**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**MEDIÇÕES DE TEMPERATURAS DE CHAMAS DE
ETANOL UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA INDUZIDA
POR LASER**

LEILA RIBEIRO DOS SANTOS

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Harrauld Victor Linnert

São Paulo

28/06/2005

"Medições de temperaturas de chamas de etanol utilizando fluorescência induzida por laser"

LEILA RIBEIRO DOS SANTOS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Harrald Victor Linnert

Prof. Dr. HARRALD VICTOR LINNERT
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Mauro Carlos Costa Ribeiro

Prof. Dr. MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO
IQ – USP

Peter W. Tiedemann

Prof. Dr. PETER WILHELM TIEDEMANN
IQ – USP

Cristiane Aparecida Martins Andraus

Profa. Dra. CRISTIANE APARECIDA MARTINS ANDRAUS
ITA

Luiz Gilberto Barreta

Prof. Dr. LUIZ GILBERTO BARRETA
IEAv - Centro Técnico Aeroespacial

SÃO PAULO
28 DE JUNHO 2005

Aos meus pais Otacílio (*in memoriam*) e Idalina, pela sólida formação dada até minha juventude com consciência crítica e o desejo do conhecimento, pelo amor e pelo incentivo, meus eternos agradecimentos.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com a colaboração de inúmeras pessoas e instituições, por diferentes razões, e gostaria de agradecer especialmente:

ao Instituto de Química - USP pelo aceite do tema proposto, à direção dos institutos do CTA/IEAv-EFO e INPE/LAS – São José dos Campos - SP, pela oportunidade de realizar este trabalho de tese.

ao orientador Prof Dr. Harrauld Victor Linnert por ser um interlocutor paciente, pela confiança depositada, pelos comentários, sugestões e apoio permanente durante a realização desta tese e pela amizade.

à Prof^ª. Dr^ª. Maria Esther Sbampato pelos ensinamentos que contribuíram expressivamente para a ampliação de meus conhecimentos teóricos e experimentais. Admiro pela coragem de ousar trabalhar com novas idéias e conceitos, correndo os riscos inerentes a esta atitude. Orgulho-me muito de ter sido merecedora de tão grande confiança, apoio, dedicação e amizade. Agradeço pela alegria de trabalharmos juntas.

ao Prof. Dr. Luiz Gilberto Barreta, por partilhar comigo todo o processo experimental da tese, desde o projeto de pesquisa, disposto a oferecer estímulos e, principalmente, ouvir com interesse e ânimo todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam durante o trabalho, sendo uma importante fonte de apoio, sem o qual certamente esta tese não chegaria ao fim e pela amizade.

ao Prof. Dr. Evaldo José Corat pela colaboração no empréstimo de todo sistema de laser de corante para a obtenção do sinal LIF, fundamentais para o sucesso deste trabalho, pela sua imensa generosidade, presenteou-me com parte de seu riquíssimo conhecimento, com bom humor e amizade.

ao Prof. Dr. Alberto Monteiro dos Santos, que me ofereceu durante o trabalho, muitas sugestões, exemplos e críticas fundamentais para a elaboração desta tese, agradeço pelo apoio e amizade.

aos amigos Dr. José Wilson Neri, Dr. Getúlio de Vasconcelos, Roberto (Jabá) Masato Anazawa e Eng. Carlos Alberto B. Silveira pelo apoio profissional, incentivo, sempre na torcida para chegarmos no resultado desejado, pela disponibilidade em trocar informações de uma forma geral e pela amizade dedicada.

aos colegas Cap. Eng. Renato Cunha Rabelo, Dr^a Carmem Lúcia Barbosa, Flávio Borin e Dr. Germano Wöehl Junior pela cooperação na montagem e realização do trabalho com lasers de diodo e pela amizade.

aos colegas Luis Francisco Bonetti, Renato S. Corat, Luiz Carlos Lavras, Cb. Joely Ferraz, e Carla Silva Bordim pelo apoio na realização da placa e programa de aquisição de dados e dos experimentos de uma forma geral e pela amizade.

às amigas Liliane, Tereza e Lúcia pelo constante apoio e estímulo na realização deste trabalho e na vida, pela alegria e pela irmandade toda especial que partilhamos desde que nos conhecemos. Sou muito grata pela amizade carinhosa e sincera.

à amiga Clélia que com sua presente amizade e carinho, sempre me manteve em equilíbrio com suas orientações valiosas de fé.

agradeço a todos os professores, colegas, amigos e familiares que não foram citados aqui, mas que direta ou indiretamente, possibilitaram a realização deste trabalho e pelo carinho que sempre recebi.

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de estudo e pelo suporte financeiro.

a Deus...

“... e nunca considerem seu estudo como uma obrigação, mas sim como uma oportunidade invejável de aprender, sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá o seu trabalho futuro”.

(Albert Einstein)

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM COMBUSTÃO.....	5
3	ALGUNS FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS RELEVANTES AO DIAGNÓSTICO DA TEMPERATURA DE CHAMAS.....	9
3.1	ASPECTOS GERAIS DA COMBUSTÃO	9
3.1.1	CLASSIFICAÇÃO DAS CHAMAS	9
3.1.2	TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA.....	11
3.2	CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO RADICAL OH	13
3.2.1	ESTADO ELETRÔNICO $^2\Pi$	14
3.2.2	ESTADO ELETRÔNICO $^2\Sigma$	15
3.2.3	TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$	16
3.3	TÉCNICAS EMPREGADAS.....	20
3.3.1	FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASERS (LIF)	20
3.3.2	LINHA REVERSA DO SÓDIO	32
4	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	QUEIMADOR.....	35
4.2	ESPECTRO DE EMISSÃO DA LIF UTILIZANDO LASER EXCÍMERO	39
4.3	ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF UTILIZANDO LASER DE CORANTE.....	40
4.3.1	SISTEMA UTILIZADO.....	40
4.3.2	OBTENÇÃO DA LARGURA DE LINHA DO FEIXE LASER	48
4.4	LINHA REVERSA DO SÓDIO	49
5	RESULTADOS	52
5.1	EMISSÃO DA LIF.....	52
5.2	EXCITAÇÃO DE LIF.....	54
5.2.1	LASER DE CORANTE NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$	54
5.2.2	MÉTODO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$	60
5.2.3	MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DO RADICAL OH.....	65
5.3	LINHA REVERSA DO SÓDIO	67
6	DISCUSSÃO	70

7	CONCLUSÕES	79
8	BIBLIOGRAFIA.....	81

APÊNDICE 1	PROGRAMA UTILIZADO PARA TRATAMENTO DE DADOS DAS LINHAS DE EXCITAÇÃO DE LIF	88
------------	---	----

APÊNDICE 2	PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA MEDIÇÃO DE INTENSIDADE DAS LINHAS $S_{21}(1)$ A $S_{21}(13)$ UTILIZANDO O MÉTODO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN.	93
------------	--	----

APÊNDICE 3	PROGRAMA DESENVOLVIDO PARA CÁLCULO DA TEMPERATURA UTILIZANDO O MÉTODO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN.....	109
------------	---	-----

APÊNDICE 4	ARQUIVO DE ENTRADA UTILIZADO NA ROTINA CHEMKIN-PREMIX	113
------------	--	-----

ANEXO 1	PROGRAMA LIFBASE PARA SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS	117
---------	---	-----

ANEXO 2	PROGRAMA CHEMKIN – PREMIX.....	119
---------	--------------------------------	-----

ANEXO 3	PROGRAMA GASEQ [58]	121
---------	---------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3-1. (A) ESQUEMA DE UMA CHAMA DIFUSIVA E (B) DE UMA CHAMA PRÉ-MISTURADA.....	10
FIGURA 3-2. REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA DA CHAMA EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE COMBUSTÍVEL.	12
FIGURA 3-3. DIAGRAMA DA TRANSIÇÃO ROTACIONAL DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA TRANSIÇÃO ELETRÔNICAS $X^2\Pi - A^2\Sigma (0,0)$	18
FIGURA 3-4. COEFICIENTES DE ABSORÇÃO ($m^2J^{-1}s^{-1}$) E COEFICIENTES DE EMISSÃO ESPONTÂNEA (s^{-1})	19
FIGURA 3-5. DIAGRAMA DE ENERGIA DO PROCESSO DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER	21
FIGURA 3-6. DIAGRAMA DE 4 NÍVEIS PARA O OH, PARA A TRANSIÇÃO $X^2\Pi - A^2\Sigma (0,0)$	23
FIGURA 3-7. PROCESSO DE EMISSÃO DE LIF.	28
FIGURA 3-8. PROCESSO DE EXCITAÇÃO DE LIF. O EQUILÍBRIO TÉRMICO OCORRE NA ETAPA DA ABSORÇÃO.	29
FIGURA 3-9. DIAGRAMA DE EXCITAÇÃO DE DUAS LINHAS ROTACIONAIS DO NÍVEL FUNDAMENTAL PARA O MESMO NÍVEL ROTACIONAL DO ESTADO EXCITADO.	30
FIGURA 3-10. VARIAÇÃO DA INTENSIDADE RELATIVAS DAS LINHAS Q_{21} (309,6 nm) E S_{21} (303,0 nm).....	31
FIGURA 3-11. ILUSTRAÇÃO DE ESPECTROS DA LINHA REVERSA DO SÓDIO. QUANDO $T_{CHAMA} > T_F$, $T_{CHAMA} < T_F$ E QUANDO $T_{CHAMA} = T_F$	34
FIGURA 4-1. (A) QUEIMADOR CONSTRUÍDO PARA A PRODUÇÃO DE CHAMAS DE COMBUSTÍVEL LÍQUIDO OU GÁS E (B) O ESQUEMA DO PROJETO[57].	36
FIGURA 4-2. ROTÂMETROS UTILIZADOS PARA A ENTRADA DE GASES E ETANOL LÍQUIDO...	36
FIGURA 4-3. (A) QUEIMADOR PARA OBTENÇÃO DO ETANOL GASOSO E (B) FOTO DA CHAMA COM SUAS RESPECTIVAS DIMENSÕES.	38
FIGURA 4-4. (A) LASER EXCÍMERO DE XeCl UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE EMISSÃO DE LIF E (B) FOTO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL DE EMISSÃO DE LIF.	40
FIGURA 4-5. ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE LIF.	40
FIGURA 4-6. FOTO DO EXPERIMENTO DE EXCITAÇÃO DE LIF (LABORATÓRIO DE MATERIAIS	

– INPE).....	41
FIGURA 4-7. ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE EXCITAÇÃO DE LIF.....	42
FIGURA 4-8. VARIAÇÃO DA EMISSÃO DO LASER DO CORANTE RODAMINA 6G COM DOIS DIFERENTES TIPOS DE SOLVENTES.	43
FIGURA 4-9. ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO PASSA-BANDA UTILIZADO NO LASER DE CORANTE PARA FILTRAR A RADIAÇÃO VERMELHA E PASSAR A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.	44
FIGURA 4-10. ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO PASSA-BANDA UTILIZADO NO LASER DE CORANTE PARA FILTRAR A RADIAÇÃO VERDE E PASSAR A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.	44
FIGURA 4-11. PERFIL DE FLUORESCÊNCIA DA TRANSIÇÃO $S_{21}(7) - 303,61$ NM.....	45
FIGURA 4-12. REPRESENTAÇÃO DA MEDIÇÃO DA LARGURA DE LINHA DO FEIXE DO LASER.....	49
FIGURA 4-13. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÕES DE TEMPERATURA UTILIZANDO A TÉCNICA DA LINHA REVERSA DO SÓDIO.	50
FIGURA 4-14. GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA E A TENSÃO APLICADA NA LÂMPADA DE FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO.	50
FIGURA 4-15. FOTO DO LABORATÓRIO ILUSTRANDO O ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA TÉCNICA DA LINHA REVERSA DO SÓDIO.	51
FIGURA 5-1. (A) ESPECTRO DE EMISSÃO DA LIF DE UMA CHAMA DE H_2 /.....	52
FIGURA 5-2. ESPECTROS SIMULADOS DE EMISSÃO DE LIF DO RADICAL OH PELO LIFBASE EM DIVERSAS TEMPERATURAS.....	53
FIGURA 5-3. (A) ESPECTRO SIMULADO PELO LIFBASE (1500 K, RESOLUÇÃO 0,06 nm) E (B) E (C) ESPECTROS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA CHAMA DE GLP.....	54
FIGURA 5-4. (A) ESPECTRO EXPERIMENTAL DE EXCITAÇÃO DE LIF REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$	55
FIGURA 5-5. (A) VARREDURA DO LASER NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ DO RAMO $S_{21}(7)$. (B) SIMULAÇÃO DA MESMA REGIÃO UTILIZANDO O PROGRAMA LIFBASE.....	56
FIGURA 5-6. (A) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DA LINHA $Q_{21}(9)$ E (B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DA LINHA $S_{21}(7)$	56
FIGURA 5-7. GRÁFICO DE BOLTZMANN DO OH NA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ NAS LINHAS $S_{21}(1)$ A $S_{21}(8)$ CHAMA DE GLP	58
FIGURA 5-8. GRÁFICO DE BOLTZMANN DO OH NA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ NAS	

LINHAS DE $S_{21}(1)$ A $S_{21}(10)$ CHAMA DE ETANOL LÍQUIDO.	59
FIGURA 5-9. GRÁFICO DE BOLTZMANN DO OH DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ NAS LINHAS $S_{21}(1)$ A $S_{21}(10)$ CHAMA DE ETANOL LÍQUIDO.	59
FIGURA 5-10. (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO E (B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF DO OH	60
FIGURA 5-11. ESPECTRO SIMULADO PELO PROGRAMA LIFBASE DA EXCITAÇÃO DO OH NA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ PARA AS LINHAS $S_{21}(1)$ A $S_{21}(13)$	61
FIGURA 5-12. MEDIÇÕES DE TEMPERATURA OBTIDAS NA CHAMA DE ETANOL EM VÁRIAS POSIÇÕES AO LONGO DO SEU EIXO LONGITUDINAL ACIMA DO QUEIMADOR	62
FIGURA 5-13 ESPECTRO OBTIDO ATRAVÉS DA SIMULAÇÃO PELO PROGRAMA LIFBASE [61] $T=2250$ K (SUPERIOR) E OBTIDO EXPERIMENTALMENTE DE UMA CHAMA ESTEQUIOMÉTRICA DE ETANOL VAPORIZADO A 2,5 MM ACIMA DO QUEIMADOR $T=2236$ K (INFERIOR).	64
FIGURA 5-14. GRÁFICO DE BOLTZMANN DE UMA CHAMA ESTEQUIOMÉTRICA DE ETANOL VAPORIZADO A 2,5 MM ACIMA DO QUEIMADOR.	64
FIGURA 5-15. GRÁFICO DE BOLTZMANN DE UMA CHAMA ESTEQUIOMÉTRICA DE GLP A 2,5 MM ACIMA DO QUEIMADOR.	65
FIGURA 5-16. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DE LIF DO RADICAL OH NAS DIVERSAS CHAMAS DE ETANOL VAPORIZADO A 5 MM ACIMA DO QUEIMADOR NA REGIÃO DAS LINHAS $R_1(13)$ $P_1(2)$ E $R_1(14)$	66
FIGURA 5-17. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE OH EM VÁRIAS POSIÇÕES AO LONGO DO EIXO LONGITUDINAL DA CHAMA DE ETANOL/ O_2 /AR	66
FIGURA 5-18 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OH EM VÁRIAS POSIÇÕES AO LONGO DO EIXO LONGITUDINAL DA CHAMA DE ETANOL/ O_2 /AR	67
FIGURA 5-19. ESPECTROS REGISTRADOS UTILIZANDO UMA FONTE DE LUZ DE FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO E CHAMA DE ETANOL NA QUAL É ADICIONADO CLORETO DE SÓDIO	68
FIGURA 5-20. RESULTADO DAS MEDIÇÕES DE TEMPERATURA OBTIDAS NA CHAMA DE ETANOL EM VÁRIAS POSIÇÕES AO LONGO DO EIXO LONGITUDINAL ACIMA DO QUEIMADOR, UTILIZANDO A TÉCNICA DE LIF E A COMPARAÇÃO COM A TÉCNICA DA LINHA REVERSA DO SÓDIO.	69
FIGURA 6-1. ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF SIMULADO NA REGIÃO DAS TRANSIÇÕES $Q_1(9)$ E $Q_{21}(9)$	71
FIGURA 6-2. VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DOS RAMOS ROTACIONAIS ($K = 1$ A $K = 17$) DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma-X^2\Pi(0,0)$	73

FIGURA 6-3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO SIMULADOS A 1500 K, 2000 K E 2500 K (RESOLUÇÃO DE 0,038 NM) E CURVA EXPERIMENTAL DE ENERGIA DO LASER	74
FIGURA 6-4. (A) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF EXPERIMENTAL NÃO CORRIGIDO PARA ENERGIA INCIDENTE. (B) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF SIMULADO, TEMPERATURA DE 2000 K, RESOLUÇÃO DE 0,0036 NM.	75
FIGURA 6-5. VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DOS RAMOS ROTACIONAIS ($K = 1$ A $K = 17$) DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (0,0). MONOCROMADOR CENTRADO EM 318 NM (JANELA ESPECTRAL DE 32 NM).	76
FIGURA 6-6. VARIAÇÃO DA POSIÇÃO DOS RAMOS ROTACIONAIS ($K = 1$ A $K = 17$) DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (1,1). MONOCROMADOR CENTRADO EM 318 NM (JANELA ESPECTRAL DE 32 NM).	77
FIGURA - ANEXO 1. TELA DE ENTRADA DO PROGRAMA LIFBASE DE SIMULAÇÃO DE ESPECTRO.....	118
FIGURA - ANEXO 2. TELA DE ENTRADA DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO CHEMKIN COM O PACOTE PREMIX.....	120
FIGURA - ANEXO 3. TELA DE ENTRADA DO PROGRAMA GASEQ (VERSÃO 0.76).....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1. TRANSIÇÕES VIBRACIONAIS (NM) OBSERVADAS PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO ESTADO FUNDAMENTAL (NÍVEL VIBRACIONAL ν'') PARA O PRIMEIRO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO (NÍVEL VIBRACIONAL ν')[16].	13
TABELA 3-2. NÚMEROS DE ONDA (cm^{-1}) DOS NÍVEIS ROTACIONAIS DO ESTADO ELETRÔNICO $^2\Pi$ (ELETRÔNICO FUNDAMENTAL) DO RADICAL OH [16].	15
TABELA 3-3. NÚMEROS DE ONDA (cm^{-1}) DOS NÍVEIS VIBRO-ROTACIONAIS DO ESTADO $^2\Sigma$ (PRIMEIRO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO) DO RADICAL OH [16].	16
TABELA 3-4. CORRESPONDÊNCIA ENTRE AS NOTAÇÕES DE DIEKE E MULLIKEN PARA OS RAMOS DA TRANSIÇÃO $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ [16].	18
TABELA 4-1. VALORES DA VAZÃO MÁSSICA TOTAL POR UNIDADE DE ÁREA (NA SAÍDA DO QUEIMADOR, ORIFÍCIO DE 1,5 MM) ($\dot{m}$), DAS FRAÇÕES MOLARES (X) E CONCENTRAÇÕES MOLARES (M) DE ETANOL, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO E DA TEMPERATURA ADIABÁTICA PARA AS RAZÕES DE EQUIVALÊNCIA: $\phi = 0,82$, $\phi = 1$ E $\phi = 1,4$.	38
TABELA 4-2. VALORES DA VAZÃO MÁSSICA TOTAL POR UNIDADE DE ÁREA (NA SAÍDA DO QUEIMADOR, ORIFÍCIO DE 1,5 MM) ($\dot{m}$), DAS FRAÇÕES MOLARES (X) E CONCENTRAÇÕES MOLARES (M) DE GLP, OXIGÊNIO E NITROGÊNIO E DA TEMPERATURA ADIABÁTICA PARA AS RAZÕES DE EQUIVALÊNCIA: $\phi = 0,87$, $\phi = 1,0$ E $\phi = 1,5$.	39
TABELA 4-3. RESUMO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS COM A TÉCNICA DE LIF.	47
TABELA 4-4. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ETALON SÓLIDO DA <i>BURLEIGH INSTRUMENTS</i> .	48
TABELA 5-1. DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA TEMPERATURA UTILIZANDO O MÉTODO PROPOSTO POR CATTOLICA DA RAZÃO DE INTENSIDADES DAS LINHAS $Q_{21}(9)$ E $S_{21}(7)$.	57
TABELA 5-2. INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA DAS LINHAS $Q_{21}(9)$ E $S_{21}(7)$.	57
TABELA 5-3. DADOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN PARA AS LINHAS $S_{21}(1)$ A $S_{21}(10)$ DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$.	58

TABELA 5-4. DADOS UTILIZADOS PARA A OBTENÇÃO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN PARA AS LINHAS S_{21} (1) A S_{21} (13) NA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (1,0).	61
TABELA 5-5. TEMPERATURAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE LIF (GRÁFICO DE BOLTZMANN) DO RADICAL OH NO RAMO S_{21} DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) PARA CHAMAS DE ETANOL/ O_2 /AR	62
TABELA 5-6. TEMPERATURAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE LIF (GRÁFICO DE BOLTZMANN) DO RADICAL OH NA REGIÃO DO RAMO S_{21} DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) PARA CHAMAS DE GLP/ O_2 /AR	63
TABELA 5-7. TEMPERATURAS DAS CHAMAS DE ETANOL OBTIDAS UTILIZANDO A TÉCNICA LINHA REVERSA DO SÓDIO.	68

RESUMO

Métodos convencionais para o estudo da combustão são geralmente métodos intrusivos (por exemplo, uso de termopares para medida da temperatura da chama), que acarretam distúrbios na queima (efeitos térmicos, catalíticos ou aerodinâmicos). As técnicas de diagnóstico utilizando lasers, além de serem não intrusivas, possuem uma alta resolução temporal e espacial que permite mapear a zona de combustão e identificar em cada ponto da chama os diversos estados em que se formam os radicais transientes. Neste trabalho foi estabelecida a técnica de fluorescência induzida por laser, LIF – “Laser Induced Fluorescence” - do radical OH para a determinação da temperatura em chamas de etanol/O₂/ar. Esta técnica é bastante utilizada em outros países, mas no Brasil é inédita. Para o início dos estudos, foi construído um queimador para queima de combustíveis líquidos, produzindo chamas pré-misturadas. Foram testados esquemas de emissão de LIF (309,5 nm – 311,5 nm) e de excitação de LIF, esta em duas regiões de absorção do radical OH $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) (303 nm e 309 nm) e $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) (278 nm - 280 nm). Os melhores resultados foram obtidos pelo método de excitação de LIF na região das transições $S_{21}(1) - S_{21}(13)$ da banda $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0), utilizando o gráfico de Boltzmann. Foram feitas medições em chamas de etanol em várias posições ao longo do seu eixo longitudinal, acima do queimador, e para vazões com razões de equivalência $\phi = 1,0$, $\phi = 1,4$ e $\phi = 0,82$. Os resultados foram comparados com os obtidos pela técnica da linha reversa utilizando um sal de sódio e apresentaram dados concordantes dentro dos erros experimentais. As temperaturas obtidas ao longo de 55 mm da chama de etanol variaram de $2008\text{ K} \pm 40\text{ K}$ a $2246\text{ K} \pm 90\text{ K}$ para $\phi = 0,82$; de $2198\text{ K} \pm 65\text{ K}$ a $2295\text{ K} \pm 127\text{ K}$ para $\phi = 1,0$ e de $1905\text{ K} \pm 64\text{ K}$ a $2238\text{ K} \pm 155\text{ K}$ para $\phi = 1,4$. Chamas de GLP também foram estudadas em 3 posições ao longo de 15 mm da chama com razões de equivalência, $\phi = 1,0$, $\phi = 1,5$ e $\phi = 0,87$. As temperaturas variaram de $2423\text{ K} \pm 102\text{ K}$ a $2622\text{ K} \pm 106\text{ K}$ para $\phi = 0,87$; de $2441\text{ K} \pm 110\text{ K}$ a $2631\text{ K} \pm 100\text{ K}$ para $\phi = 1$ e de $2403\text{ K} \pm 109\text{ K}$ a $2605\text{ K} \pm 124\text{ K}$ para $\phi = 1,5$. O presente estudo mostrou que a técnica de LIF é adequada para o mapeamento da temperatura de chamas, tanto de combustíveis gasosos quanto líquidos. As temperaturas obtidas apresentaram um desvio experimental menor do que 8 %.

ABSTRACT

Conventional methods for the study of combustion are usually intrusive methods (for example, the use of thermocouples to measure flame temperatures), which might disturb the burning process (thermal, catalytic or aerodynamic effects). The diagnostics techniques using lasers, in addition to being non-intrusive, have high temporal and spatial resolution. They allow the “mapping” of in which the combustion zone and the identification, at each point of the flame, the various states in which the transient radicals are formed. In this work, the technique of Laser Induced Fluorescence (LIF) was used. This technique is based on the spectral emission from the OH radical species for the determination of the temperature in ethanol/O₂/air flames. This technique is largely employed in other countries, but in Brazil it has not been employed to study combustion processes. In the first step of our studies, a liquid fuel burner was constructed, producing premixed flames. Experimental setups for LIF emission (309,5 nm - 311,5 nm) and excitation, in two regions of the OH radical absorption spectrum A²Σ←X²Π (0,0) (303 nm and 309 nm) and A²Σ←X²Π (1,0) (278 nm - 280 nm) were tested. The best results were obtained by excitation in the region of the transitions S₂₁(1) - S₂₁(13) of the A²Σ←X²Π (1,0) band, using the plot of Boltzmann. Measurements in ethanol flames at different positions along the burner vertical axis were obtained, and for flowsrates with equivalence ratios $\phi = 1.0$ $\phi = 1.4$ and $\phi = 0.82$. The results were compared with those obtained with the sodium line-reversal technique and agree within the experimental error values. The temperature values measured throughout a 55 mm distance above the burner in the ethanol flame varied from 2008 K ± 40 K to 2246 K ± 90 K for $\phi = 0.82$; from 2198 K ± 65 K to 2295 K ± 127 K for $\phi = 1.0$ and from 1905 64 K ± to 2238 K ± 155 K for $\phi = 1.4$. Mixture of propane/butane flames were also studied in three positions throughout a 15 mm distance above the burner for equivalence ratios, $\phi = 1.0$ $\phi = 1.5$ and $\phi = 0.87$. The temperatures measured varied from 2423 K ± 102 K to 2622 K ± 106 K for $\phi = 0.87$; from 2441 K ± 110 K to 2631 K ± 100 K for $\phi = 1.0$ and from 2403 K ± 109 K to 2605 K ± 124 K for $\phi = 1.5$. The present study shows that the LIF technique is suitable for “mapping” flame temperatures of gaseous as well as liquid. The temperatures measured showed experimental deviations lower than 8 %.

