

2017

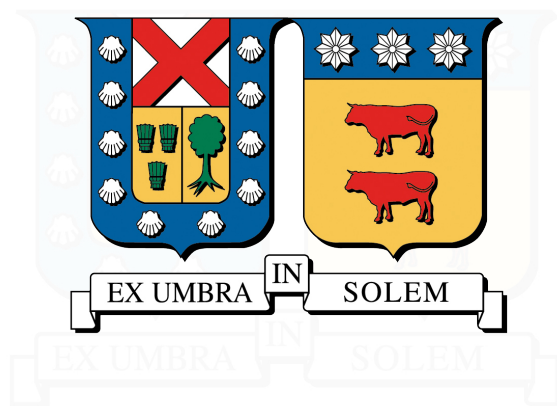
ESTUDIO NUMÉRICO DE LA INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN Y OVERLAPPING DE PARTÍCULAS PRIMARIAS EN LA MORFOLOGÍA DE AGREGADOS DE NANOPARTÍCULAS DE HOLLÍN

MORÁN COFRE, JOSÉ CARLOS

<http://hdl.handle.net/11673/23689>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



**ESTUDIO NUMÉRICO DE LA INFLUENCIA DE LA DISPERSIÓN Y
OVERLAPPING DE PARTÍCULAS PRIMARIAS EN LA MORFOLOGÍA DE
AGREGADOS DE NANOPARTÍCULAS DE HOLLÍN**

Tesis de Grado presentada por

José Carlos Morán Cofré

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero Civil Industrial

y el grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Guía	:	Dr. Andrés Fuentes C.
Miembros Comisión	:	Dr. Rodrigo Demarco
	:	Dr. Hernán Olguín
	:	Dr. Jorge Contreras R.

Agosto de 2017

TITULO DE LA TESIS:

Estudio numérico de la influencia de la dispersión y *overlapping* de partículas primarias en la morfología de agregados de nanopartículas de hollín

AUTOR:

José Carlos Morán Cofré

TRABAJO DE TESIS, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Andrés Fuentes C.

Dr. Rodrigo Demarco B.

Dr. Hernán Olguín A.

Dr. Jorge Contreras R.

Valparaíso, Chile. Agosto de 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer el apoyo emocional y económico brindado por mis padres, Osvaldo Morán y Gladis Cofré desde que decidí estudiar a más de 360 *km* de casa cuando ingresé a la enseñanza media y posteriormente en estos 7 años y medio de universidad. También extender el agradecimiento a toda mi familia, incluyendo a mi hermana Joana, mis hermanos Osvaldo y David.

Agradezco a todas las personas que contribuyeron a que lograra mis objetivos, entre ellos destaco la labor de Graciela Rosales y Enrique Osorio quienes me brindaron un hogar en mis cuatro años de estudio de enseñanza media en la ciudad de Talca. Muchas gracias tía Graciela por todos los consejos, apoyo y paciencia que tuvieron conmigo, me siento realmente feliz y afortunado de que ustedes se hayan hecho parte de mi vida. Extiendo también el agradecimiento a JUNAEB por la beca de residencia a la que accedí durante estos cuatro años. Destaco también la labor de todos mis profesores del Liceo Diego Portales de Talca, con especial mención a Raúl González quien invirtió valiosas horas extras de trabajo (no remuneradas) en el aprendizaje de matemáticas mío y de algunos compañeros de curso motivados con la idea de continuar estudiando en alguna universidad.

Agradezco también a mis compañeros de oficina: Francisco Cepeda, Alejandro Jerez y Miguel Valenzuela los cuales me brindaron mucha ayuda sobre todo en aquellos días en que dormir era un servicio demasiado caro, también le extiendo el agradecimiento a mis compañeros de universidad Gabriel Gajardo y Alejandro Parot. Por supuesto agradezco el apoyo de mi profesor guía Andrés Fuentes, de mi jefe de ayudantías Rodrigo Demarco, de Juan Cuevas y de Fengshan Liu por su invaluable apoyo en el desarrollo de este trabajo. También agradezco a mis amigos y compañeros de pensión: Héctor, Louis, Cristóbal, Francisco y Miguel. Extiendo este agradecimiento también a JUNAEB y la UTFSM por las becas que me permitieron estudiar durante este periodo universitario.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco el apoyo invaluable prestado por mi compañera María Olivares durante estos ya casi 4 años de habernos conocido.

A todas las personas aquí mencionadas mis más sinceros agradecimientos.



RESUMEN EJECUTIVO

El estudio de la morfología de partículas de hollín generadas por la quema de combustibles fósiles es de vital importancia para el control de su generación tanto de forma deseada (por ejemplo para la fabricación de materiales como: neumáticos, tintas, coberturas, etc), como no deseada (por ejemplo partículas en suspensión en grandes urbes que tienen efectos nocivos en la salud de las personas). La aglomeración de nanopartículas lleva a la formación de agregados, los cuales poseen una morfología difícil de describir de forma precisa mediante el uso de Geometría Euclidiana. El uso de Geometría Fractal permitió una mejora considerable en la descripción matemática de la morfología de agregados de nanopartículas. Esto se ha logrado gracias a la aplicación de la técnica de muestreo termoforético seguida del uso de un microscopio de transmisión electrónica (TEM) para la obtención de imágenes digitales para la observación y análisis de estas partículas. Estudios experimentales de agregados de hollín han reportado la existencia de diversas características morfológicas distintivas de este tipo de partículas, tales como: dispersión de tamaños y *overlapping* de partículas primarias, dispersión de tamaño de agregados y número de monómeros.

