início às investigações com o GLP.

4.2 Chamas de GLP

4.2.1 *Mapeamento dos radicais*

A altura visível das chamas investigadas variou em função da quantidade de oxigênio presente na mistura de combustão. Para a chama pobre, foi de cerca de 130-140 mm, para a chama estequiométrica, de 140-150 mm e chama rica, de 160-170 mm. Esta variação era prevista, uma vez que a estrutura da chama, incluindo sua altura, é função do calor produzido, temperatura e velocidade dos gases de combustão^{11,16}.

Visualmente também foi possível verificar uma variação na altura do cone interno em função da razão de equivalência. Os valores medidos foram aproximadamente 3 mm para a chama pobre, 5 mm para a estequiométrica e 10 mm para a chama rica. Estudos envolvendo a emissão do radical C_2^* ⁸⁴ em chamas de metano indicaram um comportamento semelhante da altura. À medida que se eleva a razão combustível/oxidante presente no cone interno, há uma diminuição das taxas de reação entre ambos, causando um aumento do tempo de residência para que as reações se completem. Em outras palavras, nesta condição a região torna-se deficitária em O_2 , causando a oxidação parcial do metano. Como consequência, são formados combustíveis intermediários (CO e H_2), além do próprio metano em excesso. Uma vez que a região externa é governada por processos de transporte (zona difusiva), há o aumento natural da altura do cone, a fim de que os processos de queima ocorram. O aumento na quantidade de O_2 também é acompanhado de um crescimento no nível de ruído produzido pela chama, devido à alteração na velocidade de escape dos gases e nos processos convectivos da chama⁸⁵.

A Figura 26 mostra uma típica chama estequiométrica de GLP. Observando-se as figuras, não foi possível a identificação do cone interno da chama, facilmente visível a olho nu.

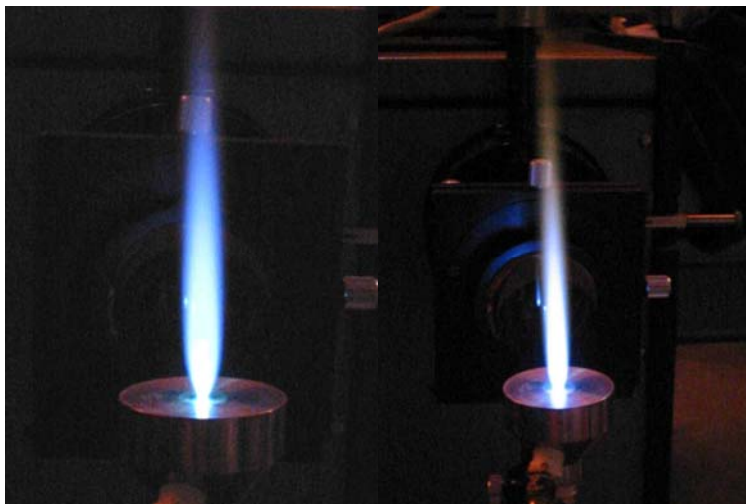


Figura 26- Fotografias de uma chama estequiométrica. Dado ao excesso de luminosidade, não foi possível a identificação das estruturas da chama.

De forma semelhante às chamas de etanol, só foi possível observar a emissão dos radicais na região correspondente ao cone interno. Como discutido no item 1.2, os radicais investigados possuem tempo de vida radiativo pequeno ($1,0 \mu\text{s}$ para os radicais OH^* e C_2^* e de $0,56 \mu\text{s}$ para o CH^* ⁸⁶) se comparado com o tempo necessário para estas espécies migrarem para outra região da chama, como o cone externo. Como exemplo, pode-se citar estudos envolvendo a análise do radical CH em chamas pré-misturadas de metano através da emissão espontânea e fluorescência induzida por *laser* (LIF). Os dados da espectroscopia de emissão, responsável pela identificação da espécie excitada CH^* , mostraram uma grande proximidade, em termos espaciais, desta espécie com relação ao seu correspondente no estado fundamental (CH), detectado pela fluorescência induzida¹⁷. É esperado, portanto, que o cone interno, que abriga a chamada zona de reação, realmente concentre a maior parte da emissão atribuída aos radicais. Vale ressaltar que esses valores são obtidos em sistemas a baixa pressão. Em sistemas a pressão atmosférica, como as chamas investigadas, os valores são muito menores, da ordem de nanosegundos, chegando mesmo a competir com os processos de transferência de energia rotacional e vibracional⁸⁷, conforme será discutido mais adiante. Isso que faz com que a emissão espontânea ocorra

praticamente na mesma região em que essas espécies são formadas. A Figura 27 traz os valores de intensidade não-corrigidos para os três radicais nas diferentes razões de equivalência investigadas.

De maneira geral, pode-se observar pela Figura 27 que a distribuição dos radicais é fortemente influenciada pela mistura de combustão. O radical CH^* possui máximo de emissão na chama estequiométrica, com valores de intensidade próximos ao observado na chama pobre. Este comportamento é usualmente associado à dependência da formação deste radical com respeito à temperatura^{20,36}, a qual atinge seu valor máximo na condição de queima estequiométrica. Sob este ponto de vista, pode-se supor que a chama pobre apresente um valor de temperatura próximo à estequiométrica, uma vez que a intensidade de emissão de ambas as chamas são semelhantes. No entanto, alguns trabalhos⁴² apontam que o máximo de emissão ocorre em chamas ricas, em razões de equivalência por volta de 1,2. Estes resultados sugerem que outros fatores, além da temperatura, devem ser levados em consideração. A espécie C_2^* também apresenta máximo de intensidade para a chama estequiométrica, seguido da chama rica. O radical OH^* , por sua vez, sequer pôde ser observado nesta última chama, dada à baixa intensidade do sinal, embora apresente forte emissão na chama pobre. Qualitativamente, portanto, pode-se relacionar a presença de O_2 na chama com a produção de radicais OH^* , enquanto que sua falta favoreceria a formação do radical C_2^* ^{19,20}.

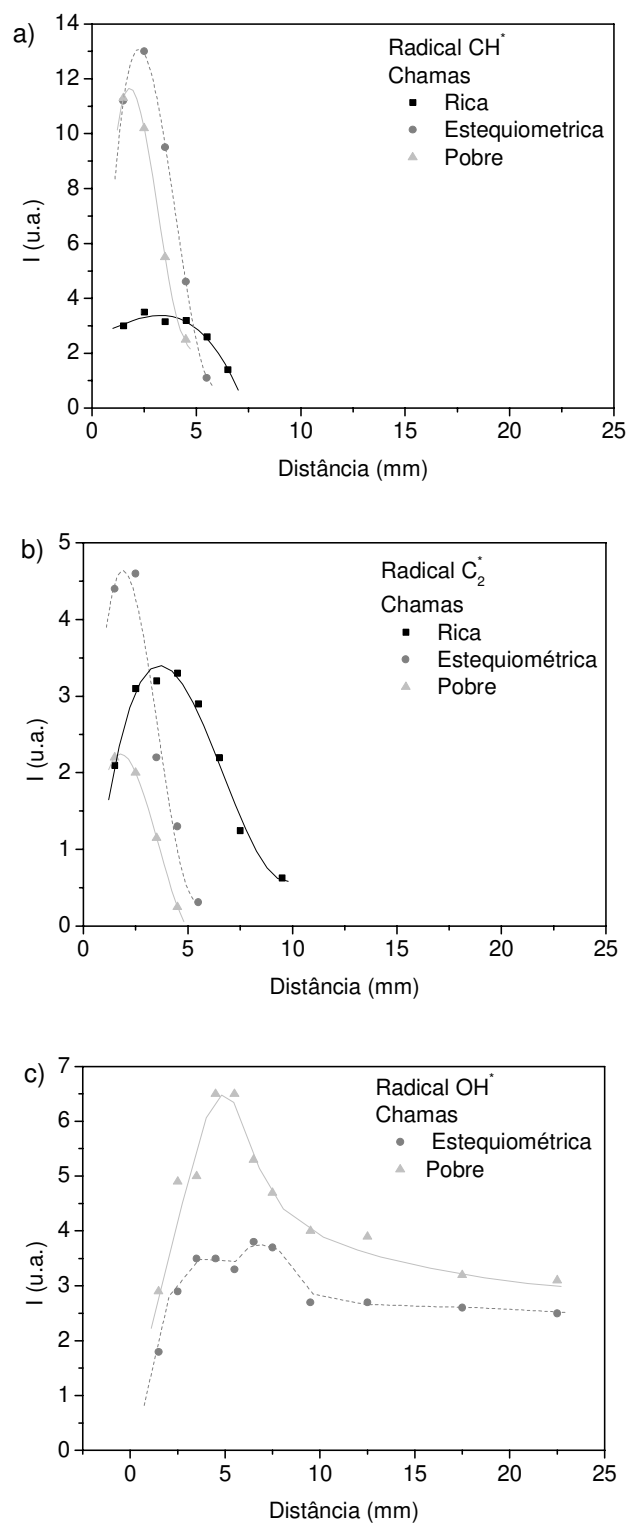


Figura 27- Distribuição de intensidades (não-corrigidas) dos radicais a) CH^* , b) C_2^* e c) OH^* nas diferentes chamas estudadas. Monocromador SPEX 1872.

À medida que a chama se torna rica, os radicais CH^* e C_2^* apresentam um alargamento do perfil de distribuição de intensidade, confirmando a observação visual do aumento do cone interno para chamas ricas. Com respeito à ocorrência dos radicais, o radical OH^* pôde ser detectado ao longo de mais de 20 mm a partir da base da chama, enquanto que os demais se limitaram à região mais próxima à zona de reação, correspondente ao final do cone interno. Este comportamento, que torna a espécie OH^* um interessante agente de caracterização da chama, é largamente descrito na literatura^{88,89} e de acordo com os resultados obtidos, independe do tipo de chama analisada.

A partir da resposta espectral do sistema óptico (Figura 15 e Figura 18), os valores de intensidade dos radicais foram normalizados, fornecendo alguma informação acerca da concentração relativa das espécies. Vale ressaltar que a intensidade de emissão depende também da força de linha (Equação 46), de modo que não é possível estabelecer uma ligação direta entre o sinal medido e a concentração da espécie. A Figura 28 traz a distribuição normalizada para o três radicais, sendo que a escala intensidade para a chama rica está amplificado em 5 vezes.

Segundo a Figura 28, pode-se observar uma forte presença de radicais OH^* na chama, fato também observado em resultados obtidos em diversos trabalhos envolvendo queima de hidrocarbonetos em situações semelhantes^{34,43}. As espécies CH^* e C_2^* apresentam emissão significativamente menor, possuindo valores muito próximos em chamas ricas, ao passo que o CH^* claramente se sobressai nas demais chamas. Ainda que o objetivo central deste trabalho não seja a determinação de concentrações de radicais, estes resultados indicam a importância das correções realizadas, no sentido de interpretação dos mecanismos de formação dos radicais. Este assunto será abordado posteriormente.

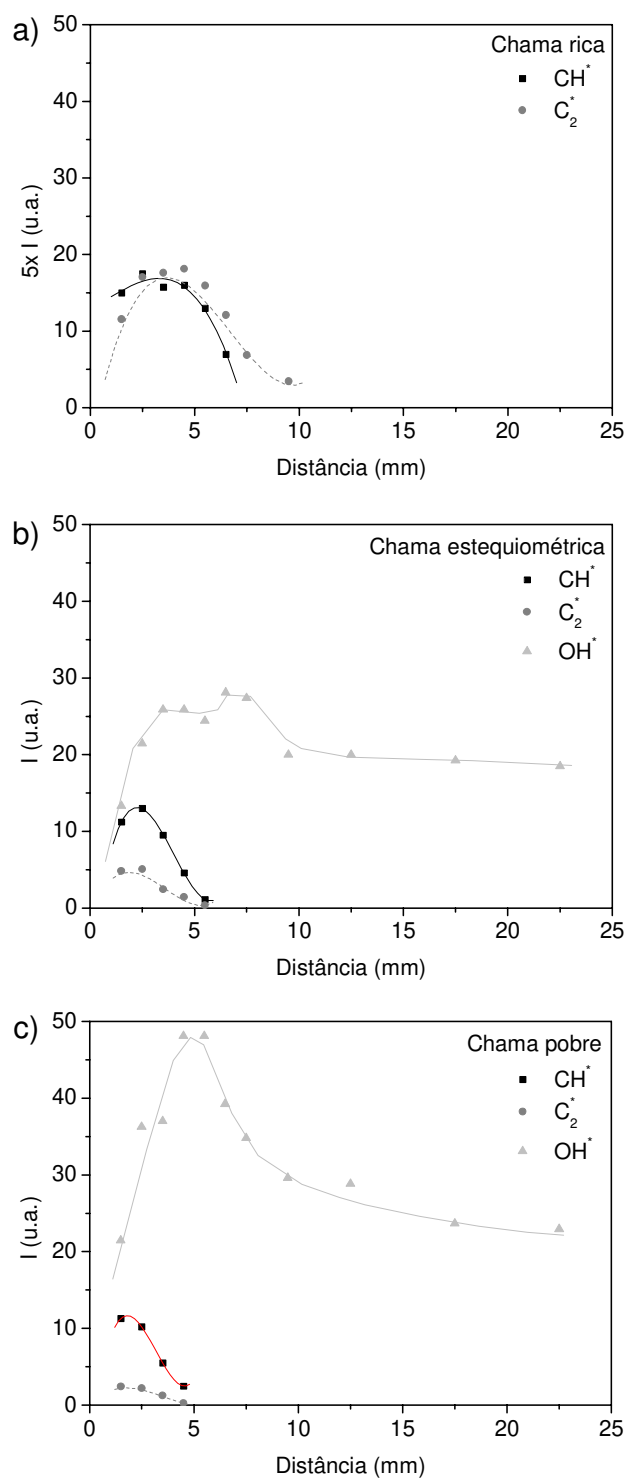


Figura 28- Distribuição de intensidades corrigidas dos radicais segundo as chamas investigadas a) Rica (5x); b) Estequiométrica e c) Pobre. SPEX 1872.

Os resultados obtidos nessa etapa possibilitaram restringir a região da chama analisada ao cone interno, visto que acima dessa região não foi possível a detecção do sinal de emissão dos radicais. De maneira mais geral, essa etapa serviu para a familiarização com a instrumentação utilizada, tanto com respeito ao sistema de combustão, como o de aquisição.

Com o andamento do trabalho e a introdução do monocromador TRIAX 550, optou-se por realizar-se novos experimentos a fim de que a qualidade dos resultados fosse melhorada. Como exemplo das vantagens oferecidas por este sistema óptico, tem-se a introdução do obturador horizontal na fenda de entrada do monocromador (item 3.2). Com isso, foi possível aumentar a resolução espacial do sistema. Além disso, a velocidade do processo de aquisição permitiu que um maior número de espectros pudessem ser obtidos, com uma melhora importante na confiabilidade dos resultados com respeito à linearidade das varreduras e a sensibilidade do sistema com um todo. A Figura 29 ilustra espectros obtidos nestas condições, em uma altura de 2,5 mm a partir da base da chama.

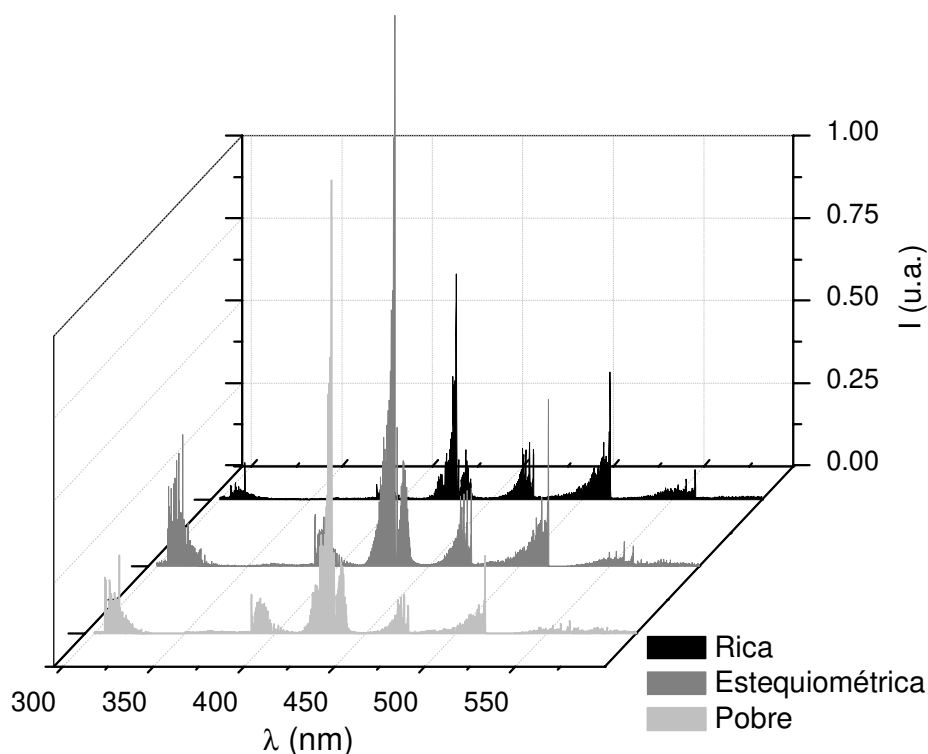


Figura 29- Espectros das chamas de GLP. Altura de 2,5 mm e resolução de 0,1 nm.

Na Figura 29 podem ser visualizadas diversas bandas vibrônicas dos radicais estudados. O radical OH^* apresenta emissão na região de 305 nm, correspondente à transição 0-0 da banda eletrônica ($A^2\Sigma^+-X^2\Pi$). Na seqüência, em 390 nm e 431 nm, localizam-se respectivamente as bandas ($B^2\Sigma-X^2\Pi$) e ($A^2\Delta-X^2\Pi$) do radical CH^* . As emissões do C_2^* completam o espectro com as bandas vibracionais (1,0), (0-0) e (0-1) da transição ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$) em 474, 516 e 560 nm, respectivamente. Foram obtidos espectros em diferentes alturas da chama, permitindo a construção de gráficos semelhantes aos mostrados na Figura 27. Neste caso, porém, as intensidades das bandas ro-vibracionais foram obtidas a partir da integral da área das bandas (envelope), minimizando os erros associados à medida de intensidade de uma única banda. As intensidades corrigidas segundo as curvas de resposta espectral do sistema óptico são mostradas na Figura 30.

A intensidade de emissão do radical OH^* , quando comparada aos demais radicais, foi ligeiramente inferior ao obtido nos sistemas anteriores. Este fato pode ser ligado ao fator de normalização empregado na correção dos espectros do monocromador SPEX 1872. Ao consultar-se o fabricante, descobriu-se que a fotomultiplicadora utilizada nesse sistema havia sido deixada de ser produzida, sendo substituída pelo modelo utilizado no monocromador TRIAX 550. Diante dessa informação, optou-se pelo uso da mesma curva de resposta desse último na normalização, o que pôde ter gerado às diferenças observadas.