1 INTRODUÇÃO

O processo de combustão acompanha a humanidade desde os primórdios da civilização. Fonte de iluminação e de energia primárias, a combustão é, ainda hoje, responsável por cerca de 80% da energia gerada pelo homem no planeta. Em particular, a imensa maioria dos meios de transporte, sejam eles terrestres, marítimos ou aéreos, utiliza a combustão de gases, líquidos ou sólidos. Paradoxalmente, o conhecimento detalhado dos processos físicos e químicos relacionados à queima apenas começou a ser desenvolvido no final do século XIX, sendo que um grande impulso ocorreu somente nos últimos 50 anos. Neste período, foram desenvolvidos, em diferentes países, trabalhos experimentais, teóricos e computacionais que levaram a uma melhor compreensão dos mecanismos fundamentais operando nos processos de combustão. Estes avanços permitiram o desenvolvimento de motores de combustão interna, de turbinas a gás, de motores foguetes, bem como uma melhoria considerável dos motores alternativos e de queimadores industriais. Mais recentemente, as preocupações ambientais crescentes levaram à investigação da queima de florestas, de incêndios e dos mecanismos de formação de poluentes [1].

Diversos parâmetros concorrem para uma maior eficiência da combustão e devem ser levados em consideração. Dentre eles, podem ser citados a temperatura, a pressão, a composição e as concentrações dos combustíveis e comburentes, a geometria da câmara de combustão e as formas de injeção das substâncias. Os métodos de diagnóstico aplicados no estudo da combustão são os mais diversos, e podem ser classificados em métodos intrusivos, como a utilização de termopares para determinação da temperatura, e métodos não intrusivos, basicamente, os métodos ópticos. Estes últimos apresentam a vantagem de não perturbarem o escoamento das substâncias que reagem durante a combustão, não interferirem no próprio processo de queima e a maioria desses métodos apresentarem alta resolução temporal e espacial, o que permite mapear a zona de reação e identificar os diversos estados em que se formam os radicais transientes.

A determinação de perfis de temperatura e a obtenção de dados de concentração de intermediários são muito importantes no estudo da eficiência da combustão. A maioria dos processos de combustão é caracterizada pela interação complexa de diferentes processos de transporte e numerosas reações químicas. Para um estudo detalhado dos processos relevantes e uma comparação com modelos teóricos, medidas não intrusivas de temperatura e concentração são necessárias. Em muitas chamas podem haver significantes perdas de calor para o ambiente externo, as quais são difíceis de serem modeladas. Desde que a química da combustão depende em muito da temperatura, é essencial conhecer com precisão as temperaturas dos sistemas estudados a fim de se chegar a conclusões a respeito do comportamento cinético-químico da queima do combustível. Dentre os métodos que têm sido utilizados com este propósito, se destacam o espalhamento Raman espontâneo, a espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (CARS), a fluorescência induzida por lasers (LIF) e, mais recentemente, a espectroscopia com lasers de diodo [2-8].

De modo geral e, em particular, em estudos de combustão, as técnicas ópticas superam muitas das desvantagens dos métodos intrusivos em medições de temperatura e de concentração de espécies presentes na chama. Nas técnicas ópticas, além da possibilidade de medições em modo remoto, estes parâmetros são medidos de modo direto, sem necessidade de correções elaboradas. As técnicas ópticas a laser apresentam, em adição, altas resoluções espacial e temporal. Os volumes espaciais medidos são tipicamente cilíndricos, com diâmetros da ordem de 50 a 500 μm e comprimento abaixo de 100 μm . Medições em um único pulso do laser, importantes no estudo de chamas turbulentas, são possíveis, com tempos da ordem de 10^{-6} s a 10^{-8} s, dependendo do tipo de laser empregado. Com a recente e emergente tecnologia do laser com resolução temporal de subpicosegundo ($\leq 10^{-12}$ s) e femtosegundo (10^{-15} s), podem ser estudados processos muito rápidos de reações químicas ou transferência de energia. Na prática, compromisso com as escalas de espaço e tempo ou ambos asseguram adequados níveis de sinal. Devido às técnicas a laser serem não intrusivas, não existe nenhum limite de temperatura máxima em sua aplicabilidade.

As técnicas a laser apresentam algumas desvantagens. A principal limitação é a necessidade do acesso óptico da região a ser estudada, o que torna necessário o emprego de janelas transparentes às radiações incidentes e transmitidas ou espalhadas. Isso dificulta sua aplicação em alguns sistemas, por exemplo, em motores que devem ser construídos

especialmente para esta finalidade. Em alguns casos, as janelas podem ser eliminadas pelo uso de sistemas utilizando fibras ópticas ou pequenas aberturas, se o sistema estudado puder tolerar perdas de pressões.

Uma única técnica a laser não é capaz de medir todas as espécies simultaneamente, havendo necessidade de se utilizar técnicas complementares. As técnicas de espectroscopia a laser tendem a ser mais aplicáveis às moléculas pequenas, com, no máximo, seis átomos [2]. Moléculas maiores apresentam espectros muito complexos e classes de moléculas com mesma função química (por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) apresentam espectros muito parecidos.

Embora as técnicas a laser sejam convenientes para o estudo de chamas turbulentas, devido à sua resolução espacial e temporal, uma resolução espacial tridimensional é complicada, não sendo possível resolver escalas mais finas na combustão turbulenta [2]. Equipamentos (lasers, detectores, espectrógrafos) têm sido desenvolvidos para a aplicação neste tipo de queima, porém, como estes métodos são relativamente novos, existe pouca integração comercial. Com a comercialização crescente, esta situação tende a mudar.

Na fluorescência induzida por lasers (LIF), espécies são excitadas a partir do nível eletrônico fundamental para o primeiro nível eletrônico excitado pela absorção de radiação laser. Uma vez excitadas, as moléculas podem decair para o nível eletrônico fundamental por emissão espontânea de fótons (fluorescência). A intensidade do sinal de fluorescência é proporcional ao número de moléculas/átomos por unidade de volume de espécies no estado que foi excitado e supondo um equilíbrio termodinâmico, a temperatura é determinada de acordo com a distribuição de Boltzmann. O radical OH é bastante empregado para a LIF, uma vez que está presente em boa parte de chamas experimentais em quantidade suficiente para detecção e é importante no mecanismo da queima de hidrocarbonetos [2,9].

Grupos de pesquisa na área de combustão no Brasil têm demonstrado grande interesse em métodos ópticos, particularmente a LIF, para o diagnóstico de diversos processos de queima, área esta em que não existem especialistas atuando no Brasil, até onde sabemos. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estabelecer a técnica de fluorescência induzida por lasers (LIF) do radical OH para a determinação de temperatura de chamas a pressão atmosférica, particularmente para o sistema etanol/O₂/N₂.

Para o início dos estudos, foi projetado e construído um queimador para queima de combustíveis líquidos, produzindo chamas pré-misturadas. Foram testados dois esquemas de montagem experimental de LIF, em diferentes regiões de absorção do radical OH. A primeira utilizou um laser excímero de XeCl (emitindo em 308,1 nm e 308,3 nm, largura de linha de 0,1 nm) para excitação da transição $A^2 \Sigma \leftarrow X^2 \Pi(0,0)$ do radical OH, obtendo-se, com auxílio de um monocromador, o espectro de emissão de LIF na região da mesma transição. A temperatura foi obtida por comparação com espectros de emissão simulados. A segunda utilizou um laser de corante sintonizável bombeado com laser de Nd:YAG. Neste caso, registrou-se o espectro de excitação LIF com resolução de 0,0036 nm. Foram testadas duas regiões de absorção: a região da transição $A\Sigma \leftarrow X\Pi(0,0)$, entre 300 e 309 nm, e a região da transição $A\Sigma \leftarrow X\Pi(1,0)$, de 278 nm a 280 nm. As temperaturas foram obtidas através do gráfico de Boltzmann e, também, pela comparação com espectros simulados.

Testes iniciais foram feitos com chama gasosa de GLP; o estudo da queima de etanol foi feito para chamas rica, estequiométrica e pobre em combustível. As temperaturas obtidas foram comparadas com as obtidas nas mesmas chamas pela técnica de reversão da linha do sódio que, segundo a literatura, se apresenta como uma das mais confiáveis para este tipo de medição [10]. Paralelamente, foi utilizado o programa de simulação CHEMKIN-PREMIX para efeito de comparação com os dados experimentais.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica, com enfoque em alguns trabalhos que estudam chamas, empregando LIF e a linha reversa do sódio. No capítulo 3, são dados os fundamentos teóricos relevantes a este trabalho referentes à combustão e à espectroscopia do radical OH. Também neste mesmo capítulo são apresentadas a técnica de fluorescência induzida por laser e a técnica da linha reversa do sódio, esta última utilizada para comparação com os resultados de LIF. A parte experimental, desde a confecção do queimador, o arranjo experimental LIF e o arranjo experimental da linha reversa do sódio está descrita no capítulo 4. No capítulo 5, são apresentados os resultados experimentais das técnicas utilizadas e os da simulação de queima pelo programa CHEMKIN-PREMIX. Os resultados das medições são apresentados e discutidos no capítulo 6, enquanto que no capítulo 7 é apresentada uma conclusão geral.

2 A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM COMBUSTÃO

Fluorescência induzida por laser é uma das várias técnicas mais utilizadas em diagnóstico de combustão. Isto é, sem dúvida, devido à alta sensibilidade combinada com o potencial de mapeamento bidimensional. Além disso, um grande número de moléculas, predominantemente espécies intermediárias, podem ser detectadas por LIF [1,2,9]. O pré-requisito para a detecção de um radical ou molécula utilizando a técnica de LIF é o conhecimento de seus parâmetros de absorção e emissão na região de emissão do laser. Muitas transições eletrônicas para pequenas moléculas são encontradas no intervalo espectral do ultravioleta ao visível.

Quase todas as moléculas com 2, 3 ou 4 átomos, importantes na química da combustão, basicamente consistem de H, O, C, N. Radicais e moléculas diatômicas, formados como intermediários ou produtos finais das reações químicas que ocorrem durante a queima, como OH, NO, NH e CH, têm sido detectados por LIF porque seus estados excitados eletrônicos podem ser facilmente observados em chamas [11-15]. Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de estudar radicais específicos, como, por exemplo, o radical OH que é um dos radicais mais importantes como produto intermediário na oxidação de hidrocarbonetos e que está presente em muitas chamas em concentrações relativamente altas, além de sua espectroscopia ser bastante conhecida [16].

O estudo de radicais utilizando a técnica de LIF tem sido bastante difundido em sistemas a baixa pressão, nos quais a supressão colisional da fluorescência (“quenching”) é reduzida, ou seja, o tempo de vida do estado excitado é significativamente maior que a duração do pulso do laser e a intensidade da fluorescência pode ser estudada em função do tempo. Neste caso, as colisões têm pouca influência no sinal de fluorescência [9].

Os erros sistemáticos da LIF em várias chamas de hidrogênio a baixa pressão, foram discutidos por Karen J. Rensberger *et al.* [17]. Os espectros de excitação rotacional

foram obtidos através da técnica de LIF para os radicais OH, NH, CH, e CN. Eles determinaram o efeito que ocorre com o favorecimento espectral, (favorecimento da emissão de determinados níveis rotacionais) o efeito da absorção de fundo definida como a absorção da radiação laser e da fluorescência pelos radicais da chama fora da área de análise e o atraso da janela temporal do detector em relação ao pulso do laser. Estes fatores são difíceis de ser determinados através de modelamento e acarretam erros maiores que a precisão estatística das medições. Estes erros sistemáticos são diferentes para cada radical e uma atenção redobrada no arranjo experimental para cada espécie é necessária para obter uma boa precisão na determinação da temperatura.

Em chamas a alta pressão, as colisões possuem dois efeitos que podem influenciar o sinal de fluorescência: o alargamento da linha de absorção e a supressão da fluorescência que afeta o rendimento quântico. Katharina Kohse-Höinghaus *et al.* [18], utilizaram um sistema de laser de corante bombeado por um laser Nd:YAG para estudar o espectro de excitação da LIF do radical OH em uma chama pré-misturada estequiométrica de CH₄/ar, variando a pressão entre 1 bar e 9,6 bar. Nesses experimentos, investigaram a influência das colisões na intensidade de fluorescência para a determinação da temperatura e concentração em diversas condições e posições da chama. Como esperado, o aumento da pressão e, portanto, o número de colisões, diminui o sinal de fluorescência (aumento da supressão colisional) e alarga as linhas de absorção. A relação sinal-ruído é suficientemente boa para permitir medições em chamas similares a altas pressões. A diferença máxima de temperatura que os autores determinaram entre as diferentes chamas investigadas foi da ordem de 200 K.

Para determinar a temperatura de chamas à pressão atmosférica com a técnica de LIF, Robert J. Cattolica [11] utilizou um método que contorna o problema de desequilíbrio da população do estado excitado, o favorecimento espectral no sistema de detecção e a supressão colisional, comuns em chamas a altas pressões. O autor utilizou um laser de corante bombeado com uma lâmpada de “flash”. O método consiste em excitar dois diferentes estados rotacionais do nível fundamental $X^2\Pi(0)$ do radical OH produzido durante a combustão, e chegar-se ao mesmo nível rotacional do modo excitado $A^2\Sigma(0)$. O rendimento quântico da fluorescência é igual para ambas as transições, contornando assim, o problema com a supressão colisional. Cattolica determinou a temperatura rotacional de uma chama atmosférica metano/ar, utilizando a razão R da intensidade das linhas $Q_{21}(9)$ e

$S_{21}(7)$ da transição eletrônica $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma(0,0)$. A temperatura obtida através da distribuição de Boltzmann depende somente da diferença de energia e do coeficiente de absorção dos dois níveis do estado fundamental utilizados na excitação do laser.

Vários autores utilizam o método do gráfico de Boltzmann na determinação da temperatura [17,19-23]. G. A Petrucci *et al* [20] determinaram, através do espectro de excitação de LIF na região da transição eletrônica $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma(1,0)$, a temperatura de uma chama de acetileno/ar a pressão atmosférica. Os experimentos foram realizados com um laser de corante (rodamina 6G) bombeado por um laser de Nd:YAG (532 nm). O método que os autores utilizaram para determinar a temperatura foi o gráfico de Boltzmann no intervalo espectral de 281,0 nm a 288,0 nm. A temperatura obtida foi de $2516 \text{ K} \pm 175 \text{ K}$.

Na literatura, encontram-se trabalhos que determinam a temperatura de chamas através do espectro de emissão LIF, comparando o espectro experimental com o espectro simulado. Para a determinação da temperatura e concentração em uma chama de difusão laminar H_2/ar , Masaharu Komiyama *et al.* [24] utilizaram um laser excímero de XeCl para estudar a fluorescência induzida do radical OH. A temperatura e a concentração do radical OH na chama foram calculadas pela fluorescência e pelo espalhamento Rayleigh. O espectro foi registrado com auxílio de uma câmara ICCD. O espectro experimental obtido (resolução de 0,1 nm) foi comparado com o simulado e a temperatura foi estimada entre 1350 K a 1650 K.

A maioria dos trabalhos utilizando a técnica LIF, determinam a temperatura e/ou concentração em chamas utilizando combustíveis gasosos. Foram encontrados poucos trabalhos na literatura de LIF em combustíveis líquidos.

Recentemente B. F. Boyarshinov e S. Yu Fedorov [25], determinaram a temperatura e a concentração de uma chama de etanol/ar e chama de hidrogênio utilizando a LIF do radical OH. Um laser de corante (rodamina 6G) bombeado por um laser de Nd:YAG foi utilizado para a obtenção do espectro de excitação de LIF na região de 270 nm – 290 nm (transição eletrônica do radical OH $X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma(1,0)$). Os espectros obtidos foram comparados com os espectros calculados. A temperatura máxima obtida pelos autores foi de $2406 \pm 70 \text{ K}$ para a chama de hidrogênio e $1854 \pm 105 \text{ K}$ para a chama de etanol.

No Brasil, J. M. Riveros e L.G. Barreta [26] foram pioneiros no estudo de LIF do radical OH. Os autores estudaram a cinética de espécies transientes, utilizando um laser de gás carbônico para produzir as espécies por dissociação multifotônica do metanol e acompanhar a reatividade das espécies por fluorescência induzida por laser. O estudo foi realizado num sistema de descarga em tubo de fluxo. Embora estes estudos não fossem realizados em chamas, representa uma contribuição importante e atual na elucidação de processos como combustão, química atmosférica, plasmas usados em microeletrônica e na compreensão da dinâmica química ao nível molecular.

Estudos computacionais usam dados de LIF para validação dos cálculos cinéticos de relaxação, distribuição de população nos níveis vibracional e rotacional e efeitos colisionais que estão presentes na combustão ambiental [27-31]. Estes trabalhos apresentam resultados utilizando modelos baseados em dados reais para o sistema eletrônico A-X do radical OH.

Para comparar dados experimentais é usada, também, a técnica da linha reversa do sódio, que pode ser utilizada para calibração de altas temperaturas de chamas [32-35]. Dong Yang *et al.* [33], empregaram o método da linha reversa para determinar a temperatura dos gases emitidos pelo motor de foguete pela queima do propelente SQ-2. Neste estudo, a temperatura máxima obtida a uma distância de 240 mm da tubeira foi de 2234 K e a 500 mm foi de 2202 K. A imprecisão das medições de temperatura comparada com a simulada foi de 8%.

3 ALGUNS FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS RELEVANTES AO DIAGNÓSTICO DA TEMPERATURA DE CHAMAS

3.1 ASPECTOS GERAIS DA COMBUSTÃO

3.1.1 CLASSIFICAÇÃO DAS CHAMAS

As chamas podem ser obtidas de diferentes formas, sendo as mais freqüentemente utilizadas na indústria aquelas produzidas em queimadores [35]. Chamas em câmaras de combustão também são utilizadas, especialmente em motores de combustão interna. Estudos espectroscópicos de chamas são mais comuns em queimadores, por produzirem chamas estáveis a pressão constante.

Basicamente, as chamas podem ser divididas em quatro categorias:

- laminares, pré-misturadas;
- laminares, difusivas;
- turbulentas, pré-misturadas;
- turbulentas, difusivas.

Chamas pré-misturadas são aquelas em que o combustível e o comburente são misturados antes que a combustão ocorra. Nas chamas difusivas, o combustível e o comburente não se misturam antes de serem introduzidos na zona de combustão. A Figura 3-1, apresenta o esquema de uma chama difusiva e de uma pré-misturada. O termo laminar significa que as linhas de fluxo são suaves e não há variação brusca do escoamento em nenhum ponto da chama. O mesmo não ocorre em chamas turbulentas.

Figura 3-1. (A) Esquema de uma chama difusiva e (B) de uma chama pré-misturada.

Um exemplo de chama laminar pré-misturada é a produzida pelo bico de Bunsen. Se duas fotos da chama são tiradas em dois instantes diferentes, não se observa diferença significativa entre as mesmas. As chamas industriais são, em geral, chamas não pré-misturadas turbulentas: caldeiras, fornos, etc. Nestes sistemas, o ar e o combustível são misturados antes da área de combustão. Como a chama é turbulenta, duas fotos tiradas em momentos diferentes mostram grande diferença na forma e localização dos produtos de combustão.

A chama de uma vela é uma chama difusiva laminar. O oxidante é o ar e o combustível, o vapor da parafina; eles não se misturam antes de serem introduzidos na zona de combustão. A maioria dos incêndios cai na categoria de chamas difusivas turbulentas. Desde que não haja um queimador ou outro dispositivo mecânico para misturar o combustível, as chamas são do tipo difusiva. Chamas pré-misturadas abertas ao ambiente, são chamadas de parcialmente pré-misturadas, uma vez que o ar ambiente pode entrar na zona de combustão por difusão.

Quanto à proporção combustível/comburente, as chamas podem ser classificadas em chamas ricas (em combustível), chamas estequiométricas e chamas pobres. Para esta

classificação, utiliza-se a razão de equivalência (ϕ), definida como:

$$\phi = \frac{R_{exp}}{R_{est}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde R_{exp} é a razão molar combustível/comburente no experimento e R_{est} , a razão molar combustível/comburente para a reação estequiométrica.

Se $\phi < 1$ – mistura pobre em combustível,

$\phi = 1$ – mistura estequiométrica,

$\phi > 1$ – mistura rica em combustível.

3.1.2 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

As temperaturas de chamas apresentadas em tabelas de “handbooks” são temperaturas adiabáticas de chamas, ou seja, temperaturas que seriam alcançadas na combustão se todo calor da reação fosse usado para aquecer os produtos. Sistemas reais são não-adiabáticos. No entanto, as temperaturas adiabáticas de chamas são interessantes, pois podem ser obtidas apenas de considerações termodinâmicas. A comparação de medições experimentais de temperatura com a temperatura adiabática de chama fornece informações sobre a perda de calor pelo sistema. É importante ressaltar que a temperatura de chama adiabática corresponde à maior temperatura que pode ser alcançada nos produtos de combustão, para uma dada condição dos reagentes [36].

Basicamente, a temperatura adiabática de chama depende das condições iniciais dos reagentes (pressão e temperatura), da composição dos reagentes, do tipo de processo envolvido (se a pressão constante ou a volume constante) e da razão de equivalência. Em geral, a máxima temperatura ocorre nas proximidades da condição estequiométrica. Para os processos com excesso de oxidante, parte da energia liberada pelas reações é utilizada para aquecer o oxidante excedente e, por consequência, a temperatura é mais baixa. Já para a situação com a quantidade de oxidante menor que a estequiométrica, parte das reações exotérmicas, como, por exemplo, a conversão do CO em CO₂, acaba não ocorrendo e menos energia é liberada, resultando em uma temperatura mais baixa para os produtos de combustão. É representado na Figura 3-2 o comportamento da temperatura em função do excesso de combustível [10].

Figura 3-2. Representação do comportamento da temperatura adiabática da chama em função do excesso de combustível.

3.2 CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO RADICAL OH

O radical OH está presente em grande número de sistemas de combustão, tanto como produto essencial quanto como impureza e as bandas do OH podem ser utilizadas para estudar as propriedades da reação. O OH é uma molécula diatômica com um número ímpar de elétrons, cujo espectro ultravioleta vem sendo estudado há aproximadamente 100 anos. A estrutura vibracional da transição do estado eletrônico fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado foi sendo aos poucos compreendida e os comprimentos de onda dos centros destas bandas (ramo Q), listados na Tabela 3-1 determinados com precisão por G. H. Dieke e A. M. Crosswhite [16].

Tabela 3-1. Transições vibracionais (nm) observadas para as transições eletrônicas do estado fundamental (nível vibracional v'') para o primeiro estado eletrônico excitado (nível vibracional v')[16].

	v''				
	0	1	2	3	4
0	308,90	347,17	393,68	451,22	523,95
1	282,79	314,53	352,23	397,60	453,02
v' 2	262,08	289,13	320,68	357,86	402,13
3	245,40	268,96	296,06	327,46	364,15
4	231,83	252,74	276,53	303,74	335,05

Para a descrição dos estados rotacionais de uma molécula diatômica, tanto o momento angular total J (em unidades de $h/2\pi$) quanto o momento angular K podem ser usados. Usa-se K (sempre um número inteiro) para descrever o movimento quando a interação entre o spin eletrônico e a rotação do resto da molécula pode ser desprezada. Entretanto, ele também pode ser usado em qualquer caso com a compreensão de que representa o momento angular sem a resultante da interação entre o spin eletrônico e o momento orbital.

Quando se emprega K para se descrever o estado rotacional, usa-se a nomenclatura apropriada para o caso Hund (b) [37]. Esta é sempre a melhor descrição para os estados Σ , nos quais a resultante do momento angular orbital dos elétrons ao longo do eixo internuclear (Λ) é zero. Para estados com $\Lambda \neq 0$ (estados Π , Δ , etc), os estados rotacionais estão entre os casos Hund (a) e (b) e ambas as nomenclaturas são apropriadas. Nesta tese, será utilizada a nomenclatura do caso (b), empregando-se K para numerar os estados

rotacionais.

No radical OH, o spin eletrônico tem o valor $\frac{1}{2}$ ($S = \frac{1}{2}$) e, portanto, a multiplicidade de estados é 2. Os componentes do duplete são diferenciados pelos índices 1 e 2, como exemplificado a seguir:

$$F_1(K); f_1(K) : J=K+\frac{1}{2}$$

$$F_2(K); f_2(K) : J=K-\frac{1}{2}$$

$F_1(K)$ e $F_2(K)$ são usados para os níveis rotacionais dos estados $^2\Sigma$; $f_1(K)$ e $f_2(K)$ para aqueles dos estados $^2\Pi$.

3.2.1 ESTADO ELETRÔNICO $^2\Pi$

O estado eletrônico fundamental do radical OH é um estado $^2\Pi$.

Como para este estado $\Lambda \neq 0$, o spin eletrônico está acoplado ao momento angular orbital em relação ao eixo internuclear e dois casos extremos devem ser considerados:

Caso (a): A energia associada à rotação da molécula é baixa o suficiente para não perturbar o acoplamento. A energia rotacional, a menor de constantes aditivas, é proporcional a $BJ(J+1)$, onde J é o momento angular total da molécula.

Caso (b): A energia associada à rotação da molécula é tão elevada que o spin é acoplado ao momento angular em relação aos eixos de rotação à molécula preferencialmente do que ao momento angular em relação ao eixo internuclear. Em primeira aproximação, a energia rotacional é $B[K(K+1) - \Lambda^2]$. Existem 2 estados:

$$f_1(K): J = K + \frac{1}{2}$$

$$f_2(K): J = K - \frac{1}{2}$$

Em condições reais para o estado $^2\Pi$, rotações lentas se aproximam do caso (a) e rotações rápidas, se aproximam mais do caso (b). Assim, um caso intermediário deve ser considerado.

Existe, ainda, o desdobramento Λ dos estados f_1 e f_2 que ocorre pelo acoplamento com o eixo internuclear, sendo os componentes denominados de f_i e f_i' . Numa primeira aproximação a diferença de energia entre esses níveis é proporcional a

$K(K+1)$, os dois componentes f_i e f'_i possuem simetria oposta com respeito a inversão coordenada em relação à origem (Π_i^+ e Π_i^-).

A Tabela 3-2 apresenta os dados de energia para os níveis vibro-rotacionais do estado eletrônico fundamental do radical OH.