Mediante el uso de agregados fractales generados numéricamente el presente estudio investigó el efecto de la dispersión de los tamaños de partículas primarias y el *overlapping* existente entre ellas en la morfología de dichos agregados. Esto se llevó a cabo mediante la obtención de los parámetros fractales (dimensión fractal y pre-factor) que parametrizan la geometría de estos agregados, la obtención de la función de auto-correlación de densidad, la función de distribución del número de coordinación, el cálculo del coeficiente de anisotropía, el cálculo del largo máximo y el radio de giro de estos agregados. Además se desarrolló un análisis teórico del efecto de la dispersión de tamaños de monómeros y su *overlapping* sobre la masa y área de los agregados.

La masa y el área de los agregados se incrementa de forma monótona con el nivel de dispersión del tamaño de los monómeros. El tipo de distribución de tamaños de partículas primarias (normal o lognormal) limita el nivel de dispersión máximo que pueden explicar y por lo tanto su impacto en la morfología del agregado. La función de distribución del número de coordinación resultó ser afectada de forma considerable en su forma por el nivel de dispersión de tamaños de partículas primarias consistentes de distribución lognormal, también el coeficiente de anisotropía presentó una disminución al aumentar el grado de dispersión, mientras que el radio de giro y el largo máximo no presentaron grandes variaciones. Para el caso de monómeros con dispersión de tamaños normal no se encontraron grandes efectos en la morfología de los agregados para el rango de dispersión analizado. Por su parte la adición de *overlapping* de partículas primarias llevó a la obtención de agregados con morfologías altamente anisotrópicas y con un tamaño de agregado levemente mayor.

Por otro lado, dado el hecho de que estudios experimentales basados en el análisis de imágenes TEM's usualmente no toman en cuenta la dispersión de tamaños de partículas primarias ni su grado de *overlapping*, para cada condición estudiada se han obtenido imágenes TEM's generadas numéricamente las cuales han sido analizadas mediante el uso de dos métodos de alto impacto en las comunidades científicas de estudio de la combustión y de la ciencia de aerosoles. Se encontró que el método de Tian et al. 2006 lleva a mejores resultados en cuanto a la obtención del número de partículas primarias de un agregado, la dimensión fractal y el pre-factor comparado con el método de Brasil et al. 1999. En términos generales se encontró que el nivel de dispersión de tamaños de partículas primarias y su nivel de *overlapping* disminuyen levemente la dimensión fractal obtenida, mientras que incrementan de forma considerable el valor del pre-factor fractal. Variaciones menores al 10 % en el ratio del largo máximo proyectado y el radio de giro del agregado fueron encontradas.

Palabras Claves. Tamaños de monómeros dispersos; *overlapping*; agregados fractales; TEM; análisis de imagen.

ABSTRACT

The agglomeration of nanoparticles lead to the formation of aggregates, which morphology is poorly described by using Euclidean geometry. Fractal geometry in the other hand allows a quantitatively description of the morphology of such aggregates. The experimental application of this geometry is carried out based on the thermophoretic sampling technique with the subsequent transmission electron microscopy (TEM) generation of digital images. These studies have reported several morphological characteristics of these aggregates including: polydisperse sizes and overlapping of primary particles, polydispersity in aggregates size and number of primary particles.

The aggregates mass and area was found to increase monotonically with primary particles polydispersity, which was demonstrated analytically for aggregates consisting of a large number of primary particles. The kind of primary particle size distribution studied (normal or lognormal) limit the maximum polydispersity level they can describe and therefore its effect on aggregates morphology. The shape of the coordination number distribution function was found to be very sensible to the polydispersity level of monomers with lognormal PPSD, the anisotropy coefficient declined steadily when increasing monomers polydispersity, meanwhile the radius of gyration did not change considerably. For monomers size distribution normal, no considerable effects on morphology were found for the range of polydispersity analyzed. In the other hand large anisotropy coefficients were found when adding overlapping to primary particles.

Experimental studies of soot morphology based on analysis of TEM images usually neglect the potential effects of primary particle polydispersity and overlapping. In this study, fractal aggregates of different sizes consisting of polydisperse and overlapping primary particles were numerically generated using a fractal dimension and prefactor relevant to soot. A total of 3600 two-dimensional projections for each condition studied was produced and analyzed using two TEM image analysis methods commonly used in the combustion and aerosol communities to evaluate the effects of primary particle polydispersity and overlapping on the recovered morphological parameters of soot. The method of Tian et al. 2006 performs better in recovering the number of primary particles in an aggregate, the fractal dimension and prefactor than the method of Brasil et al. 1999. The effects of primary particle polydispersity and overlapping are found to decrease slightly the derived fractal dimension and to increase the derived prefactor. Overall, the recovered fractal dimension displays a weak dependence on primary particle polydispersity and overlapping.

Keywords: Polydisperse monomers; overlapping; fractal aggregates; TEM; image analysis.