A despeito desta pequena discrepância, esses resultados confirmaram os obtidos através do monocromador SPEX 1872. Porém, a qualidade dos dados permitiu uma melhor visualização do comportamento dos radicais. Pode-se perceber claramente o início da ocorrência dos radicais entre 2,0 e 2,5 mm a partir da base da chama. A projeção da região da chama investigada na razão 1:1 na fenda de entrada, aliada à limitação da altura da imagem em 1 mm, conferiu ao sistema um aumento da resolução espacial. Esta melhora significativa da capacidade de monitoramento do sinal da emissão foi fundamental para a discussão e compreensão dos resultados referentes à determinação temperatura do sistema, como será abordado mais adiante.

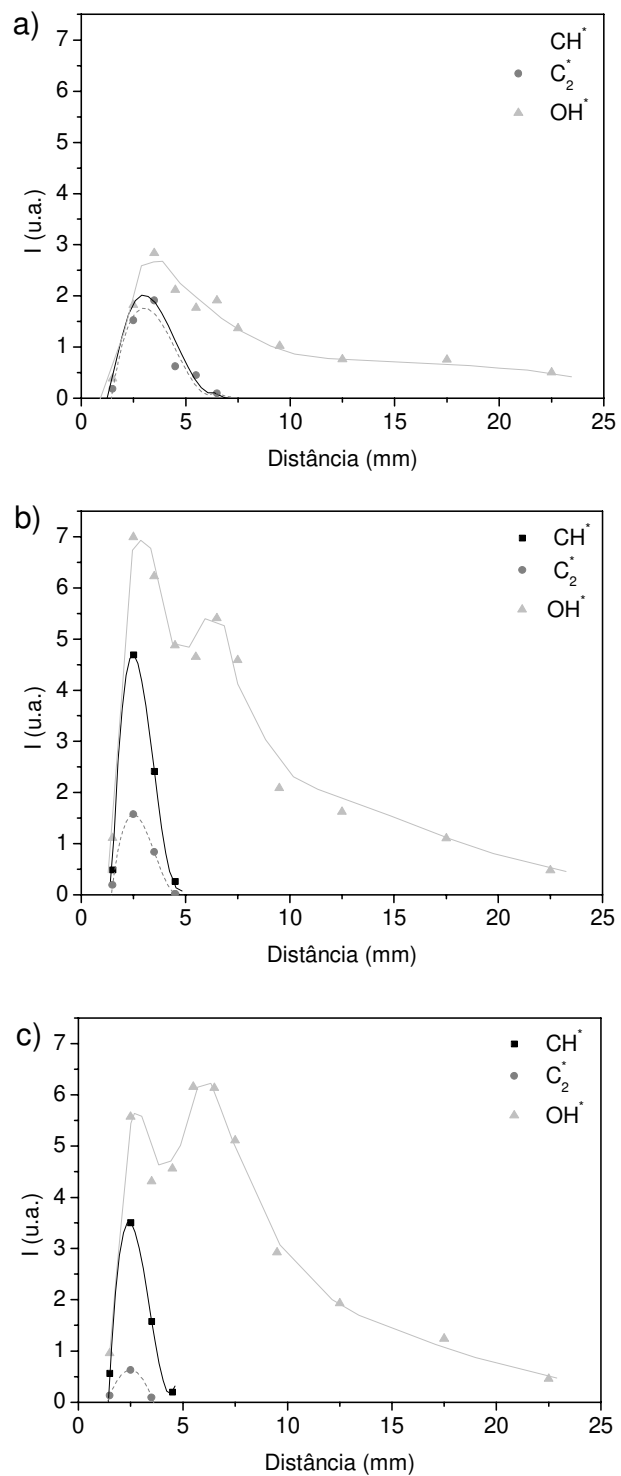
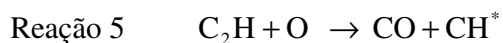
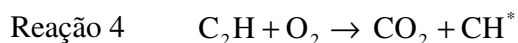
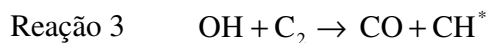


Figura 30- Distribuição de intensidades dos radicais a) chama rica, b) chama estequiométrica e c) chama pobre. Monocromador TRIAX 550.

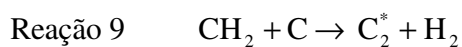
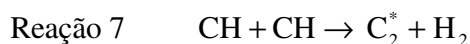
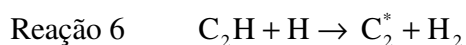
De modo geral, as curvas de distribuição das intensidades de emissão possuem um aspecto parabólico, à exceção do radical OH^* , que apresenta um comportamento assintótico, além de possuir alterações significativas na região entre 4 e 5 mm. O perfil de distribuição de um determinado radical está ligado ao seu respectivo mecanismo de formação, além das características de escoamento da chama^{45,90}.

O radical CH^* apresenta a menor intensidade de emissão em chamas ricas. Este resultado indica sua dependência com respeito à presença de O_2 na chama. Chamas em que o O_2 é substituído pelo oxidante ClF_3 , não apresentaram qualquer traço de emissão do radical⁵⁴. Por outro lado, o máximo de intensidade na chama estequiométrica mostra que, evidentemente, a formação deste radical é fortemente influenciada pela presença de átomos de carbono. De fato, estudos mostram que sinal de quimioluminescência de CH^* aumenta à medida que a razão de equivalência da chama caminha da condição pobre para estequiométrica^{20,36}. As reações de formação comumente apontadas para este radical são:



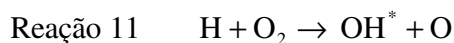
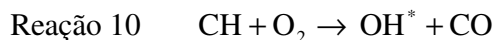
Os trabalhos na literatura não apresentam consenso com respeito à importância de cada reação na produção do CH^* . Enquanto que a Reação 3 foi proposta inicialmente como sendo a principal fonte deste radical^{54,91}, estudos mais recentes sugerem as demais como capazes de melhor descrever os sistemas investigados^{42,86}. Apesar disso, a Reação 4 tem sido considerada irrelevante por alguns autores²⁰.

O radical C_2^* apresenta maior sinal de emissão na chama rica. As reações mais aceitáveis agregam duas espécies contendo átomos de C como reagentes, de acordo com o conjunto de reações:



Embora haja consenso quanto à ausência de espécies oxigenadas nas reações de formação, seu emprego varia de acordo com as características do sistema, como tipo de combustível, pressão dos gases de entrada, razão de equivalência, etc. Nesse sentido, a Reação 6 foi proposta inicialmente para chamas de acetileno⁹², tendo sido empregada mais recentemente para descrever combustão de etanol em sistemas fechados⁸⁶, juntamente com a Reação 9, considerada como a maior responsável pela produção de C_2^* . Esta reação ainda aparece na descrição de sistemas fechados de acetileno⁹³. As reações 7-9 foram empregadas na modelagem de chamas ricas de hidrocarbonetos a baixa pressão, com taxas de produção de C_2^* muito semelhantes⁹⁴. Em outro estudo, constatou-se que a Reação 7 não contribui significativamente para a produção do radical C_2^* ⁹⁵. Esta grande leque de possibilidades contrasta com a escassez de informações deste radical, como por exemplo, dados a respeito dos processos de supressão⁴².

A emissão do radical OH^* apresentou valores semelhantes tanto em chamas estequiométricas como pobres. O crescimento da eficiência de produção do OH^* com a diminuição da razão de equivalência está associada à presença das espécies O e O_2 nas reações de formação mais comumente propostas para este radical:



A Reação 10 foi originalmente proposta para descrever a forte emissão observada no cone interno de chamas de hidrocarbonetos⁵⁴. Trata-se de um processo fortemente exotérmico⁹¹, capaz de fornecer energia suficiente para a excitação eletrônica e rotacional. Em experimentos semelhantes aos conduzidos neste trabalho, estudos anteriores⁹⁶ ao estabelecimento desta reação mostraram que chamas de acetileno/oxigênio atômico contendo uma pequena quantidade de O_2 apresentavam uma forte emissão de CH^* e uma fraca banda de OH^* . Com a adição de O_2 , a emissão de OH^* apresentou um grande incremento, acompanhado de uma diminuição da emissão de CH^* , indicando a existência de uma relação direta entre as duas espécies. De fato, a Reação 10 tem sido utilizada na modelagem de chamas de hidrocarbonetos^{42,43}. Por outro lado, a Reação 11 têm predominado na descrição da combustão de etanol⁸⁶ em ambientes fechados, sugerindo que a produção de OH^* esteja vinculada exclusivamente à concentração de oxigênio e de átomos de H presentes na chama.

4.2.2 *Determinação da temperatura por espectroscopia de emissão*

As regiões da chama de GLP utilizadas na determinação da temperatura foram selecionadas a partir dos gráficos de mapeamento dos radicais. Devido à elevada quantidade de espectros, ao tempo de aquisição e dada a resolução

espectral requerida, optou-se por uma altura máxima de 5,5 mm, correspondente ao limiar de detecção dos radicais CH^* e C_2^* .

Da mesma forma que o discutido anteriormente, utilizou-se os dois sistemas de aquisição já mencionados, compostos pelos monocromadores SPEX 1872 e TRIAX 550. Com o objetivo de ilustrar a consolidação do conhecimento ao longo do desenvolvimento do trabalho, serão mostrados resultados obtidos a partir de ambos para o radical CH^* . Para os demais radicais serão apresentados e discutidos somente os dados mais recentes obtidos com o monocromador TRIAX 550.

4.2.2.1 Radical CH^*

Os primeiros espectros com resolução ro-vibrônica obtidos para este radical limitaram-se à cabeça da banda $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^3\Pi$, justamente por esta corresponder ao máximo de emissão da banda (431,5 nm). Essa região, como apresentado no item 1.4, apresenta uma forte sobreposição das bandas vibracionais 0-0 e 1-1, além de um pico isolado em 432,4 nm, atribuído ao envelope da banda 2-2. A Figura 31 mostra um espectro obtido a uma altura de 3,5 mm em uma chama rica.

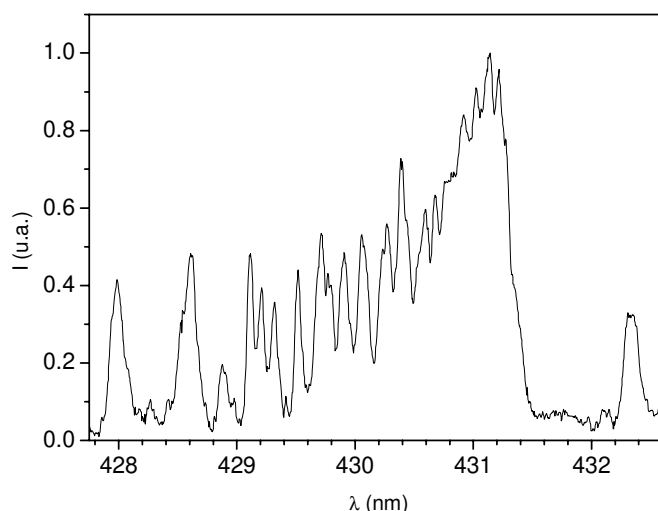


Figura 31- Espectro ro-vibrônico do radical CH^* . Chama rica. Altura 3,5 mm.

Inicialmente a temperatura do radical CH^* foi determinada utilizando-se espectros simulados pelo programa LIFBASE (Apêndice). Uma simulação típica começa com a escolha do radical desejado e da respectiva região espectral de interesse. Com base em seu banco de dados, o programa traça um espectro com linhas verticais. A partir de então, é necessário determinar o alargamento de linha que melhor se ajusta às condições experimentais. Esse alargamento possui dois componentes: o associado à natureza físico-química do sistema e o de ordem instrumental. O aspecto físico-químico corresponde aos perfis de linha descritos como uma curva do tipo gaussiana, característica de alargamento Doppler; do tipo lorentziana, associado a efeitos de pressão; ou como um perfil de Voigt, que corresponde à convolução dos perfis anteriores. Este último foi o utilizado dada a importância dos dois primeiros em chama a pressão atmosférica. O alargamento instrumental corresponde à resolução espectral do monocromador utilizado, definida como sendo a largura espectral total na meia altura da linha. No presente trabalho, foram utilizadas linhas do espectro de uma lâmpada de Hg para a determinação deste parâmetro, que foi da ordem de 0,05 nm.

Uma vez determinado o alargamento total do espectro simulado, a partir de dados estimados experimentalmente pela lâmpada de Hg, o espectro da chama foi então importado pelo programa. Uma vez normalizado, a determinação da temperatura passa ser função da concordância entre ambos os espectros, experimental e teórico, sendo aquela avaliada através da somatória do quadrado dos desvios apresentados pelas curvas, denominado parâmetro χ^2 . Para todos os cálculos considerou-se o sistema em equilíbrio termodinâmico, isto é, os valores de temperatura vibracional e rotacional para uma mesma transição eletrônica são idênticos.

A Figura 32 traz espectros do radical CH^* nas diferentes misturas de combustão investigadas, todos obtidos a 2,5 mm de altura. Sobrepostas a cada curva experimental são mostrados dois espectros simulados abrangendo o intervalo de temperaturas de $\pm 10\%$ a partir do valor que forneceu o melhor ajuste, obtendo-se, dessa forma, uma idéia da margem de erro da técnica. Os espectros

correspondentes aos valores de temperatura determinados para cada chama, 2750 K, 3050 K e 3300 K para as chamas rica, estequiométrica e pobre, respectivamente, foram suprimidos devido à dificuldade de visualização das diversas curvas sobrepostas. Esses espectros, porém, evidentemente situam-se entre os intervalos de temperatura mostrados Figura 32.

De acordo com a Figura 32, os espectros experimentais encontram-se, em termos de ajuste de intensidades relativas, dentro do intervalo estipulado de $\pm 10\%$, indicando que o erro de determinação da temperatura é inferior a esta margem estabelecida. Esse fato é confirmado pelos valores de χ^2 . Como exemplo, as curvas simuladas para chama estequiométrica apresentaram os seguintes valores para este parâmetro: 325 (-10%), 248 (temperatura calculada) e 333 (+10%).

Com respeito às características das bandas ro-vibracionais, em chamas ricas é observado o alargamento dos picos, fenômeno mais proeminente na região entre 429,0 e 429,5 nm. Em contraste, chamas estequiométricas e pobres apresentam picos mais bem definidos. Esse comportamento inicialmente foi atribuído ao alargamento de linha pelo efeito de pressão⁹⁷. O aparecimento desse efeito está relacionado com o aumento dos processos colisionais que acarretam, a seu turno, o aparecimento de um perfil de distribuição de energias ro-vibracionais da banda (perfil de linha) do tipo lorentziano. Uma explicação para este fenômeno, observado em chamas ricas, estaria relacionada com uma maior quantidade de espécies não-oxidadas, incluindo aí uma fração do próprio combustível não-consumido. Tais espécies apresentariam uma maior seção de choque, produzindo o alargamento.

A necessidade de se incluir o termo colisional nas simulações foi uma constante em todos os ajustes realizados em espectros obtidos a partir de chamas ricas. Observou-se ainda que a qualidade do ajuste melhorava a medida que também se aumentava a porcentagem lorentziana presente no perfil de Voigt.

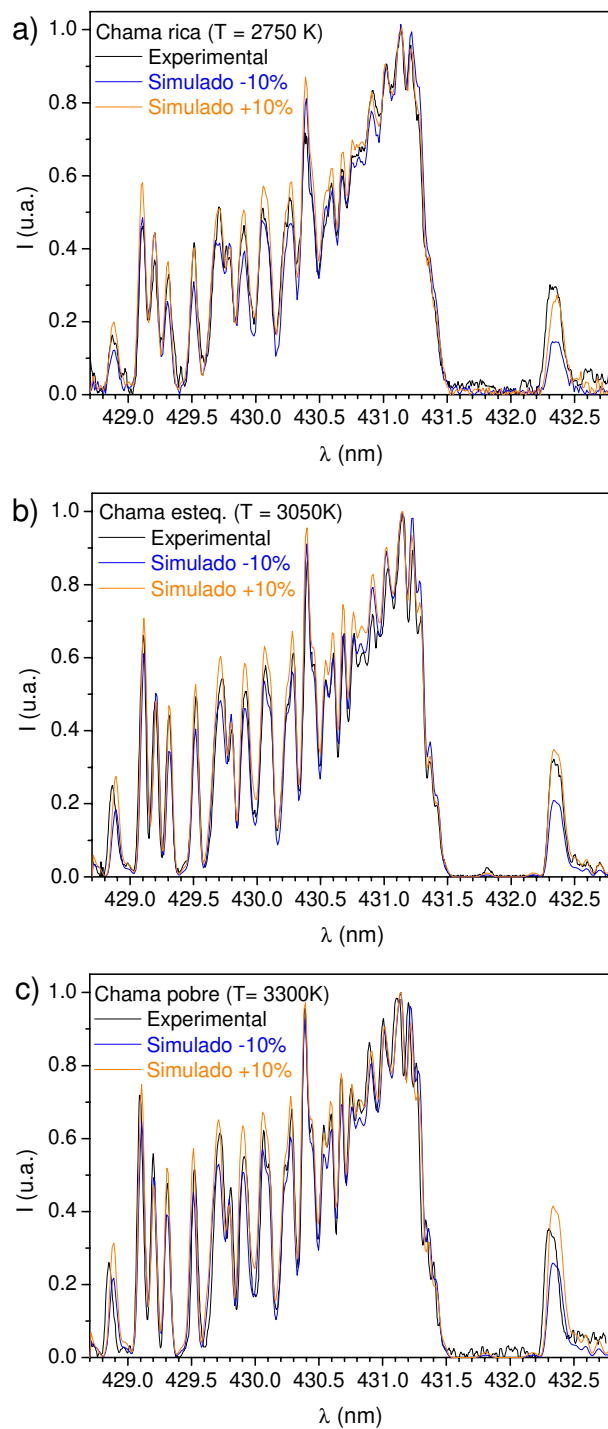


Figura 32- Determinação de temperatura para o radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. São mostrados o espectro experimental e espectros simulados no intervalo de $\pm 10\%$ da temperatura determinada para cada chama. Altura de 2,5 mm.

Os valores de temperatura determinados para o radical CH^* são mostrados na Figura 33. Pode-se observar uma variação muito grande dos valores de temperatura, em função do tipo de chama, nos extremos inferior e superior das regiões investigadas. Nas alturas intermediárias, entre 2,5 mm e 3,5 mm, os valores apresentam uma maior concordância, por volta de 3000 K. Este fato sugere que a região da chama correspondente à parte central da zona de reação tenha um comportamento com tendência adiabática. Essa hipótese é plausível, uma vez que o cone interno se caracteriza por ser a frente de queima do sistema. Em oposição, as extremidades desta região estariam mais sujeitas às trocas de calor com o ambiente, sendo que as diferenças de temperatura verificadas para as três chamas seriam função das características intrínsecas a cada sistema. Soma-se a esta explicação o fato de que o sinal de emissão sofre uma queda acentuada nas extremidades, especialmente nas alturas superiores a 5 mm (Figura 30), o que implica em piora da qualidade dos espectros experimentais e, por consequência, na determinação da temperatura.