Tabela 3-2. Números de onda (cm^{-1}) dos níveis rotacionais do estado eletrônico $^2\Pi$ (eletrônico fundamental) do radical OH [16].

v = 0					v = 1				
K	f_1	f'_1	f_2	f'_2	K	f_1	f'_1	f_2	f'_2
1	0,00	0,03	126,43	126,12	1	3568,31	3568,49	3695,34	3695,03
2	83,70	83,90	187,71	187,47	2	3649,10	3649,28	3754,15	3753,95
3	201,90	202,37	289,01	288,83	3	3763,03	3763,40	3851,38	3851,10
4	355,09	355,87	429,45	429,23	4	3910,55	3911,26	3986,14	3985,99
5	543,54	544,82	608,15	608,16	5	4091,95	4093,10	4157,80	4157,75
6	765,45	769,17	824,49	824,76	6	4307,39	4309,03	4365,62	4365,88
7	1026,69	1029,10	1077,80	1078,47	7	4556,80	4559,04	4609,02	4609,64
8	1321,25	1324,24	1367,56	1368,66	8	4840,08	4842,98	4887,45	4888,52
9	1650,74	1654,50	1693,15	1694,85	9	5156,95	5160,59	5200,40	5201,95
10	2014,98	2019,53	2054,26	2056,46	10	5507,21	5511,55	5547,38	5549,35
11	2413,51	2419,05	2450,15	2453,05	11	5890,35	5895,67	5927,77	5930,57
12	2846,01	2852,36	2880,46	2880,46	12	6306,04	6312,12	6341,27	6344,59
13	3311,83	3319,31	3344,34	3348,75	13	6753,81	6760,80	6787,03	6791,17
14	3810,60	3819,01	3841,51	3846,64	14	7233,08	7241,07	7264,68	7269,52
15	4341,70	4251,19	4371,18	4377,25	15	7743,40	7752,48	7773,50	7779,19
16	4904,53	4915,04	4932,80	4939,65	16	8284,07	8294,09	8312,93	8319,52
17	5498,27	5510,05	5525,50	5533,47	17	8854,48	8865,62	8882,22	8889,77
18	6122,51	6135,33	6148,33	6157,63	18	9453,99	9466,15	9480,76	9489,09
19	6776,29	6790,32	6801,74	6811,63	19	10081,75	10095,14	10107,66	10117,10
20	7458,98	7474,26	7483,72	7494,57	20	10737,17	10751,68	10762,33	10772,64
21	8169,71	8186,27	8193,85	8205,81	21	11419,29	11435,13	11443,90	11455,31
22	8907,78	8925,55	8931,25	8944,37	22	12127,72	12144,59	12151,71	12163,96
23	9672,22	9691,28	9695,29	9709,48	23	12861,23	12879,19	12884,59	12897,98
24	10462,35	10482,57	10484,97	10500,07	24	13619,06	13638,18	13641,99	13656,30
25	11277,09	11298,56	11299,24	11315,71	25	14400,39	14420,69	14420,81	14438,20
26	12115,56	12138,19	12137,57	12154,78	26	15204,34	15225,70	15226,60	15242,87
27	12976,82	13000,78	12998,41	13016,98	27	16029,76	16052,38	16057,60	16069,01
28	13860,35	13885,15	13881,45	13900,77	28	16876,06	-	16897,62	16915,75
29	14764,14	14790,47	14785,13	14805,74					
30	15688,36	15715,53	15708,95	15730,39					
31	16630,86	16659,79	16651,78	16674,03					
32	17591,85	-	17612,02	17635,73					

3.2.2 ESTADO ELETRÔNICO $^2\Sigma$

Neste caso, não há resultante de momento angular Λ ao longo do eixo internuclear de modo que o spin eletrônico está sempre acoplado ao momento angular em relação aos eixos perpendiculares à molécula. Este é o caso do primeiro estado eletrônico excitado do

radical OH. A Tabela 3-3 apresenta os dados de energia para os níveis vibro-rotacionais para este estado.

Tabela 3-3. Números de onda (cm^{-1}) dos níveis vibro-rotacionais do estado $^2\Sigma$ (primeiro estado eletrônico excitado) do radical OH [16].

v = 0			v = 1		
K	F ₁	F ₂	K	F ₁	F ₂
0	32440,61	32440,50	0	35429,16	35429,06
1	32474,62	32474,30	1	32461,50	32461,18
2	32542,56	32541,98	2	32526,06	32525,52
3	32644,22	32643,45	3	32622,71	32621,95
4	32779,49	32778,49	4	32751,30	32750,32
5	32948,31	32947,05	5	32911,70	32910,50
6	33150,14	33148,73	6	36103,59	36102,19
7	33384,97	33383,26	7	36326,71	36325,11
8	33652,29	33650,38	8	36580,68	36578,88
9	33951,80	33949,67	9	36865,21	36863,21
10	34282,99	34280,64	10	37179,72	37177,52
11	34645,53	34642,92	11	37523,85	37521,45
12	35038,61	35035,86	12	37897,08	37894,49
13	35462,01	35459,02	13	38298,85	38296,05
14	35914,82	35911,59	14	38728,43	38725,43
15	36396,66	36393,24	15	39185,24	39182,09
16	36906,50	36902,90	16	39668,56	39665,20
17	37443,91	37440,15	17	40177,74	40174,24
18	38007,90	38003,93	18	40711,81	40708,09
19	38597,79	38593,62	19	41270,16	41266,28
20	39212,69	39208,99	20	41851,78	41847,68
21	39851,66	39847,20	21	42455,86	42451,64
22	40513,79	40509,23	22	43081,34	43076,97
23	41198,19	41193,51	23	43727,39	43722,90
24	41903,78	41898,86	24	44392,89	44388,16
25	42629,60	42624,65	25	45076,75	45072,13
26	43374,41	43369,31	26	45777,83	45773,00
27	44131,43	44132,26	27	46495,18	46490,18
28	44917,20	44911,77	28	47227,29	47222,07
29	45712,85	45707,33	29	47973,14	47967,87
30	46522,68	46517,11	30	-	-
31	47356,01	47340,29	31	-	-
32	48181,35	48175,58	32	-	-

3.2.3 TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$

A absorção de radiação pelo radical OH do estado fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado se enquadra neste tipo de transição (a emissão é representada pela transição inversa, com as mesmas regras de seleção).

A regra de seleção para a transição em J é: $J \rightarrow J$ e $J \rightarrow J \pm 1$. Isto é estritamente válido para transições de dipolo elétrico e moléculas livres. Para o caso (b), existe ainda a regra de

seleção para K : $K \rightarrow K$ e $K \rightarrow K \pm 1$. Transições que obedecem a ambas as regras formam ramos intensos no espectro UV e as que violam as regras para K são fracas, exceto as que envolvem baixos valores de K . Além disso, existe ainda a regra de seleção para simetria, $par \leftrightarrow impar$, que também é rigorosamente válida apenas para moléculas livres.

Com estas regras, obtêm-se os ramos que, para o caso (b), são denominados da seguinte maneira:

Ramo O para $K \rightarrow K-2$

Ramo P para $K \rightarrow K-1$

Ramo Q para $K \rightarrow K$

Ramo R para $K \rightarrow K+1$

Ramo S para $K \rightarrow K+2$

Os ramos são rotulados pelos índices dos estados inicial e final; se ambos os índices são iguais, ele é dado apenas uma vez. É facilmente observado que os ramos com apenas um índice são aqueles cujas regras de seleção para J e K são obedecidas (ou seja, são os *ramos principais*). Os outros, com dois índices, são chamados de *ramos satélites*. Os doze ramos possíveis são dados a seguir:

$O_{12}(K)$	$f'_2(K) \rightarrow F_1(K-2)$	$J \rightarrow J-1$
$P_1(K)$	$f_1(K) \rightarrow F_1(K-1)$	$J \rightarrow J-1$
$P_2(K)$	$f_2(K) \rightarrow F_2(K-1)$	$J \rightarrow J-1$
$P_{12}(K)$	$f_2(K) \rightarrow F_1(K-1)$	$J \rightarrow J$
$Q_1(K)$	$f'_1(K) \rightarrow F_1(K)$	$J \rightarrow J$
$Q_{21}(K)$	$f'_1(K) \rightarrow F_2(K)$	$J \rightarrow J-1$
$Q_2(K)$	$f'_2(K) \rightarrow F_2(K)$	$J \rightarrow J$
$Q_{12}(K)$	$f'_2(K) \rightarrow F_1(K)$	$J \rightarrow J+1$
$R_1(K)$	$f_1(K) \rightarrow F_1(K+1)$	$J \rightarrow J+1$
$R_{21}(K)$	$f_1(K) \rightarrow F_2(K+1)$	$J \rightarrow J$
$R_2(K)$	$f_2(K) \rightarrow F_2(K+1)$	$J \rightarrow J+1$
$S_{21}(K)$	$f'_1(K) \rightarrow F_2(K+2)$	$J \rightarrow J+1$

Alguns trabalhos utilizam a nomenclatura de R. S. Mulliken [38], que usa a notação do caso (a), ou seja, as linhas são numeradas e ramos nomeados de acordo com os valores

de J . A correspondência entre as duas nomenclaturas é mostrada na Tabela 3-4 [16].

Tabela 3-4. Correspondência entre as notações de Dieke e Mulliken para os ramos da transição $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ [16].

Notação de Dieke	Notação de Mulliken
O_{12}	$^{PP}P_1$
P_1	P_1
P_2	P_2
P_{12}	PQ
Q_1	Q_1
Q_{21}	OQ
Q_2	Q_2
Q_{12}	OR
R_1	R_1
R_{21}	RQ
R_2	R_2
S_{21}	^{RR}R

Na Figura 3-3, é apresentado o diagrama com as transições rotacionais do OH para a transição eletrônica $X^2\Pi - A^2\Sigma$ (0,0). Na Figura 3-4, são apresentados os gráficos com as intensidades dos coeficientes de absorção ($m^2.J^{-1}.s^{-1}$) e coeficientes de emissão espontânea (s^{-1}) para os diversos ramos das transições $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ (00), (11) e (01).

Figura 3-3 Diagrama da transição rotacional dos níveis de energia para transição eletrônicas $X^2\Pi - A^2\Sigma$ (0,0) [1].

Figura 3-4. Coeficientes de absorção ($m^2 J^{-1} s^{-1}$) e coeficientes de emissão espontânea (s^{-1}) para os diversos ramos das transições $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ (00), (11) e (01).

3.3 TÉCNICAS EMPREGADAS

3.3.1 FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASERS (LIF)

3.3.1.1 ASPECTOS GERAIS

A espectroscopia de LIF é uma técnica importante e sensível para a detecção de átomos e moléculas, fornecendo dados de concentração de espécies e distribuição de população entre os níveis de energia. É, também, bastante empregada em estudos de processos de transferência de energia em moléculas e átomos.

LIF é um processo que envolve dois passos. Moléculas ou átomos são tipicamente excitadas a partir do nível eletrônico fundamental por absorção de radiação laser. Uma vez excitadas, as moléculas decaem para o nível eletrônico fundamental por emissão espontânea de fótons (fluorescência) [39,40].

A determinação da população do estado fundamental a partir da LIF é complicada porque, durante colisões entre as moléculas (ou átomos), o nível eletrônico excitado pode ser depopulado pela supressão eletrônica colisional (“*quenching*”), pela transferência de energia vibracional (TEV) e pela transferência de energia rotacional (TER). Supressão eletrônica colisional é a desativação para um estado eletrônico de menor energia sem a emissão de fótons. Deste modo, tanto o espectro de fluorescência quanto sua intensidade são sensíveis à taxa e ao tipo dos processos de transferência de energia [39]. A Figura 3-5 mostra um diagrama de níveis de energia para o processo de LIF, evidenciando os processos de transferência de energia. Tais processos tornam-se mais importantes na medida em que se aumenta a pressão do sistema.

Figura 3-5. Diagrama de energia do processo de fluorescência induzida por laser

Em um experimento de LIF – por exemplo, as medições de concentração de OH pela excitação de uma única linha na banda (1,0) da transição eletrônica $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ vários estados vibracionais e rotacionais são populados devido às colisões e contribuem para o sinal de fluorescência, sendo necessária uma abertura larga do monocromador, de modo a permitir a detecção da fluorescência para as duas bandas (1,1) e (0,0). A transferência de energia entre esses níveis é descrita por um grande número de equações de taxas, que são dependentes das colisões e temperatura. A detecção quantitativa de apenas uma espécie de radical por LIF necessita, portanto, de uma grande quantidade de informações dos processos de colisões. Para muitos experimentos, estes dados de coeficientes de transferência de energia colisional não necessitam ser utilizados.

Em vez de obter todos os dados de transferência de energia necessários como função do estado quântico, das colisões e da temperatura, pode-se simular a transferência de energia colisional com um formalismo apropriado a fim de descrever a matriz inteira dos coeficientes de transferência colisional baseando-se em poucas medidas. Em duas situações limite, pode-se simplificar o tratamento desses processos:

- se a supressão eletrônica é mais rápida do que a TEV e do que a TER, a

população no nível originalmente excitado pelo laser é “congelada”; o espectro de fluorescência é, então, dominado pelas linhas originadas apenas a partir deste nível;

- na situação de TEV e TER mais rápidas do que a supressão eletrônica, ocorre uma redistribuição rápida da população entre os estados vizinhos e a “memória” do estado excitado se perde no espectro de fluorescência.

Em geral, as escalas de tempo da supressão eletrônica, da TEV e da TER são da mesma ordem de grandeza, e nenhum desses casos limites é alcançado.

Embora a população no estado excitado originalmente pelo laser seja maior, a transferência de energias vibracional e rotacional do estado excitado popula vários outros níveis. Um modelo aceitável para a transferência de energia vibracional e rotacional deverá ser capaz de descrever os diferentes processos de colisão independentes. Isto é desejável para o entendimento de princípios físicos básicos de cada processo. Ainda com respeito às determinações de espécies em combustão, existem muitas bases de dados para a supressão eletrônica, resultantes de um grande número de estudos para o OH e para alguns outros hidretos diatômicos como NH, CH e também para o NO [18, 41-44].

A partir de um modelo de quatro níveis, apresentado na Figura 3-6 e das equações de taxa para as populações dos níveis envolvidos no processo, obtém-se a seguinte equação para a intensidade do sinal de LIF (I_{LIF}):

$$I_{LIF} = \frac{C_1 \cdot N_1 \cdot B_{12} \cdot I_{12} \cdot [(A_{21} + A_{24}) + N_3 / N_2 (A_{31} + A_{34})]}{[(A_{21'} + A_{24'} + Q_{21'} + Q_{24'}) + N_3 / N_2 (A_{31'} + A_{34'} + Q_{31} + Q_{34})]} \quad \text{Eq. 2}$$

onde 1 e 4 representam o nível eletrônico fundamental no momento da excitação e 1' e 4' após o decaimento, 2 é o nível eletrônico excitado originalmente e 3 é o nível eletrônico excitado após a redistribuição de energia entre os diversos níveis vibracionais e rotacionais; C_1 é a constante que leva em consideração a geometria experimental específica e a sensibilidade do sistema de detecção, N é a distribuição de população nos diversos níveis, B é o coeficiente de Einstein de absorção, I_{12} é a intensidade do laser de excitação, A é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea, Q é a taxa de supressão eletrônica, e T taxa de transferência de energia vibracional e rotacional devido às colisões (Figura 3-6).

Figura 3-6. Diagrama de 4 níveis para o OH, para a transição $X^2\Pi - A^2\Sigma (0,0)$ [11].

Medições realizadas em regime de baixa potência do laser, onde o número de moléculas/átomos da espécie por unidade de volume do estado excitado é linearmente proporcional à potência do laser, são chamados de experimentos de fluorescência linear (LIF linear). Um parâmetro importante nestes experimentos é o rendimento quântico (ϕ_f) da fluorescência, sendo definido por:

$$\phi_f = \frac{A_f}{A_f + Q + k_{pre}} \quad \text{Eq. 3}$$

onde A_f é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para o nível final, Q é a taxa de supressão rotacional e k_{pre} é a constante de pré dissociação do nível excitado. O rendimento quântico depende da pressão, da temperatura e da composição química do meio avaliado, podendo, também, variar com o estado quântico do radical. A dependência do rendimento quântico com a taxa de supressão eletrônica (Q) complica as medições de fluorescência linear em chamas e plasmas. Em tais meios, uma variedade de parceiros nas colisões e a não-homogeneidade do meio tornam as correções por supressão difíceis.

Em simulações de espectros de LIF, muitas vezes se considera que:

$$I_{\nu'',J''} \propto N_{\nu'',J''} \cdot B_{\nu',J'}^{\nu'',J''} \cdot \sum_{\nu'',J''} A_{\nu'',J''}^{\nu',J'} \cdot \tau \cdot \left(I - e^{-\frac{I}{\tau}} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

onde I é intensidade de excitação LIF; ν' e J' indicam o número quântico vibracional e rotacional do nível superior; ν'' e J'' o número quântico vibracional e rotacional do nível inferior; N densidade populacional; B coeficiente de absorção de Einstein; A coeficiente de emissão de Einstein e τ é o tempo de vida efetivo de decaimento. O somatório da equação 4 na etapa de emissão, ocorre porque o decaimento pode acontecer para diversos níveis (várias transições são permitidas) e não apenas para o nível inicialmente excitado. Esta expressão é válida para LIF quando:

- a intensidade do campo do laser é baixa e não há efeitos de saturação (isto é, a emissão estimulada é desprezada). Experimentalmente, isto é verificado aumentando-se a intensidade do laser. Se o sinal de LIF cresce proporcionalmente, não há efeitos de saturação;
- o sistema de detecção coleta a fluorescência total com a mesma eficiência para todos os comprimentos de onda;
- os efeitos de polarização podem ser desprezados;
- os efeitos de relaxação vibracional ou rotacional não são importantes, porque é considerado que a fluorescência vem a partir do nível que foi populado pelo laser (não há fluorescência que não seja devida à da excitação do nível fundamental considerado);
- o bombeio pelo laser é mais rápido do que a meia vida efetiva do nível excitado (de outro modo, é melhor integrar no tempo o sinal de fluorescência total).

Efeitos de relaxação, supressão colisional e auto-absorção da fluorescência produzida introduzem erros sistemáticos no processo de medições de temperatura. Estes efeitos são particularmente importantes em chamas atmosféricas, e serão discutidos na secção 3.3.1.2.

3.3.1.2 FONTES DE ERROS SISTEMÁTICOS

Medições por LIF estão sujeitas a erros sistemáticos que devem ser bem compreendidos quando da análise dos resultados obtidos. Aqui será discutido, particularmente, o caso do radical OH, porém a discussão é válida para todos os experimentos de LIF.

Um primeiro fator que deve ser considerado é a absorção da radiação do laser incidente pelos radicais OH até a região em que a fluorescência está sendo medida e a auto-absorção da fluorescência gerada (efeito da *absorção de fundo*, “optical depth”, em inglês) [1, 17]. Os radicais OH presentes na interface entre o ambiente e a chama estão a temperaturas mais baixas do que o interior da mesma. Assim, radiação que excita os níveis rotacionais mais baixos sofre maior absorção antes de chegar no volume de medida do que as que excitam os níveis rotacionais mais altos, sendo este efeito também observado para a fluorescência (ou seja, a fluorescência associada com níveis rotacionais mais baixos sofre uma maior absorção antes de chegar ao detector do que aquela resultante de níveis rotacionais mais altos). Com o aumento da absorção tanto do laser de excitação quanto da fluorescência pelos níveis rotacionais mais baixos, a temperatura aparente obtida pelo método de Boltzmann é superior à esperada (os níveis rotacionais mais altos, associados com temperaturas mais elevadas, são favorecidos no experimento).

Outro efeito que também leva a erros sistemáticos é o chamado *favorecimento espectral* (“spectral bias”, em inglês). A radiação do laser leva o radical inicialmente para um nível rotacional e vibracional do estado eletrônico excitado. Na presença de colisões (particularmente importante quando se trata de chamas a altas pressões), este radical pode ser retirado do estado eletrônico excitado por colisão (supressão), emitir radiação (fluorescência) ou sofrer transferência de energia para um outro nível rotacional e vibracional do mesmo estado eletrônico (colisão com transferência de energia rovibracional) e, só então, emitir radiação. Cada nível excitado decai para o estado fundamental de acordo com as transições permitidas. As regras de seleção e intensidades de linhas dependem da molécula estudada, mas a emissão em cada banda vibracional ocorre em uma região finita de comprimentos de onda [17]. Toda a radiação emitida forma

o sinal de LIF. Estudos de transferência de energia rotacional para o radical OH em chamas a pressão atmosférica mostram que, antes de emitir fluorescência, a redistribuição de energia rotacional ocorre entre os níveis $K \pm 4$, onde K é o nível rotacional inicialmente excitado [17]. Nos experimentos de excitação de LIF (secção 3.3.1.4), o método de medição de temperatura baseia-se na distribuição de Boltzmann dos estados rotacionais no nível eletrônico fundamental do radical OH, sendo necessário medir a fluorescência total para cada nível excitado. Se a janela espectral na detecção não for adequadamente escolhida, pode-se privilegiar a fluorescência ou de nível rotacionais mais altos (temperatura mais alta) ou de níveis rotacionais mais baixos (temperatura mais baixa), causando um erro na temperatura determinada por LIF. Em experimentos de emissão de LIF, em que se considera equilíbrio térmico no estado excitado e se utiliza o monocromador na detecção, os desvios na determinação de temperatura são críticos devido a este efeito.

Karen Rensberger *et al.* [17] determinaram o favorecimento espectral em uma chama a baixa pressão de $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ (7,2 torr), excitando o radical OH na região de 306,7 nm a 307,05 nm (K envolvidos: 3 a 16). Deslocaram o centro do detector para 320 nm, usando uma largura de banda de 20 nm (ou seja, 8,0 nm deslocado para o vermelho em relação ao ideal). O detector coleta, nestas condições, a luz das transições dos ramos P e Q com altos números quânticos com mais eficiência do que aqueles com K baixos. A maior parte da radiação proveniente dos ramos R ($K < 20$) e Q ($K < 6$) não é detectada. Deste modo, experimentalmente, os autores encontraram para a chama uma temperatura de (3770 ± 150) K pelo método do gráfico de Boltzmann, impossível para o sistema estudado (a temperatura adiabática da chama é de 2600 K). Por outro lado, Smith *et al.* [45] encontraram uma temperatura de chama 800 K mais baixa do que a esperada em uma chama atmosférica, quando utilizaram um detector centrado na região de K baixos do ramo Q, com largura de banda estreita (1,3 nm).

O terceiro fator que também altera a temperatura aparente da chama é o atraso da janela temporal do detector em relação ao pulso do laser. O rendimento quântico da fluorescência para chamas a pressão atmosférica, utilizando-se um laser de excitação de largura temporal de 8 ns, depende do nível rotacional que foi excitado, uma vez que a supressão colisional não pode ser desprezada mesmo se a detecção da fluorescência ocorrer logo após o pulso do laser. Níveis rotacionais mais altos têm meia vida maior do que os

níveis mais baixos e a supressão colisional decresce com o aumento do número quântico rotacional do nível excitado. Quando se estudam chamas a baixa pressão, verifica-se que o aumento do tempo de atraso do detector em relação ao pulso do laser ocasiona medições de temperaturas aparentes maiores do que as esperadas. Na chama de H_2/N_2O estudada por Karen Rensberger *et al.* [24], houve desvios de até 250 K quando os autores usaram um atraso de 250 ns no boxcar em relação as medidas efetuadas sem atraso na detecção. Usando-se os dados de fluorescência integrada no tempo, o desvio foi de 100 K.

3.3.1.3 EMISSÃO DE LIF

Nos experimentos utilizando o espectro de emissão de LIF para a determinação da temperatura e concentração, o laser não necessita ser sintonizável. O espectro gerado é comparado com os espectros simulados teoricamente em diversas temperaturas. A limitação desta técnica utilizando laser excímero, por exemplo, é a imprecisão na determinação da temperatura. Neste caso, ocorre a excitação de vários níveis rotacionais (Figura 3-7) e o espectro de emissão de fluorescência é obtido utilizando-se um sistema de detecção espectralmente resolvido. Este sistema apresenta vantagens na aplicação em fluxo turbulento e instável, pois a detecção pode ser feita num único pulso da fluorescência utilizando um analisador multi-canal óptico. Entretanto, a avaliação da temperatura do espectro obtido, pode levar a resultados errôneos. Depois da excitação dos vários níveis, a transferência de energia rotacional tende a equilibrar a população no estado eletrônico excitado. A distribuição de população pode, entretanto, ser distorcida por processos competitivos dependentes do nível de energia rovibracional, tais como a supressão eletrônica, relaxação vibracional e rotacional ou pré-dissociação. De acordo com estes processos (que são conhecidos nos experimentos envolvendo o OH), a temperatura da chama pode ser de uma população térmica não equilibrada. Interpretação quantitativa do espectro de emissão neste caso requer um modelo que represente adequadamente todos processos de depopulação e transferência de energia [9].

Figura 3-7. Processo de emissão de LIF. O espectro de emissão baseia-se na excitação de vários níveis rotacionais.

3.3.1.4 EXCITAÇÃO DE LIF

No espectro de excitação de LIF, considera-se o equilíbrio térmico na etapa de absorção (Figura 3-8). As informações contidas em um espectro de excitação correspondem a uma medida indireta do espectro de absorção, onde a fluorescência obtida serve como um “espelho” para a absorção. Usualmente, vários níveis rotacionais são excitados sintonizando o laser sequencialmente através das transições de absorção correspondentes, usando-se intervalo de detecção espectral fixo. O espectro de excitação investiga a distribuição rotacional no estado eletrônico fundamental, tipicamente no nível vibracional mais baixo. Como observado por muitos autores [46-51], os processos de colisões têm influência significativa nos resultados obtidos. Erros sistemáticos já foram discutidos na secção 3.3.1.2.

A precisão das medições pode depender mais sensivelmente das transições de excitação e da largura da banda espectral e temporal escolhidas [9,17,18].

Figura 3-8. Processo de excitação de LIF. O equilíbrio térmico ocorre na etapa da absorção.

Vários métodos têm sido sugeridos para eliminar problemas de supressão colisional da fluorescência em chamas a alta pressão. Cattolica [11] propôs um método de medição de temperatura por LIF em que são excitados dois diferentes estados rotacionais do nível fundamental $X^2\Pi(v=0)$ do radical OH produzido durante a combustão, chegando-se ao mesmo nível rotacional do modo excitado $A^2\Sigma(v'=0)$. Esta técnica elimina problemas encontrados com o desequilíbrio da população do estado excitado, sensibilidade na largura de banda no sistema de detecção e supressão colisional, que são comuns para outros métodos de medições de temperatura utilizando a fluorescência induzida por laser para o radical OH. A supressão colisional ocorrerá, mas o sinal de fluorescência terá a mesma redução para ambas as linhas de excitação. O mesmo é válido para os outros processos de transferência de energia e pré-dissociação. Este processo é ilustrado na Figura 3-9.

Figura 3-9. Diagrama de excitação de duas linhas rotacionais do nível fundamental para o mesmo nível rotacional do estado excitado.