Índice de Contenidos

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	5
2.1. Agregados y aglomerados de nanopartículas	5
2.2. Estructura de agregados de nanopartículas	6
2.2.1. Concepto de fractalidad	6
2.2.2. Descripción morfológica de agregados fractales de nanopartículas	7
2.2.2.1. Estructura de agregados fractales	7
2.2.2.2. Cálculo de dimensión fractal y pre-factor	9
2.2.2.3. Anisotropía de agregados fractales	9
2.2.2.4. Función de distribución del número de coordinación	10
2.3. Mecanismos y modelos de agregación de nanopartículas	10
2.3.1. Régimen molecular	11
2.3.2. Mecanismos clásicos	11
2.3.3. Algoritmos con parámetros pre definidos	12
2.4. Técnicas para estudiar la morfología de agregados de nanopartículas	14
2.4.1. Fundamento teórico de la técnica de muestreo termoforético	15
2.4.2. Aplicación experimental de la técnica de muestreo termoforético	16
2.4.3. Obtención de imágenes TEM's	18
2.4.4. Aspectos particulares de la aplicación experimental de la técnica de muestreo termoforético	20
2.5. Métodos para el análisis de imágenes TEM's	20
2.5.1. Cálculo del número de partículas primarias	20
2.5.1.1. Método de Brasil et al.	20
2.5.1.2. Método de Tian et al.	21
2.5.2. Cálculo del tamaño de agregados fractales	24
2.5.2.1. Método basado en escala de grises de imágenes TEM's	25
2.5.2.2. Método del largo máximo proyectado	25
2.5.3. Cálculo del tamaño de partículas primarias	26
2.5.3.1. Algoritmo basado en la transformada de Hough	26
2.5.3.2. Algoritmo de trazado de distancias Euclidianas	28
2.5.4. Cálculo de parámetros fractales	29
3. Estado del arte	31
3.1. Estudios experimentales de morfología del hollín	31
3.1.1. Formación de hollín en una llama de difusión laminar	31
3.1.2. Estructura interna de partículas primarias de hollín	33
3.1.3. Morfología de agregados de hollín	33
3.2. Estudios numéricos de estructura de agregados fractales	35
3.2.1. Dispersión de tamaños de partículas primarias	35
3.2.2. <i>Overlapping</i> de partículas primarias	36
3.2.2.1. Tratando de comprender el origen físico-químico del <i>overlapping</i> de PP	38

4. Metodología	41
4.1. Generación de agregados	41
4.1.1. Agregados con dispersión de PP normal y lognormal, sin <i>overlapping</i>	41
4.1.2. Agregados con dispersión de PP normal, en <i>overlapping</i>	42
4.2. Obtención de imágenes TEM's numéricas	44
4.3. Análisis de imágenes TEM's numéricas	46
4.3.0.1. Detección de partículas primarias en base a CHT	46
4.3.0.2. Parámetros geométricos	49
5. Análisis teórico	51
5.1. Análisis de la dispersión de partículas primarias	51
5.1.1. Distribución de partículas primarias normal	51
5.1.2. Distribución de partículas primarias lognormal	52
5.2. Análisis del <i>overlapping</i> de partículas primarias	53
5.2.1. Agregados con dispersión de tamaños de PP	53
5.2.2. Agregados sin dispersión de tamaños de PP	54
5.3. Estudio de ejemplos concretos	55
5.3.1. Agregados sin dispersión y <i>overlapping</i> de PP	55
5.3.2. Agregados con dispersión y con <i>overlapping</i> de PP	57
6. Resultados	61
6.1. Agregados sin <i>overlapping</i>	61
6.1.1. Morfología de agregados sin <i>overlapping</i>	61
6.1.1.1. Agregados con PPSD lognormal	61
6.1.1.2. Agregados con PPSD normal	64
6.1.2. Radio de partículas principales	66
6.1.3. Número de partículas principales	66
6.1.4. Radio de giro	69
6.1.5. Parámetros fractales	70
6.2. Agregados con PP dispersas y en <i>overlapping</i>	71
6.2.1. Morfología de agregados con PP dispersas y en <i>overlapping</i>	71
6.2.2. Número de partículas primarias	74
6.2.3. Parámetros fractales	75
7. Análisis de Sensibilidad	77
7.1. Sensibilidad a la dimensión fractal	77
7.2. Sensibilidad al pre-factor fractal	79
7.3. Sensibilidad al tamaño y número de monómeros	80
7.4. Sensibilidad en el mallado de agregados en <i>overlapping</i>	81
8. Conclusiones y trabajo futuro	83
Bibliografía	87
A. Demostración de la ecuación (2.17)	95
B. Demostraciones de ecuaciones teóricas de área y masa de agregados	97
B.1. Agregados con dispersión de PP normal	97
B.2. Agregados con dispersión de PP lognormal	98