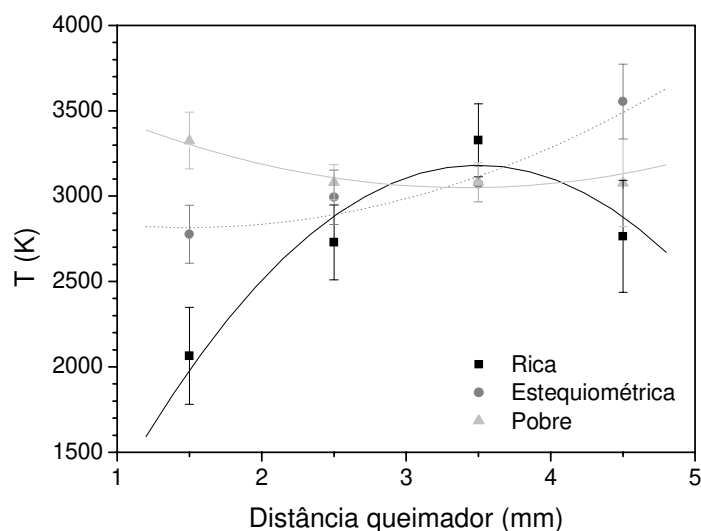


Figura 33- Temperaturas determinadas para o radical CH^* em função da composição da chama e distância do queimador. Monocromador SPEX 1872.

Enquanto que a margem de $\pm 10\%$ indicada na Figura 32 refere-se à determinação de temperatura de um único espectro, as barras de erro mostradas

na Figura 33 dizem respeito ao desvio padrão dos valores de temperatura determinados para os espectros obtidos em duplicata. A Tabela 7 mostra os dados de temperatura com os respectivos desvios utilizados na construção da Figura 33.

Tabela 7- Temperaturas e desvios determinados experimentalmente para o radical CH^* em função da composição e distância do queimador (Figura 33).

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
4,5	2765 ± 328	3554 ± 219	3077 ± 257
3,5	3327 ± 214	3072 ± 104	3082 ± 114
2,5	2729 ± 219	2994 ± 159	3081 ± 103
1,5	2065 ± 284	2776 ± 170	3325 ± 166

Ao longo do trabalho experimental descobriu-se que a cabeça da banda $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^3\Pi$ não se mostrou plenamente adequada à determinação da temperatura. Nesta região é observada uma forte sobreposição das bandas vibracionais do radical CH^* , o que a torna muito complexa no que diz respeito à convolução dos picos sobrepostos. Ainda que o programa LIFBASE suprisse esta necessidade, fornecendo os espectros já devidamente convoluídos, a elevada densidade de picos dificultava a tarefa de ajuste dos espectros simulados e experimentais.

Com a introdução do monocromador TRIAX 550, foi possível investigar uma faixa mais larga de comprimentos de onda, contemplando regiões do espectro do radical CH^* mais propícias à determinação da temperatura. Essa melhora na qualidade dos dados foi decorrência direta da diminuição do tempo de aquisição e principalmente do aumento da resolução dos espectros. A Figura 34 mostra um espectro da chama rica em uma altura de 2,5 mm.

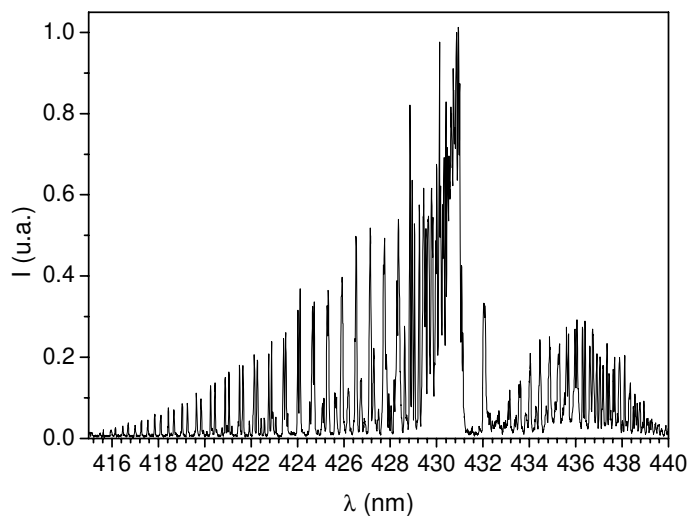


Figura 34- Espectro ro-vibracional do radical CH^* . Altura de 2,5 mm, chama rica. Monocromador TRIAX 550.

A comparação entre a Figura 31 e a Figura 34 torna evidente a sensível melhora na qualidade dos espectros obtidos, em virtude do aumento na resolução espectral do monocromador empregado. Duas novas regiões puderam ser observadas: a região entre 433 e 440 nm e a região compreendida entre 416 e 425 nm. Esta última é formada predominantemente por picos que correspondem ao ramo “R” da banda vibracional 0-0 (item 1.4), com J variando de 11 a 20. A partir de $J \geq 7$, esse ramo possui uma estrutura de bandas com espaçamento espectral suficiente para que sua intensidade seja medida sem interferências⁹⁸ (Figura 35), condição mínima para a determinação da temperatura através do método de Boltzmann.

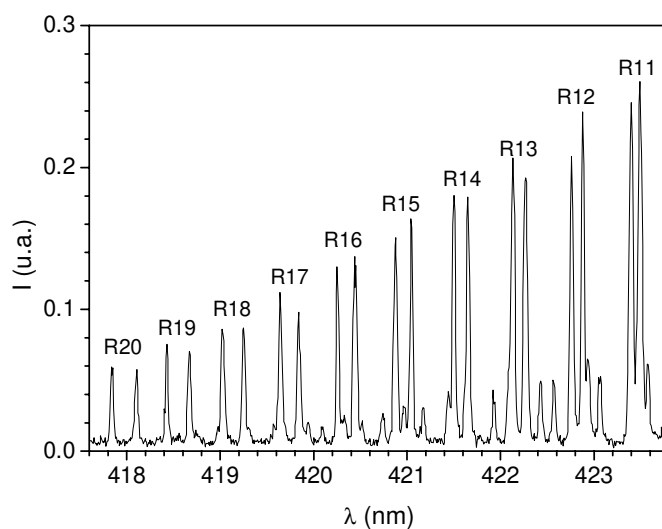


Figura 35- Região correspondentes ao ramo R do espectro mostrado na Figura 34. Monocromador TRIAX 550.

Como discutido no item 1.3.5, esse método é baseado no fato de que a distribuição de intensidades do espectro de uma determinada espécie segue uma distribuição de temperatura do tipo Boltzmann. Portanto, a emissão espectral de uma linha correspondente a uma transição de um estado superior J' para um estado inferior J'' é dada, segundo a Equação 6 e Equação 45 por^{37,60}:

$$\text{Equação 57} \quad I = CS_{J',J''}\lambda^{-4} \exp\left(\frac{-E_{J'}}{kT}\right)$$

que após um reagrupamento adequado de seus termos resulta em:

$$\text{Equação 58} \quad \ln\left(\frac{I\lambda^4}{S_{J',J''}}\right) = \frac{-E_{J'}}{kT} + \ln C$$

em que C uma constante de proporcionalidade de mesmo valor para todas as transições de um mesmo ramo; E_J a energia do nível rotacional superior; e $S_{J',J''}$ o fator de Hönl-London, que diz respeito às forças relativas de linha dentro de um

mesmo ramo.

Os níveis rotacionais do estado $^2\Delta$ da espécie CH^* são duplamente degenerados, devido ao acoplamento roto-eletrônico⁴⁸. De acordo com sua intensidade, esse acoplamento é descrito segundo os casos de Hund, sendo os mais comuns o caso “a”, caracterizado por um forte acoplamento entre os elétrons ao longo do eixo da molécula e o caso “b”, onde a intensidade do acoplamento no eixo internuclear é pequena⁴⁸. Nas simulações realizadas foi considerado o caso “a” por fornecerem um melhor ajuste entre os espectros simulado e experimental.

A temperatura rotacional foi determinada a partir da inclinação dos gráficos construídos segundo a Equação 58. Na medida das intensidades experimentais, considerou-se os picos de maior comprimento de onda que formam os dubletos. Os parâmetros $S_{J'J''}$ e $E_{J'}$ foram tomados da literatura³⁷. A Figura 36 mostra um gráfico típico obtido a partir da média de três espectros obtidos. Cada ponto corresponde às intensidades experimentais, a partir das quais é calculada a inclinação da reta e, por conseguinte, a temperatura rotacional.

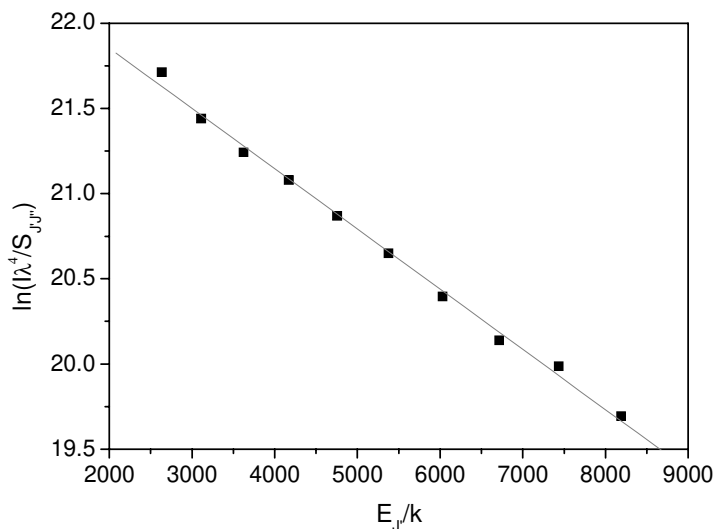


Figura 36- Gráfico de Boltzmann do espectro de CH^* . Altura de 2,5 mm, chama estequiométrica. Coeficiente de correlação da reta = -0,99793. Temperatura rotacional = 2830 ± 47 K.

A linearidade do gráfico indica que a população dos estados de energia rotacional dos radicais CH^* segue uma distribuição de Boltzmann. Em adição a esta constatação, pode-se inferir que, devido ao elevado acoplamento entre as energias de rotação e translação, esta distribuição, como discutido no item 1.5, pode ser utilizada na caracterização da temperatura da chama^{37,62}. Gráficos semelhantes foram construídos para os demais espectros obtidos, sendo os resultados mostrados na Tabela 8 e Figura 37.

Tabela 8- Temperaturas determinadas para o radical CH^* em função da composição da chama e distância do queimador.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
5,5	2793 ± 71	---	---
4,5	2965 ± 66	---	---
3,5	2878 ± 125	2783 ± 26	2872 ± 76
2,5	2784 ± 60	2859 ± 47	2817 ± 58
1,5	2752 ± 129	2895 ± 37	2900 ± 71

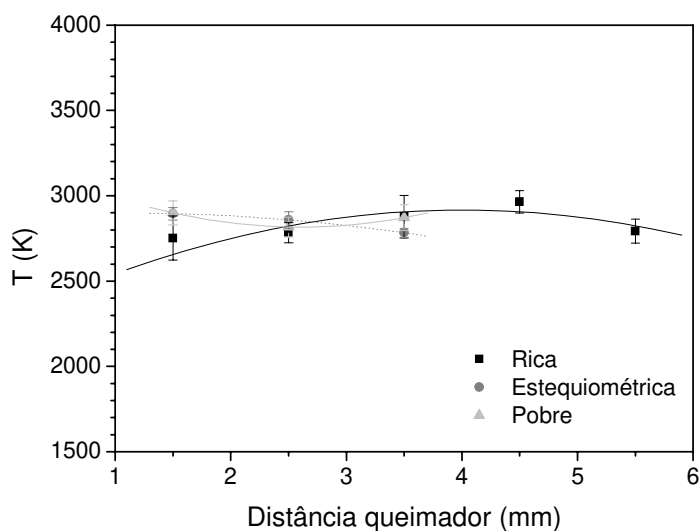


Figura 37- Temperaturas para o radical CH^* em função da composição da chama e distância do queimador. Monocromador TRIAX 550.

Para facilitar a comparação dos resultados de temperatura obtidos com ambos os equipamentos de aquisição, a Figura 37 foi construída com a mesma escala de temperatura que a apresentada na Figura 33. É evidente a menor dispersão dos valores obtidos com o monocromador TRIAX 550. Pode-se mesmo inferir que a temperatura não varia de modo significativo tanto para o tipo de chama analisado como para a altura da chama em que o espectro foi obtido. Esse comportamento pode ser relacionado em parte ao aumento da resolução espacial do sistema. Ao invés de uma medida que corresponderia a uma média de uma distribuição de temperaturas da chama, as medidas mais recentes retratariam uma região menor e, portanto, mais homogênea. Por outro lado, é preciso levar-se em consideração a diferença de qualidade de ambos os resultados. Neste sentido, pode-se perfeitamente visualizar a maior precisão dos valores determinados: enquanto que os dados obtidos com o SPEX 1872 apresentaram desvio relativo médio de $\pm 7\%$, com o monocromador TRIAX 550 essa margem caiu para $\pm 2,5\%$. Como discutido anteriormente, essa diferença pode ser atribuída basicamente a dois fatores: escolha de uma região do espectro mais apropriada para a determinação da temperatura e/ou aumento da resolução espectral do sistema.

Apesar das diferenças apontadas, há um fato que dá sustentação à determinação da temperatura como um todo: assim como discutido na Figura 33, a Figura 37 também mostra valores de temperatura semelhantes para as três chamas nas regiões mais internas da zona de reação, indicando um comportamento com tendência adiabática. Mesmo comparando-se ambos os conjuntos de dados provenientes de cada sistema de aquisição, os valores de temperatura são relativamente próximos (2820 ± 20 K e 3160 ± 144 K). Como também discutido anteriormente, as posições localizadas nos extremos da região observada apresentam diferenças maiores nos valores de temperatura para as diferentes chamas quando comparadas às distâncias intermediárias. Apesar desse fenômeno ser menos pronunciado no caso do uso do TRIAX, ele é análogo ao descrito na Figura 33.

Os valores de temperatura obtidos são próximos aos calculados

considerando-se a chama em condições adiabáticas, confirmando a maior exatidão dos dados. As temperaturas adiabáticas calculadas pelo programa GASEQ para os tipos de chama investigados foram de 2857 K, 2946 K e 2910 K para as chamas rica, estequiométrica e pobre, respectivamente, frente a um valor médio experimental de temperatura de 2845 ± 70 K.

Apesar de prático e eficiente, o método de Boltzmann não é capaz de fornecer informações acerca da natureza dos processos intrinsecamente ligados à emissão de radicais do estado excitado. Como exemplo, é impossível através da análise das curvas traçadas qualquer interpretação relativa ao fenômeno de alargamento de linhas apontado anteriormente na Figura 32. Desta forma, os espectros foram analisados utilizando-se o programa LIFBASE, com o objetivo de se averiguar a existência de eventuais interferentes na determinação da temperatura rotacional pelo método de Boltzmann.

Em primeiro lugar, foram realizadas simulações na região correspondente aos picos utilizados na construção dos gráficos de Boltzmann (região do ramo “R”), utilizando-se como parâmetro de ajuste os respectivos valores de temperatura obtidos por este método. Alguns resultados obtidos são mostrados na Figura 38.

Pela Figura 38 pode-se observar uma boa concordância entre os espectros simulados e experimentais, sem quaisquer indícios de alteração das características dos picos em função da composição da chama. Estes resultados confirmam a eficácia do método de Boltzmann para a determinação da temperatura do radical CH^* .

As ligeiras diferenças de intensidade observadas em alguns picos correspondem aos pontos nos gráficos com maior desvio do ajuste linear. Os picos de menor intensidade localizados no intervalo de R11 a R13 são pertencentes à banda vibracional 1-1, e não foram levados em consideração nos ajustes.

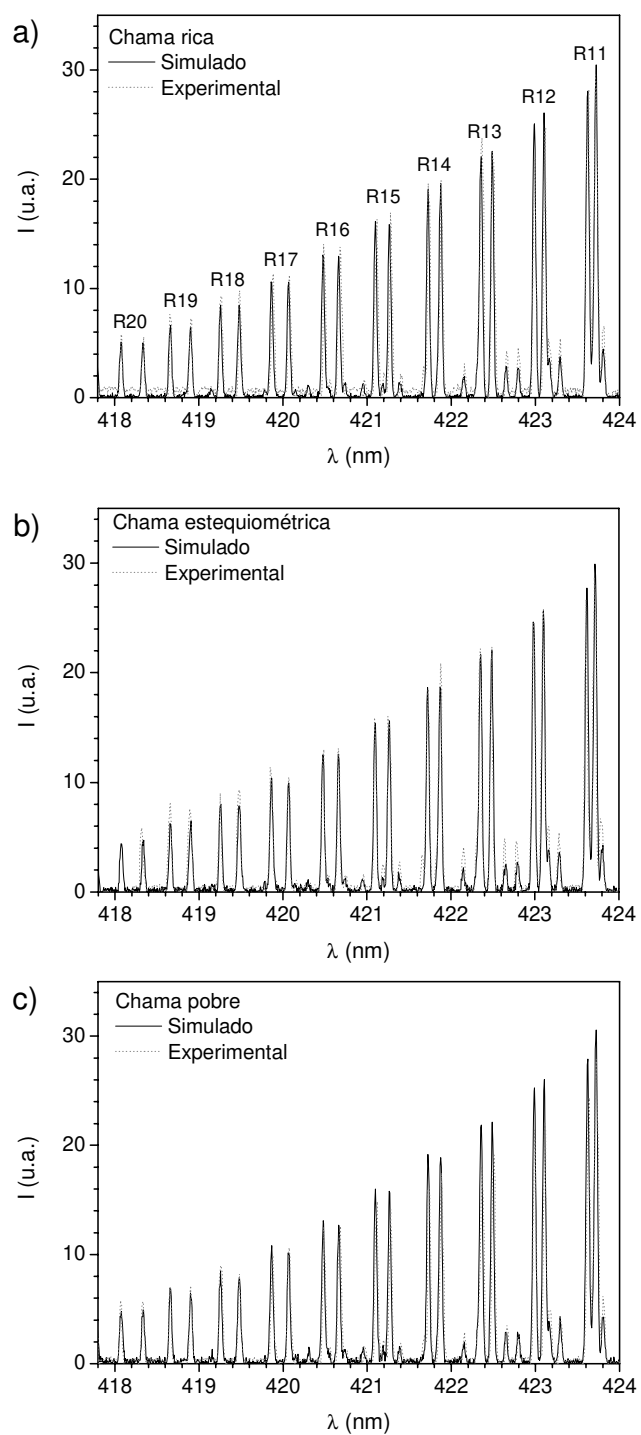


Figura 38- Comparação dos espectros simulados e experimentais do radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. Região do ramo “R”. Altura de 2,5 mm.