De acordo com Cattolica[11], as transições envolvendo níveis com $K = 9$ são adequadas pois os níveis envolvidos estão suficientemente populados e a diferença entre as energias dos níveis envolvidos nas transições é da ordem de kT . As transições: $P_1(9)$, $P_2(9)$, $O_{12}(9)$, estão sobrepostas com transições da banda (1-1) e, portanto, não são adequadas ao experimento, restando apenas o par [$Q_{21}(9)$, $S_{21}(7)$]. A razão R da intensidade de fluorescência normalizada pode ser relacionada diretamente com a temperatura rotacional T_r (Figura 3-10). A equação utilizada para tal determinação é a seguinte:

$$R = \frac{I_{fl} / I_{l2}}{I_{fl'} / I_{l'2}} = \frac{B_{l2}}{B_{l'2}} \frac{g_l}{g_{l'}} \exp[-hc \cdot (E_l - E_{l'}) / kT_r] \quad \text{Eq. 5}$$

onde I_{fl} e $I_{fl'}$ são as intensidades do sinal de LIF determinadas experimentalmente; resultantes da excitação dos dois níveis rotacionais distintos; I_{l2} e $I_{l'2}$ são as intensidades das linhas de lasers incidentes na amostra; B_{l2} e $B_{l'2}$ são os coeficientes de absorção de Einstein dos níveis rotacionais 1 e 1' para o mesmo nível rotacional do estado eletrônico 2; g_l e $g_{l'}$ são as degenerescências dos níveis 1 e 1'; E_l e $E_{l'}$ são as energias rotacionais dos níveis 1 e 1'; k é a constante de Boltzmann e T_r é a temperatura rotacional.

Figura 3-10 Variação da intensidade relativas das linhas Q_{21} (309,6 nm) e S_{21} (303,0 nm).

Outro método empregado para medições de temperatura utilizando a técnica de excitação de LIF é o gráfico da função de Boltzmann (intensidade da fluorescência em função da energia do nível). Para se obter a temperatura rotacional, o radical é excitado a partir de vários níveis rotacionais diferentes de um estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado de onde emite fluorescência. A intensidade do sinal de fluorescência para cada transição individual é proporcional à população do nível rotacional particular do estado eletrônico fundamental. Por sua vez, a distribuição de população no nível rotacional é governada pela temperatura, que está relacionada com a distribuição de estados quânticos em equilíbrio. Esta, por sua vez, é descrita pela relação de Boltzmann:

$$N_i \propto g_i \exp(-hc \cdot E_i / kT) \quad \text{Eq. 6}$$

em que g_i e E_i são a degenerescência e a energia do nível i do estado fundamental, respectivamente. Medindo-se as intensidades das linhas de fluorescência e conhecendo-se o coeficiente de absorção de Einstein da linha rotacional (B_i) e a degenerescência, a população em cada nível N_i é determinada. As posições das linhas, assim como dados espectroscópicos são obtidos do trabalho de Dieke e Crosswhite [16]. Por outro lado, a intensidade de LIF é dada por:

$$I_{LIF} = G\phi_f \cdot B_{fi} \cdot N_i \quad \text{Eq. 7}$$

onde G é uma constante que depende de fatores experimentais, ϕ_f é o rendimento quântico do nível excitado e B_{fi} o coeficiente de absorção de Einstein para a linha rotacional i . O rendimento quântico do nível rotacional é dado pela equação 3. Em experimentos em que se pode desprezar o fator Q , pode-se considerar ϕ_f como uma constante, obtendo-se a equação:

$$I_{LIF} = cte \cdot B_i \cdot g_i \exp[-hc \cdot E_i / kT] \quad \text{Eq. 8}$$

O gráfico de Boltzmann utiliza esta equação, na forma:

$$\ln\left(\frac{I_{LIF}}{B_i \cdot g_i}\right) = \frac{-1,4309}{T} \cdot E_i + cte \quad \text{Eq. 9}$$

onde E_i é dada em cm^{-1} . A inclinação da reta obtida fornece o valor de T . Embora existam muitos estudos de LIF envolvendo o método de Boltzmann para medições de temperatura, a maioria são realizados em chamas em baixa pressão [17,21,52-54]. As vantagens de se estudar chamas em baixas pressões é que variações de temperatura são graduais comparados com a secção transversal do feixe do laser, a supressão colisional é desprezível e o tempo de vida do radical no estado excitado é mais longo que a duração do pulso do laser.

3.3.2 LINHA REVERSA DO SÓDIO

A técnica da linha reversa do sódio (SLR Sodium Line-Reversal) consiste em adicionar um sal de sódio ao combustível obtendo-se uma chama de cor amarelada (a emissão do átomo de sódio ocorre em 589 nm e 589,6 nm). A chama é superposta a um filamento incandescente cuja temperatura é calibrada com um pirômetro óptico em função da tensão elétrica no filamento. Enquanto o valor da temperatura do filamento for diferente do da chama, será observado um sinal positivo ou negativo no espectro. Quando a temperatura da chama for igual à do filamento, será observado um “desaparecimento” deste sinal. O valor da temperatura da chama será conhecido a partir da comparação com a curva de calibração tensão/temperatura do filamento na região em que a reversão for observada [10,34,55,]. Para obter dados pelo método da linha reversa do sódio, é necessário obter três medições quantitativas:

- a intensidade da radiação de uma lâmpada de filamento de tungstênio na posição da linha do sódio,
- a intensidade da radiação na linha de emissão do sódio quando o sódio (NaCl) é introduzido na chama e
- a intensidade quando a chama com NaCl é irradiada pela lâmpada.

A temperatura da chama é obtida baseada na lei de radiação de Planck. A densidade de radiação de um corpo negro na temperatura T (K) tendo comprimento de onda entre λ e $\lambda+d\lambda$ pode ser formulada do ponto de vista estatístico por:

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi hc \lambda^{-5}}{\exp \frac{hc}{\lambda kT}} dv \quad \text{Eq. 10}$$

onde u_{λ} é a densidade de radiação por unidade de comprimento de onda, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, k é a constante de Boltzmann, λ é o comprimento de onda da radiação e T é a temperatura absoluta (K) da fonte radiante. A intensidade de radiação I é dada por:

$$I = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad \text{Eq. 11}$$

Em geral $\lambda T \ll hc/k$, então $\exp(hc/\lambda kT) \gg 1$, e a equação 11 pode ser simplificada para:

$$I = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

O fluxo da radiação em um ângulo sólido Ω é, então, $\Phi_{\lambda} = I_{\lambda} \Omega$. Para um corpo não negro com emissividade espectral $\mathcal{E}_{\lambda}$ o fluxo de radiação é reduzido para, $\Phi_{\lambda} = \mathcal{E}_{\lambda} I_{\lambda} \Omega$. No método da linha reversa do sódio, um feixe de luz de uma radiação de fundo de uma fonte de luz de referência na temperatura do filamento T_F passa através da chama a uma temperatura T_{chama} . O fluxo da radiação tendo comprimento de onda entre $\lambda-d\lambda$ e $\lambda+d\lambda$ é isolado por um espectrógrafo (ou filtro de interferência) e o sinal é detectado por uma fotomultiplicadora e registrado. O fluxo de radiação total Φ_{total} é, então, a soma do espectro de emissão e transmissão da chama:

$$\Phi_{total} = \Phi_{chama}(\lambda, T_{chama}) + \tau_{\lambda} \Phi_F(\lambda, T_F) \quad \text{Eq. 13}$$

No equilíbrio térmico, aplicando a lei de Kirchhoff onde $\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda}$, e $\tau_{\lambda} = (1 - \alpha_{\lambda})$, onde α_{λ} é a absorvância e τ_{λ} é a transmitância, a equação 13, torna-se:

$$\Phi_{total} = \Phi_{chama}(\lambda, T_{chama}) + (1 - \epsilon_{\lambda}) \Phi_F(\lambda, T_F) \quad \text{Eq. 14}$$

Quando $T_{chama} > T_F$, $\Phi_{total} > \Phi_F$ e o espectro da linha do sódio aparece maior que a intensidade da radiação de fundo da fonte de luz do filamento. Similarmente quando a $T_{chama} < T_F$, $\Phi_{total} < \Phi_F$ e a linha do sódio desaparece com a intensidade da radiação de fundo da fonte de luz do filamento e o pico de sódio se torna negativo. A condição reversa é quando o fluxo de radiação total é inalterado na presença da chama. Quando isto acontece, da equação 14, $T_{chama} = T_F$, isto é, a temperatura da chama e a temperatura da fonte de luz do filamento são iguais. Na Figura 3-11 é apresentado um espectro com as condições acima.

Figura 3-11. Ilustração de espectros da linha reversa do sódio. Quando $T_{chama} > T_F$, $T_{chama} < T_F$ e quando $T_{chama} = T_F$.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 QUEIMADOR

A queima de combustíveis líquidos se processa nos seguintes estágios sucessivos [56]:

- *atomização*: o combustível é desagregado, por processos mecânicos, em pequenas gotículas;
- *vaporização*: o combustível atomizado passa para a fase gasosa, através do calor produzido na chama e transferido para as gotas;
- *mistura*: o combustível, na fase gasosa, é misturado com o comburente, constituindo a mistura inflamável;
- *combustão*: a mistura inflamável queima produzindo uma reação exotérmica.

Desses estágios, o mais crítico e importante é a atomização, que visa o aumento da superfície do combustível facilitando sua vaporização, condição indispensável à sua mistura com o comburente. Para se obter uma chama estável de álcool, foi necessária a construção de um queimador eficiente e portátil. Construiu-se um queimador para combustível líquido tipo Y baseado no modelo proposto por P. T. Lacava [57]. O atomizador tipo Y funciona sob o princípio de se imprimir uma alta velocidade no fluído de atomização (no nosso caso, a mistura de O_2 e ar) sobre o fluído a ser atomizado (etanol). Todo estudo do projeto deste queimador como geometria, cálculos de vazões mássicas, tamanho de gotas, foi feito por P. T. Lacava [57]. Foram feitas alterações nas dimensões dos orifícios para que o queimador funcionasse em escala de laboratório e o consumo de combustível fosse reduzido (Figura 4-1). O queimador foi colocado num posicionador X-Y para possibilitar a obtenção de espectros em várias posições da chama e pode ser utilizado tanto com combustíveis líquidos como com gasosos. A chama produzida é uma chama pré-misturada. Este tipo de chama possui a vantagem de conseguir alcançar o processo de combustão completo facilmente com menos emissão de fuligem e produtos de oxidação

parcial, como CO e hidrocarbonetos não queimados.

As vazões do combustível líquido (álcool) e dos gases (ar, O₂ e propano - butano), foram monitoradas por rotâmetros (Figura 4-2). A calibração dos rotâmetros (Cole Parmer) que utiliza gases foi feita utilizando um medidor de vazão (Teledyne-Hastings Modelo HBM-1A) e a de líquido foi feita através da medição do volume de álcool utilizado durante os experimentos em função do tempo de queima.

Figura 4-1. (A) Queimador construído para a produção de chamas de combustível líquido ou gás e (B) o esquema do projeto[57].

Figura 4-2. Rotâmetros utilizados para a entrada de gases e etanol líquido.

Neste trabalho, foram estudadas chamas de etanol e chamas de GLP (butano/propano). No caso da queima do etanol, temos:

Para a queima do GLP, considerou-se uma mistura de 50% de propano e 50% de butano e, assim:

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + 11,5 \text{O}_2 + x\text{N}_2 \rightarrow 7 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + x \text{N}_2$ ($R_{\text{est}} = 0,17$) onde R_{est} é razão molar combustível/comburente para a reação estequiométrica.

As chamas estudadas neste trabalho foram chamas pré-misturadas de etanol/ O_2 /ar com razões de equivalência, $\phi = 1,0$ (estequiométrica), $\phi = 0,82$ (pobre) e $\phi = 1,4$ (rica) e chamas pré-misturadas GLP/ar/ O_2 com razões de equivalência, $\phi = 1,0$ (estequiométrica), $\phi = 0,87$ (pobre) e $\phi = 1,5$ (rica). Foram mantidas constantes as vazões de etanol e ar e variou-se a vazão de O_2 . A chama gerada pelo queimador com etanol líquido utilizado nos experimentos iniciais apresentava algumas gotículas não vaporizadas, indicando que a queima não era eficiente, prejudicando a reprodutibilidade dos experimentos. Fez-se necessário uma mudança no processo de combustão eliminando a etapa de atomização do combustível. Para isso construiu-se uma serpentina e esta foi envolvida em uma fita térmica para a evaporação do etanol. O processo de combustão da mistura combustível/comburente utilizando o etanol gasoso tornou-se eficiente e os dados obtidos reprodutíveis. Na Figura 4-3 (A), é mostrado o arranjo modificado do queimador e na Figura 4-3 (B), a chama obtida.

Figura 4-3. (A) Queimador para obtenção do etanol gasoso e (B) foto da chama com suas respectivas dimensões.

Nos experimentos realizados determinou-se a temperatura nas chamas de etanol e do gás GLP, em várias posições no centro da chama ao longo do seu eixo longitudinal acima do queimador. As vazões de etanol utilizadas para cada razão de equivalência são resumidas na Tabela 4-1, e para o gás GLP na Tabela 4-2. Nas tabelas são também apresentadas as temperaturas adiabáticas das chamas obtidas com o programa GASEQ [58](Anexo 3).

Tabela 4-1. Valores da vazão mássica total por unidade de área (na saída do queimador, orifício de 1,5 mm) ($\dot{m}$), das frações molares (x) e concentrações molares (M) de etanol, oxigênio e nitrogênio e da temperatura adiabática para as razões de equivalência: $\phi = 0,82$, $\phi = 1$ e $\phi = 1,4$.

ϕ	$\dot{m}_{\text{Total}}$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	C ₂ H ₅ OH		O ₂		N ₂		T _{adiab.} (K)
		x	M (mols.min ⁻¹)	x	M (mols.min ⁻¹)	x	M (mols.min ⁻¹)	
0,82	4,2	0,18	0,024	0,67	0,088	0,15	0,020	2906
1,0	3,7	0,21	0,024	0,61	0,069	0,18	0,020	2938
1,4	3,1	0,26	0,024	0,53	0,050	0,21	0,020	2838

Tabela 4-2. Valores da vazão mássica total por unidade de área (na saída do queimador, orifício de 1,5 mm) ($\dot{m}$), das frações molares (x) e concentrações molares (M) de GLP (50% propano e 50% butano), oxigênio e nitrogênio e da temperatura adiabática para as razões de equivalência: $\phi = 0,87$, $\phi = 1,0$ e $\phi = 1,5$.

ϕ	$\dot{m}_{\text{Total}}$ (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	GLP		O ₂		N ₂		T _{adiab.} (K)
		x	M (mols.min ⁻¹)	x	M (mols.min ⁻¹)	x	M (mols.min ⁻¹)	
0,87	3,3	0,11	0,011	0,70	0,073	0,19	0,020	2993
1,0	2,9	0,12	0,011	0,66	0,061	0,66	0,020	3014
1,5	2,3	0,15	0,011	0,58	0,042	0,28	0,020	2923

4.2 ESPECTRO DE EMISSÃO DA LIF UTILIZANDO LASER EXCÍMERO

O trabalho envolvendo a técnica de LIF foi iniciado com a utilização de uma laser excímero, de XeCl, da Lambda Physik, modelo EMG102 (Figura 4-4), que emite radiação em 308 nm. Este laser não é sintonizável e gera uma radiação na região da transição eletrônica $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) do OH, produzindo um espectro de emissão de LIF que foi registrado com o auxílio de um monocromador SPEX – Modelo1870 (a resolução do monocromador nos experimentos foi de 0,01 nm). O espectro gerado foi comparado com os espectros simulados teoricamente em diversas temperaturas utilizando o programa LIFBASE [61] (Anexo 2). Na Figura 4-5, é apresentado o arranjo experimental utilizado para obtenção dos espectros de emissão de LIF.

Como na ocasião do experimento o queimador de combustível líquido ainda não estava disponível, os testes foram realizados em uma chama de gás GLP (butano-propano) em bico de Bunsen.

Figura 4-4. (A) Laser excímero de XeCl utilizado nos experimentos de emissão de LIF e (B) foto da montagem experimental de emissão de LIF.

Figura 4-5. Arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de emissão de LIF.

4.3 ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DE LIF UTILIZANDO LASER DE CORANTE

4.3.1 SISTEMA UTILIZADO

Os experimentos de LIF com laser de corante foram realizados utilizando-se o laser de corante localizado no LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais - INPE - Instituto de Pesquisas Espaciais. O laser de Nd:YAG, Powerlite 7030 da Continuum, com

taxa de repetição de 30 Hz, largura de pulso de 8 ns e energia de 200 mJ em 532 nm foi instalado de forma a atender a configuração óptica necessária para as medições. A Figura 4-6 mostra a vista parcial do laboratório onde foram realizados os experimentos e a Figura 4-7 mostra o esquema do arranjo experimental.

Figura 4-6. Foto do experimento de excitação de LIF (laboratório de materiais – INPE).

Figura 4-7. Arranjo experimental utilizado nos experimentos de excitação de LIF.

Para a utilização do esquema experimental proposto por Cattolica, foi necessária a excitação da linha $S_{21}(7)$ (303 nm) e $Q_{21}(9)$ (309 nm). Embora estas linhas estejam relativamente próximas, não é possível ter esses dois comprimentos de ondas com intensidades similares, com um único corante comercial. Deste modo, foi necessária uma combinação de corantes, utilizando-se no laser de corante Jaguar da Continuum a rodamina 640 ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M) para o oscilador e o “kiton red” ($3,8 \cdot 10^{-3}$ M) para o amplificador, ambos diluídos em etanol. A energia do laser (I_0) foi medida com um detector de energia da Molelectron Modelo J3-5, colocado após a chama com a finalidade de se corrigir a intensidade relativa. A configuração utilizada produziu energia por pulso entre 3 mJ e 4 mJ na região de 303 nm e 309 nm com o máximo em 306, 5 nm.

Para a outra região de excitação laser utilizada neste trabalho (transição do OH $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0), 280 nm) utilizou-se o corante rodamina 6G ($2,2 \cdot 10^{-4}$ M) no oscilador e rodamina 6G ($3,2 \cdot 10^{-5}$ M) no amplificador, diluídos em metanol. Nestas condições, o laser de corante emite radiação de comprimento de onda na região de 560 nm (radiação verde)

que é conduzida a um dobrador de frequência resultando radiação em torno de 280 nm (radiação UV), região de excitação das linhas de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ do radical OH (278 nm a 280 nm). Inicialmente, foi usado o etanol para diluição dos corantes. Nessas condições, a energia do laser variou bastante na região de absorção da banda estudada. A Figura 4-8 mostra a variação da energia do laser quando se usa o metanol e o etanol como solvente do corante (a escala em mV é proporcional a energia na escala do osciloscópio usado). Observou-se que substituindo o etanol pelo metanol a energia do laser se mantém constante no intervalo de varredura dos experimentos, região em torno de 280 nm.

Figura 4-8. Variação da emissão do laser do corante rodamina 6G com dois diferentes tipos de solventes.

No esquema experimental, o ajuste de um “autotracker” (dispositivo que permite o alinhamento automático do laser enquanto ocorre a sintonia no comprimento de onda) funciona utilizando-se um filtro passa-banda no laser de corante. Como o cristal dobrador não possui uma eficiência de 100%, parte da radiação visível é transmitida. Este filtro é colocado para eliminar a radiação do laser do corante e deixar passar somente a radiação ultravioleta, caso contrário, o funcionamento do “autotracker” é ineficiente. O espectro de transmitância do filtro passa-banda utilizado nos experimentos iniciais na região onde se utilizava os corantes rodamina 640 e “kiton red” 620 (600 nm) é representado na

Figura 4-9. Com a mudança dos experimentos para a região de excitação do OH $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) (278 nm-280 nm), fez-se necessário mudar o filtro, pois o mesmo era inadequado para a nova região de trabalho (apresentava alta transmitância da radiação verde, fazendo com que o “autotracker” não funcionasse). O filtro adquirido elimina toda a radiação verde e permite passar apenas a radiação ultravioleta (280 nm). O espectro de transmitância do novo filtro é representado na Figura 4-10.

Figura 4-9. Espectro de transmitância do filtro passa-banda utilizado no laser de corante para filtrar a radiação vermelha e passar a radiação ultravioleta.

Figura 4-10. Espectro de transmitância do filtro passa-banda utilizado no laser de corante para filtrar a radiação verde e passar a radiação ultravioleta.

O sinal de LIF foi direcionado para um monocromador de 100 mm (Jobin-YVON, H10) colocado perpendicularmente ao feixe do laser e recolhendo a radiação emitida da região de interação do feixe do laser com a chama, utilizando-se uma lente de quartzo de distância focal de 100 mm. A fenda de entrada do monocromador era de 0,5 mm e a da saída de 2 mm ou de 4 mm, que fornecia uma resolução espacial de 0,5 mm e uma janela espectral de 16 nm ou de 32 nm, dependendo da região espectral. O monocromador foi posicionado em 312 nm ou em 318 nm, por razões discutidas mais adiante. O sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R928) e analisado em um integrador rápido (Boxcar Averager) da Stanford Research Systems. Para estabelecer a janela temporal e atraso de tempo do “boxcar” em relação ao pulso do laser, foi obtido o perfil temporal de fluorescência do radical OH numa chama de etanol líquido $\phi = 1,0$ com o feixe do laser sintonizado no centro da transição $S_{21}(7)$ da região de absorção da transição eletrônica $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (0,0). A Figura 4-11 mostra o perfil de fluorescência obtido e as condições estabelecidas (largura temporal de 20 ns e atraso de 40 ns em relação ao pulso do laser).

Figura 4-11. Perfil de fluorescência da transição $S_{21}(7)$ – 303,61 nm para estabelecer a largura e a posição da janela temporal do boxcar. Largura da janela - 20 ns – Posição da janela defasada em 40 ns com relação ao pulso do laser.

A aquisição de dados foi feita através de uma placa de aquisição conectada ao boxcar e um programa em LabView para a interface. Os dados obtidos são apresentados

em 3 colunas (número dos pontos, sinal de LIF e da energia medida do laser). Estes dados foram tratados de forma a eliminar ruídos, corrigir os sinais de “spike” fornecidos pelo detector e eliminar o sinal de fundo (“background”). Para isso, foi desenvolvido um programa em programa Mathcad (Apêndice 1). Em alguns casos, o tratamento de dados final foi feito através do programa Origin.

Como a largura do pulso do laser de corante bombeado pelo laser Nd:YAG utilizado neste experimento é de 8 ns, a energia do laser é confinada nesse curto espaço de tempo, ocasionando uma energia de pico muito alta que saturou as transições de absorção ressonante do radical OH. Para minimizar estes efeitos de saturação o feixe do laser teve que ser atenuado [59]. Para isso, foi utilizado um atenuador que corta 40% da radiação ultravioleta (Figura 4-9) e um filtro de densidade neutra 0,5 (filtra ~70% da radiação incidente). A energia resultante foi de, aproximadamente, 10 μ J. O intervalo da região escolhida para o registro dos espectros é de aproximadamente 2 nm. Este intervalo é relativamente grande para o controle automático do “autotracker” e desta forma o controle foi feito manualmente.

Nos experimentos realizados na região de 300 nm, o monocromador foi centrado em 318 nm ou em 312 nm com abertura espectral 16 nm. No caso da excitação de LIF, em que se usa a transição $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0), o nível vibracional $v = 0$ do estado excitado, também contribui para o sinal de fluorescência em virtude da transferência de energia vibracional e por colisões. Transições $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,1) e $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) também devem ser consideradas (entre 300 e 330 nm, Figura 3-4).

Na Tabela 4-3, são apresentados os experimentos realizados com cada um dos esquemas da LIF utilizados neste trabalho.

Tabela 4-3. Resumo dos experimentos realizados com a técnica de LIF.

Esquema	Laser	Chama	Monocromador	
			Centro	Abertura Espectral
Emissão de LIF	Excímero XeCl 308 nm	GLP (bico de Bunsen)		
Excitação de LIF (método proposto por Cattolica)	Corante 303 nm-309 nm	Etanol líquido/O ₂ /ar GLP/O ₂ /ar	318 nm	16 nm
Excitação de LIF região A-X(0,0) (Gráfico de Boltzmann)	Corante 306,3 nm–307,1 nm	Etanol líquido/O ₂ /ar GLP/O ₂ /ar	312 nm 318 nm	16 nm 16 nm
Excitação de LIF região A-X(1,0) (Gráfico de Boltzmann)	Corante 270 nm-281 nm	Etanol vaporizado/O ₂ /ar e GLP/O ₂ /ar	318 nm	32 nm

Para a calibração do comprimento de onda do laser no espectro de excitação de LIF, os espectros obtidos foram comparados com os simulados pelo programa LIFBASE[61] na região de excitação do laser de corante. O espectro obtido tem sua escala apresentada em número dos pontos. A escala em comprimento de onda foi obtida por interpolação a partir da posição da linha em nm, no espectro simulado.

Foi obtida, também, a concentração relativa dos radicais OH utilizando a linha P₁(2) localizada na região entre 282,5 nm a 282,6 nm. Esta região do espectro foi escolhida devido ao pequeno intervalo de varredura o que permite fazer várias medições em intervalo de tempo pequeno. Para se relacionar a população de radicais OH da linha P₁(2) no nível rotacional N_2 com a população total N_T , deve-se considerar que:

$$N_i = \frac{N_T}{Q_r} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad \text{Eq. 15}$$

onde, N_i é a população do nível fundamental, N_T é a população total, Q_r é a função de partição rotacional, que pode ser aproximada por:

$$Q_r = \frac{k}{h \cdot c \cdot B} \cdot T = cte \cdot T \quad \text{Eq. 16}$$

onde, B é a constante rotacional para o nível vibracional considerado [60]. Para o nível 2, sendo $g_2 = 6$, $E_2 = 83,9 \text{ cm}^{-1}$ temos,

$$N_2 = \frac{6 \cdot N_T}{cte \cdot T} \cdot e^{-\frac{120,053}{T}} \quad \text{Eq. 17}$$

A intensidade de LIF das linhas (S_{LIF}) foi determinada utilizando a equação 18 considerando $S_{LIF} \propto N_2$:

$$N_T \propto \frac{cte \cdot S_{LIF} \cdot T}{e^{-\frac{120,053}{T}}} \quad \text{Eq. 18}$$

4.3.2 OBTENÇÃO DA LARGURA DE LINHA DO FEIXE LASER

A largura de linha do laser foi medida utilizando-se um etalon de marca Burleigh Instruments, Inc. Suas principais características são mostradas na Tabela 4-4.

Tabela 4-4. Principais características do etalon sólido da *Burleigh Instruments*.