Índice de Tablas

3.1. Evolución de propiedades morfológicas de agregados de hollín en función de la altura sobre el quemador. Llama de difusión laminar de etileno. Fuente: [1].	34
3.2. Revisión bibliográfica, parámetros fractales. LS: dispersión de luz; TEM: análisis de imágenes TEM's.	34
3.3. Revisión bibliográfica, tamaño de partículas primarias. Estudios en base a la técnica de muestreo termoforético. PPSD: distribución de tamaño de partículas principales.	35
3.4. Revisión bibliográfica, estudios numéricos sobre dispersión de partículas primarias de agregados fractales. SA: Algoritmo secuencial; LS: dispersión de luz; ZOLD: distribución lognormal de orden cero; BP: balance poblacional.	35
3.5. Revisión bibliográfica, estudios numéricos sobre <i>Overlapping</i> de partículas primarias de agregados fractales.	36
4.1. Resumen de parámetros dependientes del tamaño de agregados. Generación de imágenes TEM's numéricas.	45
5.1. Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 100$ y $r_p = 15$, suponiendo $\rho = 1$	56
5.2. Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales monodispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r_p = 15$	57
5.3. Análisis del efecto del <i>overlapping</i> de PP en la masa de agregados con dispersión de PP con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r_p = 18,15$ y 12 , Caso 1.	58
5.4. Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales polydispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r = 12,18$ y 15 . Caso 2.	59
5.5. Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales polydispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r = 15,12$ y 18 . Caso 3.	60
5.6. Comparación del ratio de masas m_a/m_p y R_g calculados en base al método propuesto por Oh y Sorensen.	60
6.1. Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con PPSD lognormal.	62
6.2. Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD lognormal con $N = 100$	63
6.3. Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con PPSD normal.	64
6.4. Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD normal con $N = 100$	66
6.5. Error en la dimensión fractal y pre-factor obtenidos mediante los métodos de Tian et al. y Brasil et al. Agregados con PPSD normal.	70
6.6. Error en la dimensión fractal y pre-factor obtenidos mediante los métodos de Tian et al. y Brasil et al. Agregados con PPSD lognormal.	71
6.7. Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con distinto grado de <i>overlapping</i> de PP.	72
6.8. Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD normal con $N = 100$ Y $C_{ov} = 25\%$	73

7.1. Sensibilidad de parámetros morfológicos de agregados respecto a la dimensión fractal. Agregados con parámetros $k_f = 1.30$ y $N = 100$	78
7.2. Sensibilidad de parámetros morfológicos de agregados respecto al pre-factor fractal. Agregados con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$	80
7.3. Sensibilidad del radio de giro y el coeficiente de anisotropía a resolución del mallado d_{ij}/x , agregados con $N = 100$ y $C_{ov} = 25\%$	82



Índice de Figuras

1.1. Localización bibliográfica del estudio de la morfología de partículas de hollín.	3
2.1. Ilustraciones de estructuras autosimilares. Fuente: R. Jullien 1987 [2].	6
2.2. Ejemplos de distintos mecanismos de agregación partícula-clúster y clúster-clúster. Fuente: [3].	12
2.3. Esquema de funcionamiento del método de agregación partícula-clúster. Fuente: [4].	13
2.4. Ilustraciones, explicación del efecto termoforético.	15
2.5. Ejemplo de rejilla de muestro, TED PELLA model 01844-F.	17
2.6. Configuración experimental, aplicación de la técnica de muestreo termoforético.	17
2.7. Descripción del funcionamiento de un microscopio de transmisión electrónica (TEM). Fuente: [5].	18
2.8. Ejemplos de imágenes TEM's obtenidas en una llama de difusión laminar de etileno.	19
2.9. Interacción de ondas de electrones con partículas de hollín para la generación de imágenes TEM's.	22
2.10. Ejemplo de funcionamiento del método basado en la transformada de Hough.	27
2.11. Detección de figuras circulares mediante CHT.	28
2.12. Ejemplo de funcionamiento del método de trazado de distancias Euclidianas.	29
3.1. Formación y oxidación de hollín en una llama de difusión laminar. Fuente [6].	32
3.2. Nanoestructura interna de partículas primarias de hollín. Fuente: [6].	33
3.3. Imágenes instantáneas de agregados bajo coalescencia viscosa. Agregados consistentes de $N=256$. Los colores corresponden a la curvatura de los agregados: alta: azul y baja curvatura: rojo. Tiempo de normalización $\tau_0 = \gamma/(\eta r_0)$. Fuente: [7].	39
4.1. Niveles de dispersión considerados para cada distribución de tamaño de PP.	42
4.2. Ejemplo de mayado para el cálculo del radio de giro de agregados con <i>overlapping</i> de partículas primarias. Agregado con $N = 10$, PSD normal con $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y $C_{ov} = 25\%$	43
4.3. Tipos de filtros para la detección de patrones circulares.	48
4.4. Diagrama de funcionamiento del código de procesamiento de imágenes TEM's numéricas.	49
4.5. Procesos asociados al código de análisis de imágenes.	50
5.1. Capa esférica intersección de PP con $r_i = 15$, $r_j = 7.5$ y $C_{ij} = 25\%$	53
5.2. Agregados regulares. En cada figura (a), (b) y (c) se aprecian dos agregados, el de la izquierda tiene $C_{ov} = 0\%$, mientras que el de la derecha tiene $C_{ov} = 25\%$	56
5.3. Análisis de masa de agregados con dispersión y <i>overlapping</i> de PP. Agregado regular con $D_f = 1$ y $N = 3$. En cada figura (a), (b), (c) y (d) existen tres PP con radios 12, 15 y 18.	59
6.1. Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$, con PSD lognormal, dispersión de PP σ_g entre 1.0 y 3.0.	61
6.2. Análisis de función de auto-correlación de densidad para agregados con distribución de PP lognormal.	62
6.3. Análisis de la función de distribución del número de coordinación (FDNC), para agregados con distribución de PP lognormal.	63