A região correspondente à cabeça da banda $A^2\Delta \rightarrow X^3\Pi$ foi analisada com o intuito de se investigar a ocorrência do alargamento de linha apresentado na Figura 32. A temperatura novamente foi fixada segundo os valores obtidos pelos gráficos de Boltzmann. Foram testados valores correspondentes ao intervalo de $\pm 10\%$ a partir do valor inicialmente fixado. Este procedimento confirmou esse valor como aquele que forneceu o melhor ajuste. A sobreposição dos espectros teóricos e experimentais dessa região são apresentados na Figura 39.

Ao contrário do observado na Figura 32, não foi constatada alteração quanto à largura dos picos no caso da chama rica. Nenhum dos espectros analisados mostrou este fenômeno, fazendo com que os dados obtidos com o sistema de aquisição anterior passassem por uma nova avaliação. Foram refeitas todas as simulações, confirmando-se o alargamento no caso das chamas ricas sem margens para dúvidas. Os resultados obtidos com o monocromador TRIAX, no entanto, descartam a idéia apresentada anteriormente, que relacionava o alargamento dos picos com as características intrínsecas da chama. Uma hipótese levantada estaria relacionada com a resolução espacial do sistema. Uma vez que o sinal corresponde à convolução de emissões de regiões diferentes da chama, o alargamento poderia estar relacionado com algum efeito de sobreposição de sinais, um artefato, portanto. Este efeito seria mais pronunciado no caso das chamas ricas, devido às características do ambiente químico com excesso de espécies não-oxidadas. No entanto, os dados atuais não permitem um maior aprofundamento na questão, ficando sua verificação para uma análise futura.

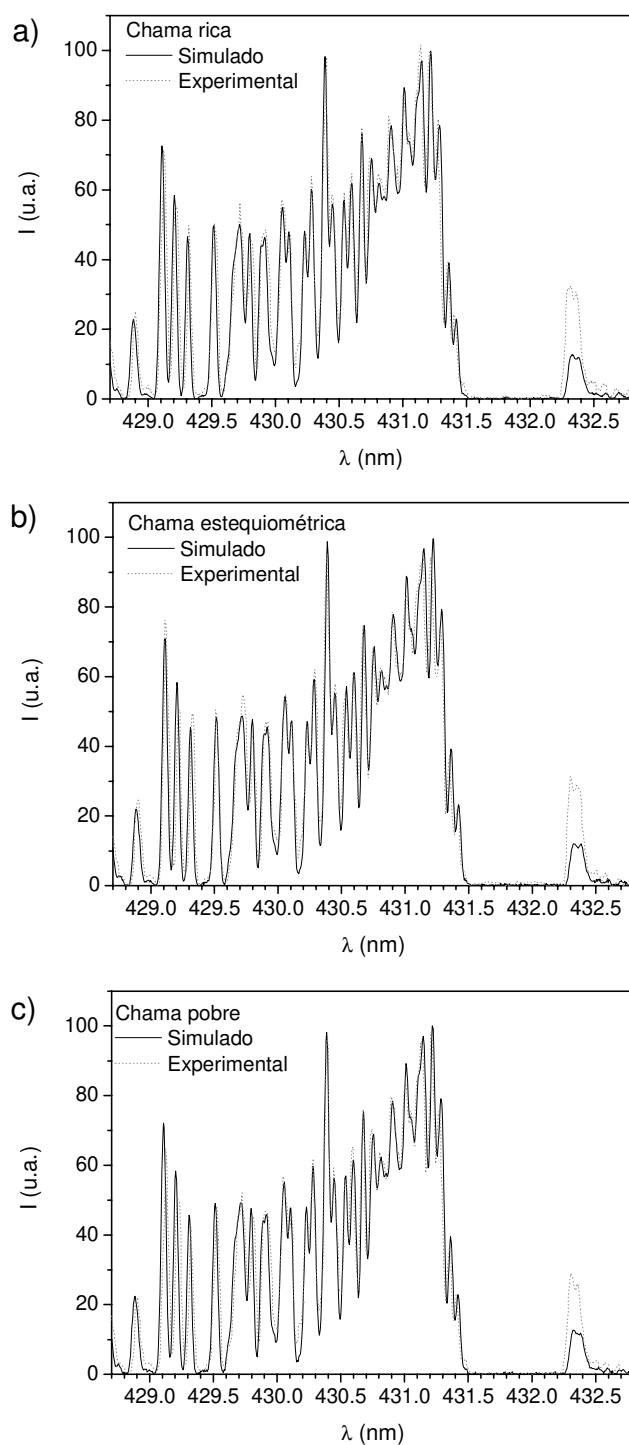


Figura 39- Comparação dos espectros simulados e experimentais do radical CH^* : a) Chama rica; b) Estequiométrica e c) Pobre. Cabeça da banda. Altura de 2,5 mm.

Ainda segundo a Figura 39, a concordância entre os espectros simulados e experimentais apresenta uma forte discrepância no pico compreendido entre 432 e 433 nm. Como mencionado, esse pico corresponde exclusivamente ao envelope da banda vibracional 2-2, pertencente à transição $A^2\Delta \rightarrow X^3\Pi$. A Figura 40 mostra um espectro teórico com as contribuições de cada banda vibracional da espécie CH^* , indicando a presença da banda 2-2 junto das demais que compõe a emissão do radical nesta região. Apesar desse fato já ter sido observado nos espectros obtidos com o monocromador SPEX 1872, foi com os novos dados que se procurou uma explicação consistente para o resultado. Uma análise atenta dos espectros mostra que a intensidade do pico simulado é muito inferior ao experimental. Isto indica uma população de espécies excitadas no nível vibracional $v' = 2$ maior do que o previsto segundo a situação de equilíbrio térmico, situação esta adotada em todas as simulações realizadas.

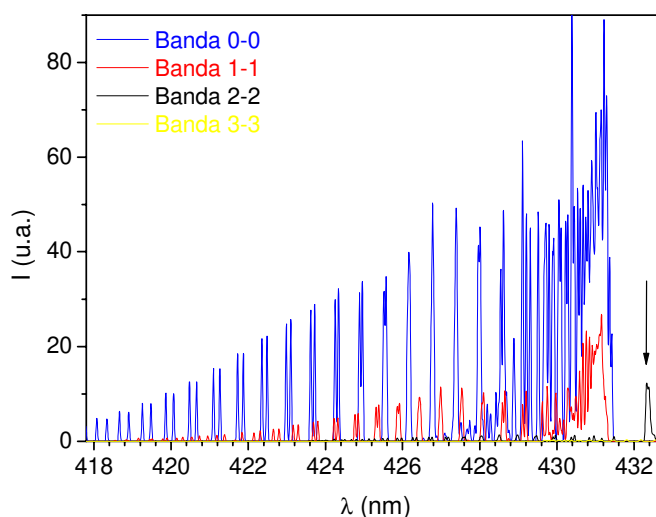


Figura 40- Bandas vibracionais do espectro simulado do radical CH^* . A seta indica a banda 2-2.

Como discutido no item 1.5, o conceito de temperatura, tal qual comumente é aceito, somente pode ser adotado formalmente em um sistema em equilíbrio termodinâmico. No caso específico de chamas, essa condição não é atingida plenamente. Na zona de reação do cone interno, por exemplo, as moléculas não

dispõem de tempo suficiente para que haja a equipartição da energia química liberada pelos processos quimioluminescentes entre os diferentes graus de liberdade. Somente com o andamento dos processos colisionais é que as distribuições de populações nos diferentes níveis excitados passam a representar uma distribuição térmica. À medida que as espécies deixam esta região da chama, estabelece-se quase que imediatamente o equilíbrio dos graus de liberdade translacional e rotacional. Porém, os graus vibracionais e eletrônicos relaxam mais vagarosamente, sendo que o equilíbrio dos processos químicos e de ionização podem não ser atingidos⁶².

As considerações anteriores permitem uma melhor compreensão do comportamento observado da banda 2-2 do radical CH^* . Segundo os mecanismos mais difundidos na literatura, esta espécie não é formada pela via térmica, mas sim diretamente no estado excitado (item 4.2.1). Dessa forma, a relaxação dos diferentes graus de liberdade, entre eles o rotacional e o vibracional, estariam sujeitos às taxas de desativação colisional intrínsecos ao ambiente químico na qual o radical se encontra. Segundo os resultados de temperatura obtidos, pode-se afirmar que o equilíbrio com respeito à distribuição de Boltzmann da energia rotacional com a energia translacional é atingido pelo radical CH^* nas condições observadas. No entanto, a diferença de intensidade entre os espectros simulado e experimental do envelope da banda vibracional 2-2 sugere que o grau vibracional não tenha atingido o equilíbrio com respeito ao rotacional. Essa constatação fez com que as atenções fossem voltadas para a determinação da temperatura vibracional do radical CH^* .

O maior problema no cálculo da temperatura vibracional é o fato de que as bandas vibracionais do CH^* encontram-se em grande parte sobrepostas no espectro de emissão, segundo pode ser observado na Figura 40. No entanto, com o auxílio do programa LIFBASE este problema pôde ser contornado, uma vez que o espectro teórico pode ser apresentado tanto como uma somatória das diferentes bandas (envelope da banda) que o compõe ou ainda separadamente, indicando a intensidade e posição espectral das bandas vibracionais individuais que compõe o espectro observado. Foram utilizadas na determinação as quatro bandas

disponíveis no programa: 0-0, 1-1, 2-2 e 3-3.

No entanto, ao invés de se utilizar como parâmetro um valor de temperatura único para todos os graus de liberdade, os valores de temperatura rotacional, vibracional e translacional foram tratados de modo independente. Como discutido, os modos rotacionais e translacionais possuem tempos de relaxação colisional semelhantes. Seguindo este princípio, fixou-se para ambos os valores de temperatura rotacional obtidos para cada espectro experimental (Figura 41). Com este procedimento, a temperatura vibracional passou a ser o único parâmetro de ajuste, sendo que seu valor foi determinado segundo os mesmos critérios de concordância dos espectros, através da análise do parâmetro χ^2 .

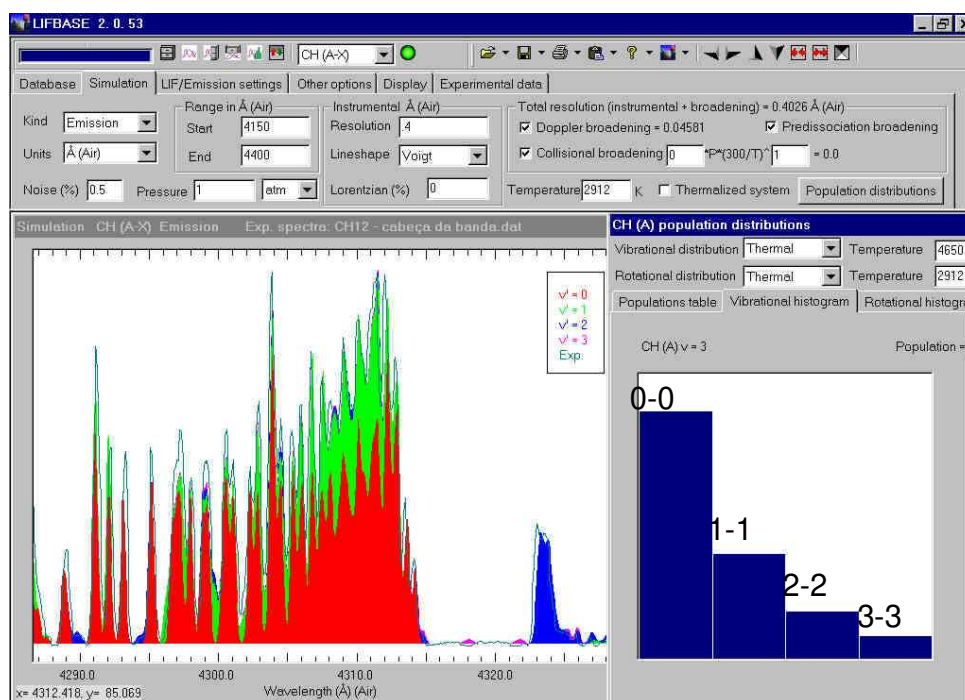


Figura 41- Tela do LIFBASE com o ajuste das temperaturas. O espectro teórico é mostrado deconvoluído em bandas vibracionais, na forma de áreas relativas.

Inicialmente, foi assumido que sequer o equilíbrio de Boltzmann tinha sido atingido para os modos vibracionais. Isto foi possível alterando-se o perfil de distribuição das populações do sistema, representada no histograma da Figura 41. Cada banda teve sua população alterada de modo independente, de maneira que

o perfil de distribuição não mais representasse uma distribuição de Boltzmann. No entanto, constatou-se que essa hipótese não era verdadeira, uma vez que o ajuste com os espectros experimentais caminhavam forçosamente para uma distribuição de Boltzmann. Para confirmar essa constatação, foram traçados gráficos de Boltzmann a partir das populações das quatro bandas vibracionais consideradas.

Os resultados mostraram um comportamento linear, indicando a existência de um único valor de temperatura que descrevesse uma distribuição segundo Boltzmann (Figura 42).

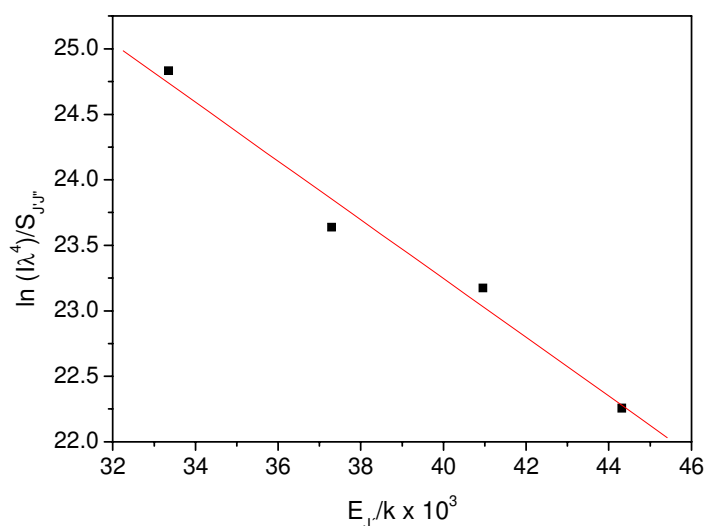


Figura 42- Gráfico de Boltzmann das bandas vibracionais da espécie CH^* . Altura de 2,5 mm, chama rica. Coeficiente de correlação da reta = -0,98893. Temperatura vibracional = 4459 K.

Confirmada a existência de um comportamento segundo a distribuição de Boltzmann, optou-se por determinar a temperatura vibracional através da concordância das curvas no programa LIFBASE, em virtude da maior facilidade de se obterem os resultados. Foram utilizados somente um espectro correspondente a uma determinada altura da chama (Tabela 9).

Tabela 9- Temperatura vibracional da espécie CH^* . Programa LIFBASE.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
5,5	4300	---	---
4,5	4600	---	---
3,5	4650	4400	4400
2,5	4400	4650	4650
1,5	4600	4550	4600

Os valores mostrados na Tabela 9 são significativamente superiores aos valores de temperatura rotacional, sendo a média igual 4600 ± 127 K. De maneira semelhante aos valores de temperatura rotacional, não foi verificado variação significativa da temperatura vibracional em função da posição e condição de queima da chama.

Embora elevados, os valores de temperatura vibracional são condizentes com a natureza de ambas as temperaturas. Apesar de as taxas de relaxação rotacional e vibracional para hidretos diatômicos serem dependentes das espécies presentes no meio, estudos apontam que no caso do radical CH^* a desativação vibracional é muito pequena⁹⁹, praticamente não detectada para o estado de energia $A^2\Delta$ e cerca de 30 a 50 vezes menor que a taxa de transferência rotacional, para o estado $B^2\Sigma$. Isto porque os graus de liberdade vibracionais requerem, de modo geral, algumas milhares de colisões até adquirirem a condição de equilíbrio, ao contrário dos translacionais e rotacionais, que necessitam de um número menor de colisões para atingirem essa condição⁶². Estas afirmações sustentam a hipótese de que a emissão espontânea da espécie CH^* , nas chamas investigadas, esteja ocorrendo antes que o equilíbrio do grau de liberdade vibracional seja atingido com respeito ao rotacional.

A ausência de equilíbrio entre ambas as temperaturas investigadas pode ser encontrada em outros trabalhos da literatura¹⁶. A espectroscopia de emissão de chamas de metano/ar atmosférico indicou temperaturas rotacionais da ordem de 1400 K, frente a 4200 K para a temperatura vibracional. Essa diferença é

atribuída às diferenças nos mecanismos de transferência de energia para cada grau de liberdade. Os tempos característicos de colisão e de transferência de energia rotacional são da ordem de 10^{-14} s e 10^{-15} s respectivamente. Dessa forma, os processos colisionais contribuem de modo efetivo para a relaxação rotacional antes que ocorra a emissão espontânea do radical, uma vez que o tempo de meia-vida de decaimento radiativo é da ordem de 0,5 μ s. Nesse mesmo estudo¹⁶, a temperatura rotacional foi medida por CARS, fornecendo valores em torno de 1500 K.

Outro estudo⁸⁰ em nosso grupo de pesquisa determinou a temperatura rotacional do radical OH pela técnica de LIF em chamas de GLP/oxigênio/ar atmosférico semelhantes às utilizadas neste trabalho. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- Temperaturas obtidas pela técnica de LIF do radical OH para chamas de GLP/oxigênio/ar atmosférico em diversas distâncias a partir do queimador.⁸⁰

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,5$	$\phi = 1$	$\phi = 0,87$
5,0	2403 ± 109	2441 ± 110	2423 ± 102
15,0	2443 ± 71	2474 ± 81	2450 ± 85
25,0	2605 ± 124	2631 ± 100	2622 ± 106

Ambos os resultados obtidos por CARS e LIF demonstram que os radicais tanto do estado excitado como os do estado fundamental possuem valores de temperatura muito próximos para os sistemas investigados. Este fato sustenta a afirmação de que, a despeito dos processos de quimioluminescência que deram origem ao radical no estado excitado, o tempo de meia-vida da espécie CH^* é suficiente para que ocorram um número de colisões mínimo para que a temperatura rotacional reflita uma distribuição térmica das espécies presentes na chama, sejam elas excitadas ou no estado fundamental.

Em resumo, a temperatura vibracional da espécie CH^* não corresponde ao conceito usualmente adotado como sendo a temperatura de um sistema, ao contrário do que sugere os valores de temperatura rotacional. Ela descreve

unicamente a maneira pela qual a população desse radical está distribuída ao longo dos níveis vibracionais investigados. É importante ressaltar que, se de um lado esses resultados não podem ser associados à temperatura de uma chama, por outro apresentam grande interesse do ponto de vista da compreensão dos processos cinéticos presentes na chama. Espectros de emissão com resolução temporal, por exemplo, forneceriam importantes informações acerca das taxas de transferência de energia no estado excitado, contribuindo para a elucidação das rotas mecanísticas.

