

1

Introdução

1.1

Exposição do problema

A combustão completa ideal, que apenas produz dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e água (H_2O), só existe na teoria. Os gases de exaustão de fornalhas industriais ou de motores diesel, por exemplo, liberam poluentes atmosféricos, como óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos não queimados (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (PM). Estes são resultados da combustão incompleta dos hidrocarbonetos usados como combustível.

A fuligem representa um aglomerado tridimensional de nano partículas carbonáceas (partículas primárias), cujos diâmetros situam-se entre 10 – 100 *nm* [1], formadas no processo de combustão como resultado da queima incompleta de hidrocarbonetos. É um poluente e indicador de baixa eficiência de combustão. Devido a seu pequeno tamanho, as partículas de fuligem são prejudiciais para o corpo humano ao serem depositadas no sistema respiratório e podem ocasionar o agravamento de doenças pulmonares e cardíacas levando a uma morte prematura ou ao incremento da mortalidade [2,3,4]. Os efeitos a longo prazo podem incluir o desenvolvimento de câncer [5], doenças pulmonares e cardíacas [6,7].

Em certas aplicações industriais específicas, a presença de fuligem pode ser benéfica ao aumentar a potência emissiva radiante da chama. A fuligem é responsável por uma parte importante da taxa de transferência de calor entre a chama e a carga nos processos de refino de petróleo, por exemplo. Nas turbinas a gás, ao contrário, a presença de fuligem pode levar a danos em componentes, tais como as palhetas da turbina.

Neste contexto, é importante compreender os processos de formação e de destruição da fuligem, sua distribuição ao longo da chama e as formas de promover sua oxidação. Pelas razões descritas acima, a determinação da quantidade da fuligem formada nos processos de combustão é um problema atual. Esta pode ser feita por diversos métodos, tais como: a coleta do material em filtros e sua medida

gravimétrica; espectroscopia de absorção, na qual é medida a absorção de radiação luminosa pela fuligem; incandescência induzida por laser, dentre outros [8].

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são compostos orgânicos de átomos formando diversos anéis aromáticos [9], e exibem grande importância no processo de formação da fuligem por serem precursores desta. Muitos dos compostos PAH, formados como subproduto da combustão incompleta de combustíveis orgânicos, são considerados poluentes com potenciais efeitos carcinogênicos e mutagênicos sobre os organismos vivos [10]. No entanto, a denominação PAH engloba diferentes tipos de compostos químicos que possuem propriedades diferentes, dependendo da orientação e do número de anéis existentes na sua composição.

Em processos de combustão, os PAH estão no caminho termoquímico entre os menores fragmentos dos combustíveis, o acetileno, por exemplo, e a formação das partículas de fuligem [11]. Logo, medições destas espécies em chamas são essenciais para uma adequada compreensão dos processos de formação de fuligem quando da queima de hidrocarbonetos e também, para o desenvolvimento e a validação dos modelos de formação de fuligem. No entanto, como será visto no próximo capítulo, os resultados existentes da formação de PAHs em chamas ainda são poucos e envolvem apenas a queima de combustíveis simples. Por conseguinte, os mecanismos cinéticos pelos quais os PAHs transformam-se em fuligem ainda não são bem conhecidos. Assim, o estudo da formação e crescimento dos PAHs e sua posterior transformação em fuligem é um assunto de capital importância, e foi a motivação principal deste estudo.

Nas últimas décadas, as técnicas de diagnóstico laser se tornaram as mais importantes ferramentas de estudo dos processos de combustão [12,13]. Devido à sua seletividade, aliada à alta resolução espacial ($\sim 10 - 50 \mu m$) e temporal ($< 10 ns$) [14], estas técnicas permitem obter distribuições espaciais de espécies químicas e de temperatura. Estas técnicas laser têm como principal vantagem de não envolver a introdução de sondas e sensores que poderiam interferir na dinâmica do processo de combustão. Ainda assim, realizar medições em processos de combustão apresenta grandes desafios, pois o interior da chama é uma zona de condições extremas: altas temperaturas, reações químicas rápidas as quais podem envolver centenas de espécies intermediárias, fortes gradientes das propriedades do

escoamento e, em situações de interesse industrial, escoamentos turbulentos. A interação entre estes fenômenos é também um problema aberto.