6.4. Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$, con PPSD normal, dispersión de PP $\sigma_p/\bar{r}_p$ entre 0 y 30 %.	64
6.5. Análisis de función de auto-correlación de densidad para agregados con distribución de PP normal.	65
6.6. Análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación (FDNC), para agregados con distribución de PP normal.	65
6.7. Detección de PP en base a la transformada circular de Hough.	67
6.8. Variación del error relativo en el número de partículas primarias calculado.	68
6.9. Variación de los ratios de tamaños de agregados calculados a partir de los datos 2D y 3D.	69
6.10. Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$ monómeros, con dispersión $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y <i>overlapping</i> $C_{ov} = 25\%$.	72
6.11. Análisis de función de auto-correlación de densidad y función de distribución del número de coordinación de agregados con $N = 100$ y $C_{ov} = 25\%$.	73
6.12. Error en el cálculo del número de partículas primarias. Agregados con dispersión y <i>overlapping</i> de PP.	74
6.13. Efecto del <i>overlapping</i> de PP en el cálculo de los parámetros fractales.	76
7.1. Análisis de sensibilidad de D_f del algoritmo PCA, con parámetros $k_f = 1.30$ y $N = 100$.	77
7.2. Análisis de sensibilidad de D_f del algoritmo PCA, con parámetros de base: $k_f = 1.30$ y $N = 100$.	78
7.3. Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$.	79
7.4. Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros de base $D_f = 1.78$ y $N = 100$.	79
7.5. Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$.	80
7.6. Análisis de sensibilidad de N y r_p del algoritmo PCA, con parámetros de base $D_f = 1.78$, $k_f = 1.30$ y $N = 100$.	81
7.7. Análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación (FDNC) respecto al número de monómeros.	82

1 | Introducción

Con sistema coloidal se hace referencia a un conjunto de partículas sólidas con tamaños del orden de nano o micrómetro dispersas en un medio continuo, tal como: agua. Si el medio continuo es un gas (comúnmente aire) entonces se habla de forma más específica de un sistema de aerosol. Las personas están en constante interacción con sistemas coloidales, ya sea a través de fenómenos naturales como: la formación de neblina o la emanación de material volcánico, ó la interacción con productos creados por el hombre, tales como: pinturas, cremas, pasta dental, detergentes, pesticidas, desodorantes en spray, mantequilla, mayonesa, o espumas contra incendio [8]. La aglomeración de partículas coloidales lleva a la formación de agregados conocidos por su morfología irregular y ramificada. Gracias al avance científico en la comprensión de los sistemas coloidales, hoy en día el proceso de aglomeración o agregación puede ser inducido de forma artificial, por ejemplo: en el contexto del tratamiento de agua, la adición de coagulantes (ejemplo: el sulfato de aluminio, aluminato de sodio, entre otros), seguido de un proceso de agitación de la masa coagulada llevan a la floculación o agregación de dichas partículas. Dichos agregados (o flocs) generados pueden ser posteriormente eliminados del agua mediante sedimentación [9], permitiendo así obtener un producto libre de partículas en suspensión. Por otro lado, en el contexto de una llama correspondiente a la combustión de un hidrocarburo. Dependiendo del tipo de hidrocarburo, de las condiciones físico/químicas de su combustión tales como: la abundancia de oxígeno, la mezcla combustible y oxidante previo y durante la ignición, entre otros pueden llevar a la formación de partículas de hollín, las cuales al cabo de un tiempo de residencia muy breve (del orden de unos pocos milisegundos) al interior de una llama llevan a la formación de agregados [10]. Como lo muestra la Figura 1.1 la bibliografía para el estudio de la morfología de partículas de hollín se encuentra situada fundamentalmente en la interfaz entre la ciencia de aerosoles y la ciencia de la combustión.

Dos puntos de vista con objetivos radicalmente diferentes conforman la motivación científica para el estudio de la formación de hollín al interior de una llama. Por un lado, se reconoce al hollín como un producto no deseado de la combustión debido a sus efectos adversos sobre la salud de las personas, principalmente asociados al sistema respiratorio [11, 12]. Su efecto adverso sobre el medio ambiente debido a su capacidad de absorción de radiación solar y su influencia en procesos naturales como la formación de nubes, derretimiento de nieve y congelamiento en ciertas localizaciones dentro del globo terrestre [13, 14]. Ante esta situación