4.2.2.2 Radical C_2^*

A determinação da temperatura para o radical C_2^* seguiu os mesmos passos anteriores, à exceção das simulações dos espectros teóricos, que foram realizadas utilizando o programa desenvolvido no próprio grupo de pesquisa. Um espectro típico desta espécie é mostrada na Figura 43.

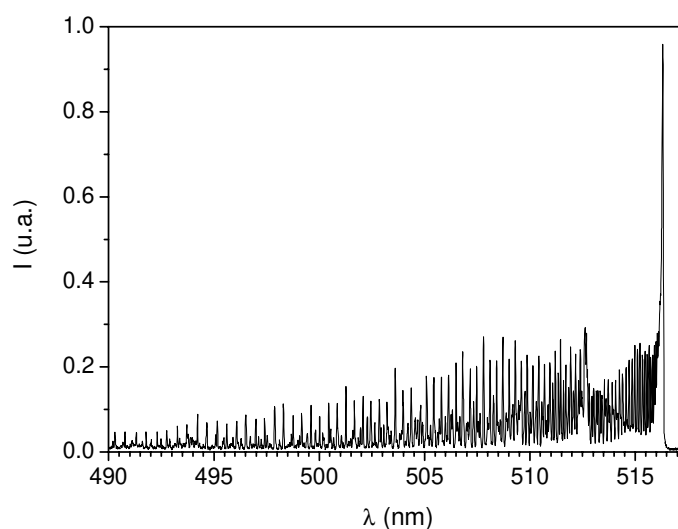


Figura 43- Espectro ro-vibracional do radical C_2^* em uma chama estequiométrica. Altura de 2,5 mm.

Ainda que a faixa espectral adquirida tenha sido relativamente grande,

utilizou-se apenas a região mais próxima à cabeça da banda, correspondente à transição vibracional 0-0, para a determinação da temperatura. As demais regiões serão analisadas em uma etapa posterior.

De modo geral, pode-se observar uma grande proximidade dos ramos “P” e “R” na região entre 513 e 516 nm. Esses, por sua vez, são formados por tripletos ro-vibracionais cujo intervalo espectral é tal que se torna impossível sua resolução nas condições experimentais em que os espectros foram obtidos. A atribuição das linhas sobrepostas em cada pico do espectro experimental foi possível através da construção do gráfico de Fortrait, que indica a posição espectral das linhas ro-vibrônicas em função dos valores de J . As posições espectrais de cada linha são obtidas diretamente a partir das diferenças entre os níveis de energia rotacionais da espécie. Esses são calculados a partir das constantes espectroscópicas disponíveis na literatura⁷⁹ contidas no termo rotacional F_v (Equação 33), utilizado na determinação dos ramos **P**, **Q** e **R**, isto é, aos conjuntos de linhas em que $\Delta J = -1, 0, +1$. No caso da emissão, o valor de J é tomado como sendo o correspondente ao nível de maior energia. A Figura 44 mostra a sobreposição de um gráfico de Fortrait com um espectro experimental do radical C_2^* .

Pela Figura 44 tem-se que as linhas $P_i(J)$, em que “i” identifica o tripleto analisado, com $J \leq 27$ são responsáveis pela formação da cabeça da banda, localizada na região entre 516,1 e 516,6 nm. Geralmente as linhas $P_1(J)$, $P_2(J-1)$ e $P_3(J-2)$ encontram-se sobrepostas, dando origem aos picos observados. Os primeiros componentes do ramo Q ($J = 2, 3$ e 4) são coincidentes com algumas linhas do ramo P e R, dando origem a um pico em 515,92 nm que se destaca principalmente em temperaturas relativamente baixas. Em valores de J maiores a contribuição deste ramo passa a ser praticamente desprezível. O ramo R inicia-se 515,89 nm, sendo que a partir de $J = 7$ as linhas $R_1(J+2)$, $R_2(J+1)$ e $R_3(J)$ se tornam relativamente próximas. Acima de $J = 30$ ocorre a sobreposição dos ramos P e R, com as intensidades semelhantes dos picos vizinhos.

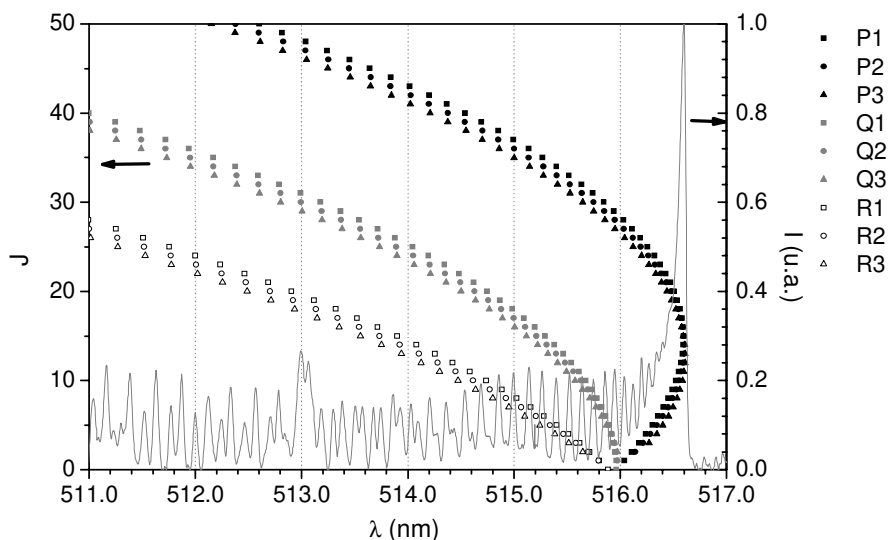


Figura 44- Gráfico de Fortrait sobreposto a um espectro experimental de C_2^* , indicando a sobreposição das linhas ro-vibracionais pertencentes a um mesmo pico.

Devido às sobreposições descritas, a construção dos gráficos de Boltzmann requereu algumas aproximações com respeito ao método aplicado ao radical CH^* . Segundo a literatura⁷⁹, esse problema pode ser contornado definindo-se parâmetros médios para a Equação 58, levando-se em consideração as diferentes linhas sobrepostas, segundo às equações:

Equação 59
$$\bar{E} = (\sum_i g_i E_i) / \sum_i g_i$$

Equação 60
$$\bar{\lambda} = (\sum_i \lambda_i) / n$$

Equação 61
$$\bar{S} = \sum_i S_i$$

em que g_i é o peso estatístico dos níveis de energia dos estados excitados, dado por $2J_i + 1$.

A partir desse conjunto de equações, foram construídos gráficos de Boltzmann, segundo o exemplo mostrado na Figura 45.

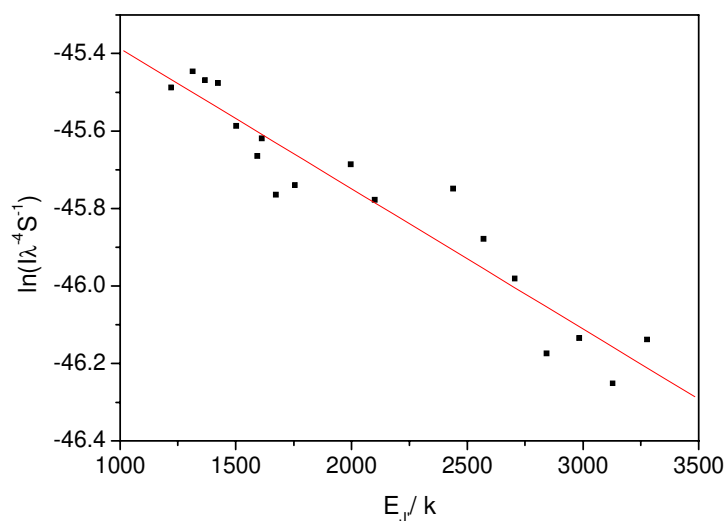


Figura 45- Gráfico de Boltzmann do espectro de C_2^* . Altura de 2,5 mm, chama estequiométrica. Coeficiente de correlação da reta = -0,9559. Temperatura rotacional = 3974 ± 180 K.

Apesar de todo o procedimento para se estabelecer os parâmetros médios que correspondem à intensidade dos picos observados, a qualidade do ajuste linear foi significativamente inferior aos gráficos traçados para o radical CH^* , resultando em uma grande dispersão dos valores de temperatura determinados. Esse fato pode ser atribuído à dificuldade na escolha das linhas que formam os picos, uma vez que as aproximações assumem a total sobreposição dessas, ao passo que em diversas delas é observado apenas uma fração desta contribuição, em função do grau de afastamento dos centros de linha. A solução deste problema constituiria na convolução das linhas e a subsequente determinação das contribuições.

A partir desta constatação, optou-se pela comparação direta entre as intensidades relativas dos espectros experimental e teórico através do desenvolvimento de um programa similar ao LIFBASE utilizado para as espécies CH^* e OH^* . Uma vez que o programa desenvolvido não dispunha de interface gráfica, foram simulados espectros simulados em diferentes temperaturas, com o objetivo de serem construídas curvas de variação da intensidade relativa dos picos em função da temperatura.

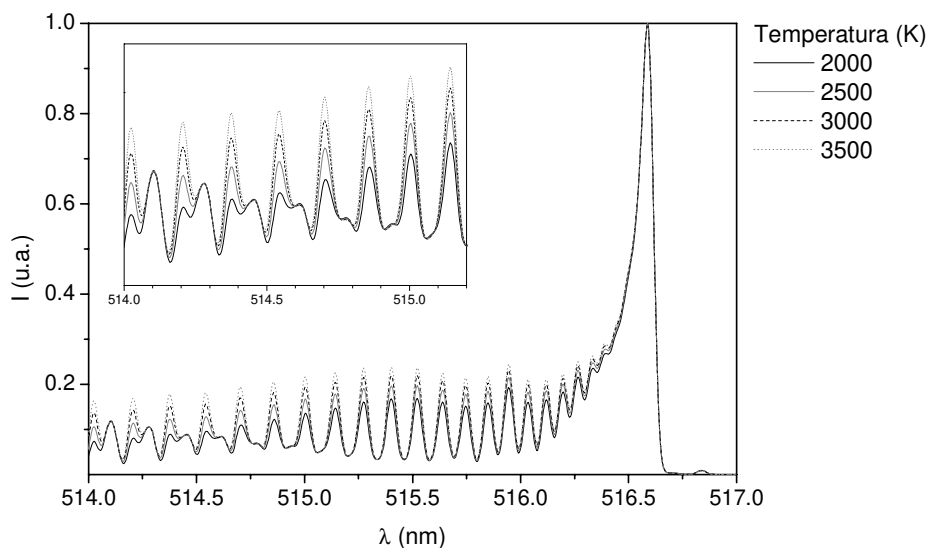


Figura 46- Comparação de espectros do radical C_2^* simulados em diferentes temperaturas. No detalhe, região expandida do espectro, ressaltando a variação de intensidades em função da temperatura.

Da análise da Figura 46 foram selecionados os picos que apresentaram maior variação relativa com respeito à temperatura. Estes picos foram utilizados na construção de gráficos de intensidade relativa, com respeito à cabeça da banda em 516,61 nm, em função da temperatura. Alguns picos utilizados são mostrados na Figura 47.

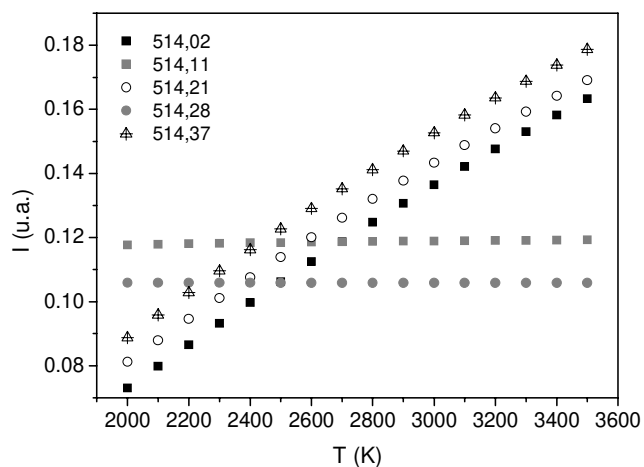


Figura 47- Curvas de variação da intensidade em função da temperatura para algumas bandas do radical C_2^* .

Segundo os exemplos mostrados na Figura 47, as bandas centradas em 514,11 e 514,28 nm não apresentam variação de intensidade relativa dentro do intervalo de temperatura apresentado. Estes picos correspondem às linhas pertencentes ao ramo R, que de maneira geral possui este tipo de comportamento com respeito à temperatura. É importante ressaltar que as intensidades são relativas à cabeça da banda, que foi utilizada na normalização dos espectros, e que esse comportamento está associado à distribuição populacional da espécie ao longo dos níveis de seus respectivos energia. A determinação da temperatura, portanto, foi realizada utilizando-se bandas do ramo P, as quais apresentaram maiores variações de intensidade com respeito à temperatura dos espectros simulados. Neste caso, foram determinadas as equações de reta para cada banda através do ajuste linear dos pontos teóricos. A partir deste procedimento, a temperatura foi determinada substituindo-se os valores de intensidade experimental nas respectivas equações de reta. Os valores são mostrados na Tabela 11 e Figura 48. Nessa última, foi mantida a mesma escala de temperatura do radical CH^* (Figura 37), a fim de facilitar a comparação entre ambos os conjuntos de dados.

Tabela 11- Temperaturas determinadas para o radical C_2^* em função da composição da chama e distância do queimador.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
5,5	3584 ± 118	---	---
4,5	3520 ± 57	---	---
3,5	3483 ± 44	3613 ± 18	---
2,5	3443 ± 74	3583 ± 17	3507 ± 87
1,5	3550 ± 212	3532 ± 25	---

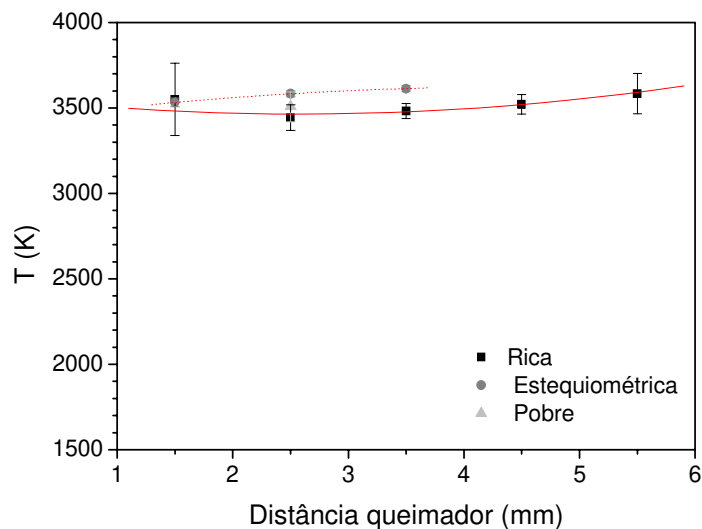


Figura 48- Temperaturas determinadas para o radical C_2^* em função da composição da chama e distância do queimador.

O valor médio de temperatura rotacional obtido para a chama foi de 3535 ± 54 K. Da mesma maneira que no caso radical CH^* , não foram observadas variações significativas em função da concentração de O_2 e região da chama observada.

Diversos estudos utilizando-se plasmas produzidos pela excitação de hidrocarbonetos em diferentes pressões indicam o não-equilíbrio entre a temperatura rotacional e a translacional^{79,100-104} para o radical C_2^* . Esse mesmo comportamento é relatado mesmo em chamas a pressão atmosférica, com valores de temperatura rotacional muito superiores ao previsto adiabaticamente¹⁰⁵. Em ambos os casos, é consenso que os processos de excitação seguem a rota quimioluminescente, em oposição ao bombeamento térmico. Os radicais C_2^* , portanto, são formados diretamente no estado excitado pela rota mecânica intrínseca à essa espécie (item 4.2.1), de forma análoga ao observado para radical CH^* . No entanto, nesse caso as distribuições dos graus de liberdade rotacionais e vibracionais encontram-se distantes da distribuição de energia translacional do gás.

Essa característica da espécie C_2^* ilustra as questões ligadas ao estabelecimento do equilíbrio térmico em uma chama, algumas delas discutidas

na análise dos dados de temperatura vibracional do radical CH^* . A emissão ro-vibracional registrada no presente caso representa uma distribuição de Boltzmann, pois há um único valor de temperatura que descreve as intensidades relativas das bandas de um mesmo espectro, porém uma distribuição que não se encontra em equilíbrio com a distribuição translacional. Em outras palavras, tem-se que o intervalo de tempo da emissão espontânea da espécie, cerca de $1\ \mu\text{s}$, não é suficiente para que haja um número de colisões suficientes para que ocorra a relaxação rotacional da espécie C_2^* . Esse resultado permite uma melhor compreensão dos próprios valores obtidos para a espécie CH^* . Tudo indica que ambas as espécies são formadas com diferentes distribuições populacionais rotacionais tal que, no caso do CH^* , essa distribuição está mais próxima a uma distribuição do tipo térmica, isto é, uma distribuição que representa a observável temperatura. Esse fenômeno pode estar associado à própria cinética de formação das espécies, isto é, a explicação não mais se resumiria a uma termalização dos radicais após a sua formação, mas sim durante o próprio curso da reação. Segundo essa interpretação, o mecanismo de formação do CH^* favoreceria uma distribuição rotacional no estado excitado de maneira que, durante o tempo de vida do radical, a temperatura rotacional entrasse em equilíbrio com a cinética, ou translacional.

4.2.2.3 Radical OH^*

A determinação da temperatura do radical OH^* foi realizada pela comparação dos espectros experimentais (Figura 49) com os espectros teóricos obtidos através do programa LIFBASE. O método de Boltzmann foi descartado em função da forte sobreposição dos ramos P, Q e R na região investigada, correspondente predominantemente à banda vibracional 0-0.

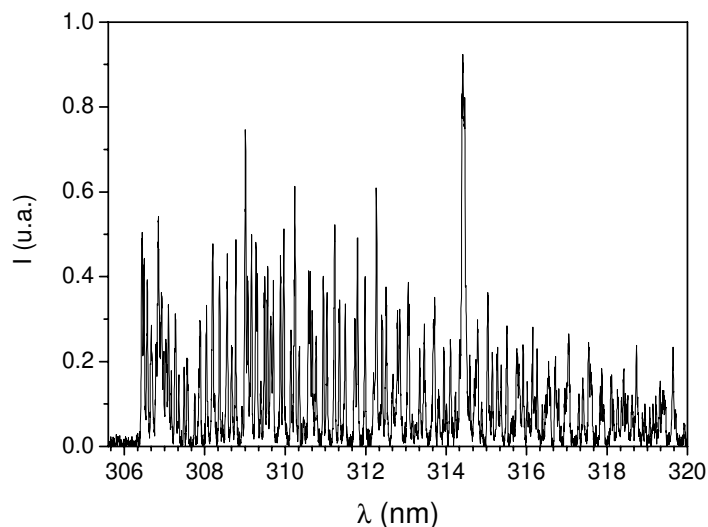


Figura 49- Espectro ro-vibracional do radical OH^* . Chama estequiométrica. Altura de 2,5 mm.