Modelo	SE-6
Diâmetro	24,4 mm
Abertura (utilizável)	20 mm
Espessura	10,0 mm
Free Spectral Range	0,34 cm ⁻¹
Material	Spectrosil B
Superfície plana	$\lambda/50$ para $\lambda=546,1$ nm
Refletividade	85%
Cobertura espectral padrão	450-550 nm ou 550-650 nm

O padrão de interferência foi obtido incidindo-se o feixe de laser de corante em 620 nm no etalon, fazendo a radiação resultante passar por uma lente e observando a figura em um anteparo colocado a, aproximadamente, 2 m da lente. A lente é colocada para divergir o feixe de radiação. Mediu-se, então, a distância entre a primeira e a terceira franja de interferência ($d_{FSR} = 2,7$ cm). O intervalo em comprimento de onda, entre duas franjas consecutivos é o “Free Spectral Range” (FSR), dado pelo fabricante do etalon (Tabela 4-4). Medindo-se a espessura da segunda franja de interferência ($d_{FWHM} = 0,4$ cm), a largura espectral da linha do laser foi obtida fazendo-se a conversão:

$$\Delta\nu = \frac{d_{FWHM} \cdot FSR}{d_{FSR}} \quad \text{Eq. 19}$$

O valor encontrado para a largura de linha do feixe laser foi $\Delta\nu = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (0,00038 nm para o visível e 0,00076 nm para o ultravioleta). Está apresentada na Figura 4-12 uma representação destas medições.

Figura 4-12. Representação da medição da largura de linha do feixe do laser.

4.4 LINHA REVERSA DO SÓDIO

A determinação da temperatura utilizando a técnica de linha reversa do sódio foi feita utilizando o arranjo experimental que está representado na Figura 4-13. O filamento de tungstênio foi calibrado utilizando um pirômetro óptico René-Graph. A curva de calibração temperatura versus voltagem aplicada está mostrado na Figura 4-14.

Figura 4-13. Arranjo experimental para medições de temperatura utilizando a técnica da linha reversa do sódio.

Figura 4-14. Gráfico da curva de calibração entre a temperatura e a voltagem aplicada na lâmpada de filamento de tungstênio.

A luz do filamento foi direcionada até o ponto de medida na chama usando-se uma lente de foco de 150 mm. A radiação $I_{chama} + I_{filamento}$ atravessava uma íris, um anteparo e outra íris, de modo garantir que toda a radiação que entrasse no monocromador fosse da região iluminada pelo filamento. Uma lente de distância focal de 100 mm focava a

radiação resultante na fenda de entrada do monocromador SPEX – Modelo 1870 (a resolução do monocromador utilizado foi de 0,01 nm nas condições do experimento) sendo detectada por uma fotomultiplicadora. A varredura em comprimento de onda foi feita entre 588,0 nm 590,0 nm. Para determinação da temperatura nas várias posições axiais da chama, o queimador foi montado sobre um posicionador X-Y. A Figura 4-15, mostra a foto da montagem experimental.

Figura 4-15. Foto do laboratório ilustrando o arranjo experimental utilizado na técnica da linha reversa do sódio.

Os espectros foram registrados variando-se as vazões combustível/comburente e a distância longitudinal na chama para comparar com os dados obtidos com a técnica de LIF.

5 RESULTADOS

5.1 EMISSÃO DA LIF

A Figura 5-1 mostra o espectro de emissão de LIF da chama de butano-propano (5 mm acima do queimador) obtido experimentalmente utilizando-se o laser excímero de XeCl e o obtido no trabalho de Komiyama *et al.* (temperatura estimada foi entre 1350 K a 1650 K) [24]. Na região de 308 nm aparece um pico largo referente ao espalhamento Rayleigh da radiação do laser excímero de XeCl, dificultando a análise do espectro de emissão nesta região.

Figura 5-1. (A) Espectro de emissão da LIF de uma chama de H_2 /ar da literatura [24].e (B) obtido experimentalmente neste trabalho utilizando laser excímero de XeCl, chama de GLP a 5,0 mm acima do bico de Bunsen.

Para se verificar a região do espectro de emissão do OH que apresenta maior variação com a temperatura, simulou-se, através do LIFBASE [61], os espectros de emissão de LIF para temperaturas entre 1100 K e 2500 K (Figura 5-2). Verificou-se que os picos no intervalo de 310,0 nm a 310,5 nm são mais sensíveis. Os espectros foram simulados com uma resolução de 0,06 nm, o que forneceu espectros com larguras de linha similares às do espectro experimental.

Figura 5-2. Espectros simulados de emissão de LIF do radical OH pelo LIFBASE em diversas temperaturas.

O espectro obtido experimentalmente foi, então, comparado com o simulado, com especial atenção à região de 310,0 nm a 310,5 nm, estimando-se a temperatura neste ponto da chama entre 1300 K e 1500 K (Figura 5-3).

Figura 5-3. (A) Espectro simulado pelo LIFBASE (1500 K, resolução 0,06 nm) e (B) e (C) espectros experimentais obtidos na chama de GLP a 5,0 mm acima do bico de Bunsen.

5.2 EXCITAÇÃO DE LIF

5.2.1 LASER DE CORANTE NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$

5.2.1.1 MÉTODO DE CATTOLICA

No método proposto por Cattolica [11], onde são excitadas as linhas $S_{21}(7)$ (303,67 nm) e $Q_{21}(9)$ (309,55 nm), a janela do monocromador foi fixada em 16 nm, centrado em 318 nm. Nestes experimentos, não há necessidade de se considerar efeitos de favorecimento espectral, uma vez que o nível rotacional excitado é o mesmo para ambas as linhas. O espectro experimental e o simulado para a região da transição $Q_{21}(9)$ são mostrados na Figura 5-4 (A) e (B).

Figura 5-4. (A) Espectro experimental de excitação de LIF região da transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi (0,0)$ do ramo $Q_{21}(9)$ do radical OH, em uma chama de etanol líquido, $\phi = 1,0, 5,0$ mm acima do queimador. (B) Espectro simulado de excitação de LIF do OH na mesma região (1500 K).

Na região de 303 nm, as linhas de absorção do OH (ramo S_{21}) são espaçadas em aproximadamente 0,4 nm, de modo que nos espectros de alta resolução (como os da Figura 5-5) as linhas aparecem isoladas, dificultando sua correta identificação. Por isso foi necessário buscar uma região próxima, com uma característica espectral marcante, para a calibração correta da sintonia do laser. A Figura 5-5 (B) mostra o espectro simulado pelo programa LIFBASE [61], em que se observa o início da sequência das linhas S_{21} a partir da região de 306 nm. Deste modo foi possível identificar cada uma das linhas, inclusive a linha $S_{21}(7)$, indicada por uma seta na Figura 5-5 (A). Note que para uma região espectral grande, temos problemas de desalinhamento devido a variação no cristal dobrador do laser.

Figura 5-5. (A) Varredura do laser na região da transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi (0,0)$ do ramo $S_{21}(7)$. (B) Simulação da mesma região utilizando o programa LIFBASE.

Espectros experimentais obtidos nas linhas $Q_{21}(9)$ e $S_{21}(7)$ para a chama estequiométrica de etanol líquido a 5 mm acima do queimador são mostrados na Figura 5-6 (A) e (B). Esses espectros estão na mesma escala para o boxcar usado. Os valores de B_{12} , g e E da equação 5 empregados para o cálculo da temperatura utilizando a razão de intensidade das linhas $Q_{21}(9)$ e $S_{21}(7)$ são apresentados na Tabela 5-1.

Figura 5-6. (A) Espectro de excitação da linha $Q_{21}(9)$ e (B) Espectro de excitação da linha $S_{21}(7)$, ambos obtidos experimentalmente (chama estequiométrica de etanol líquido).

Tabela 5-1. Dados utilizados para o cálculo da temperatura utilizando o método proposto por Cattolica da razão de intensidades das linhas Q₂₁(9) e S₂₁(7).

Transição	B_{l2} $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot erg^{-1}$	E_i cm^{-1}	g_i
Q ₂₁ (9)	1,96.10 ⁶	1654,5	20
S ₂₁ (7)	1,03.10 ⁶	1029,1	16
$h = 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$			
$k = 1,380662 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$			
$c = 2,997 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$			

Com os dados fornecidos pela Tabela 5-1, e o valor da razão R entre as alturas de intensidades de fluorescência entre as linhas Q₂₁(9) e S₂₁(7) obtem-se:

$$T = \frac{900,41}{\ln R - 0,866} \quad \text{Eq. 20}$$

Os valores de temperaturas encontradas utilizando este método para chama de etanol líquido estequiométrica em diversas posições acima do queimador são apresentadas na Tabela 5-2. Estes experimentos foram realizados também em chamas de GLP/O₂/ar. A temperatura obtida nesta chama a 5 mm acima do queimador foi de 696 K.

Tabela 5-2. Intensidades de fluorescência das linhas Q₂₁(9) e S₂₁(7) obtidas experimentalmente e o cálculo da temperatura em uma chama de etanol estequiométrica em diversas posições acima do queimador.

Z mm	Intensidade de fluorescência (u. a.)		T (K)
	Q ₂₁ (9)	S ₂₁ (7)	
2	0,60	1,08	781
4	0,78	1,25	673
6	0,74	1,72	527
8	0,53	1,42	486
10	0,99	1,53	692

5.2.1.2 MÉTODO DO GRÁFICO DE BOLTZMANN NA REGIÃO A²Σ⁺ ← X²Π (0,0)

O método do gráfico de Boltzmann foi primeiramente aplicado na região das transições S₂₁ (1) a S₂₁ (10) (302,5 nm – 306,5 nm), utilizando-se chamas de GLP e etanol líquido. Neste caso, as linhas foram obtidas separadamente e não em um único espectro devido a variação do cristal do laser no intervalo da varredura. A Tabela 5-3 apresenta os dados utilizados para obtenção do gráfico de Boltzmann.

Tabela 5-3. Dados utilizados para a obtenção do gráfico de Boltzmann para as linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(10)$ da transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$.

Linha	Posição (nm)	E_i cm^{-1}	B_i $cm^2.s^{-1}.erg^{-1}$	g_i
$S_{21}(1)$	306.25	0.03	$1.990.10^8$	4
$S_{21}(2)$	305.77	83.9	$2.098.10^8$	6
$S_{21}(3)$	305.30	202.37	$1.818.10^8$	8
$S_{21}(4)$	304.86	355.87	$1.495.10^8$	10
$S_{21}(5)$	304.43	544.82	$1.214.10^8$	12
$S_{21}(6)$	304.04	769.17	$9.889.10^7$	14
$S_{21}(7)$	303.67	1029.1	$8.118.10^7$	16
$S_{21}(8)$	303.34	1324.24	$6.731.10^7$	18
$S_{21}(9)$	303.05	1654.5	$5.638.10^7$	20
$S_{21}(10)$	302.79	2019.53	$4.770.10^7$	22

Vários experimentos foram realizados com chamas estequiométricas de GLP e etanol líquido. Para o etanol líquido foram obtidos espectros com o monocromador centrado em 318 nm e 312 nm. Para a maioria deles, as temperaturas por este método sempre apresentaram valores superiores a 3000 K. Os gráficos de Boltzmann para dois dos experimentos realizados são apresentados na Figura 5-7 para a chama de GLP (transições $S_{21}(1)$ a $S_{21}(8)$) e para a chama de etanol líquido são apresentados na Figura 5-8, nesses experimentos o monocromador foi centrado em 318 nm. Na Figura 5-9 são apresentados os gráficos de Boltzmann com o monocromador centrado em 312 nm (transições $S_{21}(1)$ a $S_{21}(10)$).

Figura 5-7. Gráfico de Boltzmann do OH na transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ nas linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(8)$ chama de GLP estequiométrica a 5 mm acima do queimador. A inclinação da reta corresponde à temperatura de (A) $4244 K \pm 1443 K$ e (B) $4234 K \pm 1357 K$. Monocromador centrado em $318 nm \pm 8 nm$.

Figura 5-8. Gráfico de Boltzmann do OH na transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi (0,0)$ nas linhas de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(10)$ chama de etanol líquido. A inclinação da reta corresponde à temperatura de (A) $3037 \text{ K} \pm 645 \text{ K}$ e (B) $3805 \text{ K} \pm 479 \text{ K}$. Monocromador centrado em $318 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$.

Figura 5-9. Gráfico de Boltzmann do OH da transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi (0,0)$ nas linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(10)$ chama de etanol líquido. A inclinação da reta corresponde à temperatura de (A) $935 \text{ K} \pm 105 \text{ K}$ e (B) $3033 \text{ K} \pm 290 \text{ K}$. Monocromador centrado em $312 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$.

5.2.1.3 ABSORÇÃO NA REGIÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$

Pelo fato da região $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ (306 nm-307 nm) apresentar bandas com coeficientes de absorção elevados, foi possível observar o espectro de absorção dos radicais OH, que pode ser utilizado para determinar a temperatura. Para isso, o detector, o mesmo utilizado nos experimentos anteriores, foi colocado após a chama. O espectro de absorção e o de excitação de LIF obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 5-10.

Figura 5-10. (A) Espectro de absorção e (B) espectro de excitação de LIF do OH obtidos experimentalmente na chama de etanol líquido a 5 mm acima do queimador.

5.2.2 MÉTODO DO GRAFICO DE BOLTZMANN NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$

Para a determinação da temperatura utilizando o gráfico de Boltzmann foram feitos também, experimentos de LIF nas linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ da transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$. Nestes experimentos o monocromador foi centrado em $318 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$. Na Tabela 5-4 são apresentados os dados utilizados para obtenção do gráfico de Boltzmann nesta região e a Figura 5-11 mostra o espectro simulado a 2500 K.

Tabela 5-4. Dados utilizados para a obtenção do gráfico de Boltzmann para as linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ na transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$.

Linha	Posição (nm)	E_i (cm^{-1})	B_i $cm^2.s^{-1}.erg^{-1}$	g_i
$S_{21}(1)$	280,643	0.03	$5.032.10^7$	4
$S_{21}(2)$	280,293	83.9	$5.388.10^7$	6
$S_{21}(3)$	279,966	202.37	$4.746.10^7$	8
$S_{21}(4)$	279,667	355.87	$3.975.10^7$	10
$S_{21}(5)$	279,401	544.82	$3.292.10^7$	12
$S_{21}(6)$	279,172	769.17	$2.738.10^7$	14
$S_{21}(7)$	278,982	1029.1	$2.298.10^7$	16
$S_{21}(8)$	278,832	1324.24	$1.950.10^7$	18
$S_{21}(9)$	278,7727	1654.5	$1.674.10^7$	20
$S_{21}(10)$	278,665	2019.53	$1.454.10^7$	22
$S_{21}(11)$	278,649	2419.05	$1.275.10^7$	24
$S_{21}(12)$	278,68	2852.36	$1.130.10^7$	26
$S_{21}(13)$	278,760	3319.31	$1.011.10^7$	28

Figura 5-11. Espectro simulado pelo programa LIFBASE da excitação do OH na transição $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ para as linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ na temperatura de 2500 K, resolução 0,0036 nm.

O resultado das medições de temperaturas obtido pelo método de Boltzmann na chama de etanol/ O_2 /ar são resumidos na Tabela 5-5. A Figura 5-12 refere-se aos resultados apresentados na Tabela 5-5. O resultado das medições de temperatura para as chamas de GLP/ O_2 /ar são apresentados na Tabela 5-6. Para a obtenção da intensidade das linhas e da temperatura rotacional, as linhas foram ajustadas para um perfil lorentziano, utilizando-se um programa em Mathcad (Apêndice 2).

Tabela 5-5. Temperaturas obtidas pelo método de LIF (gráfico de Boltzmann) do radical OH no ramo S_{21} da transição $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) para chamas de etanol/ O_2 /ar para o centro da chama, em diversas distâncias a partir do queimador.

Distância (mm)	T (K)		
	$\phi = 1,0$	$\phi = 1,4$	$\phi = 0,82$
2,5	2198 ± 65	1905 ± 64	2008 ± 40
5,0	2213 ± 79	1973 ± 155	2153 ± 96
15	2295 ± 157	2154 ± 96	2214 ± 148
25	2243 ± 103	2238 ± 155	2223 ± 99
35	2283 ± 86	2199 ± 110	2246 ± 90
45	2279 ± 94	2076 ± 75	2108 ± 84
55	2283 ± 109	2094 ± 60	2174 ± 146

Figura 5-12. Medições de temperatura obtidas na chama de etanol em várias posições ao longo do seu eixo longitudinal acima do queimador, utilizando a técnica de LIF. Chama de razão de equivalência $\phi=1,0$, $\phi=0,82$, e $\phi=1,4$.

Tabela 5-6. Temperaturas obtidas pela técnica de LIF (gráfico de Boltzmann) do radical OH na região do ramo S₂₁ da transição A²Σ←X²Π (1,0) para chamas de GLP/O₂/ar para o centro da chama, em diversas distâncias a partir do queimador.

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

É apresentado na Figura 5-13, na parte superior o espectro obtido através da simulação pelo programa LIFBASE [61] para a temperatura de 2250 K e na parte inferior da figura o espectro experimental de uma chama estequiométrica de etanol vaporizado a 2,5 mm acima do queimador. Nesta mesma figura aparece na parte superior o erro residual. O gráfico de Boltzmann deste mesmo espectro é apresentado na Figura 5-14 (A), e a temperatura obtida pela inclinação da reta é de 2236 K ± 64. O resultado é concordante com o simulado. Na Figura 5-14 (B) é apresentado o gráfico de Boltzmann obtido na mesma posição da chama (2,5 mm acima do queimador). Isso mostra que há uma grande concordância dos experimentos. Na Figura 5-15 é apresentado o gráfico de Boltzmann de uma chama estequiométrica de GLP a 2,5 mm do centro da chama acima do queimador. A temperatura obtida pela inclinação da reta é de 2449 K ± 108 K para o gráfico da Figura 5-15 (A) e 2394 K ± 71 K para o gráfico da Figura 5-15 (B).

Figura 5-13 Espectro obtido através da simulação pelo programa LIFBASE [61] $T=2250$ K (superior) e obtido experimentalmente de uma chama estequiométrica de etanol vaporizado a 2,5 mm acima do queimador $T=2236$ K (inferior). Na parte superior da figura é apresentado o erro residual.

Figura 5-14. Gráfico de Boltzmann de uma chama estequiométrica de etanol vaporizado a 2,5 mm acima do queimador. A inclinação da reta fornece a temperatura de (A) $2236 \text{ K} \pm 64 \text{ K}$ e (B) $2270 \pm 116 \text{ K}$. |Abertura espectral de 36 nm.

Figura 5-15. Gráfico de Boltzmann de uma chama estequiométrica de GLP a 2,5 mm acima do queimador. A inclinação da reta fornece a temperatura de (A) $2449 \text{ K} \pm 108 \text{ K}$ e (B) $2394 \text{ K} \pm 71 \text{ K}$. Abertura espectral de 36 nm.

5.2.3 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DO RADICAL OH

São apresentados na Figura 5-16 os espectros de excitação obtidos na região de 282,5 nm a 282,6 nm ($R_1(13)$, $P_1(2)$ e $R_1(14)$). A variação da concentração relativa de OH nas várias posições ao longo do eixo longitudinal, acima do queimador das chamas de etanol vaporizado é apresentado na Figura 5-17. As concentrações relativas foram calculadas de acordo com o indicado na secção 4.3.1.

Foi feita uma simulação da queima de etanol/ O_2/ar utilizando-se o programa CHEMKIN-PREMIX (Anexo 2). Os arquivos de entrada de dados vêm no Apêndice 4. A simulação foi feita utilizando-se rotina para queimador estabilizado e o perfil de temperatura experimental obtido pelas medições de LIF. Os resultados são mostrados na Figura 5-18.

Figura 5-16. Espectros de excitação de LIF do radical OH nas diversas chamas de etanol vaporizado a 5 mm acima do queimador na região das linhas $R_1(13)$ $P_1(2)$ e $R_1(14)$.

Figura 5-17. Variação da concentração relativa de OH em várias posições ao longo do eixo longitudinal da chama de etanol/ O_2 /ar acima do queimador.

Figura 5-18 Variação da concentração de OH em várias posições ao longo do eixo longitudinal da chama de etanol/O₂/ar acima do queimador simulado pelo CHEMKIN-PREMIX, utilizando-se as temperaturas obtidas experimentalmente.

5.3 LINHA REVERSA DO SÓDIO

A Figura 5-19 apresenta os espectros onde se observa a inversão da linha de sódio bem como a chama amarela que se obtém quando a ela se adiciona cloreto de sódio. São apresentados, na Tabela 5-7, os resultados das temperaturas obtidas pela técnica linha reversa do sódio. A Figura 5-20 compara os resultados obtidos pelos dois métodos de medição (LIF e LRS).

Figura 5-19. Espectros registrados utilizando uma fonte de luz de filamento de tungstênio e chama de etanol na qual é adicionado cloreto de sódio (linha de emissão do sódio - 589,0 nm e 589,6 nm). Ao lado, foto da chama com sódio.

Tabela 5-7. Temperaturas das chamas de etanol obtidas utilizando a técnica linha reversa do sódio.

Distância (mm)	$\phi = 1,0$		$\phi = 1,4$		$\phi = 0,82$	
	Tensão (V)	T (K)	Tensão (V)	T (K)	Tensão (V)	T (K)
10	157	2291±50	105	2003±50	150	2263±50
20	160	2300±50	115	2071±50	155	2281±50
30	155	2281±50	121	2112±50	154	2277±50
40	155	2280±50	120	2110±50	150	2263±50

Figura 5-20. Resultado das medições de temperatura obtidas na chama de etanol em várias posições ao longo do eixo longitudinal acima do queimador, utilizando a técnica de LIF e a comparação com a técnica da linha reversa do sódio. Chamas com razão de equivalência $\phi=1,0$, $\phi=1,4$ e $\phi=0,82$.

6 DISCUSSÃO

Comparando-se os resultados obtidos pelo espectro de emissão utilizando o laser excímero de XeCl e os da literatura, observa-se que o espectro apresentado no presente trabalho possui maior resolução que o apresentado na literatura [24]. No entanto, há problemas de reprodutibilidade devido à variação da energia do laser, que chega a ser de até 30 % pulso a pulso. Ainda, a energia do laser utilizado diminuída durante o tempo de varredura do espectro, provavelmente devido ao consumo dos gases utilizados no laser. Para contornar estes problemas, inerentes ao laser utilizado, há a necessidade de se corrigir o espectro em relação à energia do laser. Como não se dispunha de um sistema de aquisição de dados apropriado, não foi possível levar adiante este método de medida para a obtenção da temperatura da chama. Uma solução para o problema seria a utilização de uma câmara ICCD (Intensified Charge Coupled Devices), que permite a obtenção do espectro dentro de um único pulso do laser.

Como discutido no item 3.3.1.3, a técnica de emissão de LIF para medições de temperatura leva em consideração que, antes de emitir fluorescência, as colisões foram suficientes para equilibrar a temperatura rotacional no nível eletrônico excitado, o que sabe-se não ocorre [9]. Apesar disso, a temperatura obtida pelo método para o GLP (aproximadamente 1500 K) em bico de Bunsen está próxima à medição com termopar (1400 K).

No experimento de excitação de LIF, utilizando o método de análise proposto por Cattolica, verificou-se que, embora a intensidade de absorção teórica da transição $Q_{21}(9)$ seja maior que a intensidade teórica da transição $S_{21}(7)$ para o intervalo de temperatura esperado para a chama (Figura 3-10), nos espectros obtidos essas intensidades apresentaram valores invertidos (Figura 5-6). Diversos espectros foram obtidos e todos eles mostram o mesmo comportamento, ou seja, a intensidade do sinal de fluorescência da transição $Q_{21}(9)$ menor que a intensidade do sinal de fluorescência da transição $S_{21}(7)$. Quando as razões entre estas intensidades são calculadas, as temperaturas obtidas para a

chama de etanol são menores que 1000 K (Tabela 5-2). O mesmo aconteceu para a chama de GLP. Entrando em contato com o Prof. Dr. Robert Catollica via e-mail, obteve-se como resposta que a técnica proposta é útil apenas para altas temperaturas (acima de 2000 K) e que seria mais adequado utilizar a técnica de absorção das linhas do OH em uma chama plana. Por outro lado, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que utiliza esta técnica para medições de temperaturas de chamas, embora, teoricamente, seja uma excelente maneira de contornar os problemas ligados com auto-absorção da fluorescência, dependência do rendimento quântico com o nível excitado, uma vez que as linhas consideradas sofrem excitação para o mesmo nível rotacional do estado eletrônico excitado. Segundo Karen Rensberger *et al.* [17], o método proposto por Cattolica [11] fornece baixa precisão na determinação da temperatura pelo fato de envolver apenas dois níveis rotacionais muito próximos. Embora os testes de saturação nesta região tenham sido realizados, assegurando que as linhas $S_{21}(7)$ e $Q_{21}(9)$ não estivessem saturadas, a intensa linha $Q_1(9)$ que aparece ao lado da $Q_{21}(9)$ pode estar interferindo na medida de intensidade desta última transição. Teoricamente, a razão de intensidade entre essas duas linhas do ramo Q para a temperatura próxima a 2000 K é de 20 (Figura 6-1) e experimentalmente determinou-se de, aproximadamente, 8.

Figura 6-1. Espectro de excitação de LIF simulado na região das transições $Q_1(9)$ e $Q_{21}(9)$.

Nos experimentos utilizando o gráfico de Boltzmann na região da transição $\text{OH } A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi (0,0)$, e monocromador centrado em 318 nm (janela espectral de 16 nm), as temperaturas obtidas foram acima de 3000 K para ambas as chamas estudadas (Figura 5-7 e Figura 5-8). Esta posição do centro do monocromador foi escolhida inicialmente para diminuir a intensidade de fundo do laser de excitação que, no caso do método de Cattolica, utilizava excitação do laser em 309,67 nm. As retas obtidas nos gráficos de Boltzmann forneceram, em geral, valores muito baixos para o fator de correlação e não foi obtida reprodutibilidade nos diversos experimentos realizados. As altas temperaturas poderiam ser explicadas através do favorecimento espectral (3.3.1.2). Excitando-se os ramos de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(10)$, na emissão, perde-se toda a fluorescência vinda de R_1 , R_2 , R_{21} e S_{21} . Detecta-se praticamente toda a fluorescência do ramo O_{12} , do ramo P_1 apenas as de $K > 5$, dos ramos: P_2 , $K > 3$; Q_2 , $K > 8$; Q_{12} , $K > 8$; P_{12} , $K \geq 6$; Q_{21} , $K > 9$, e Q_1 para $K > 10$, como pode ser observado na Figura 6-2. Os ramos com emissão mais intensa no espectro são os ramos Q_1 e Q_2 como observados na Figura 3-4. Considerando-se que, após a excitação de LIF, a redistribuição de energia entre os níveis rotacionais se dá entre os níveis $K \pm 4$ [17], nesta configuração, os níveis excitados com altos valores de K foram favorecidos, ou seja, forneceram temperaturas mais altas do que as reais.