Chile no es indiferente. De acuerdo al informe del Ministerio de Medio Ambiente, al año 2011 más de 4000 personas mueren prematuramente al año por enfermedades cardiopulmonares asociadas a la alta exposición a PM_{2.5} (material particulado con tamaño hasta 2.5 μm), del cual el hollín es un contribuyente fundamental [15]. Por ejemplo, de acuerdo a Troncoso et al. [16], en Santiago de Chile -donde se concentra aproximadamente un tercio de la población del país- durante los años 2000 y 2008 se registraron 50 pre emergencias y 180 alertas ambientales ¹, lo cual evidencia el problema existente. El otro punto de vista radicalmente opuesto valora la producción de hollín o negro de carbono para la fabricación de materiales, tales como: neumáticos, caucho industrial, materiales plásticos, componentes de descarga electrostática, coberturas de alto rendimiento y tintas de impresión [17, 18]. Además de los puntos de vista previamente descritos, la formación de hollín al interior de una llama ha sido destacado como un fenómeno fundamental en su transferencia de calor por radiación y por lo tanto de una importancia esencial en la eficiencia de la combustión y en fenómenos como la propagación de incendios [19, 20, 21]. La importancia del hollín en la propagación de incendios es de especial relevancia en Chile al ser aún un problema severo no resuelto, por ejemplo: el gran incendio de Valparaíso del año 2014 que en 5 días dejó un saldo de 15 personas muertas, más de 500 dañadas, destruyó 2900 hogares y quemó más de 1000 *ha*, esto de acuerdo a la información brindada por Rezka y Fuentes [22], además en Enero del presente año 2017, Chile sufrió un mega-incendio que quemó aproximadamente 586 mil hectáreas. Finalmente, la deposición de hollín en motores, hornos y turbinas ha generado especial atención en la literatura debido a los problemas colaterales asociados a esta [23, 24].

Para todos los procesos de combustión previamente mencionados es fundamental comprender la morfología de las partículas de hollín, sin embargo esto puede ser un desafío, debido a lo siguiente: los tamaños de estas partículas (aproximadamente entre 1 y 500 *nm*), las altas temperaturas a las que se encuentran al interior de una llama (aproximadamente sobre los 1600 *K*), su alta variabilidad de tamaños y lo complejo de su morfología misma.

En el caso de los agregados de hollín, el uso de la técnica de muestreo termoforético, la obtención de imágenes TEM's y el subsecuente uso de la geometría fractal para su descripción morfológica han ayudado de manera considerable a superar en gran medida las dificultades mencionadas [25]. Dicha técnica fue introducida el año 1987 por Dobbins y Megaridis [26] y sigue siendo hasta el día de hoy una de las más confiables y versátiles para el estudio de la morfología de agregados de partículas, incluyendo no obstante de manera no limitada, partículas de hollín al interior de una llama [1, 14, 27, 28, 29, 30, 31]. Sin embargo aun aplicando esta técnica resulta difícil realizar una descripción detallada de la morfología de dichos agregados de hollín, los cuales típicamente constan de partículas primarias no exactamente esféricas con tamaños dispersos, con cierto grado de *overlapping*, y aun más los agregados tienen un tamaño y un número de partículas primarias que es también disperso [32, 27, 33, 34].

¹Para concentración esperada de PM₁₀ entre 195 y 239 $\mu g/m^3 N$ se decreta "alerta ambiental", entre 240 y 329 $\mu g/m^3 N$ se decreta "pre emergencia" y sobre 329 $\mu g/m^3 N$ "emergencia ambiental".

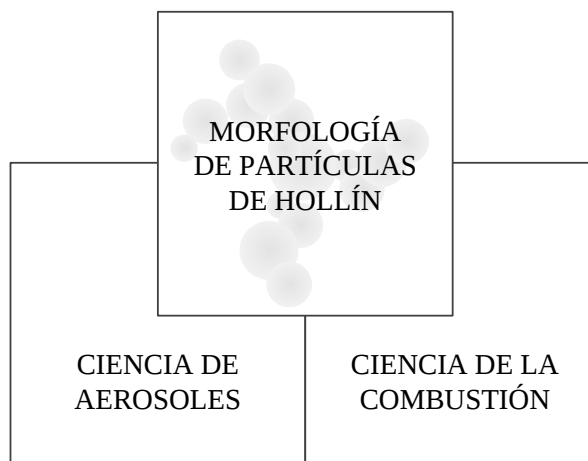


Figura 1.1: Localización bibliográfica del estudio de la morfología de partículas de hollín.

Dentro de los parámetros morfológicos principales de agregados de hollín se encuentra: el tamaño de partículas principales, el tamaño de los agregados y el número de monómeros. Gran parte de los estudios encontrados en la literatura han obtenido el tamaño de partículas principales mediante cálculo manual, lo cual ha contribuido en gran medida a la mala fama de la técnica del análisis de imágenes TEM's como método altamente demandante de horas hombre. Sin embargo a partir del año 2012 numerosos métodos y algoritmos fundamentados en el procesamiento computacional de imágenes han surgido llevando a un nivel de conocimiento más amplio en cuanto al tamaño y distribución de partículas primarias [35, 36]. La determinación del tamaño de agregados es compleja debido a la forma irregular que estos tienen, el radio de giro ha sido ampliamente utilizado, no obstante dada su naturaleza tri-dimensional no ha estado exento de complicaciones en su estimación a partir del análisis de imágenes TEM's (inherentemente bi-dimensionales) llevando al uso de correlaciones numéricas o empíricas para su determinación [27]. El cálculo del número de partículas primarias adolece del mismo problema, existiendo dos grandes clases de métodos para su determinación, los cuales en el contexto del presente estudio serán llamados: (1) método de Brasil et al. [37] y (2) el método de Tian et al. [38].