As intensidades relativas do espectro do radical OH^* na região não apresentam uma variação pronunciada, como no caso do radical CH^* , com respeito à temperatura, sendo que diversas bandas mantêm-se mesmo inalteradas, como ilustrado na Figura 50. Este comportamento requereu uma análise mais cuidadosa dos critérios de ajuste entre os espectros.

Na análise dos espectros do radical OH^* , obteve-se valores de temperaturas rotacionais de 4602 ± 139 K, resultados ainda superiores aos encontrados para o radical C_2^* . Diversos estudos^{60,63,70,106,107} relatam de modo conclusivo a observação de temperaturas muito acima das previstas adiabaticamente para este radical em diferentes situações. Como exemplo, podem ser citadas chamas de propano/ar atmosférico²¹, em que a temperatura rotacional excede o valor de temperatura adiabática por um fator de 2; em chamas de acetileno, também sob pressão atmosférica, o valor obtido para a temperatura rotacional é cerca de 1300 K acima da temperatura adiabática e, tal qual observado no presente estudo, independe da razão de equivalência da chama.

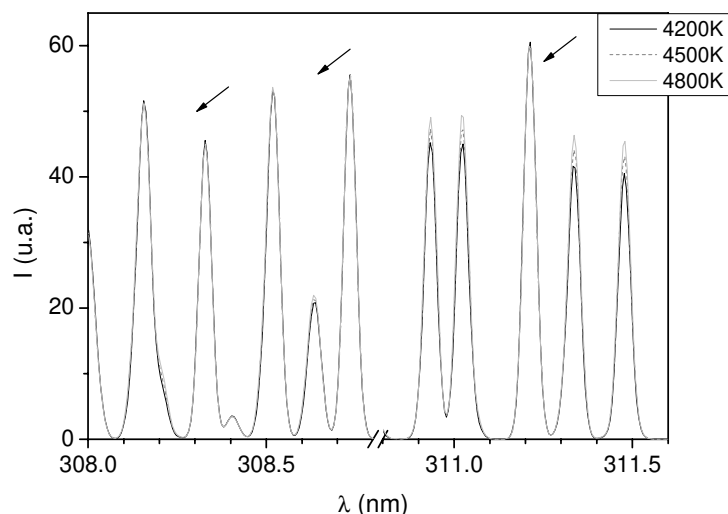


Figura 50- Comparação de espectros do radical OH^* simulados em diferentes temperaturas. As setas indicam as bandas que não apresentam variação de intensidade relativa.

Como discutido anteriormente, esses comportamentos estão relacionados com os mecanismos de geração e relaxação dos radicais. Durante a geração das espécies excitadas, através dos processos de quimioluminescência, uma grande quantidade de energia é absorvida pelas mesmas. Com o andamento dos processos colisionais intrínsecos ao sistema, a energia absorvida tende a ser distribuída pelos diferentes graus de liberdade do sistema. No entanto, antes que esta situação ocorra, as espécies podem sofrer emissão espontânea da radiação absorvida. Portanto, a distribuição descrita pelo espectro de emissão é função das taxas de transferência de energia durante as colisões e do tempo de meia-vida da espécie. Uma outra explicação poderia estar relacionada com fenômenos de auto-absorção, isto é, a absorção da radiação emitida pela zona de reação do cone interno, de maior temperatura, pelas regiões externas mais frias. Como a absorção é menor à medida que se aumenta os valores de J , o efeito desse processo nas bandas é diferenciado. O espectro ro-vibracional representa, portanto, uma distribuição aparente, cujas intensidades relativas são equivalentes a uma temperatura rotacional muito superior à temperatura real do sistema¹⁰⁸.

Em alguns espectros foram observadas bandas que apresentavam forte

discrepância, com intensidades relativas diferentes das calculadas teoricamente pelo programa LIFBASE. Um exemplo deste comportamento é ilustrado na Figura 51, que mostra sobreposição de um espectro simulado a uma temperatura de 4100 K com um espectro experimental obtido na altura de 2,5 mm de uma chama estequiométrica.

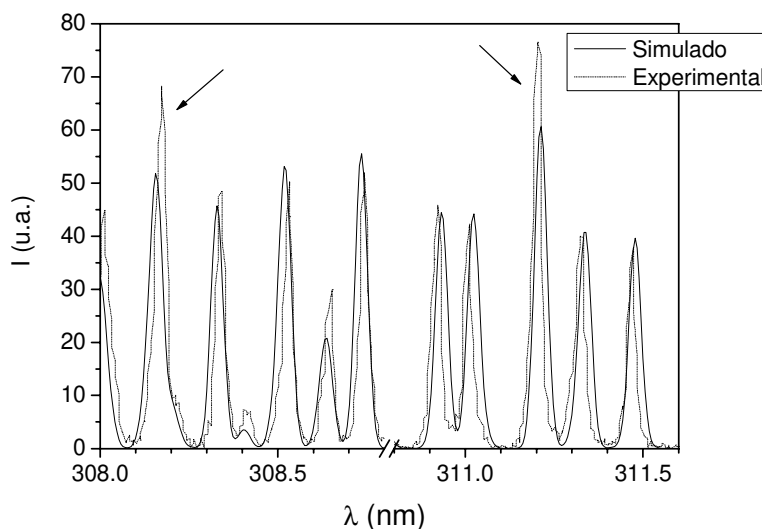


Figura 51- Comparação dos espectros simulado e experimental do radical OH^* . As setas indicam as bandas que apresentaram discrepância com respeito ao ajuste da temperatura (4100 K). Altura de 2,5 mm. Chama estequiométrica.

As setas na Figura 51 indicam duas bandas, em 308,15 nm, correspondente às linhas $P_1(1)$, $Q_1(3)$ e $R_2(18)$ e em 311,21 nm, $P_1(7)$ e $P_2(6)$, cujas intensidades relativas não variam com respeito a temperatura, como indicado anteriormente na Figura 50. No entanto, é nítida a discrepância entre os valores calculados e experimentais. Uma hipótese levantada para explicar esse fenômeno tem por base que as intensidades relativas das bandas ro-vibracionais não mais representariam uma distribuição de Boltzmann. Alguns trabalhos anteriores registraram resultados semelhantes. Gráficos de Boltzmann construídos a partir de espectros obtidos de chamas atmosféricas de metano apresentaram duas retas distintas, indicando a existência de duas distribuições de energia distintas, com temperaturas determinadas de 2350 K e 5200 K respectivamente⁶⁰.

Em outro estudo, também envolvendo chamas de metano/oxigênio/ar atmosférico, observou-se um comportamento não-linear para os gráficos traçados¹⁰⁹. Como explicado anteriormente, essas discrepâncias poderiam estar relacionadas aos processos de auto-absorção presentes na chama.

A despeito das considerações anteriores, a ocorrência desses efeitos não prejudicou a determinação da temperatura rotacional para o radical OH^{*}. O ajuste dos espectros simulado e experimental foi realizado tomando-se como referência mais de uma dezena de bandas, descartando as que apresentaram as incongruências descritas anteriormente da avaliação estatística representada pelo parâmetro χ^2 . Para minimizar ainda mais o problema das variações de intensidade, a temperatura foi determinada a partir de um espectro médio calculado a partir dos diferentes espectros obtidos a uma mesma altura e razão de equivalência, como mostrado na Tabela 12 e Figura 52. Como a temperatura apresentou um comportamento independente da condição em que o espectro foi obtido, as barras de erro foram calculadas a partir do desvio padrão envolvendo todas as medições.

Tabela 12- Temperaturas determinadas para o radical OH^{*} em função da composição da chama e distância do queimador.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
5,5	4200	3900	3900
4,5	4200	3900	3900
3,5	4000	4100	4300
2,5	4200	3900	4100
1,5	---	---	---

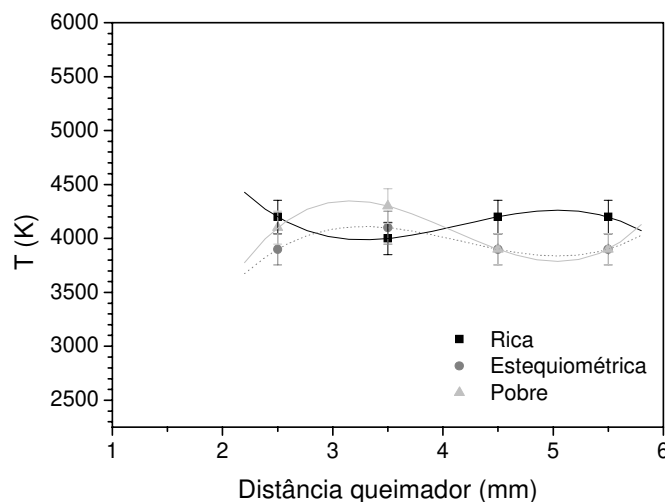


Figura 52- Temperaturas determinadas para o radical OH^* em função da composição da chama e distância do queimador.

4.2.3 Determinação da temperatura por linha reversa

Os resultados de emissão sustentam a proposição inicial de que os valores de temperatura rotacional do radical CH^* podem ser considerados próximos àquilo que se considera como sendo a temperatura de uma chama. Para confirmar essa hipótese, procedeu-se à medição da temperatura através de um método absolutamente independente da emissão dos radicais, envolvendo apenas a emissão atômica de átomos de sódio, conforme descrito no item 3.4.2. Como mencionado anteriormente, o método da linha reversa fornece informações acerca da temperatura das espécies emissoras. Sob a maioria das condições de queima, esse valor é idêntico a temperatura translacional do sistema⁷³.

Foram testadas diversas lâmpadas comerciais de filamento de tungstênio, adotando-se uma de potência 100 W e tensão de 220 V. O valor máximo de temperatura monitorado pelo pirômetro óptico para esta lâmpada foi de 2800 K, sob a aplicação de 250 V por uma fonte de tensão variável.

Inicialmente utilizou-se um queimador do tipo Bunsen, a fim de ser possível a validação dos resultados obtidos junto a um sistema largamente descrito na literatura. Uma das maiores dificuldades para se implementar a técnica foi

justamente a inserção dos átomos de Na na chama de GLP. Foram tentadas diversas maneiras, desde o borbulhamento dos gases em soluções supersaturadas de cloreto de sódio, até o arraste do próprio sólido através do sistema de alimentação de gases do queimador. Todas elas se mostraram ineficientes, fato constatado visualmente pela coloração parcial da chama.

Trabalhos anteriores utilizaram a borrifação de uma solução salina diretamente sobre a chama⁷³. Neste sentido, utilizou-se uma solução de NaCl a 25% na borrifação da chama. Este procedimento de início se mostrou inadequado, uma vez que a chama era intensamente afetada pela vazão da mistura gás de arraste/solução salina. Após algumas verificações, optou-se por direcionar o jato de pulverização nas janelas de admissão de ar atmosférico localizados na base do queimador. Imediatamente a chama adquiriu a coloração necessária, mantendo-se ao mesmo tempo estável durante as medições. A temperatura determinada para essa chama foi da ordem de 1800 K, valor considerado razoável para um queimador do tipo Bunsen. A altura investigada correspondeu à parte final do cone interno da chama.

O procedimento anterior não foi aplicável no caso do queimador escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, dada a inexistência de janelas laterais. Dessa forma, optou-se novamente pela borrifação direta. Foi observada a inversão da linha de sódio em uma voltagem da lâmpada de 190 V, correspondente a uma temperatura de 2300 K para a chama estequiométrica, valor bem abaixo do obtido por emissão. Apesar de a chama não ser afetada do ponto de vista da estabilidade, dada a maior velocidade de escape dos gases, permaneceu a dúvida se o procedimento adotado provocou uma diminuição da temperatura da chama em decorrência da pulverização de uma solução aquosa.

Para dirimir a dúvida anterior, chegou-se a conclusão que para esse tipo de queimador a melhor solução consistia em aproximar diretamente da base da chama cristais de NaCl. Foram utilizados duas pastilhas pequenas que resultaram na formação de uma chama com a coloração adequada para o uso da técnica (Figura 53).

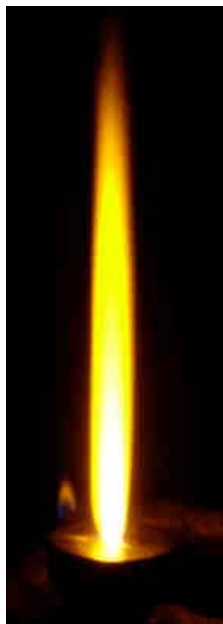


Figura 53- Chama estequiométrica de GLP dopada com Na.

Com a implementação das pastilhas de NaCl, não foi possível observar o fenômeno de inversão, fato que indicou que a temperatura da lâmpada utilizada estava aquém da temperatura da chama. Portanto, a temperatura da chama tinha sido afetada pela pulverização da solução salina, método tentado anteriormente.

Para contornar o problema da temperatura da fonte de radiação, foi iniciada a construção de uma lâmpada contendo um filamento de tungstênio de 0,2 mm de espessura em uma atmosfera de vácuo. Entretanto, em virtude do baixo valor de resistência ôhmica do fio disponível, seria necessário um número muito elevado de espiras para se atingir uma temperatura superior a 3000 K, o que acabou por inviabilizar sua manufatura. Consultando a literatura, constatou-se a existência de um estudo que apresentou um problema semelhante⁷⁵. A solução encontrada foi a implementação da variante do método de linha reversa, descrito no item 1.5.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos com uma chama estequiométrica de GLP a uma altura de 4 mm a partir da base da chama. Não foi possível a monitoração de regiões abaixo desse valor devido a presença das pastilhas de NaCl, que eclipsavam a radiação proveniente da lâmpada.

Tabela 13- Dados experimentais utilizados na determinação da temperatura da chama por extrapolação do método de linha reversa.

Voltagem (mV)	T _{cn} (K)	I _{cn} (u.a.)	I _{ch} (u.a.)	I _{cn+ch} (u.a.)
0	0	0	1,3	1,3
250	2838	7,4	1,2	8,0
220	2698	5,3	1,1	6,0
210	2673	4,5	1,0	5,2
150	2183	1,4	0,9	2,2

A Figura 54 mostra um exemplo de determinação da temperatura a partir dos dados da Tabela 13.

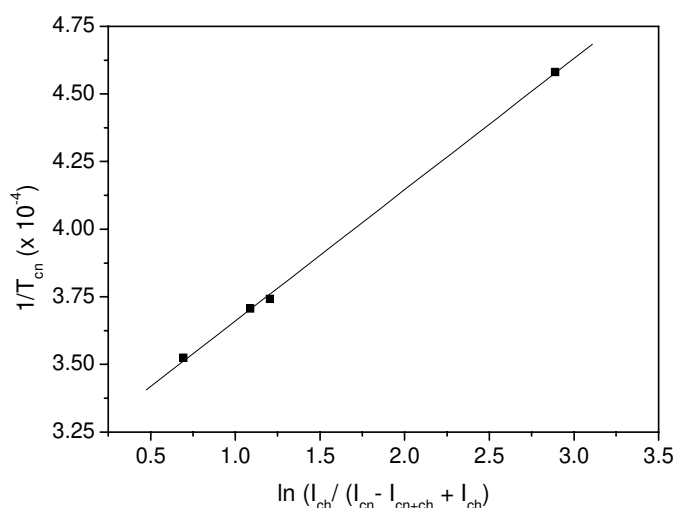


Figura 54- Determinação da temperatura por extrapolação de linha reversa. Chama estequiométrica. Altura de 4 mm. T = 3149 K.

Paralelamente ao uso da técnica de extrapolação, continuou-se a busca por uma fonte de radiação capaz de atingir uma temperatura superior a 3000 K. A solução encontrada foi o uso de uma lâmpada automotiva, que se mostrou capaz de atingir uma temperatura de 3300 K com a aplicação de 16 V a partir de uma fonte de corrente contínua. Com este novo sistema foi possível determinar a temperatura observando-se diretamente a inversão das linhas de sódio, obtendo-se resultados de temperatura semelhantes ao método de extrapolação, conforme

mostrado na Figura 55.

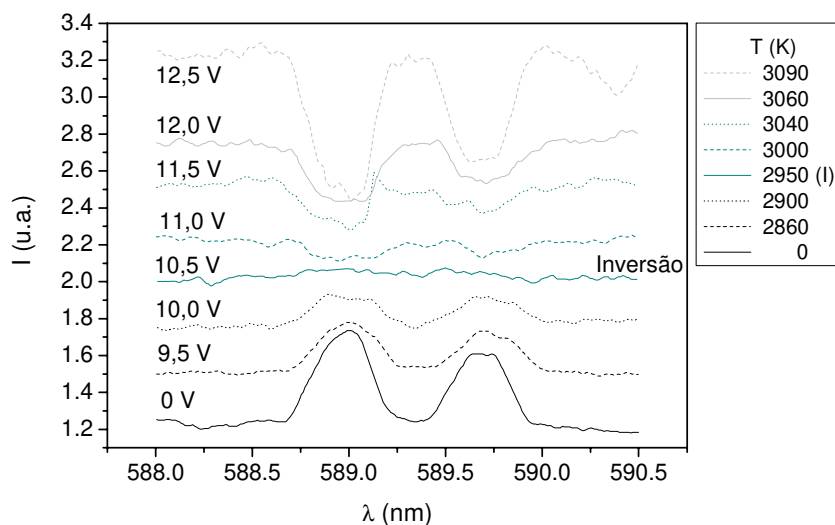


Figura 55- Determinação da temperatura da chama pelo método da inversão de linha de sódio. Chama estequiométrica. Altura 4 mm. $T = 2950$ K.

Os resultados da Figura 55 fornecem uma boa idéia da precisão do método da linha reversa. Admitindo-se um erro equivalente a metade do menor intervalo de temperaturas analisadas, têm-se que a margem de erro é de, no máximo, ± 25 K, menos de 1 %, portanto, com respeito ao valor medido. A esse erro, no entanto, é preciso adicionar a incerteza na leitura do pirômetro óptico utilizado na calibração da lâmpada. Para esta avaliação foram feitas medições em duplicata utilizando-se dois operadores para o pirômetro, sendo que variação média foi ± 2 %. Portanto, pode-se estimar o erro das medidas pela técnica de inversão em no máximo ± 3 %. Os valores de temperatura determinados são mostrados na Tabela 14 e na Figura 56.