Com a montagem experimental em que o monocromador estava em $312 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ nas chamas de etanol líquido (Figura 5-9), detecta-se toda a emissão de: P_1 , P_2 , Q_1 , Q_2 , R_1 , R_2 , R_{21} , Q_{21} , Q_{12} , P_{12} e O_{12} , perdendo-se apenas a emissão fraca do ramo S_{21} para $K > 7$, ou seja, o favorecimento espectral é eliminado. No entanto, os resultados continuaram a ser não reprodutíveis e as temperaturas não coerentes. É importante notar que erros sistemáticos resultam em gráficos de Boltzmann com ótimos coeficientes de correlação, muito próximo de 1, o que não ocorreu nos experimentos realizados anteriormente.

Figura 6-2. Variação da posição dos ramos rotacionais ($K = 1$ a $K = 17$) da transição $A^2\Sigma - X^2\Pi(0,0)$. Monocromador centrado em 318 nm (janela espectral de 16 nm).

O detector utilizado neste trabalho não teve sensibilidade para medir com precisão a energia do feixe laser. A região das linhas estudadas encontra-se nas extremidades da banda de emissão do corante de modo que a energia do laser é extremamente baixa e sua variação não é detectável com precisão pelo sistema de medição. Isto pode ser observado nos 3 últimos pontos do gráfico de Boltzmann da Figura 5-9 (A), onde a energia do feixe laser diminuiu e não foi adequadamente corrigida. Outro fator que pode ter contribuído para a obtenção de temperaturas elevadas, observadas na maioria dos experimentos, é a possível saturação das linhas intensas deste ramo ($S_{21}(2)$, $S_{21}(3)$ e $S_{21}(4)$), favorecendo os sinais dos níveis rotacionais mais elevados. Esta saturação não foi detectada nos experimentos preliminares.

O tempo de resposta do sistema de aquisição e também a sensibilidade não apropriada, foi comprovada nos experimentos de absorção do radical OH. Simulando-se espectros pelo LIFBASE, verificou-se que, enquanto o espectro experimental de LIF obtido é compatível com a resolução de 0,00036 nm, o espectro de absorção apresentou uma resolução de 0,0038 nm ou seja, cerca de 10 vezes pior do que a fornecida pelo laser de excitação (Figura 6-3). A única diferença entre os dois experimentos é o sistema de detecção.

O experimento de absorção abre a possibilidade de registrar o espectro de absorção dos radicais OH com alta resolução e, a partir dos mesmos, obter também a temperatura da chama e a concentração de radicais. O espectro de absorção fornece uma temperatura média ao longo do caminho óptico. Utilizando-se o detector para medição de energia do laser, o espectro de absorção obtido é compatível com o simulado pelo LIFBASE para um intervalo de temperatura entre 2000 K e 2500 K (resolução de 0,0038 nm).

Figura 6-3. Espectros de absorção simulados a 1500 K, 2000 K e 2500 K (resolução de 0,038 nm) e curva experimental de energia do laser (detector colocado após a chama).

Comparando-se o espectro de LIF obtido para a região entre 306,7 nm e 307,2 nm com o simulado para a temperatura de 2000 K, observa-se uma inversão de intensidade relativa de várias linhas (Figura 6-4). Isto pode ser explicado pelo efeito de absorção de fundo, bastante importante nesta região espectral. As linhas mais intensas são mais absorvidas no caminho óptico até o ponto de medição, sendo favorecidas as de menor coeficiente de absorção. A correção de energia do espectro de LIF é difícil nesta região sem o conhecimento da concentração de radicais OH.

Figura 6-4. (A) Espectro de excitação de LIF experimental não corrigido para energia incidente. (B) Espectro de excitação de LIF simulado, temperatura de 2000 K, resolução de 0,0036 nm.

A fim de se contornar os problemas experimentais encontrados na transição $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi (0,0)$, foi feita a mudança de corantes para a obtenção dos espectros na região da transição $A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi (1,0)$. Neste intervalo de comprimento de onda, a banda de emissão do corante nas concentrações utilizadas neste trabalho possui energia praticamente constante. Segundo a literatura, esta região torna mais precisas as medições de temperatura para chamas a pressão atmosférica por minimizar os efeitos de absorção do feixe do laser pelos radicais OH não envolvidos nas medições de temperatura por LIF [9,17,18,]. Para monitorar a energia do feixe de laser, o detector foi colocado antes do feixe laser passar pelos filtros atenuadores, coletando a sua reflexão em uma janela de quartzo. Outra mudança realizada para esta região de estudo foi a chama de etanol líquido. Foi observado que a presença de gotículas na chama tornava a queima turbulenta, podendo ser a responsável pela não reprodutibilidade dos espectros e decidiu-se trabalhar com o etanol vaporizado.

Para se eliminar problemas gerados pelo favorecimento espectral, o monocromador foi ajustado para permitir a passagem de radiação com comprimento de onda entre 302 nm e 334 nm ($318 \text{ nm} \pm 16 \text{ nm}$). Observando a Figura 6-5 e a Figura 6-6, nota-se que toda a radiação proveniente da excitação das linhas de $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ tanto para a transição (0,0) quanto para a (1,1) é detectada (lembrando-se que a redistribuição de energia se dá entre

níveis rotacionais $K \pm 4$). Pode-se observar que as temperaturas obtidas com esta configuração são coerentes e os gráficos de Boltzmann apresentam bons coeficientes de correlação (Figura 5-14 e Figura 5-15).

Figura 6-5. Variação da posição dos ramos rotacionais ($K = 1$ a $K = 17$) da transição $A^2\Sigma - X^2\Pi(0,0)$. Monocromador centrado em 318 nm (janela espectral de 32 nm).

Figura 6-6. Variação da posição dos ramos rotacionais ($K = 1$ a $K = 17$) da transição $A^2\Sigma - X^2\Pi(1,1)$. Monocromador centrado em 318 nm (janela espectral de 32 nm).

Como esperado, as temperaturas obtidas para as chamas produzidas em todas as misturas de combustível/comburente estudadas, estão abaixo das temperaturas adiabáticas de chama, mostrando que há perdas de calor durante o processo (Tabela 4-1 e Tabela 4-2). Para as chamas de etanol e GLP estequiométricas, as temperaturas obtidas são maiores que as ricas e pobres em combustível. Este fato pode ser confirmado pelo programa GASEQ quando se utiliza processo adiabático a pressão constante com as razões de equivalências utilizadas aqui (Tabela 4-1).

Quanto ao comportamento do perfil das temperaturas obtidas na chama de etanol, observa-se que até aproximadamente 15 mm acima do queimador a temperatura aumenta e, acima deste ponto, mantém-se praticamente constante até 55 mm. Na chama de GLP, nos 3 pontos obtidos, as temperaturas aumentaram com a altura a partir do queimador, porém a temperatura praticamente não varia com a variação da razão de equivalência.

As temperaturas obtidas pela técnica de LIF e pela técnica de linha reversa do sódio apresentaram boa concordância nos experimentos em que o etanol foi vaporizado e que também são concordantes com os obtidos por B. F. Boyarshinov *et al.* [25] para uma chama difusiva de etanol ($T=1854K \pm 105K$). Isso indica que os erros sistemáticos

inerentes na técnica de LIF podem ser desprezados nos experimentos aqui efetuados.

Foi utilizado o programa CHEMKIN-PREMIX para verificar a variação esperada da concentração relativa de radicais OH para o perfil de temperatura experimental obtido. O mecanismo utilizado foi o proposto por Marinov [30], considerado o mais completo para a queima de etanol com O₂. Observa-se, pela Figura 5-17 e Figura 5-18, boa concordância entre os dados teóricos e experimentais quanto à variação da concentração relativa de OH estudadas. A chama pobre é a que apresenta maior concentração relativa de OH e a rica a menor. Como a vazão mássica de etanol é constante para os 3 tipos de chamas estudadas, a concentração de OH é maior na chama com maior quantidade de oxigênio. De acordo com N.M. Marinov [30], uma das reações responsáveis pelo aumento da concentração de OH é a seguinte: $O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$, o que explica a maior quantidade de OH nesta condição.

7 CONCLUSÕES

Nesta tese foi estabelecida a técnica de fluorescência induzida por laser do radical OH para a determinação da temperatura em chamas. Este trabalho é pioneiro no Brasil em estudos de combustão. Os estudos foram realizados em chamas pré-misturadas de etanol/O₂/ar e GLP/O₂/ar, estequiométricas, ricas e pobres. A técnica mostrou-se adequada para o mapeamento da temperatura e concentração de espécies em chamas, resultando em temperaturas com um desvio experimental menor do que 8 %.

Um dos requisitos básicos, nesta técnica, é o uso de um queimador, adequado, para combustível líquido e gasoso. O queimador, construído, do tipo Y foi o que apresentou melhor resultado na obtenção da chama pré-misturada. Além disso, a baixa eficiência na atomização ou dissociação do etanol líquido teve de ser compensada por um sistema de vaporização prévia do mesmo.

Na tentativa da determinação da temperatura de chama utilizando um laser excímero de XeCl, no esquema de emissão de LIF, a irreprodutibilidade devido à variação da energia do laser e a não disponibilidade de um sistema de aquisição de dados apropriado para fazer a correção desta variação, fez com que não fosse possível levar adiante esta metodologia. Este tipo de laser pode ser utilizado, desde que seja monitorada a energia pulso a pulso do feixe ou utilizando uma câmara ICCD na detecção da fluorescência de um único pulso do laser. Nesta ocasião do experimento o queimador de combustível líquido ainda não estava disponível, e, portanto os testes foram realizados, somente, em uma chama de GLP (butano-propano) em bico de Bunsen.

Quanto aos experimentos de excitação de LIF, utilizando o método de determinação de temperatura proposto por Cattolica, verificou-se que, embora a intensidade teórica da transição Q₂₁(9) seja maior que a intensidade teórica da transição S₂₁(7) para o intervalo de temperatura esperado para a chama, nos espectros obtidos essas intensidades apresentaram valores invertidos. Este esquema experimental merece uma melhor investigação, uma vez

que foi concluído que a absorção é intensa nesta região, verificado pelos experimentos de absorção e que existe uma contribuição da linha $Q_1(9)$ do espectro que pode estar saturada.

Nos experimentos utilizando o método do gráfico de Boltzmann na região da transição $OH\ A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi\ (0,0)$, (linhas $S_{21}\ (1)$ a $S_{21}(10)$) as temperaturas determinadas registradas foram, em geral, acima de 3000 K para as chamas de etanol líquido e GLP. As retas obtidas nos gráficos de Boltzmann forneceram, de certo modo, valores muito baixos para o fator de correlação e não se obteve reprodutibilidade nos experimentos realizados. Os problemas encontrados com a medição de intensidade do feixe laser podem explicar estes fatos.

Entretanto, a melhor medida de temperatura foi obtida utilizando o método do gráfico de Boltzmann na transição $OH\ A^2\Sigma \leftarrow X^2\Pi\ (1,0)$ (linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$), com o laser sintonizado na região de 280 nm. Nestes experimentos, utilizou-se o etanol vaporizado na queima. As temperaturas com esta configuração foram coerentes e os gráficos de Boltzmann apresentaram bons coeficientes de correlação. Para as posições ao longo do eixo longitudinal da chama acima do queimador, entre 2,5 mm e 55 mm, as chamas de etanol vaporizado estequiométricas, forneceram temperaturas entre $2198\ K \pm 65\ K$ e $2295\ K \pm 127\ K$; para as chamas pobres, entre $2008\ K \pm 40\ K$ e $2246\ K \pm 90\ K$ e para chamas ricas, entre $1905\ K \pm 64\ K$ e $2238\ K \pm 155\ K$. Medições de chamas de GLP forneceram temperaturas entre $2441\ K \pm 110\ K$ e $2631\ K \pm 100\ K$ para chamas estequiométricas, entre $2423\ K \pm 102\ K$ e $2622\ K \pm 106\ K$ para chamas pobres e $2403\ K \pm 109\ K$ e $2605\ K \pm 124\ K$ para chamas ricas, em três posições da chama acima do queimador (2,5 mm, 5,0 mm e 15 mm). Para as chamas de etanol, há excelente concordância com os valores obtidos pela técnica de LIF e os obtidos pela técnica da linha reversa do sódio.

Finalizando, foi realizada, também, uma simulação da queima de etanol/ O_2 /ar utilizando-se o programa CHEMKIN-PREMIX. A concentração relativa dos radicais OH na chama de etanol obtida pelo programa, quando se utiliza o perfil de temperatura experimental, mostra boa concordância com a concentração relativa obtida experimentalmente. Esta simulação foi feita utilizando-se rotina para queimador estabilizado.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Programa utilizado para tratamento de dados das linhas de excitação de LIF na região de 303 nm ($S_{21}(7)$) e 309 nm ($Q_{21}(9)$), método proposto por Catollica [11].

Dados necessários: localização do arquivo

O arquivo original é formado por 3 colunas.

A segunda coluna é a que tem os dados de energia do detector

Atenção: O arquivo deve ter 0.(ponto) e não 0,(virgula)

Dados de entrada

Arq_Ent := "c:\Doutorado\Corat\2004\09-03\309-a-3"

Arq_Branco := "c:\Doutorado\Corat\2004\09-03\branco"

aspik := 0.2 *Define-se qual é o spike*

Nome e localização do arquivo de entrada (cria o arquivo de saída - arquivo .dat, localizado no mesmo diretório do arquivo de entrada)

Term := ".dat"

Arq_Saida := concat (Arq_Ent, Term)

PROGRAMA

M := READPRN(Arq_Ent)

Branco := READPRN(Arq_Branco)

i := 0..rows(M) - 1 j := 0..cols(M) - 1 k := 0..rows(Branco) - 1

rows(M) = 6400 cols(M) = 3

V é a matriz da coluna dos dados referentes ao espectro de LIF

Nesta etapa, o espectro é invertido e deslocado para a posição zero

$V_{i,0} := M_{i,1}$

maxV := max(V) maxV = 4.29

$LIF_{i,0} := -(V_{i,0} - \max V)$

O vetor E é a coluna referente aos dados de energia do laser como medidos pelo detector

$$\text{media} := \frac{\left(\sum_i M_{i,2} \right)}{\text{rows}(M)} \quad \text{media_Branco} := \frac{\left(\sum_k \text{Branco}_{k,2} \right)}{\text{rows}(\text{Branco})}$$

$$\text{media} = 0.544742 \quad \text{media_Branco} = 0.395752$$

Para garantir que os dois ultimos valores do espectro não sejam spike:

$$M_{\text{rows}(M)-1,2} := \text{media} \quad \text{Branco}_{\text{rows}(\text{Branco})-1,2} := \text{media_Branco}$$

$$M_{\text{rows}(M)-2,2} := \text{media} \quad \text{Branco}_{\text{rows}(\text{Branco})-1,2} := \text{media_Branco}$$

$$\text{Corr}(\text{spike}) := \begin{array}{|l} \text{for } i \in 0.. \text{rows}(M) - 1 \\ \quad \left| \begin{array}{|l} E_{i,0} \leftarrow M_{i,2} \text{ if } M_{i,2} > \text{spike} \\ \text{otherwise} \\ \quad \left| \begin{array}{|l} E_{i,0} \leftarrow M_{i+1,2} \text{ if } M_{i+1,2} > \text{spike} \\ E_{i,0} \leftarrow \text{media} \text{ otherwise} \end{array} \right. \end{array} \right. \\ E \end{array}$$

$$\text{Corr_Branco}(\text{spike}) := \begin{array}{|l} \text{for } i \in 0.. \text{rows}(\text{Branco}) - 1 \\ \quad \left| \begin{array}{|l} E_{i,0} \leftarrow \text{Branco}_{i,2} \text{ if } \text{Branco}_{i,2} > \text{spike} \\ \text{otherwise} \\ \quad \left| \begin{array}{|l} E_{i,0} \leftarrow \text{Branco}_{i+1,2} \text{ if } \text{Branco}_{i+1,2} > \text{spike} \\ E_{i,0} \leftarrow \text{media_Branco} \text{ otherwise} \end{array} \right. \end{array} \right. \\ E \end{array}$$

$$\text{Energia_Laser} := \text{Corr}(\text{spike})$$

$$\text{Energia_Branco} := \text{Corr_Branco}(\text{spike})$$

Calculo do espectro:

$i := 0.. \text{rows}(M) - 1$

$S_{i,0} := M_{i,0} \quad S_{i,1} := \text{LIF}_{i,0} \quad S_{i,2} := \text{Energia_Laser}_{i,0}$

Smoothing dos dados de energia sem os pontos spikes

$X := S^{\langle 0 \rangle} \quad Y := S^{\langle 2 \rangle}$

$n := \text{rows}(S) \quad n = 6400$

$X_{\text{Branco}} := \text{Branco}^{\langle 0 \rangle} \quad Y_{\text{Branco}} := \text{Energia_Branco}^{\langle 0 \rangle}$

$\text{smu} := \text{supsmooth}(X, Y)$

$\text{smu_Branco} := \text{supsmooth}(X_{\text{Branco}}, Y_{\text{Branco}})$

$$\text{media_smu_Branco} := \frac{\left(\sum_k \text{smu_Branco}_{k,0} \right)}{\text{rows}(\text{smu_Branco})}$$

$$\text{media_smu_Branco} = 0.422916$$

Correção do espectro feita com o valor médio do branco

$$\text{LIF_corr}_{i,0} := S_{i,0}$$

$$\text{LIF_corr}_{i,1} := \frac{S_{i,1}}{(\text{smu}_{i,0} - \text{media_smu_Branco})}$$

$$\text{LIF_corr}_{i,2} := (\text{smu}_{i,0} - \text{media_smu_Branco})$$

Smoothing dos dados de LIF corrigidos

$$X1 := \text{LIF_corr}^{\langle 0 \rangle}$$

$$Y1 := \text{LIF_corr}^{\langle 1 \rangle}$$

$$\text{smu2} := \text{medsmooth}(Y1, 99)$$

$\text{LIF_corr}_{i,3} := \text{smu2}_{i,0}$

$\text{Saida}_{i,0} := \text{LIF_corr}_{i,0}$

$\text{Saida}_{i,1} := \text{LIF_corr}_{i,3}$

$\text{Saida}_{i,2} := \text{smu}_{i,0}$

$\text{WRITEPRN}(\text{Arq_Saida}) := \text{Saida}$

APÊNDICE 2

Programa desenvolvido para medição de intensidade das linhas $S_{21}(1)$ a $S_{21}(13)$ utilizando o método do Gráfico de Boltzmann.

FITA UMA LORENTZIANA COM OS PICOS DA REGIÃO S1 A S13

Dados necessários: localização do arquivo com o espectro, escala em angstroms

DADOS DE ENTRADA

Arq_Ent := "c:\Doutorado\Etapa Final-LIFR279_Estequiometria\Originais_Escala_nm\Esteq025cm2"

Term := ".dat"

Arq_Saida := concat (Arq_Ent, Term)

Cria o arquivo de saída - arquivo .dat, localizado no mesmo diretório do arquivo de entrada

PROGRAMA

M := READPRN(Arq_Ent)

i := 0..rows(M) - 1 j := 0..cols(M) - 1

rows(M) = 3.1×10^4 cols(M) = 2

S := $\begin{pmatrix} 2806.43 \\ 2802.93 \\ 2799.66 \\ 2796.67 \\ 2794.01 \\ 2791.72 \\ 2789.82 \\ 2788.33 \\ 2787.27 \\ 2786.65 \\ 2786.49 \\ 2786.80 \\ 2787.60 \end{pmatrix}$

i := 0..rows(M) - 1

Matrix(linhas) := $\begin{cases} \text{for } i \in 0..linhas \\ EM_{i,0} \leftarrow i \\ EM \end{cases}$

linhas := rows(M) - 1

$M^{(\lambda)}$:= Matrix(linhas)

cria uma coluna com os valores de i

larg := 0.30 para localizar os pontos a serem considerados no fitting

Ajuste das funções de Lorentz:

Intervalos das linhas a serem ajustadas:

j := 0..8

$S_{if,j,0} := S_{j,0} - larg$

matriz onde a coluna 0 tem os valores iniciais para a simulação de cada linha e a coluna 1, os valores finais

$S_{if,j,1} := S_{j,0} + larg$

j := 9..11

$S_{if,j,0} := S_{j,0} - \frac{larg}{3}$

$S_{if,j,1} := S_{j,0} + \frac{larg}{3}$

$S_{if,12,0} := S_{12,0} - larg$

$S_{if,12,1} := S_{12,0} + larg$

$\text{Valor}(\text{linhas}, S_i, S_f) :=$

```

i ← 0..linhas
teste_i ← S_i
teste_f ← S_f
indice ← 0
j ← 0
while teste_i > Mj,0
    indice ← indice + 1
    Ind0,0 ← indice
    j ← j + 1
while teste_f > Mj,0
    indice ← indice + 1
    Ind0,1 ← indice
    j ← j + 1
Ind

```

Verifica a posição dos dados de comprimento de onda máximo e mínimo na tabela de dados

	0	1
0	2806.13	2806.73
1	2802.63	2803.23
2	2799.36	2799.96
3	2796.37	2796.97
4	2793.71	2794.31
5	2791.42	2792.02
6	2789.52	2790.12
7	2788.03	2788.63
8	2786.97	2787.57
9	2786.55	2786.75
10	2786.39	2786.59
11	2786.7	2786.9
12	2787.3	2787.9

$\text{Valor1} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{0,0}}, S_{\text{if}_{0,1}})$ $\text{Valor1} = (27918 \ 28668)$
 $\text{Valor2} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{1,0}}, S_{\text{if}_{1,1}})$ $\text{Valor2} = (23537 \ 24292)$
 $\text{Valor3} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{2,0}}, S_{\text{if}_{2,1}})$ $\text{Valor3} = (19398 \ 20158)$
 $\text{Valor4} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{3,0}}, S_{\text{if}_{3,1}})$ $\text{Valor4} = (15626 \ 16371)$
 $\text{Valor5} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{4,0}}, S_{\text{if}_{4,1}})$ $\text{Valor5} = (12409 \ 13123)$
 $\text{Valor6} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{5,0}}, S_{\text{if}_{5,1}})$ $\text{Valor6} = (9676 \ 10442)$
 $\text{Valor7} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{6,0}}, S_{\text{if}_{6,1}})$ $\text{Valor7} = (7127 \ 7871)$
 $\text{Valor8} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{7,0}}, S_{\text{if}_{7,1}})$ $\text{Valor8} = (5493 \ 6153)$
 $\text{Valor9} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{8,0}}, S_{\text{if}_{8,1}})$ $\text{Valor9} = (4081 \ 4979)$
 $\text{Valor10} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{9,0}}, S_{\text{if}_{9,1}})$ $\text{Valor10} = (3415 \ 3711)$
 $\text{Valor11} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{10,0}}, S_{\text{if}_{10,1}})$ $\text{Valor11} = (3177 \ 3475)$
 $\text{Valor12} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{11,0}}, S_{\text{if}_{11,1}})$ $\text{Valor12} = (3637 \ 3959)$
 $\text{Valor13} := \text{Valor}(\text{linhas}, S_{\text{if}_{12,0}}, S_{\text{if}_{12,1}})$ $\text{Valor13} = (4641 \ 5349)$

$\text{Int}_{0,0} := \text{Valor1}_{0,0}$ $\text{Int}_{0,1} := \text{Valor1}_{0,1}$
 $\text{Int}_{1,0} := \text{Valor2}_{0,0}$ $\text{Int}_{1,1} := \text{Valor2}_{0,1}$
 $\text{Int}_{2,0} := \text{Valor3}_{0,0}$ $\text{Int}_{2,1} := \text{Valor3}_{0,1}$
 $\text{Int}_{3,0} := \text{Valor4}_{0,0}$ $\text{Int}_{3,1} := \text{Valor4}_{0,1}$
 $\text{Int}_{4,0} := \text{Valor5}_{0,0}$ $\text{Int}_{4,1} := \text{Valor5}_{0,1}$
 $\text{Int}_{5,0} := \text{Valor6}_{0,0}$ $\text{Int}_{5,1} := \text{Valor6}_{0,1}$
 $\text{Int}_{6,0} := \text{Valor7}_{0,0}$ $\text{Int}_{6,1} := \text{Valor7}_{0,1}$

matriz com os intervalos de comprimento de onda de cada pico a ser fitado.