El objetivo de esta investigación es estudiar cuantitativamente los efectos morfológicos de la dispersión y *overlapping* de partículas primarias en la morfología de agregados fractales. Además, se pretende estudiar la robustez de los métodos de Tian et al. y Brasil et al. frente a distintos grados de dispersión y *overlapping* de monómeros, así como la influencia de estos fenómenos en la determinación de los parámetros fractales que describen la morfología de estos agregados. También se evalúa el efecto de la dispersión de partículas primarias en la estimación del radio de giro de los agregados a partir del largo máximo proyectado. Para lograr este objetivo se realizará una simulación numérica de agregados fractales mediante el uso de un algoritmo de agregación partícula-clúster. Se estudiaron agregados consistentes de números de partículas

primarias 100, 200, 300, 400 y 500, cuyos tamaños constan de distribución lognormal ó normal con niveles de dispersión hasta $\sigma_g = 3$ y $\sigma_p/\overline{r_p} = 30\%$ respectivamente y niveles de *overlapping* de partículas primarias hasta $C_{ov} = 25\%$.

El presente trabajo ha sido organizado como se explica a continuación. El Capítulo 2 presenta el “Marco Teórico”, el Capítulo 3 presenta una revisión del “Estado del Arte” donde se hace una revisión bibliográfica de los estudios experimentales de la morfología del hollín con especial énfasis en la obtención de parámetros fractales asociados al análisis de agregados, también se hace una revisión bibliográfica de los estudios numéricos asociados a la dispersión de tamaños de partículas primarias, su *overlapping* y con especial énfasis en sus efectos en la estructura fractal de agregados. El Capítulo 4 describe la “Metodología” empleada para la obtención de imágenes TEM’s numéricas y su posterior análisis. Con el objetivo de potenciar los resultados obtenidos en el presente estudio, en el Capítulo 5 se presenta un “Análisis Teórico” de la dispersión de tamaños y el *overlapping* de partículas primarias de agregados de hollín sobre dos propiedades morfológicas fundamentales para el estudio de agregados de nanopartículas: el área superficial y la masa total de los agregados. El Capítulo 6 presenta los “Resultados”. Finalmente el Capítulo 7 presenta un “Análisis de Sensibilidad” de la morfología de agregados obtenidos mediante el algoritmo PCA respecto a la dimensión fractal, el pre-factor, el número de monómeros y el tamaño de PP, además de un análisis de sensibilidad de la resolución del mallado de agregados con *overlapping* de partículas primarias.

2 | Marco Teórico

2.1. Agregados y aglomerados de nanopartículas

Aglomeración es un término genérico que describe cualquier proceso que lleve a la formación de clústers de partículas primarias (PP) llamados aglomerados. Cuando dichas PP comienzan a coalescer o sinterizar, estos aglomerados se transforman en agregados. Las PP de aglomerados se mantienen unidas debido a fuerzas físicas, tales como, Van der Waals, capilaridad, electrostáticas, entre otras, mientras que en el caso de agregados las PP se mantienen unidas por fuerzas químicas o de sinterización, tales como enlaces metálicos, iónicos y covalentes [39]. Debido a la finalidad del presente estudio se hablará indistintamente de agregados y aglomerados.

En el ámbito de suspensión de sólidos, la agregación puede ser inducida mediante la adhesión de electrolitos o polímeros (llevando a procesos de coagulación y floculación respectivamente), proceso que es afectado por campos externos (ejemplo: gravitacional) y el régimen del flujo presente [40]. Por su parte, en el caso de la combustión de hidrocarburos, tales como metano, etileno, butano, propano, etc. en equipos reales, tales como hornos industriales, turbinas de gas, motores de combustión interna, entre otros. La abundancia local de oxígeno generalmente no permite que exista una combustión ideal, lo cual lleva a la formación de partículas de hollín que posteriormente experimentan procesos de agregación. Este tema será cubierto con mayor detalle en la sección 3.1.

Algunas propiedades importantes a destacar de estos agregados son, (1) agregados tienen áreas considerablemente grandes en comparación a partículas compactas, esto implica que tienen mayor capacidad de absorción, son mejores catalizadores y se disuelven más rápido, (2) los agregados son porosos, es decir requieren relativamente poca masa para ocupar gran espacio [40].

2.2. Estructura de agregados de nanopartículas

2.2.1. Concepto de fractalidad

El concepto *fractal*, introducido por Benoit Mandelbrot en 1975 [41] ha sido ampliamente utilizado para la descripción de geometrías encontradas en la naturaleza y que no pueden ser descritas con precisión en base a *Geometría Euclidiana*, tales como montañas, nubes, bordes costeros, ríos, etc. Así como también ha sido utilizado en temas de gran interés científico, como por ejemplo la caracterización de macromoléculas, gels, turbulencia, superficies rugosas, etc. Una propiedad fundamental de las geometrías consideradas fractales es la *autosimilitud*, lo cual implica que su estructura permanece constante cuando es analizada a diferentes escalas [2]. La Figura 2.1(a) presenta un ejemplo de geometría que presenta la propiedad de autosimilitud de forma exacta, mientras que la Figura 2.1(b) presenta una geometría más aleatoria, la cual es considerada una geometría con autosimilitud estadística. Dicha figura corresponde a un agregado de nanopartículas que en estricto rigor debiese ser llamado *agregado cuasi-fractal*, sin embargo en el contexto del presente estudio se hará referencia a este tipo de estructuras como *agregados fractales*.