Tabela 14- Temperaturas determinadas pela técnica de inversão de linha de sódio em função da composição da chama e distância do queimador.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,43$	$\phi = 1,02$	$\phi = 0,78$
4	2805 ± 84	2970 ± 89	2885 ± 87
5	2845 ± 85	3040 ± 91	2945 ± 88
6	2845 ± 85	2945 ± 88	2945 ± 88
7	2845 ± 85	3005 ± 90	3005 ± 90
8	2845 ± 85	3040 ± 91	3005 ± 90

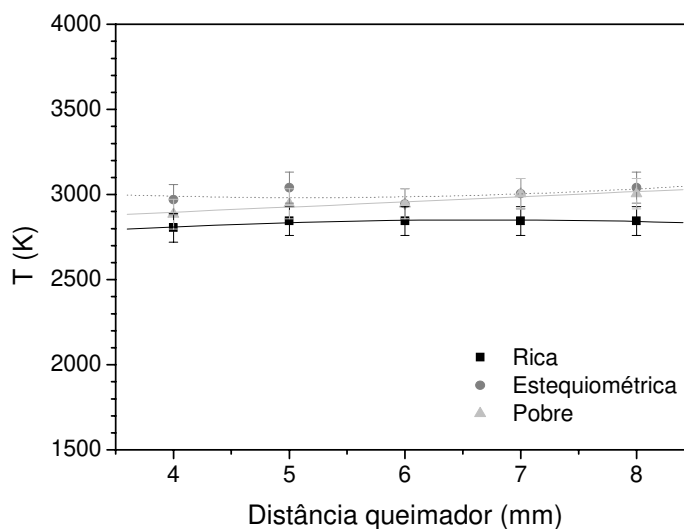


Figura 56- Temperaturas determinadas pela técnica de inversão de linha de sódio em função da composição da chama e distância do queimador.

Com base nos resultados, mais uma vez pôde-se verificar que a temperatura em todos os casos não apresenta grande variação em função da região da chama estudada. Com relação à composição, a chama rica apresenta valores ligeiramente inferiores, cerca de 6%, quando comparada às demais chamas, resultado condizente com o esperado de uma chama com falta de oxidante. Por fim, pôde-se observar que os valores de temperatura obtidos por esta técnica são muito próximos aos determinados pela emissão do radical CH^* .

5 Conclusões

A espectroscopia de emissão do radical CH^* apresentou-se como uma técnica adequada para a determinação da temperatura de um sistema de combustão. Não foi observada variação significativa de temperatura ao longo das regiões das chamas investigadas, o mesmo acontecendo com respeito à composição das mesmas, de maneira que o valor médio experimental da temperatura foi de 2845 ± 70 K. Este valor mostrou-se condizente com a temperatura de chama adiabática calculada para os sistemas analisados: 2857 K, 2946 K e 2910 K para as chamas rica, estequiométrica e pobre, respectivamente.

A temperatura rotacional da espécie CH^* mostrou-se muito próxima à temperatura translacional da chama. Essa última foi determinada por via indireta, através do método da linha reversa de sódio, técnica absolutamente independente à utilizada para a determinação da temperatura dos radicais presentes na chama. Dessa forma, o presente estudo sugere o emprego da emissão natural desse radical na determinação de temperaturas de chamas cujos valores encontram-se acima da faixa de trabalho dos métodos convencionais de medida.

A despeito das considerações anteriores, a distribuições de energia do radical associada aos graus de liberdade vibracionais não se apresentaram em estado de equilíbrio com o modo rotacional. A temperatura vibracional calculada foi de 4600 ± 127 K. Este resultado indica que o tempo de meia-vida do radical, da ordem de $0,56 \mu\text{s}$, é insuficiente para que ocorra um número mínimo de colisões para que o modo vibracional estabeleça equilíbrio com o rotacional, dada às diferenças nas taxas de transferência de energia entre ambos.

Os valores correspondentes às temperaturas rotacionais para os demais radicais devem ser interpretados com maior atenção. Segundo à mesma discussão anterior, devido às características das espécies químicas (tempo de meia-vida, taxa de relaxação, etc.) as temperaturas rotacionais determinadas para o OH^* e C_2^* indicaram uma situação de não-equilíbrio com respeito à temperatura

translacional. A origem dessa discrepância com respeito à espécie CH^* pode estar associada à cinética de formação dos radicais que, no caso desse último, conduziria a uma distribuição rotacional mais próxima de uma distribuição térmica. Isso explicaria o fato de que, a despeito dos radicais possuírem tempos de vida semelhantes, somente para a espécie CH^* haveria condições para que se estabelecesse o equilíbrio entre a temperatura rotacional e cinética. Apesar de as explicações propostas limitarem-se a uma descrição qualitativa, elas constituem um bom indicativo para futuras investigações acerca dos processos envolvidos em um sistema complexo tal qual as chamas estudadas.

6 Próximas etapas

6.1 Chamas de etanol

Foram iniciados os primeiros experimentos para a determinação da temperatura de chamas de etanol, dando continuidade aos estudos descritos no item 4.1. O problema do excesso de combustível líquido não-queimado, que impossibilitava a determinação da real composição da mistura, foi solucionado com a adaptação de uma serpentina⁸⁰ ao queimador descrito no item 3.1.2. Através deste dispositivo, o etanol é aquecido e vaporizado antes de penetrar na câmara de pré-mistura, eliminando-se a formação de gotículas. A chama adquiriu um aspecto muito semelhante às de GLP, inclusive com respeito à estabilidade.

Os espectros de emissão foram registrados segundo as condições experimentais descritas no item 3.3.2.1. Como no caso do GLP, foram investigadas os seguintes tipos de chamas, com as respectivas razões de equivalência: rica (1,5), estequiométrica (1,0) e pobre (0,82). A Figura 57 mostra um espectro de uma chama pobre obtido na altura de 2,5 mm.

As temperaturas das chamas foram determinadas a partir da construção de gráficos de Boltzmann (Figura 58). No entanto, verificou-se que as temperaturas determinadas estavam ligeiramente acima do esperado, permanecendo em torno de 2600 K, valor ligeiramente abaixo ao obtido para as chamas de GLP. A investigação das mesmas chamas pela técnica de LIF⁸⁰ forneceu valores por volta de 2250 K. Seguindo a metodologia desenvolvida neste trabalho, novos experimentos serão realizados a fim de obter uma quantidade estatisticamente significativa de resultados, possibilitando uma maior compreensão da queima do etanol.

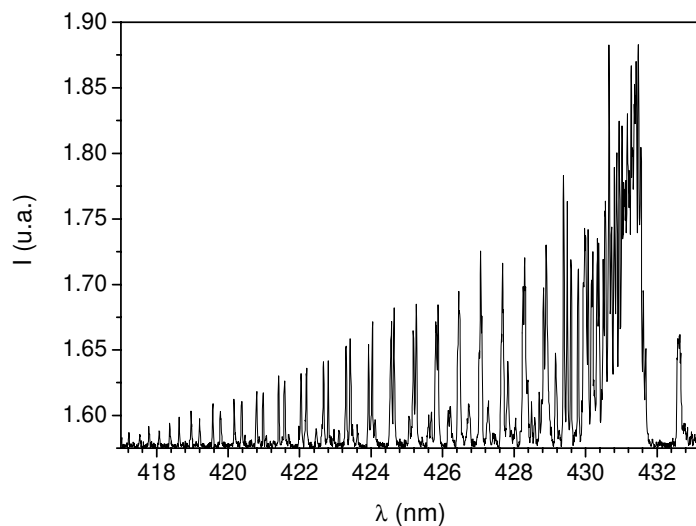


Figura 57- Espectro ro-vibracional do radical CH^* . Chama pobre de etanol/ar/oxigênio. Altura 2,5 mm. Monocromador TRIAX 550.

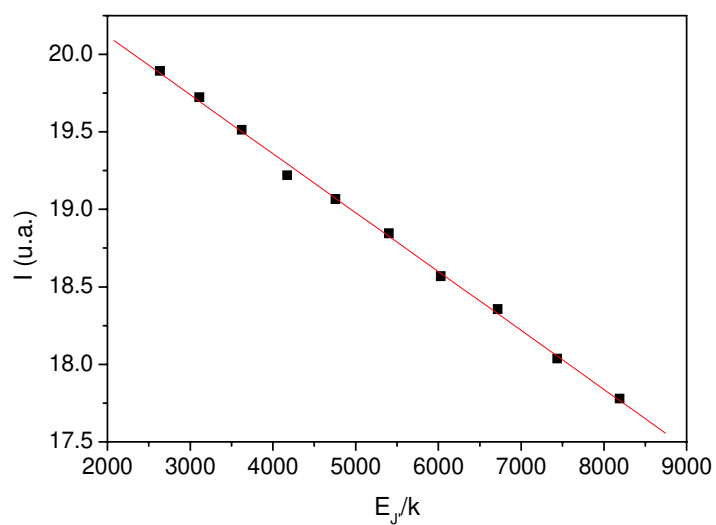


Figura 58- Gráfico de Boltzmann do espectro de CH^* . Altura de 2,5 mm, chama pobre de etanol. Coeficiente de correlação da reta = -0,99553. Temperatura rotacional = 2631 K.

6.2 Simulação Computacional

Foram realizadas simulações computacionais, em caráter preliminar, da distribuição das espécies excitadas ao longo da chama de GLP. O código utilizado

foi o PREMIX, pertencente ao programa CHEMKIN¹¹⁰. O PREMIX consiste em uma rotina capaz de descrever os processos termodinâmicos inerentes a uma chama pré-misturada. Utilizando-se a configuração correspondente a um queimador estabilizado, os dados de temperatura obtidos experimentalmente servem de ponto de partida para o cálculo das equações de transporte das espécies presentes na chama. Um exemplo de simulação contendo o perfil de distribuição das espécies excitadas e temperatura é mostrado na Figura 59.

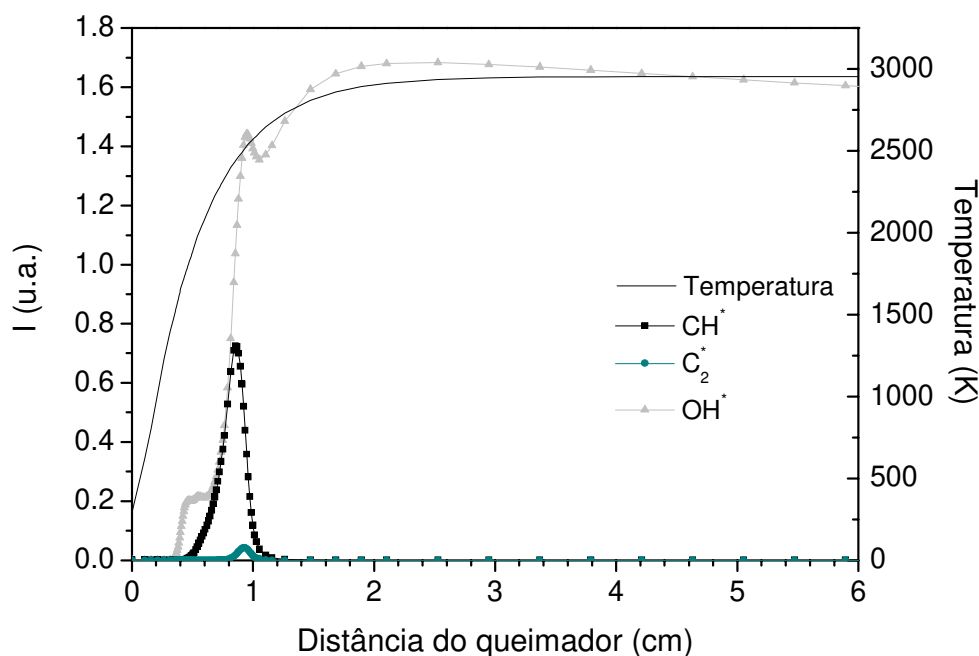


Figura 59- Simulação computacional da distribuição dos radicais e temperatura ao longo de uma chama estequiométrica. Programa CHEMKIN-PREMIX.

Comparando-se os resultados da Figura 59 com a distribuição experimental mostrada na Figura 30 pode-se observar que o máximo de emissão da simulação ocorre em uma altura um pouco mais elevada se comparado aos resultados medidos. Também pode ser observada uma variação com respeito às concentrações relativas entre as os radicais. Entretanto, por se tratar de um estudo inicial, os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, uma vez que apresentam um perfil de distribuição semelhante ao experimental, exceção feita ao radical OH^* .

6.3 Tomografia computadorizada

A tomografia computadorizada é uma técnica que tem por objetivo reconstruir o perfil bi ou tridimensional de uma propriedade de um determinado sistema através do processamento matemático dos dados obtidos na região de interesse, denominada de região de reconstrução. No caso de chamas, uma das propriedades de interesse é a intensidade de emissão dos radicais. Neste sentido, as chamas de GLP utilizadas neste trabalho estão sendo analisadas através desta técnica, em um trabalho em conjunto com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais¹¹¹. A Figura 60 ilustra um exemplo de reconstrução da emissão do radical C_2^* realizada em uma chama estequiométrica a uma altura de 2,5 mm.

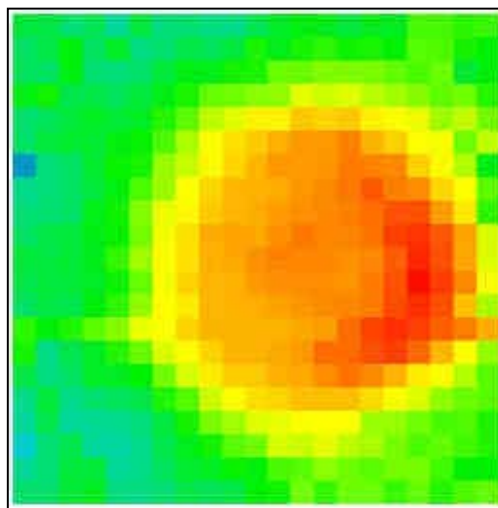


Figura 60- Reconstrução tomográfica da seção transversal em condição estequiométrica do radical C_2^* à 2,5 mm do queimador.

A coloração vermelha na Figura 60 indica a maior ocorrência da espécie C_2^* na seção transversal reconstruída. Por estes resultados pode-se verificar que a distribuição radial do radical não é perfeitamente homogênea, indicando que a chama não apresenta uma simetria cilíndrica. No entanto, este resultado, como os demais mostrados neste item, está longe de possuir caráter conclusivo, ilustrando

apenas uma das diferentes linhas de pesquisa a serem seguidas a partir do presente estudo com emissão de chamadas.

7 Apêndices

7.1 Programas computacionais

7.1.1 LIFBASE

O programa LIFBASE permite o cálculo de diversos tipos de espectros: emissão, absorção, excitação LIF e DFWM (Misturador de quatro-ondas degeneradas). Os principais parâmetros utilizados nesse cálculo são: coeficientes de absorção e emissão (calculados diretamente a partir de suas respectivas expressões); probabilidades de transição (calculadas previamente e mantidas na base de dados do programa); freqüências das linhas (determinadas a partir de expressões derivadas dos respectivos Hamiltonianos); tempos de vida; taxas de predissociações e supressão,

As intensidades calculadas podem ser convoluídas segundo perfis de linha triangular, gaussiano e lorentziano, de acordo com as características do espectro experimental. Inicialmente, a largura de banda atribuída a esses perfis consiste na própria resolução instrumental do sistema experimental. De acordo com as características do espectro experimental, podem ser adicionados alargamentos de origem físico-química, como Doppler, colisional, largura de linha natural, etc.. Também estão disponíveis correções de deslocamento Doppler. Em todos os casos, os cálculos são conduzidos em função dos parâmetros de entrada temperatura e pressão do sistema,

O programa é capaz de aceitar distribuições diferentes das descritas segundo Boltzmann. Esta é assumida inicialmente como a condição padrão, juntamente com a termalização do sistema. No entanto, quando uma distribuição do tipo não-Boltzmann é escolhida, as populações podem ser modificadas segundo as distribuições spin-órbita, desdobramento Λ e níveis rotacionais, de maneira que as temperaturas rotacionais e vibracionais podem assumir valores

diferentes,

Com respeito à interface gráfica, os espectros simulados e experimentais podem ser apresentados sobrepostos ou em janelas separadas. As contribuições das diferentes bandas vibracionais podem ser visualizadas na modalidade contorno ou em áreas. Entre as ferramentas auxiliares na comparação dos espectros, destacam-se a possibilidade de correção da linha-base experimental, a aplicação de aumentos horizontais e verticais nos espectros e a atribuição das transições rotacionais e vibracionais,

Todos os ajustes experimentais, resolução, nível de ruído do espectro, perfil de linha e pressão, além, é claro, da temperatura do sistema, podem ser variados de forma interativa. Por fim, é possível carregar e salvar as simulações realizadas, o mesmo valendo para as distribuições rotacionais e vibracionais. A Figura 61 mostra uma tela típica do LIFBASE com os parâmetros mais significativos de entrada,

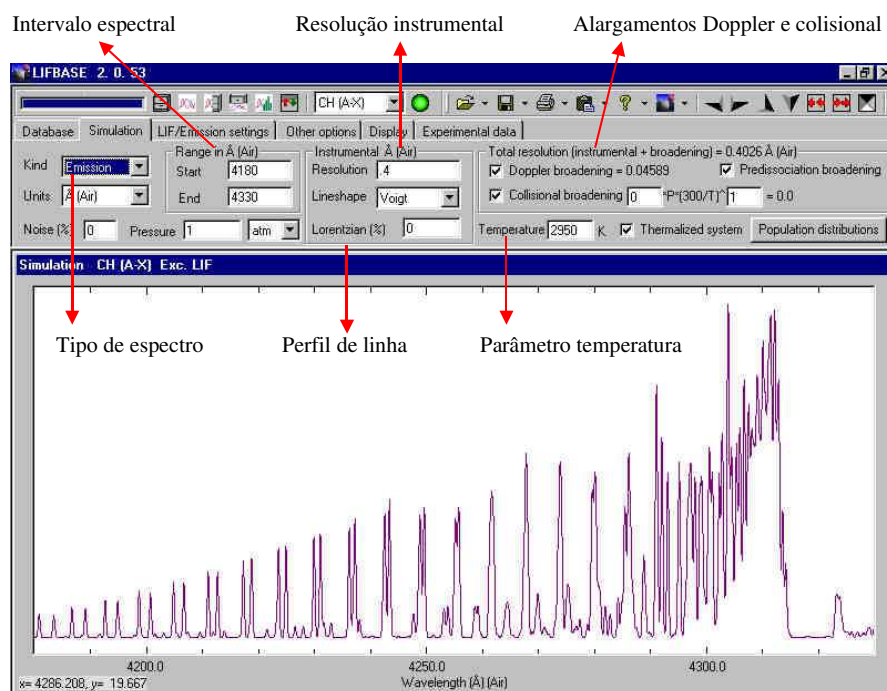


Figura 61- Tela principal do programa LIFBASE, contendo um espectro simulado típico do radical CH^* a 2950K.

7.1.2 Programa de simulação C_2^*

Este programa foi desenvolvido a partir de dados disponíveis na literatura, sendo disponível apenas simulação da banda 0-0 da transição ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$). Ao contrário do LIFBASE, as intensidades são convoluídas unicamente a partir de uma distribuição gaussiana, que por sua vez é função da temperatura e da resolução instrumental do sistema. Uma vez que o programa não possui interface gráfica, os espectros simulados são construídos a partir dos dados de saída ASCII gerados pelo programa.