A incandescência induzida por laser (LII) vem sendo empregada para determinar a concentração de fuligem em chamas, e se baseia no rápido aquecimento das partículas de fuligem por irradiação laser [15]. Nesta técnica são empregadas densidades de potência em torno de $9 \times 10^6 \text{ W/cm}^2 @ 266 \text{ nm}$ (ou fluências de $0,47 \text{ J/cm}^2$) [16]. A absorção da radiação do laser pelas partículas de fuligem provoca um aumento da sua temperatura e estas emitem radiação (incandescência) similar à emissão de corpo negro. Na técnica LII esta radiação, usualmente detectada por uma câmara intensificada, pode ser correlacionada com a medida da fração volumétrica de fuligem, f_v .

A descrição dos processos de formação de fuligem e de sua interação com a turbulência é indispensável para a adequada compreensão dos mecanismos físicos que controlam as situações de interesse prático. Esta compreensão é um pré-requisito para o desenvolvimento de modelos de combustão que levam em conta a formação de fuligem e sua interação com a turbulência. Para este fim, é necessário realizar experimentos detalhados em condições controladas que permitam desenvolver uma melhor compreensão dos fenômenos físico-químicos envolvidos na formação da fuligem. Nestes podem ser modificadas a composição do combustível, a configuração do queimador, as vazões de combustível e de ar, por exemplo.

A Figura 1(a) mostra a estrutura de um aglomerado de fuligem, similar a um colar de pérolas, obtida por Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) [1]. O tamanho e a estrutura da fuligem variam desde o das partículas primárias, contendo apenas poucos átomos de carbono, até os dos grandes aglomerados, formados por centenas de partículas primárias.

A fuligem é o resultado da queima incompleta dos hidrocarbonetos combustíveis, o que geralmente ocorre nas regiões de mistura com pouca quantidade de substâncias oxidantes. Embora os mecanismos envolvidos na formação de fuligem não sejam completamente compreendidos, estes costumam ser divididos em 4 etapas, como ilustrado na Figura 1(b) [1].