$\text{Int}_{7,0} := \text{Valor}_{8,0,0}$ $\text{Int}_{7,1} := \text{Valor}_{8,0,1}$
 $\text{Int}_{8,0} := \text{Valor}_{9,0,0}$ $\text{Int}_{8,1} := \text{Valor}_{9,0,1}$
 $\text{Int}_{9,0} := \text{Valor}_{10,0,0}$ $\text{Int}_{9,1} := \text{Valor}_{10,0,1}$
 $\text{Int}_{10,0} := \text{Valor}_{11,0,0}$ $\text{Int}_{10,1} := \text{Valor}_{11,0,1}$
 $\text{Int}_{11,0} := \text{Valor}_{12,0,0}$ $\text{Int}_{11,1} := \text{Valor}_{12,0,1}$
 $\text{Int}_{12,0} := \text{Valor}_{13,0,0}$ $\text{Int}_{12,1} := \text{Valor}_{13,0,1}$

Definição dos valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados:

Linha S1:

$\text{linha} := 1$
 $s := \text{linha} - 1$
 $d := \text{Int}_{s,0} \quad d = 27918$
 $e := \text{Int}_{s,1} \quad e = 28668$
 $i := d..e$
 $\text{vx}_1_{i-d} := M_{i,0}$
 $\text{vy}_1_{i-d} := M_{i,1}$

Larg := 0.03

Int =

	0	1
0	27918	28668
1	23537	24292
2	19398	20158
3	15626	16371
4	12409	13123
5	9676	10442
6	7127	7871
7	5493	6153
8	4081	4979
9	3415	3711
10	3177	3475
11	3637	3959
12	4641	5349

Função:

$$y_0 + \frac{2bl \cdot A}{\pi \left[4(x - x_c)^2 + bl^2 \right]}$$

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(\text{vy}_1, \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Função em termos de um vetor dos parâmetros desconhecidos:
 $P_0 = \text{largura}$ $P_1 = \text{área}$ $P_2 = \text{centro da linha}$ $P_3 = \text{linha de base}$

$$\frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x - P_2)^2 + (P_0)^2 \right]} + P_3$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_1(x_1, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_1 - P_2)^2 + (P_0)^2 \right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_1 - P_2)^2 - (P_0)^2 \right]}{\left[4(x_1 - P_2)^2 + (P_0)^2 \right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_1 - P_2)^2 + (P_0)^2 \right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 \cdot P_1 \cdot P_0 \cdot (x_1 - P_2)}{\left[4(x_1 - P_2)^2 + (P_0)^2 \right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$\text{PlsM}_1 := \text{genfit}(\text{vx}_1, \text{vy}_1, \text{Chutes}, \text{FM}_1)$

Ajustando a função:

$$f(x_1) := FM_1(x_1, PlsM_1)_0$$

$$Altura := f(PlsM_1_2) - PlsM_1_3$$

$$Altura = 1081.569153$$

$$Saida_{linha-1,0} := Altura$$

$$Chutes = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 36.487806 \\ 2806.43 \\ 5 \end{pmatrix} \quad PlsM_1 = \begin{pmatrix} 0.037671 \\ 63.999659 \\ 2806.436048 \\ 134.58926 \end{pmatrix}$$

Linha S2:

$$linha := 2$$

$$s := linha - 1$$

$$d := Int_{s,0} \quad d = 23537$$

$$e := Int_{s,1} \quad e = 24292$$

$$i := d..e$$

$$vx_{2-i-d} := M_{i,0}$$

$$vy_{2-i-d} := M_{i,1}$$

$$Chutes := \begin{pmatrix} Larg \\ Larg \cdot \max(vy_2) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$FM_2(x_2, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_2 - P_2)^2 + (P_0)^2]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{[4(x_2 - P_2)^2 - (P_0)^2]}{[4(x_2 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_2 - P_2)^2 + (P_0)^2]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_2 - P_2)}{[4(x_2 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$$PlsM_2 := genfit(vx_2, vy_2, Chutes, FM_2)$$

Ajustando a função:

$$f(x_2) := FM_2(x_2, PlsM_2)_0$$

$$Altura := f(PlsM_2_2) - PlsM_2_3$$

$$Altura = 1767.954674$$

$$Saida_{linha-1,0} := Altura$$

$$Chutes = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 54.885021 \\ 2802.93 \\ 5 \end{pmatrix} \quad PlsM_2 = \begin{pmatrix} 0.0387 \\ 107.473849 \\ 2802.931462 \\ 111.324508 \end{pmatrix}$$

Linha S3:

$$linha := 3$$

$$s := linha - 1$$

$$d := Int_{s,0} \quad d = 19398$$

$$e := Int_{s,1} \quad e = 20158$$

$$i := d..e$$

$$vx_{3-i-d} := M_{i,0}$$

$$vy_{3-i-d} := M_{i,1}$$

$$Chutes := \begin{pmatrix} Larg \\ Larg \cdot \max(vy_{3-i-d}) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$FM_3(x_3, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_3 - P_2)^2 + (P_0)^2]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{[4(x_3 - P_2)^2 - (P_0)^2]}{[4(x_3 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_3 - P_2)^2 + (P_0)^2]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_3 - P_2)}{[4(x_3 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_3 := genfit(vx_3, vy_3, Chutes, FM_3)

Ajustando a função:

$f(x_3) := FM_3(x_3, PlsM_3)_0$

$Altura := f(PlsM_3_2) - PlsM_3_3$

Altura = 1764.596093

Saida_{linha-1,0} := Altura

$$Chutes = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 56.213709 \\ 2799.66 \\ 5 \end{pmatrix} \quad PlsM_3 = \begin{pmatrix} 0.039373 \\ 109.134063 \\ 2799.660196 \\ 112.772545 \end{pmatrix}$$

Linha S4:

linha := 4

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 15626

e := Int_{s,1} e = 16371

i := d..e

vx_4_{i-d} := M_{i,0}

vy_4_{i-d} := M_{i,1}

$$Chutes := \begin{pmatrix} Larg \\ Larg \cdot \max(vy_4) \langle \phi \rangle \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$FM_4(x_4, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_4 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_4 - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_4 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_4 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_4 - P_2)}{\left[4(x_4 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_4 := genfit(vx_4,vy_4,Chutes,FM_4)

Ajustando a função:

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 52.585368 \\ 2796.67 \\ 5 \end{pmatrix}$$

$$\text{PlsM}_4 = \begin{pmatrix} 0.040316 \\ 104.815663 \\ 2796.673319 \\ 97.479468 \end{pmatrix}$$

f(x_4) := FM_4(x_4,PlsM_4)_0

Altura := f(PlsM_4_2) - PlsM_4_3

Altura = 1655.107807

Saida_{linha-1,0} := Altura

Linha S5:

linha := 5

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 12409

e := Int_{s,1} e = 13123

i := d..e

vx_5_{i-d} := M_{i,0}

vy_5_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(vy_5^{(\phi)}) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_5(x_5, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_5 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_5 - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_5 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_5 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_5 - P_2)}{\left[4(x_5 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_5 := genfit(vx_5, vy_5, Chutes, FM_5)

Ajustando a função:

f(x_5) := FM_5(x_5, PlsM_5)_0

Altura := f(PlsM_5_2) - PlsM_5_3

Altura = 1394.161009

Saida_{linha-1,0} := Altura

Linha S6:

linha := 6

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 9676

e := Int_{s,1} e = 10442

i := d..e

vx_6_{i-d} := M_{i,0}

vy_6_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(\text{vy}_6 \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_6(x_6, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_6 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_6 - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_6 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_6 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_6 - P_2)}{\left[4(x_6 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 44.970966 \\ 2794.01 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_5 = \begin{pmatrix} 0.056835 \\ 124.464951 \\ 2794.013554 \\ 82.378896 \end{pmatrix}$$

PlsM_6 := genfit(vx_6, vy_6, Chutes, FM_6)

Ajustando a função:

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 37.356564 \\ 2791.72 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_6 = \begin{pmatrix} 0.038249 \\ 70.254097 \\ 2791.723887 \\ 90.579325 \end{pmatrix}$$

f(x_6) := FM_6(x_6, PlsM_6)

Altura := f(PlsM_6_2) - PlsM_6_3

Altura = 1169.300608

Saida_{linha-1,0} := Altura

Linha S7:

linha := 7

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 7127

e := Int_{s,1} e = 7871

i := d..e

vx_12_{i-d} := M_{i,0}

vy_12_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(vy_{12} \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_{12}(x_{12}, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4 \cdot (x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4 \cdot (x_{12} - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4 \cdot (x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4 \cdot (x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_{12} - P_2)}{\left[4 \cdot (x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_12 := genfit(vx_12, vy_12, Chutes, FM_12)

Ajustando a função:

f(x_12) := FM_12(x_12, PlsM_12)₀

Altura := f(PlsM_12₂) - PlsM_12₃

Altura = 926.803298

Saida_{linha-1,0} := Altura

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 30.048783 \\ 2789.82 \\ 5 \end{pmatrix}$$

$$\text{PlsM}_12 = \begin{pmatrix} 0.043087 \\ 62.727603 \\ 2789.81752 \\ 81.392905 \end{pmatrix}$$

Linha S8:

linha := 8

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 5493

e := Int_{s,1} e = 6153

i := d..e

vx_8_{i-d} := M_{i,0}

vy_8_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(vy_8) \langle \phi \rangle \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos}$$

$$\text{FM}_8(x_8, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_8 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_8 - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_8 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_8 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 \cdot P_1 \cdot P_0 \cdot (x_8 - P_2)}{\left[4(x_8 - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_8 := genfit(vx_8,vy_8,Chutes,FM_8)

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 25.449479 \\ 2788.33 \\ 5 \end{pmatrix}$$

$$\text{PlsM}_8 = \begin{pmatrix} 0.043969 \\ 50.894584 \\ 2788.33731 \\ 98.482564 \end{pmatrix}$$

$f(x_8) := \text{FM}_8(x_8, \text{PlsM}_8)_0$ *Ajustando a função:*

$$\text{Altura} := f(\text{PlsM}_8_2) - \text{PlsM}_8_3$$

$$\text{Altura} = 736.891333$$

$$\text{Saida}_{\text{linha}-1,0} := \text{Altura}$$

Linha S9:

$$\text{linha} := 9$$

$$s := \text{linha} - 1$$

$$d := \text{Int}_{s,0} \quad d = 4081$$

$$e := \text{Int}_{s,1} \quad e = 4979$$

$$i := d..e$$

$$vx_9_{i-d} := M_{i,0}$$

$$vy_9_{i-d} := M_{i,1}$$

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(vy_9) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_9(x_9, P) := \begin{pmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_9 - P_2)^2 + (P_0)^2]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{[4(x_9 - P_2)^2 - (P_0)^2]}{[4(x_9 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{[4(x_9 - P_2)^2 + (P_0)^2]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_9 - P_2)}{[4(x_9 - P_2)^2 + (P_0)^2]^2} \end{pmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_9 := genfit(vx_9,vy_9,Chutes,FM_9)

Ajustando a função.

f(x_9) := FM_9(x_9,PlsM_9)_0

Altura := f(PlsM_9_2) - PlsM_9_3

Altura = 650.190604

Saida_{linha-1,0} := Altura

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 23.303137 \\ 2787.27 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_9 = \begin{pmatrix} 0.047913 \\ 48.933929 \\ 2787.271712 \\ 97.058448 \end{pmatrix}$$

Linha S10:

linha := 10

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 3415

e := Int_{s,1} e = 3711

i := d..e

vx_10_{i-d} := M_{i,0}

vy_10_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(\text{vy}_{10} \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_{10}(x_{10}, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{10} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_{10} - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_{10} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{10} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_{10} - P_2)}{\left[4(x_{10} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

PlsM_10 := genfit(vx_10, vy_10, Chutes, FM_10)

Ajustando a função:

f(x_10) := FM_10(x_10, PlsM_10)_0

Altura := f(PlsM_10_2) - PlsM_10_3

Altura = 500.655205

Saida
linha-1, 0 := Altura

Linha S11:

linha := 11

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 3177

e := Int_{s,1} e = 3475

i := d..e

vx_11_{i-d} := M_{i,0}

vy_11_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(\text{vy}_11 \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_{11}(x_{11}, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4 \cdot (x_{11} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4 \cdot (x_{11} - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4 \cdot (x_{11} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4 \cdot (x_{11} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 \cdot P_1 \cdot P_0 \cdot (x_{11} - P_2)}{\left[4 \cdot (x_{11} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 18.49942 \\ 2786.65 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_{10} = \begin{pmatrix} 0.037671 \\ 29.625555 \\ 2786.648561 \\ 79.289494 \end{pmatrix}$$

PlsM_11 := genfit(vx_11,vy_11,Chutes,FM_11)

Ajustando a função:

f(x_11) := FM_11(x_11,PlsM_11)₀

Altura := f(PlsM_11₂) - PlsM_11₃

Altura = 296.460446

Saida_{linha-1,0} := Altura

Linha S12:

linha := 12

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 3637

e := Int_{s,1} e = 3959

i := d..e

vx_12_{i-d} := M_{i,0}

vy_12_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg} \cdot \max(\text{vy}_{12} \langle \phi \rangle) \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_{12}(x_{12}, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_{12} - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_{12} - P_2)}{\left[4(x_{12} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 10.425088 \\ 2786.49 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_{11} = \begin{pmatrix} 0.074994 \\ 34.923171 \\ 2786.501829 \\ 42.016646 \end{pmatrix}$$

PlsM_12 := genfit(vx_12, vy_12, Chutes, FM_12)

Ajustando a função:

f(x_12) := FM_12(x_12, PlsM_12)_0

Altura := f(PlsM_12_2) - PlsM_12_3

Altura = 168.266626

Saida_{linha-1,0} := Altura

Linha S13:

linha := 13

s := linha - 1

d := Int_{s,0} d = 4641

e := Int_{s,1} e = 5349

i := d..e

vx_13_{i-d} := M_{i,0}

vy_13_{i-d} := M_{i,1}

$$\text{Chutes} := \begin{pmatrix} \text{Larg} \\ \text{Larg-max}(vy_{13})^{(0)} \\ S_{s,0} \\ 5 \end{pmatrix}$$

Vetor com os chutes para os parâmetros desconhecidos

$$\text{FM}_{13}(x_{13}, P) := \begin{bmatrix} \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{13} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} + P_3 \\ \frac{(2 \cdot P_1)}{\pi} \cdot \frac{\left[4(x_{13} - P_2)^2 - (P_0)^2\right]}{\left[4(x_{13} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ \frac{2}{\pi} \cdot \frac{P_0}{\left[4(x_{13} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]} \\ \frac{1}{\pi} \cdot \frac{16 P_1 \cdot P_0 \cdot (x_{13} - P_2)}{\left[4(x_{13} - P_2)^2 + (P_0)^2\right]^2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

Este é um vetor cujo primeiro componente é a função a ser fitada e os demais componentes são as derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros que estão sendo avaliados.

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 30.048783 \\ 2786.8 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{PlsM}_{12} = \begin{pmatrix} 0.020044 \\ 5.29786 \\ 2786.795285 \\ 150.866014 \end{pmatrix}$$

$$\text{PlsM_13} := \text{genfit}(\text{vx_13}, \text{vy_13}, \text{Chutes}, \text{FM_13})$$

Ajustando a função:

$$\text{Chutes} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 11.600465 \\ 2787.6 \\ 5 \end{pmatrix} \qquad \text{PlsM_13} = \begin{pmatrix} 0.026738 \\ 6.705622 \\ 2787.609686 \\ 110.798468 \end{pmatrix}$$

$$f(\text{x_13}) := \text{FM_13}(\text{x_13}, \text{PlsM_13})_0$$

$$\text{Altura} := f(\text{PlsM_13}_2) - \text{PlsM_13}_3$$

$$\text{Altura} = 159.657297$$

$$\text{Saida}_{\text{linha}-1,0} := \text{Altura}$$

$$\text{WRITEPRN}(\text{Arq_Saida}) := \text{Saida}$$

Saida =

	0
0	1081.569153
1	1767.954674
2	1764.596093
3	1655.107807
4	1394.161009
5	1169.300608
6	926.803298
7	736.891333
8	650.190604
9	500.655205
10	296.460446
11	168.266626
12	159.657297

APÊNDICE 3

Programa desenvolvido para cálculo da temperatura utilizando o método do gráfico de Boltzmann, partindo dos dados de intensidade fornecido pelo programa utilizado para medição de intensidade das linhas (Apêndice 2).

Plot de Boltzmann

Uso da transição de absorção $^2\Pi(v=0) - ^2A(v=1)$ - linhas de S21(1) a S21(18) (278,6 nm a 280,8 nm)
Energias rotacionais f1 do eletrônico fundamental - Dieke Crosswhite - pág. 135

Aqui estão os dados de entrada: níveis envolvidos e intensidade de fluorescência correspondentes.

espectros := 2 número de espectros a serem lidos e considerados na média, no máximo de 3.

Arq_Ent1 := "c:\Doutorado\Etapa Final-LIFR279_Estequiométrica\Esteq05cm1.txt"
Arq_Ent2 := "c:\Doutorado\Etapa Final-LIFR279_Estequiométrica\Esteq05cm2.txt"
Arq_Ent3 := "c:\Doutorado\Etapa Final-LIFR279_Estequiométrica\Esteq05cm3.txt"

nome e localização dos
arquivos a serem lidos

Níveis :=	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \\ 11 \\ 12 \\ 13 \\ 14 \\ 15 \\ 16 \\ 17 \\ 18 \end{pmatrix}$	E :=	$\begin{pmatrix} 0.03 \\ 83.9 \\ 202.37 \\ 355.87 \\ 544.82 \\ 769.17 \\ 1029.1 \\ 1324.24 \\ 1654.5 \\ 2019.53 \\ 2419.05 \\ 2852.36 \\ 3319.31 \\ 3819.01 \\ 4251.19 \\ 4915.04 \\ 5510.05 \\ 6135.33 \end{pmatrix}$	B_S21 :=	$\begin{pmatrix} 5.03210^7 \\ 5.38810^7 \\ 4.74610^7 \\ 3.97510^7 \\ 3.29210^7 \\ 2.73810^7 \\ 2.29810^7 \\ 1.95010^7 \\ 1.67410^7 \\ 1.45410^7 \\ 1.27510^7 \\ 1.13010^7 \\ 1.01110^7 \\ 9.12310^6 \\ 8.30610^6 \\ 7.62610^6 \\ 7.06110^6 \\ 6.59510^6 \end{pmatrix}$
-----------	---	------	--	----------	--

Desp deve ter o mesmo número de linhas que o vetor com as intensidades das linhas a serem lidas do arquivo.
Preencha com **zero (0)** a posição correspondente aos níveis a serem desprezados

Desp :=	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	Todas :=	$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	Boas :=	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
---------	--	----------	--	---------	---

```

Media(espectros ) :=
  i ← 0..rows(Desp)
  if espectros = 1
    M ← READPRN(Arq_Ent1)
    M ← M ÷ max(M⟨0⟩)
  if espectros = 2
    M⟨0⟩ ← READPRN(Arq_Ent1)
    M⟨0⟩ ← M⟨0⟩ ÷ max(M⟨0⟩)
    M⟨1⟩ ← READPRN(Arq_Ent2)
    M⟨1⟩ ← M⟨1⟩ ÷ max(M⟨1⟩)
  if espectros = 3
    M⟨0⟩ ← READPRN(Arq_Ent1)
    M⟨0⟩ ← M⟨0⟩ ÷ max(M⟨0⟩)
    M⟨1⟩ ← READPRN(Arq_Ent2)
    M⟨1⟩ ← M⟨1⟩ ÷ max(M⟨1⟩)
    M⟨2⟩ ← READPRN(Arq_Ent3)
    M⟨2⟩ ← M⟨2⟩ ÷ max(M⟨2⟩)
  M

```

IFlu := Media(espectros)

j := 0..cols(IFlu) - 1

i := 0..rows(IFlu) - 1

$$I_Flu_{i,0} := \frac{\left(\sum_j IFlu_{i,j} \right)}{\text{cols}(IFlu)}$$

$$Desvio_{i,0} := \sqrt{\frac{\sum_j (IFlu_{i,j} - I_Flu_{i,0})^2}{\text{cols}(IFlu) \cdot (\text{cols}(IFlu) - 1)}}$$

IFlu =

	0	1
0	0.586	0.622
1	0.814	0.924
2	1	1
3	0.92	0.964
4	0.88	0.884
5	0.695	0.722
6	0.586	0.535
7	0.466	0.434
8	0.413	0.327
9	0.303	0.221
10	0.232	0.204
11	0.105	0.132
12	0.104	0.099

I_Flu =

	0
0	0.604
1	0.869
2	1
3	0.942
4	0.882
5	0.709
6	0.56
7	0.45
8	0.37
9	0.262
10	0.218
11	0.119
12	0.102

Desvio =

	0
0	0.018
1	0.055
2	0
3	0.022
4	1.702·10 ⁻³
5	0.013
6	0.026
7	0.016
8	0.043
9	0.041
10	0.014
11	0.013
12	2.616·10 ⁻³

Cálculo da temperatura

pontos := rows(I_Flu)

```
Dados(pontos) :=
  j ← 0
  for i ∈ 0..pontos - 1
    if Despi > 0
      Dj,0 ←  $\frac{I\_Flu_i}{\max(I\_Flu)}$ 
      Dj,1 ← (Niveisi + 0.5) · 2 + 1
      Dj,2 ← B_S21i
      Dj,3 ← Ei
      Dj,4 ← Desvioi
      j ← j + 1
```

D_e := Dados(pontos)

i := 0..rows(D_e) - 1

fator_est_i := D_{e,i,1} · D_{e,i,2}

	0	1	2	3	4	fator_est _i =
0	0.604	4	50320000	0.03	0.0182	2.013·10 ⁸
1	0.8687	6	53880000	83.9	0.0549	3.233·10 ⁸
2	1	8	47460000	202.37	0	3.797·10 ⁸
3	0.9421	10	39750000	355.87	0.0221	3.975·10 ⁸
4	0.8821	12	32920000	544.82	0.0017	3.95·10 ⁸
5	0.7089	14	27380000	769.17	0.0134	3.833·10 ⁸
6	0.5603	16	22980000	1029.1	0.0256	3.677·10 ⁸
7	0.4504	18	19500000	1324.24	0.0159	3.51·10 ⁸
8	0.3697	20	16740000	1654.5	0.043	3.348·10 ⁸
9	0.2622	22	14540000	2019.53	0.0409	3.199·10 ⁸
10	0.2181	24	12750000	2419.05	0.0139	3.06·10 ⁸
11	0.1189	26	11300000	2852.36	0.0134	2.938·10 ⁸
12	0.1017	28	10110000	3319.31	0.0026	2.831·10 ⁸

Determinando a reta:

$$X_i := D_{e,i,3} \quad Y_i := \ln \left(\frac{D_{e,i,0}}{\text{fator_est}_i} \right) \quad \text{Desvio}Y_{i,0} := \frac{\ln(D_{e,i,0} + D_{e,i,4}) - \ln(D_{e,i,0} - D_{e,i,4})}{2}$$

$$\text{Desvio}Y_{i,1} := Y_i - \text{Desvio}Y_{i,0} \quad \text{Desvio}Y_{i,2} := Y_i + \text{Desvio}Y_{i,0}$$

$$b_0 := \text{intercept}(X, Y) \quad b_1 := \text{slope}(X, Y)$$

$$b_0 = -19.619 \quad b_1 = -6.466 \times 10^{-4}$$

$$\text{reta} := b_0 + X \cdot b_1 \quad \text{corr}(X, Y)^2 = 0.991$$

$$\text{corr}(X, Y) = -0.9956 \quad \text{stderr}(X, Y) = 0.07$$

Erros em funções de grandezas afetadas por erros

$$\bar{y} + \Delta\bar{y} = f(\bar{x} + \Delta\bar{x})$$

$$\bar{y} - \Delta\bar{y} = f(\bar{x} - \Delta\bar{x})$$

$$\Delta\bar{y} = \frac{|f(\bar{x} + \Delta\bar{x}) - f(\bar{x} - \Delta\bar{x})|}{2}$$

 $X =$

	0
0	0.03
1	83.9
2	202.37
3	355.87
4	544.82
5	769.17
6	$1.029 \cdot 10^3$
7	$1.324 \cdot 10^3$
8	$1.655 \cdot 10^3$
9	$2.02 \cdot 10^3$
10	$2.419 \cdot 10^3$
11	$2.852 \cdot 10^3$
12	$3.319 \cdot 10^3$

 $Y =$

	0
0	-19.624
1	-19.735
2	-19.755
3	-19.86
4	-19.92
5	-20.108
6	-20.302
7	-20.474
8	-20.624
9	-20.922
10	-21.062
11	-21.628
12	-21.747

 $\text{Desvio}Y =$

	0	1	2
0	0.03	-19.655	-19.594
1	0.063	-19.798	-19.671
2	0	-19.755	-19.755
3	0.023	-19.884	-19.837
4	$1.93 \cdot 10^{-3}$	-19.922	-19.918
5	0.019	-20.127	-20.09
6	0.046	-20.348	-20.256
7	0.035	-20.509	-20.439
8	0.117	-20.741	-20.507
9	0.157	-21.079	-20.765
10	0.064	-21.126	-20.998
11	0.113	-21.742	-21.515
12	0.026	-21.773	-21.722

$$x_{\text{medio}} := \frac{1}{\text{rows}(X)} \cdot \sum_i X_i$$

$$y_{\text{medio}} := \frac{1}{\text{rows}(Y)} \cdot \sum_i Y_i$$

$$x_{\text{medio}} = 1.275 \times 10^3$$

$$y_{\text{medio}} = -20.443$$

Erro padrão do estimador de coeficiente angular:

$$\text{erro_b1} := \frac{\text{stderr}(X, Y)}{\sqrt{\sum_i (X_i - x_{\text{medio}})^2}}$$

Limites de temperatura pela reta:

$$T_{\text{min}} := \frac{-1.430926}{(b_1 - \text{erro_b1})}$$

$$T_{\text{max}} := \frac{-1.430926}{(b_1 + \text{erro_b1})}$$

$$T_{\text{media}} := \frac{(T_{\text{min}} + T_{\text{max}})}{2}$$

$$T_{\text{reta}} := \frac{-1.430926}{(b_1)}$$

$$S := T_{\text{media}} - T_{\text{min}}$$

$$T_{\text{reta}} = 2213$$

$$T_{\text{media}} = 2215 \quad \pm S = 63$$

$$\text{corr}(X, Y) = -0.99568 = 63$$

$$\text{corr}(X, Y)^2 = 0.991$$

$$\text{corr}(X, Y) = -0.9956$$

$$\text{corr}(X, Y)^2 = 0.991$$

APÊNDICE 4

**Arquivo de entrada utilizado na rotina CHEMKIN-PREMIX para as chamas
estequiométrica, pobre e rica:**

/ CHAMA ESTEQUIOMÉTRICA

```
/QUEIMADOR ESTABILIZADO, ENTRANDO COM PERFIL DE TEMPERATURA
EXPERIMENTAL
BURN
TGIV
/ Se houver falha da sub Newton, faça 100 passos de 1.E-6
TIME 100 1.00E-6
/ Grade inicial de 20 pontos
NPTS 20
/ Intervalo de cálculo (tamanho da chama, em cm)
XEND 5.5
/ Pressão (atmosfera) e fluxo de massa de entrada, em g/cm**2.s
PRES 1
FLRT 3.7
/ Critério de adaptação da grade
GRAD 0.2
CURV 0.5
/ Frações molares antes da reação
MOLE
REAC c2h5oh 0.21
REAC o2 0.61
REAC n2 0.18
/ Frações molares estimadas de produtos
PROD h2o 0.52
PROD co2 0.34
PROD n2 0.14
/ Frações molares estimadas de intermediários
INTM h2o2 .00001
INTM ho2 .001
INTM h2 .01
/ Tolerâncias para iterações de Newton
ATOL 1.E-10
RTOL 1.E-4
/ Tolerâncias para os passos de tempo da iteração de Newton
ATIM 1.E-5
RTIM 1.E-5
/ Controle de impressão
/ (Valor 1 = menos etapas intermediarias serão impressas.
/ Se quiser mais, coloque o valor 2)
PRNT 1
/ Perfil de temperatura
TEMP 0.0 400.
TEMP 0.25 2192.
TEMP 0.5 2226
TEMP 1.5 2269
TEMP 2.5 2275
TEMP 3.5 2276
TEMP 4.5 2277
TEMP 5.5 2277
END
```

/ CHAMA POBRE

```
/ QUEIMADOR ESTABILIZADO, ENTRANDO COM PERFIL DE TEMPERATURA
EXPERIMENTAL
BURN
TGIV
/ Se houver falha da sub Newton, faça 100 passos de 1.E-6
TIME 100 1.00E-6
/ Grade inicial de 20 pontos
NPTS 20
/ Intervalo de cálculo (tamanho da chama, em cm)
XEND 5.5
/ Pressão (atmosfera) e fluxo de massa de entrada, em g/cm**2.s
PRES 1 !
FLRT 4.2 !
/ Critério de adaptação da grade
GRAD 0.2
CURV 0.5
/ Frações molares antes da reação
MOLE
REAC c2h5oh .18
REAC o2 .67
REAC n2 0.15
/ Frações molares estimadas de produtos
PROD h2o 0.516
PROD co2 0.344
PROD n2 0.140
/ Frações molares estimadas de intermediários
INTM h2o2 .00001
INTM ho2 .001
INTM h2 .01
/ Tolerâncias para iterações de Newton
ATOL 1.E-10
RTOL 1.E-4
/ Tolerâncias para os passos de tempo da iteração de Newton
ATIM 1.E-5
RTIM 1.E-5
/ Controle de impressão
/ (Valor 1 = menos etapas intermediárias serão impressas.
/ Se quiser mais, coloque o valor 2)
PRNT 1
/ Perfil de temperatura
TEMP 0.0 400.
TEMP 0.25 2007.
TEMP 0.5 2157
TEMP 1.5 2193
TEMP 2.5 2193
TEMP 3.5 2193
TEMP 4.5 2193
TEMP 5.5 2193
END
```

/ CHAMA RICA

/ QUEIMADOR ESTABILIZADO, ENTRANDO COM PERFIL DE TEMPERATURA
EXPERIMENTAL

BURN

TGIV

/ Se houver falha da sub Newton, faça 100 passos de 1.E-6

TIME 100 1.00E-6

/ Grade inicial de 20 pontos

NPTS 20

/ Intervalo de cálculo (tamanho da chama, em cm)

XEND 5.5

/ Pressão (atmosfera) e fluxo de massa de entrada, em g/cm**2.s

PRES 1

FLRT 3.1

/ Critério de adaptação da grade

GRAD 0.28

CURV 0.53

/ Frações molares antes da reação

MOLE

REAC c2h5oh 0.26

REAC o2 0.53

REAC n2 0.21

/ Frações molares estimadas de produtos

PROD h2o 0.516

PROD co2 0.344

PROD n2 0.140

/ Frações molares estimadas de intermediários

INTM h2o2 .00001

INTM ho2 .001

INTM h2 .01

/ Tolerâncias para iterações de Newton

ATOL 1.E-10

RTOL 1.E-4

/ Tolerâncias para os passos de tempo da iteração de Newton

ATIM 1.E-5

RTIM 1.E-5

/ Controle de impressão

/ (Valor 1 = menos etapas intermediarias serão impressas.