7.1.3 GASEQ

O programa GASEQ destina-se resolução de problemas envolvendo equilíbrio químico de gases perfeitos. Os parâmetros termodinâmicos utilizados provêm de diversas fontes, como arquivos dos programas CHEMKIM e THERM, além da base de dados da NASA. Existe a possibilidade de novas espécies serem inseridas, bastando que seus respectivos parâmetros sejam informados,

Com respeito aos cálculos, os reagentes e suas respectivas composições devem ser informados a partir do conjunto de espécies disponíveis na base de dados. Simultaneamente, as espécies presentes nos gases de combustão devem ser inseridas nos produtos. É importante ressaltar que a escolha dos produtos deve ser manual, uma vez que o programa não é capaz de testar todas as configurações possíveis. A partir daí, a composição final do sistema e/ou sua respectiva temperatura, podem ser determinadas nas seguintes condições: equilíbrio sob pressão e temperatura definidas; temperatura adiabática e composição a uma pressão definida; equilíbrio a uma temperatura definida e volume constante; expansão/compressão adiabática; cálculo da constante de equilíbrio; choque, choque refletido e detonação,

A Figura 62 mostra uma página de entrada de dados típica para o programa.

Gaseq
File Edit Units StdProblems Mixtures Constraints Help

Problem Type
Adiabatic T and composition at const P ☐ Frozen Chemistry

Input File Page Title
Previous Next

Reactants

Species	No. Moles	MolFrac	K
O2	0.02750	0.02872	
N2	0.81840	0.85464	
C2H5OH	0.11170	0.11665	

Regentes

Stoichiometry, Phi 12.185 Set... Uniform T

☐ N C H

Calculate (F10)

Auto-increment a reactant conc or property by double clicking it.

4

Products

Species	No. Moles	MolFrac	K
N2	0.81840	0.78679	
O2	0.00000	0.00000	
O	0.00000	0.00000	
NO	7.964e-35	7.66e-35	
H2O	5.367e-04	5.16e-04	
CO2	0.02694	0.02590	
CO	0.02810	0.02701	
OH	9.372e-30	9.01e-30	
H	1.479e-21	1.42e-21	
H2	0.08202	0.07886	
C2H5OH	0.08418	0.08093	

Produtos

Temperatura

Parâmetros entálpicos

Reactants	Temperature, K	Products
300.	497.	
1.0	1.0	
	Pressure, atm	
	Volume Products/Reactants	1.7997
	Moles Products/Reactants	1.08624
-6.682	H0, kcal/mol	-6.152
49.056	S0, cal/mol/K	52.167
8.650	Cp, cal/mol/K	8.672
1.298	Gamma, Cp/Cv	1.297
30.24	Mean Molecular Weight, g	27.84
1.2282	Density, kg/m3	0.68247
327.2	Sound speed, m/s	438.7
-221.00	Enthalpy, H, kcal/kg	-221.00
1622.42	Entropy, S, cal/kg/K	1874.11
-240.72	Intern Energy, U, kcal/kg	-256.49
-707.73	Free Energy, G, kcal/kg	-1152.51
286.09	Cp, cal/kg/K	311.55
24.6178	Volume, m3	40.787
2.45E+19	Molecules/cc	1.48E+19
4.06E-05	Moles/cc	2.45E-05

Figura 62- Aspecto geral da tela do programa utilizado na determinação da temperatura adiabática (GASEQ).

7.2 Constantes Espectroscópicas dos radicais

Tabela 15- Constantes espectroscópicas do radical CH^{*} 53,54

	X ² Π	A ² Δ
T_e (cm ⁻¹)	0	23155
ω_e (cm ⁻¹)	2861	2914,10
$x_e\omega_e$ (cm ⁻¹)	64,44	81,40
B_e (cm ⁻¹)	14,457	14,5
α_e (cm ⁻¹)	0,5365	0,6354
D_e (kcal.mol ⁻¹)	83,94	46,35
r_e (Å)	1,119786	1,1031

Tabela 16- Constantes espectroscópicas do radical C_2^* ^{54,79}

	$a^3\Pi_u$	$d^3\Pi_g$
T_e (cm ⁻¹)	0	20022,50
ω_e (cm ⁻¹)	714,24	1788,22
$X_e\omega_e$ (cm ⁻¹)	1641,35	16,44
B_e (cm ⁻¹)	1,6324	1,7527
α_e (cm ⁻¹)	0,01661	0,01608
D_e (kcal.mol ⁻¹)	113	--
R_e (Å)	1,3119	1,2660

Tabela 17- Constantes espectroscópicas do radical OH^{*} ^{48,54}

	$X^2\Pi$	$A^2\Sigma^+$
T_e (cm ⁻¹)	0	32465
ω_e (cm ⁻¹)	3735,21	3180,56
$x_e\omega_e$ (cm ⁻¹)	82,81	94,93
B_e (cm ⁻¹)	18,871	17,355
α_e (cm ⁻¹)	0,714	0,807
D_e (kcal.mol ⁻¹)	101,5	--
r_e (Å)	0,9706	1,0121

em que T_e é o termo eletrônico, que corresponde à diferença entre as energias relativas ao mínimo das respectivas curvas de potencial dos estados eletrônicos; ω_e a frequência do oscilador harmônico; $x_e\omega_e$ a anarmonicidade do sistema; B_e a constante rotacional; α_e o acoplamento roto-vibracional; D_e a energia de dissociação; e r_e a distância da ligação. O índice “e” indica que tais parâmetros dizem respeito ao sistema na posição de equilíbrio.

8 Referências

- [1] A. G. Gaydon e H. G. Wolfhard, "Flames", p. 1, 3^a ed., Londres: Chapman and Hall (1970).
- [2] D. R. Crosley (ed.), "Laser Probes for Combustion Chemistry", p. 3, Washington: American Chemical Society (1980).
- [3] J. Servaites, H. Krier e J. C. Melcher, *Combust. Flame* **125**, 1040 (2001).
- [4] L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller e S. E. Pratsinis, *J. Aerol. Sci.* **33**, 369 (2002).
- [5] H. K. Kammler, S. E. Pratsinis, P. W. Morrison Junior e B. Hemmerling, *Combust. Flame* **128**, 369 (2002).
- [6] M. Q. McQuay, R. K. Dubey e W. A. Nazeer, *Fuel* **77**, 425 (1998).
- [7] D. Zhao, H. Yamashita, K. Kitagawa, N. Arai e T. Furuhashi, *Combust. Flame* **130**, 352 (2002).
- [8] M. Ruão, M. Costa e M. G. Carvalho, *Fuel* **78**, 1283 (1999).
- [9] H. Yamashita, M. Nishioka e T. Takeno, *Energy Convers. Mgmt.* **38**, 1343 (1997).
- [10] R. P. Lindstedt, S. A. Louloudi, J. J. Driscoll e V. Sick, *Flow Turb. Combust.* **72**, 407 (2004).
- [11] C. W. Choi e I. K. Puri, *Combust. Flame* **123**, 119 (2000).
- [12] R. J. H. Klein-Douwle, J. B. Jeffries, J. Luque, G. P. Smith e D. R. Crosley, *Combust. Sci. and Tech.* **167**, 291 (2001).
- [13] P. A. Berg, D. A. Hill, A. R. Noble, G. P. Smith, J. B. Jeffries e D. R. Crosley, *Combust. Flame* **121**, 223 (2000).
- [14] X. Xiao, C. W. Choi e I. K. Puri, *Combust. Flame* **120**, 318 (2000).
- [15] J. Luque e D. R. Crosley, *Appl. Opt.* **38**, 1423 (1999).
- [16] C. Cahen e M. Sassi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 281 (1993).
- [17] L. G. Blevins, M. W. Renfro, K. H. Lyle, N. M. Laurendeau e J. P. Gore, *Combust. Flame* **118**, 684 (1999).
- [18] M. W. Renfro, A. Chaturvedi e N. M. Laurendeau, *Combust. Sci. and Tech.* **169**, 25 (2001).
- [19] A. K. Sandrowitz, J. M. Cooke e N. C. Glumac, *Appl. Spectrosc.* **52**, 658 (1998).
- [20] R. G. Joklik, J. W. Daily e W. J. Pitz, *Proc. Comb. Inst.* **21**, 895 (1986).
- [21] N. A. Shvartsman, *Russ. J. Phys. Chem.* **49**, 1321 (1975).
- [22] T. Chou e D. J. Patterson, *Combust. Flame* **101**, 45 (1995).
- [23] K. S. Ha e S. Choi, *Int. Comm. Heat Mass Transfer* **26**, 1139 (1999).
- [24] J.-M. Char e J.-H. Yeh, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **56**, 133 (1996).
- [25] T. Hasegawa e S. Mochida, *J. Prop. Power* **18**, 233 (2002).
- [26] P. T. Lacava, "Elementos de Combustão", p. 23, São José dos Campos: Instituto Técnico de Aeronáutica (2002).
- [27] J. W. Daily, *Prog. Energy Combust. Sci.* **23**, 133 (1997).
- [28] N. Chigier (ed.), "Combustion Measurements", p. 4, Nova Iorque: Hemisphere Publishing Corporation (1991).

-
- [29] K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* **20**, 203 (1994).
- [30] J. A. Drakes, D. W. Pritt, R. P. Howard e J. O. Hornkohl, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **57**, 23 (1997).
- [31] L. A. Gross e P. R. Griffiths, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **39**, 463 (1988).
- [32] A. N. Karpetis e A. Gomez, *Combust. Flame* **121**, 1 (2000).
- [33] J. Luque e R. R. Crosley, *Appl. Phys. B* **63**, 91 (1996).
- [34] L. Zimmer, S. Tachibana, M. Tanahashi, M. Shimura e T. Miyauchi, *Proc. 6^o Symposium on Smart Control of Turbulence*, www.turbulence-control.gr.jp/PDF/symposium/FY2004/Zimmer.pdf (2005).
- [35] B. Higgins, M.Q. McQuay, F. Lacas, J. C. Rolon, N. Darabiha e S. Candel, *Fuel* **80**, 67 (2001).
- [36] B. Higgins, M.Q. McQuay, F. Lacas e S. Candel, *Fuel* **80**, 1583 (2001).
- [37] J. S. Kim e M. A. Cappelli, *J. Appl. Phys.* **84**, 4595 (1998).
- [38] C. A. Bertran, C. S. T. Marques e L. H. Benvenuti, *Combust. Sci. and Tech.* **139**, 1 (1998).
- [39] H. Coitout e G. Faure, *Spectrosc. Lett.* **29**, 1201 (1996).
- [40] T. N. Demayo, V. G. McDonnell e G. S. Samuelsen, *Proc. Combust. Inst.* **29**, 131 (2002).
- [41] N. Docquier, F. Lacas e S. Candel, *Proc. Combust Inst.* **29**, 139 (2002).
- [42] J. Kojima, Y. Ikeda e T. Najima, *Combust. Flame* **140**, 34 (2005).
- [43] G. P. Smith, J. Luque, C. Park, J. B. Jeffries e D. R. Crosley, *Combust. Flame* **131**, 59 (2002).
- [44] N. Docquier e S. Candel, *Prog. Energ. Combust. Sci.* **28**, 107 (2002).
- [45] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, D. R. Crosley, K. T. Walsh, M. B. Long e M. D. Smooke, *Combust. Flame* **122**, 172 (2000).
- [46] W. Ecki e N. Eisenreich, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **101**, 851 (1992).
- [47] J. H. Bechtel, *Appl. Opt.* **18**, 2100 (1979).
- [48] G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules", 2^a ed., Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold Company (1950).
- [49] D. A. McQuarrie e J. D. Simon, "Physical Chemistry: A Molecular Approach", p. 497, 1^a ed., Sausalito: University Science Books (1997).
- [50] G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", p. 230, 1^a ed., Tóquio: McGraw-Hill Kogakusha (1962).
- [51] R. A. Durie, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 125 (1952).
- [52] H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **21**, 340 (1953).
- [53] A. Kalemios, A. Mavridis e A. Metropoulos, *J. Chem. Phys.* **111**, 9536 (1999).
- [54] A. G. Gaydon, "The Spectroscopy of Flames", p. 113, 1^a ed., Londres: Chapman and Hall (1957).
- [55] R.W.B Pearse e A. G. Gaydon, "The Identification os Molecular Spectra", p. 90, 4^a ed., Londres: Chapman and Hall (1976).
- [56] C. V. V. Prasad e P. F. Bernath, *Astrophys. J.* **426**, 812 (1994).
- [57] C. de Izarra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1697 (2000).

-
- [58] W. J. Moore, "Físico-Química", p.11, 4^a ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico (1968).
- [59] W. G. Vincenti e C. H. Kruger Jr., "Introduction to Physical Gas Dynamics", p. 6, 1^a ed., Nova Iorque: John Wiley and Sons (1965).
- [60] H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **19**, 1383 (1951).
- [61] I. Reif, V. A. Fassel e R. N. Kniseley, *Spectrochim. Acta* **28B**, 105 (1973).
- [62] K. C. Lapworth, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **7**, 413 (1974).
- [63] H. P. Broida e G. T. Lalos, *J. Chem. Phys.* **20**, 1466 (1952).
- [64] J. Wange, X. Wang, H. Li e X. Gu, *Spectrosc. Lett.* **23**, 515 (1990).
- [65] A. Okada e K. Kijima, *J. Phys D: Appl. Phys.* **35**, 2126 (2002).
- [66] K. Hayashida, H. Shirai, K. Amagai e M. Arai, *JSME Int. J. B- Fluid. T.* **45**, 201 (2002).
- [67] J. B-Burnecka, W. Zyrnicki, K. D. Setzer e E. H. Fink, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **86**, 87 (2004).
- [68] H. P. Broida e K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* **27**, 933 (1957).
- [69] J. G. Parker, *Phys. Fluids* **2**, 449 (1959).
- [70] W. R. Kane e H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **21**, 347 (1953).
- [71] W. H. Mak, UTIA Technical Note **66**, 47 (1963).
- [72] A. G. Loomis e G. St. J. Perrot, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1004 (1928).
- [73] D. L. Thomas, *Combust. Flame* **12**, 569 (1968).
- [74] D. Yang, H. Xu, J. Wang e B. Zhao, *Spectrosc. Lett.* **34**, 109 (2001).
- [75] L. E. Bauman, 27th Plasmadynamics and Lasers Conference - AIAA Paper 2293 (1996).
- [76] P.T. Lacava, Dissertação de Mestrado, "Influência de Parâmetros de Atomização na Geração de Instabilidades Acústicas na Combustão de Sprays em Tubos Rijke", p. 19, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (1995).
- [77] C. Palmer, "Diffraction Grating Handbook", p. 102, 5^a ed., Nova Iorque: Thermo RLG (2002).
- [78] J. Luque e D.R. Crosley, "LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5)", SRI International Report MP 99-009 (1999).
- [79] S. Pellerin, K. Musiol, O. Motret, B. Pokrzywka e J. Chapelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2850 (1996).
- [80] L. R. dos Santos, Tese de Doutorado, "Medições de Temperaturas de Chamas de Etanol Utilizando Fluorescência Induzida por Laser", p. 63, Universidade de São Paulo (2005).
- [81] A. N. Eraslan e R. C. Brown, *Combust. Flame* **74**, 19 (1988).
- [82] W. C. Strahle, "An Introduction to Combustion", p. 26, 2^a ed., Amsterdã: Gordon and Breach (1993).
- [83] C. Morley, "GASEQ: Chemical equilibria in perfect gases (version 0.76)", www.gaseq.co.uk.
- [84] R. Azzoni, S. Ratti, S. K. Aggarwal e I. K. Puri, *Combust. Flame* **119**, 23 (1999).
- [85] K. K. Singh, C. Zhang, J. P. Gore, L. Momgeau e S. H. Frankel, *Proc. Combust. Flame* **30**, 1707 (2005).

-
- [86] L. H. Benvenuti, C. S. T. Marques e C. A. Bertran, *Combust. Sci. and Tech.* **177**, 1 (2005).
- [87] A. Brockhinke e K. Kohse-Höinghaus, *Faraday Discuss* **119**, 275 (2001).
- [88] B. A. Wolliams e J. W. Fleming, *Combust. Flame* **100**, 571 (1995).
- [89] R. Everts, J. A. Van Oijen, R. T. E. Hermanns, L. P. H. De Goeij e J. J. Ter Meulen, *Combust. Flame* **132**, 34 (2003).
- [90] M. Destriau e F. Caralp, *J. Chim. Phys.* **81**, 285 (1984).
- [91] R. Mavrodineanu e H. Boiteux, "Flames Spectroscopy", 1^a ed., p. 547, Nova Iorque: John Wiley & Sons, (1965).
- [92] R. E. Ferguson, *J. Chem Phys.* **23**, 2085 (1955).
- [93] C. S. T. Marques, L. H. Benvenuti e C. A. Bertran, *Combust. Sci. and Tech.* **167**, 113 (2001).
- [94] G. P. Smith, C. Park, J. Schneiderman e J. Luque, *Combust. Flame* **141**, 66 (2005).
- [95] E. M. Bulewicz, P. J. Padley e R. E. Smith, *Proc. Roy. Soc.* **A315**, 129 (1970).
- [96] D. S. Dandy e S. R. Vosen, *Combust. Sci. and Tech.* **82**, 131 (1992).
- [97] W. Demtröder, "Laser Spectroscopy", p. 71, Nova Iorque: Springer (1996).
- [98] S. Couris, N. Anastasopoulou e C. Fotakis, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 516 (1994).
- [99] N. L. Garland e D. R. Crosley, *Appl. Opt.* **24**, 4229 (1985).
- [100] J. C. Cubertaon. M. Chenevier, A. Campargue, G. Vervin e T. Priem, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 350 (1995).
- [101] X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel e P. Leprince, *J. Appl. Phys.* **86**, 5299 (1999).
- [102] Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan, R. M. Mayo, W. Newman e K. Ebihara, *J. Appl. Phys.* **86**, 4154 (1999).
- [103] M. Heintze, M. Magnureanu e M. Kettlitz, *J. Appl. Phys.* **92**, 7022 (2002).
- [104] K. Saito, T. Sakka e Y. H. Ogata, *J. Appl. Phys.* **94**, 5530 (2003).
- [105] G. A. Raiche e J. B. Jeffries, *Appl. Opt.* **32**, 4629 (1993).
- [106] H. P. Broida e H. J. Kostkowski, *J. Chem. Phys.* **25**, 676 (1956).
- [107] W. E. Kaskan, *J. Chem. Phys.* **31**, 944 (1959).
- [108] M. Zelikoff e L. M. Aschenbrand, *J. Chem. Phys.* **25**, 676 (1955).
- [109] H. J. Fissan, *Combust. Flame* **19**, 11 (1972).
- [110] J. Kee, F. M. R. .E. E. Meeks, J. A. Miller, "CHEMKIN -III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics", Sandia National Laboratories (1996).
- [111] A. S. Veríssimo, "Aplicação de Métodos Tomográficos na Reconstrução Bidimensional de Propriedades de Chamas", Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, (em andamento).