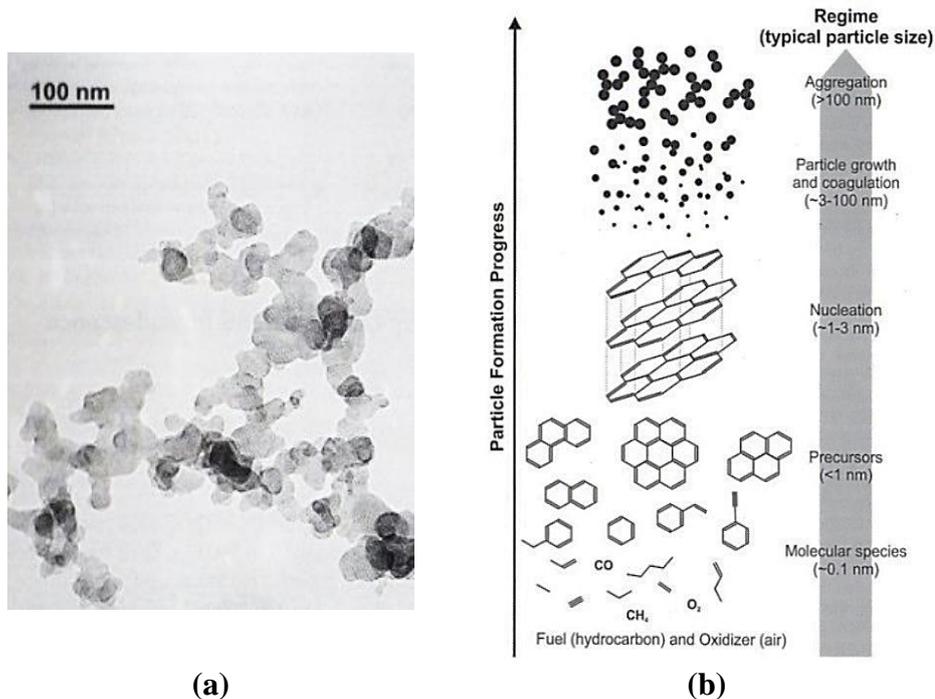


Figura 1 - Imagem da (a) estrutura de um aglomerado de fuligem obtida por TEM e (b) etapas de formação da fuligem, adaptado de [1]

- Espécies precursoras: o acetileno (C_2H_2), o qual pode ser formado pela pirólise de hidrocarbonetos, passa por processos químicos para formar hidrocarbonetos aromáticos, tal como o benzeno (C_6H_6) e o fenil (C_6H_5). Estes anéis aromáticos são a matéria prima para a formação de aromáticos policíclicos (PAH), mediante a adição de acetileno (C_2H_2) e a abstração de hidrogênio, sendo os principais precursores da formação de fuligem.
- Nucleação: Este é o processo menos entendido, trata-se da formação das primeiras partículas sólidas a partir das espécies gasosas. O mecanismo mais aceito estabelece que os PAH crescem com a adição de acetileno, até atingir um tamanho suficientemente grande para formar núcleos de partículas.
- Crescimento e aglomeração: Em presença de temperaturas elevadas ($T > 1600 K$), os núcleos de partículas adsorvem as espécies gasosas e perdem hidrogênio, incrementando sua massa e seu volume, levando às partículas de fuligem. Estas partículas também podem colidir e se aglomerar formando estruturas em cadeia.
- Oxidação da fuligem: A fuligem formada é oxidada pela exposição a temperaturas elevadas em presença de oxigênio (O_2) ou do radical hidroxila (OH).

Os objetivos específicos são:

1. A determinação do estado da arte da caracterização experimental da formação de fuligem e de PAH em chamas laminares e turbulentas de hidrocarbonetos e de ar, em particular no que diz respeito ao uso de técnicas de medição baseadas em laser.
2. O desenvolvimento de um experimento utilizando técnicas de incandescência induzida por laser da fuligem e de fluorescência induzida por laser de PAH.
3. A medição da temperatura da fuligem empregando a técnica de termometria por duas cores, que se baseia na captura da emissão natural da fuligem em dois comprimentos de onda diferentes.
4. Determinar a fração volumétrica da fuligem em chamas laminares, mediante o uso da técnica de incandescência induzida por laser (LII).
5. Estudar a distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos mediante a técnica de fluorescência induzida por laser (LIF). À diferença de trabalhos anteriores reportados na literatura, aqui se empregam várias bandas espectrais de detecção, e desta forma se espera caracterizar adequadamente o crescimento dos PAH no interior de uma chama de etileno.

A contribuição original deste estudo é relacionada a este último objetivo específico, pois poucos resultados na literatura são encontrados. Espera-se que estas técnicas possam ser aplicadas no futuro ao estudo de chamas turbulentas, cuja caracterização de formação de PAH e fuligem ainda é problema aberto.

1.3

Organização do manuscrito

Na sequência será apresentada uma revisão bibliográfica da formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) em chamas (capítulo 2). O capítulo 3 introduz o embasamento teórico das técnicas de medição empregadas, isto é, as técnicas espectroscópicas, a técnica de extinção da luz e as de incandescência e fluorescência induzidas por laser. No capítulo 3 e 4 são apresentados os materiais e métodos experimentais tanto no que diz respeito ao queimador utilizado quanto das técnicas de medição. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados e analisados no capítulo 5. Inicialmente as chamas de etileno e ar são caracterizadas

por técnicas espectroscópicas e, depois, pelas técnicas que empregam laser. Por fim o capítulo 6 apresenta as principais conclusões e sugestões para os trabalhos futuros.