/ Se quiser mais, coloque o valor 2)

PRNT 1

/ Perfil de temperatura

TEMP 0.0 400.

TEMP 0.25 1892.

TEMP 0.5 2003.

TEMP 1.5 2134.

TEMP 2.5 2151.

TEMP 3.5 2154.

TEMP 4.5 2154.

TEMP 5.5 2154.

TEMP 6.0 2154.

END

ANEXOS

Programas Utilizados

ANEXO 1

Programa LIFBASE para Simulação dos Espectros

O LIFBASE é um software desenvolvido por J. Luque e D. R. Crosley [61] e inclui uma base de dados espectroscópicos para as bandas de OH (A-X), OD (A-X), CH (A-X, B-X, C-X), NO (A-X, D-X), CN (B-X), N₂ (B-X), SiH (A-X) e CF (A-X). Este software é adquirido pelo endereço eletrônico <http://www.sri.com/cem/lifbase>. A partir desta base de dados, o programa fornece os coeficientes de absorção e emissão de Einstein, tempos de vida radiativa, probabilidades de transição, frequências e fatores de Hönl-London, além de apresentar o espectro simulado para as transições eletrônicas, incluindo a possibilidade de modificar parâmetros interativamente. Na Figura - anexo 1 é apresentada a tela de entrada do programa LIFBASE de simulação de espectro.

O programa permite variar a banda eletrônica e valores espectroscópicos calculados, como: coeficientes de emissão e de absorção, probabilidades de transição, frequência, tempo de vida, taxa de pré-dissociação e supressão (“quenching”). Antes de se simular o espectro, alguns parâmetros devem ser determinados:

- tipo de espectro como: emissão, absorção, excitação de LIF e DFWM (Degenerate Four Wave Mixing);
- formas e larguras de linha: lorentziana, gaussiana, perfil de Voigt
- população inicial;
- outros parâmetros: intervalo do comprimento de onda que se deseja estudar, em unidades de Å (vácuo ou ar) ou cm⁻¹ e também pode ser incluído qualquer arquivo experimental para comparação com o simulado.

Depois das primeiras interações do espectro simulado, é apresentado na tela um menu completo para otimização da simulação que são:

- a população vibracional pode ser variada facilmente, e a população rotacional tem um menu especial e sofisticado para auxiliar na otimização;
- os espectros podem ser apresentados sobrepostos ou em janelas divididas. Contribuições de diferentes bandas vibracionais podem ser visualizadas com traços de área ou contorno residuais que estão também entre as opções;
- espectro experimental: resolução, nível de ruído, tipo de linha e pressão (se as taxas de supressão “quenching” estão envolvidas) podem ser variada num percurso

interativo;

- existem ferramentas para auxiliar nas comparações dos espectros simulado e experimental. O espectro experimental pode ser corrigido deslocando-se o comprimento de onda e linha de base. É possível uma subtração do modelo, o programa interpola e remove contribuições não desejáveis no espectro experimental. A indicação das transições rotacionais é outra ferramenta disponível e simplifica as análises do espectro;
- finalmente, o programa permite acumular e salvar espectros simulados e experimentais e distribuições rotacionais.

Figura - anexo 1. Tela de entrada do programa LIFBASE de simulação de espectro.

ANEXO 2

Programa CHEMKIN – PREMIX

O programa CHEMKIN com o pacote PREMIX, descreve motores de combustão interna que utiliza propagação de uma chama pré-misturada. Este modelo é capaz de descrever perfil de temperatura em duas configurações: em chamas em queimador estabilizado e em chamas se propagando livremente. Na Figura - anexo 2 é apresentada a tela de entrada que o usuário observa ao abrir o programa.

Em chamas em queimador estabilizado o programa considera-se dois casos:

- o perfil de temperatura é conhecido (freqüentemente a temperatura é obtida experimentalmente), neste caso, somente equações de transporte das espécies são resolvidas;
- o perfil de temperatura é determinado pela equação de conservação de energia.

Em muitas chamas há perdas significantes de calor para o meio externo que são desconhecidas ou de origem questionável. Estas chamas são difíceis de modelar. Porém, desde que a química depende fortemente da temperatura, é essencial o conhecimento preciso das temperaturas para obter conclusões a respeito do comportamento cinético-químico. Se o perfil de temperatura pode ser medido com precisão, é melhor usar este perfil que resolver as equações de conservação de energia. Se souber que as perdas são negligenciáveis, pode-se resolver o problema da chama em queimador estabilizado no qual as temperaturas são obtidas pelas equações de conservação de energia. A comparação dos dois modelos dá uma indicação das perdas de calor.

A segunda configuração utilizada é a chama se propagando livremente. Esta determina a velocidade característica da chama da mistura de gases em determinadas pressão e temperatura internas. Neste caso não há perdas de calor e a temperatura deve ser obtida a partir das equações de energia. A velocidade da chama depende, em parte, do transporte de calor, e prever a distribuição de temperatura é uma parte integral do cálculo da velocidade da chama.

Figura - anexo 2. Tela de entrada do programa de simulação CHEMKIN com o pacote PREMIX.

ANEXO 3

Programa GASEQ [58]

Este programa calcula, para problemas em equilíbrio, a temperatura e a concentração de espécies de chamas de diversos combustíveis, partindo de dados termodinâmicos. O programa permite a escolha entre diversos tipos de combustíveis e processos, como: composição em uma temperatura e em uma pressão definidas, temperatura e composição adiabática em pressão constante, composição em uma temperatura definida e em volume constante, temperatura e composição adiabática em volume constante, compressão ou expansão adiabática, cálculos da constante de equilíbrio, cálculos de coeficientes estequiométricos e cálculos de choque. Também é possível selecionar diversos produtos da reação analisada.

O software GASEQ possibilita, ainda:

- verificar dados como temperatura, volume e moles dos produtos, densidade, entalpia, entropia, etc;
- fixar a estequiometria da reação: deve-se selecionar o reagente a ser ajustado, clicar em “*set*” e digitar o valor da estequiometria;
- fixar a quantidade de moles de qualquer produto: deve-se selecionar o produto a ser ajustado e apertar a tecla F4;
- alterar as unidades mostradas pelo programa (moles/massa, calorias/Joules, atm/molécula cm^{-3} /mol cm^{-3} , mol dm^{-3}): deve-se clicar em “*Units*” e selecionar a unidade desejada

Na Figura - anexo 3 é apresentada a imagem que o usuário observa ao abrir o programa. Este programa é adquirido gratuitamente pelo endereço eletrônico <http://www.gaseq.co.uk>.

Figura - anexo 3. Tela de entrada do programa GASEQ (versão 0.76).

LEILA RIBEIRO DOS SANTOS

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: Dracena, 03 de março de 1967.

EDUCAÇÃO

Faculdade Auxilium de Filosofia Ciências de Lins - FAL, Lins-SP, 1988.

Bacharelado em Química.

Instituto de Aeronáutica – ITA – São José dos Campos-SP, 1999.

Mestrado em Ciências – área: Física de Plasma.

Universidade de São Paulo, IQ-USP, São Paulo-SP, 2005;

Doutorado em Ciências – área: Físico-Química.

OCUPAÇÃO

Professora Assistente da Universidade Paulista – UNIP, Campus Dutra, São José dos Campos-SP.

Colaboradora no Instituto de Estudos Avançados –IEAv-CTA, São José dos Campos-SP

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

SANTOS, Leila Ribeiro dos, SBAMPATO, Maria Esther; SANTOS, Alberto Monteiro dos. “*The Characterization of Electroposited Uranium Films*”,. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 261, n. 1, 203-209, (2004).

TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS

SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Haralld Victor; SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; SANTOS, Alberto Monteiro dos. Laser-induced fluorescence study of OH in atmospheric ethanol/O₂ flames. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos. Anais de Óptica, Sociedade Brasileira de Física, 2005. vol. 7.

BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; CARINHANA JUNIOR, Dermeval; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos. Low-resolution OH-emission spectroscopy. In: XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos-SP. Anais de Óptica, Sociedade Brasileira de Física, 2005. vol. 7.

SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Harald Victor. Study of OH radicals distribution in atmospheric ethanol/O₂ flames by laser-induced fluorescence (LIF). In: XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos -SP. Anais de Óptica, Sociedade Brasileira de Física, 2005. vol. 7.

SANTOS, Leila Ribeiro dos; SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; SANTOS, Alberto Monteiro dos; LINNERT, Harald Victor; CORAT, Evaldo José, “*Determinação de Temperatura em Chamas de Etanol Utilizando LIF pelo Método de Boltzmann*”, XXV CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, Rio de Janeiro – RJ, Livro de Resumo, (2004).

RIBEIRO, Rodolfo José; SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; TOLEDO, Antonio Osny de; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos, “*Software Development for Absorption Spectra Simulation of Same Atmospheric and Combustion Environments Molecules and Radicals*”, XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Poços de Caldas - MG. Anais de Óptica, (2004). vol 6, p 28-31.

SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Harald Victor; BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; SANTOS, Alberto Monteiro dos; CORAT, Evaldo José. “*Saturation Effects in Laser Induced Fluorescence Spectroscopy*”, XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Poços de Caldas - MG. Anais de Óptica, (2004). vol 6.p.162-165.

BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; Rocha, Cláudio José; Lavras, Luis Carlos; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos, “*Development of a Method Using Low Resolution Emission Spectroscopy for Radical Mapping in Flames*” XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Poços de Caldas - MG. Anais de Óptica, (2004). vol 6.p.192-195.

SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Harald Victor; BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; TOLEDO, Antonio Osny de; SANTOS, Alberto Monteiro dos, “*Medidas de Temperatura em Chamas Utilizando Fluorescência Induzida por Laser*”, XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, Bauru - SP. Livro de Resumo, (2003).

BARRETA, Luiz Gilberto; ROCHA, Claudio José da; CARINHANA JUNIOR, Dermeval; SBAMPATO, Maria Esther; OLIVEIRA, Antonio Carlos de; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos. “*Emission Spectroscopy of CH Radical to Determine the Temperature of Ethanol Flame*”, XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Caxambu, Anais de Óptica. (2003). vol 5.

SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; ANASAWA, Roberto Masato; OLIVEIRA, Antonio Carlos de; BARBOSA, Carmem Lucia; WOEL JUNIOR, Germano; RABELO, Renato Cunha; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Harald Victor. “*Experimental System to Flame Temperature Measurements Using Diode Laser*”, XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Caxambu, Anais de Óptica (2003). vol 5.

SANTOS, Leila Ribeiro dos; SBAMPATO, Maria Esther; BARRETA, Luiz Gilberto; TOLEDO, Antonio Osny de; SANTOS, Alberto Monteiro dos; LINNERT, Harald Victor. “*Medidas de Temperaturas de Chamas de etanol por espectroscopia a laser de diodo*”, 26º REUNIÃO ANUAL SBQ, Poços de Caldas - MG. Livro de Resumo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, p. FQ-57, (2003).

RESUMOS SIMPLES EM ANAIS DE EVENTOS

SANTOS, Leila Ribeiro dos; BARRETA, Luiz Gilberto; SBAMPATO, Maria Esther; SANTOS, Alberto Monteiro dos; LINNERT, Harald Victor. “*Medidas de Temperaturas de Chamas de Etanol Utilizando Método de Diagnóstico a Lasers*”, SIMPÓSIO DE QUÍMICA E MEIO AMBIENTE, Livro de Resumos do Simpósio Química e Meio Ambiente. São Paulo: Instituto de Química-USP, (2002). p. 30.

SBAMPATO, Maria Esther; TOLEDO, Antonio Osny de; BARRETA, Luiz Gilberto; SANTOS, Alberto Monteiro dos; SANTOS, Leila Ribeiro dos; LINNERT, Harald Victor. “*Determinação de Temperaturas de Chamas a partir dos Espectros de Absorção da água na Região de 1,34 a 1,39 micrometros*”, XXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, Caxambu. (2002) p. 24.

SANTOS, Leila Ribeiro dos; SBAMPATO, Maria Esther; SANTOS, Alberto Monteiro dos, “*NIR and Visible Spectroscopy of Ammonium Uranate and Products after Thermal Treatment*”, XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, São Lourenço, (2001). p. 57.

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. W. Daily, "Laser Induced Fluorescence Spectroscopy In Flames" Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 23, Pp. 133-199 (1997).
- [2] A C. Eckbreth, " Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species", 2th Edition, Gordon and Breach Publishers (1996).
- [3] A. D'Alessio; A. Cavaliere, "Laser Spectroscopy Applied to Combustion", ed. W. Demtröder and M. Inguscio, Plenum, New York, pp393 (1990).
- [4] P. Joulain, M. J. Cottureau, "Mesures de Température de Flames", Rev. Gén. Therm. 35, 309-323 (1996).
- [5] L. G. Barreta, "Estudo de Moléculas Transientes Obtidas a Partir da Dissociação Multifotônica do Metanol", Tese De Doutorado, Instituto de Química da USP (1993).
- [6] L. G. Wang, S. Vay, "Three-Beam Water Vapor Sensor System for Combustion Diagnostics Using a 1390 nm Tunable Diode Laser", Proc. SPIE 2546, 477-488 (1995).
- [7] D. S. Baer, E. R. Furlong, R. K. Hanson, " Combustion Control Using a Multiplexed Diode Laser Sensor System", Proc. SPIE 2703 (laser as Tools for Manufacturing of Durable Goods and Microelectronics, Edited by R. Migliori et al) 208-215 (1996).
- [8] D. S. Baer, V. Nagali, E. R. Furlong, R. K. Hanson, "Scanned and Fixed Wavelength Absorption Diagnostics for Combustion Measurements Using Multiplexed Diode Laser", AIAA Journal, 34: 489-493 (1996).
- [9] K. Kohse-Höinghaus,; "Laser Techniques for the Quantitative Detection of Reactive Intermediates in Combustion System" Prog. Energy Combust. Sci, Vol 20, 203-279 (1994).
- [10] A. G. Gaydon, *Spectroscopy of Flames*, 2nd ed., John Wiley & Sons , New York (1974).
- [11] Cattolica, R., "OH Rotational Temperature From Two-Line Laser-Excited Fluorescence", Appl. Opt., 20: 1156- 1166 (1981).

- [12] P. Andersen, A. Bath, W. Gröger, H. W. Lülf, G. Meijer, J.J. ter Meulen, “Laser Induced Fluorescence with Tunable Excimer lasers as a Possible Method for Instantaneous Temperature Field Measurements at High Pressure: Checks with an Atmospheric Flame”, *Appl. Opt.* 27, 2:365-378 (1988).
- [13] R. Bombach, B. Käppeli, “ Simultaneous Visualisation of Transient Species in Flames by Planar-Laser-Induced Fluorescence using a Single Laser System”, *Appl. Phys.*, B68: 251-255 (1999).
- [14] U. Westblom, M. Aldén, “Simultaneous Multiple Species Detection in a Flame Using Laser Induced Fluorescence”, *Appl. Opt.*, 29, 33:4844-4851 (1990).
- [15] C. Shultz, V. Sick, “ Tracer – LIF Diagnostics: Quantitative Measurement of Fuel, Concentration, Temperature and Fuel/air Ratio in Practical Combustion Systems”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31:75-121 (2005)
- [16]. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, “The Ultraviolet Bands of OH, Fundamental Data”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 2, 97-199 (1962).
- [17] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M. L. Wise, D. R. Crosley, “Laser-induced Fluorescence Determination of Temperature in Low Pressure Flames”, *Appl. Opt.* 28, 17:3556-3566 (1989).
- [18] K. Kohse-Höinghaus, U. Meier, B. Attal-Trétout, “Laser Induced Fluorescence Study of OH in Flat Flames of 1-10 bar Compared with Resonance CARS Experiments”, *Appl. Opt.*, 29: 10, 1560-1569 (1990).
- [19] R. K. Lengel, D. R. Crosley, “Energy Transfer in $A^2\Sigma^+$ OH - II. Vibrational” *J. Chem. Phys.* 68, 12:5309-5324 (1978).
- [20] G. A. Petrucci, D. Imbroisi, R. D. Guenard, B. W. Smith, J. D. Winefordner, “ High-Spatial-Resolution Temperature Measurements in an Atmospheric-Pressure Flame Using an Indium-Based Resonance Ionization Detector”, *Appl. Spectrosc.* 49, 5:655-659 (1995).
- [21] A. Lawitzki, I. Plath, W. Stricker, J. Bittner, U. Meier, K. Kohse-Höinghaus, “Laser-induced Fluorescence Determination of Flame Temperatures in Comparison with CARS Measurements”, *Appl. Phys. B* 50, 513-518 (1990).
- [22] D.A. Rusak, B.C. Castle, B. W. Smith, J.D. Winefordner, “ Excitational, Vibrational and Rotational Temperature in Nd: YAG and XeCl Laser Induced Plasmas” *Spectroc. Acta B* 52:1930-1935 (1997).

- [23] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, P. Ewart, "Cavity Ring-Down Measurements in Flames Using a Single-Mode Tunable Laser System", *Appl. Phys. B77*: 101-108 (2003).
- [24] M. Komiyama, D. Kema e T. Takagi, "Measurements of OH Concentration and Temperature in Diffusion Flame by Excimer Laser-Induced Fluorescence and Rayleigh Scattering", *J.S.M.E. Inter. J., Séries II*, 34, n°2 (1991).
- [25] B. F. Boyarshinov, S. Yu Fedorov, "Temperature and OH Concentration Measurements in Alcohol-Air Flame Using Laser Induced Fluorescence", *Combust. Expl. Shock Waves*, 39, 3: 243-247 (2003).
- [26] J. M. Riveros, L. G. Barreta, "A Time Resolved IR Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence Study of the OH/Methanol Reaction", *Laser Chem.* 16:53-61 (1995).
- [27] D. H. Campbell, "Collisional Effects on Laser-Induced Fluorescence Measurements Hydroxide Concentrations in a Combustion Environment. 1.Effects for $v''=0$ excitation", *Appl. Opt.*, 23, 5:689-703 (1984).
- [28] D. H. Campbell, "Collisional Effects on Laser-Induced Fluorescence Measurements os Hydroxide Concentrations in a Combustion Environment. 1.Effects for $v''=1$ excitation", *Appl. Opt.*, 23, 9:1319-1327 (1984).
- [29] M. V. Korolkov, B. Schmidt, "Vibrationally state-Selective Laser Pulse Control o Electronic Branching in OH ($X^2\Pi/A^2\Sigma^+$) Photoassociation", *Chem. Phys.* 237,
- [30] N. M. Marinov, "A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation", *Int. J. Chem. Kinet.*, 3:183-220 (1999).
- [31] J. R. Gillis, A. Goldmann. G. Stark, C. P. Rinsland, "Line Parameters for the $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ Bands of OH", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 68:225-230 (2001).
- [32] K. C. Lapworth, "Spectroscopy Temperature Measurements in High Temperature Gases and Plasmas", *J. Phys. E*, 7, 6:413-419 (1974).
- [33] D. Yang, H. Xu, J. Wang, B. Zhao, "Temperature Measurement of Solid Rocket Motor Exhaust Plume by Absorption-Emission Spectroscopy", *Spectrosc. Letters*, 34, 2:109-116 (2001).
- [34] W. H. Mak, "Sodium Line Reversal Temperature Measurements in Shock-Tube Flows", *UTIA Technical Note*, n°66 (1963).
- [35] A G. Gaydon, H. G. Wolfhard, "Flames: Their Structure, Radiation and Temperature, 3rd ed., Chapman and Hall, London (1970).

- [36] S. R. Turns, “ An Introduction to Combustion, Concepts and Applications, McGraw-Hill (1996).
- [37] G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure", volume I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 2a. edição, pág., 218-240 (1950).
- [38] R. S. Mulliken, “ Electronic States and Band Spectrum Structure in Diatomic Molecules. VII. $^2P \rightarrow ^2S$ and $^2S \rightarrow ^2P$ Transitions” *apud* [16], Phys. Rev. 32: 388-416 (1928)
- [39] Robert P. Lucht, “Application of Laser-Induced Spectroscopy for Combustion and Plasma Diagnostics”, in Laser Spectroscopy and Its Applications”, Optical Engineering, 11 (1987).
- [40] J. Luque and D. R. Crosley, SRI International, report n° MP 99-009, Handbook, (1999).
- [41] J. B. Jeffries; K. Kohse-Höinghaus; G. P. Smith; R. A. Copeland; D. R. Crosley, “Rotacional – Level – Dependent Quenching of OH ($A^2\Sigma^+$) at Flame Temperatures”, Chem. Phys. Letters, 152: 160- 166 (1988).
- [42] S. McDermid; J. B. Laudenslager; “Radiative Lifetimes and Quenching Rate Coefficients for Directly Excited Rotational Level of OH ($A^2\Sigma^+$, $v'=0$)”, J. Chem. Phys., 76 (4), 1824-1831 (1982).
- [43] M. Tsujishita; A. Hirano; “Two-dimensional Quenching Lifetime Measurement of OH: $A^2\Sigma^+(v'=1)$ and NO: $A^2\Sigma$ ($v'=0$) in Atmospheric-pressure Flames”, Appl. Phys. B, 62: 255-262 (1996).
- [44] M. Tamura; P.A. Berg; J. E. Harrington; J. Luque; J. B. Jeffries; G. P. Smith; D. R. Crosley, “Collisional Quenching of CH (A), OH (A), and NO (A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames”, Combust. Flame, 114: 502-514 (1998).
- [45] G. P. Smith, J. Luque, C. Park, J. B. Jeffries, D. R. Crosley, Combust. Flame, 131, 59-69, 2002.
- [46] S. McDermid, J. B. Laudenslager, “ Radiative Lifetimes and Quenching rate coefficients for Directly Excited Rotational levels of OH ($A^2\Sigma^+$, $v=0$)^{a)}, J. Chem. Phys. 76:4, 1824-1831 (1982).

- [47] P. Andresen, A. Bath, W. Gröger, H. W. Lülff, G. Meijer, J. J. ter Meulen, “ Laser Induced Fluorescence with Tunable Excimer Lasers as a Possible Method for Instantaneous Temperature Field Measurements at High Pressures: Checks with an Atmospheric Flame” *Appl. Opt.* 27:2, 365-378 (1988).
- [48] D. H. Campbell, “ Collisional Effects on Laser Induced Fluorescence Measurements of Hydroxide Concentrations in a Combustion Environment. 2: Effects for $v'=0$ Excitation”, *Appl. Opt.* 23:5, 689-703 (1984).
- [49] D. H. Campbell, “ Collisional Effects on Laser Induced Fluorescence Measurements of Hydroxide Concentrations in a Combustion Environment. 2: Effects for $v'=1$ Excitation”, *Appl. Opt.* 23:9, 1319-1327 (1984).
- [50] E. C. Rea, Jr., A Y. Chang, R. K. Hanson, “ Collisional Broadening of the $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) Band of OH by H_2O and CO_2 in Atmospheric-Pressure Flames”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 41:1, 29-42 (1989).
- [51] R. J. Cattolica, “OH Radical Nonequilibrium in Methane-Air Flat Flames”, *Combust. Flame*, 44, 43-59 (1982).
- [52] G. A. Petrucci, D. Imbroisi, B. W. Smith, J.D. Winefordner, “ Detection of OH in an Atmospheric Pressure Flame via Laser Enhanced ionization of Indium”, *Spectrochim. Acta*, 49B, 1569-1578 (1994).
- [53] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, P. Ewart, “Cavity ring-down Measurements in Flames Using a Single-mode Tunable Laser System”, *Appl. Phys. B*77, 101-108 (2003).
- [54] P.A. Berg, D. A. Hill, A. R. Noble, G. P. Smith, J. B. Jeffries, D. R. Crosley, “Absolute CH Concentration Measurements in Low-Pressure Methane Flames: Comparisons with Model Results”, *Combust. Flame* 121:223-235 (2000).
- [55] J. Wang, J. Y. Chen; H. Xu; H. Li; "Temporal temperature measurements of exploded gas by absorption-emission spectroscopy", *Instr. Sci. Techn.* 24:31, 162-177 (1996).
- [56] V. H. Russomano, *Introdução à Administração de Energia na Indústria*, EDUSP - São Paulo (1987).
- [57] P.T. Lacava, *Dissertação de Mestrado – “Influência de Parâmetros de Atomização na Geração de Instabilidades Acústicas na Combustão de Sprays em Tubos Rijke” - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE – Agosto (1995).*

- [58] C. Morley, autor do programa Gaseq encontrado no site: <http://www.gaseq.co.uk> (acesso em 01 de Fevereiro de 2005).
- [59] L. R. Santos, H. V. Linnert, L. G. Barreta, M. E. Sbampato, A. M. Santos, “ Saturation Effects in Laser Induced Fluorescence”, XXVII Encontro Nacional Física da Matéria Condensada, Anais de Óptica, 6: 162 – 165 (2004).
- [60] G. Herzberg; "Molecular Spectra and Molecular Structure", volume I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 2a. edição, pág., 123 (1950).
- [61] LIFBASE, J. Luque and D. R. Crosley, SRI International, report n° MP 99-009, (1999).