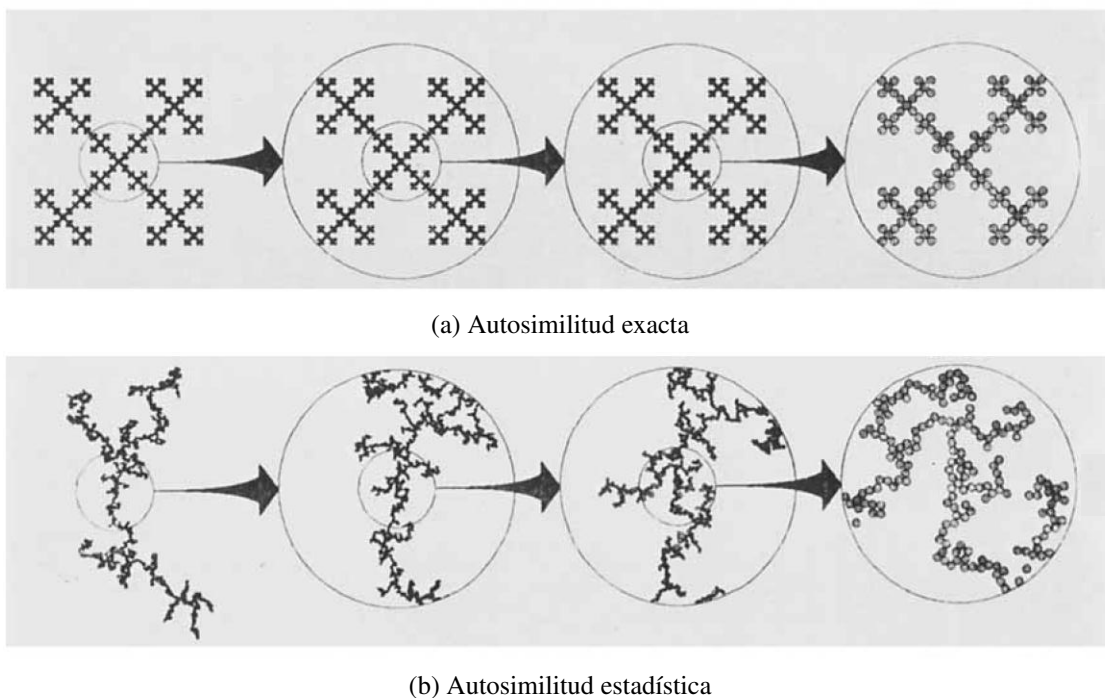


Figura 2.1: Ilustraciones de estructuras autosimilares. Fuente: R. Jullien 1987 [2].

La implicancia matemática asociada a la propiedad de autosimilitud está asociada a qué todas las propiedades geométricas de un agregado fractal escalan de acuerdo a una ley de potencia, tal como en el caso

particular de la masa de un agregado como lo muestra la siguiente ecuación,

$$m_a \propto r^{D_f}, \quad (2.1)$$

donde m_a y r corresponden a la masa y a un radio que describe el tamaño del agregado, mientras que D_f es definida como su *dimensión fractal* o dimensión de Hausdorff [42]. Para el caso particular de una esfera, su masa m_a se incrementa con su tamaño r con una dimensión fractal $D_f = d = 3$, donde d es la dimensión Euclidiana del espacio, mientras que para un agregado en que todas sus partículas primarias forman una cadena que crece únicamente en un eje coordenado posee $D_f = 1$. En términos generales la dimensión fractal de un agregado puede ser entendida como una medida que indica qué tan compacta es su estructura, y cuyo valor va entre $D_f = 1$ y la dimensión del espacio Euclidiano $D_f = d = 3$.

2.2.2. Descripción morfológica de agregados fractales de nanopartículas

El primer estudio experimental al cual se le atribuye la aplicación de conceptos de geometría fractal para la descripción de la morfología de agregados de nanopartículas fue realizado por Forrest y Witten en el año 1979 [43]. Esta investigación sentó la base teórica para el estudio de la morfología de agregados de nanopartículas.

2.2.2.1. Estructura de agregados fractales

Si se calcula el ratio entre el volumen de un agregado fractal de tamaño caracterizado por un radio r contenido por una esfera de radio R , entonces se obtiene,

$$\frac{r^{D_f}}{R^3} \equiv r^{-(3-D_f)}, \quad (2.2)$$

este ratio corresponde a la densidad de masa dentro de dicha esfera. Como se mencionó en la sección 2.2.1, los agregados de nanopartículas encontrados en la naturaleza sólo pueden ser descritos en base a la geometría fractal solamente en términos estadísticos. Dicho ello, sea $C(r)$ una función de auto-correlación de densidad -cuyo objetivo es obtener la distribución espacial de la masa de un agregado fractal- representada por la siguiente ecuación,

$$C(r) = \langle\langle \rho(r_i) \rho(r_i + r) \rangle\rangle, \quad (2.3)$$

donde, los símbolos $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ representan el doble promedio sobre todas las orientaciones y todos los

orígenes (r_i). Donde ρ es una “densidad” definida para un sistema de N partículas como:

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j), \quad (2.4)$$

donde la función delta de Dirac toma un valor $\delta(r - r_j) = 1$ cuando $r = r_j$ y 0 en otro caso. Considerando que de acuerdo a la ecuación (2.4) se cumple $\rho(r_i) = \sum_{j=1}^N \delta(r_i - r_j) = 1$, por otro lado se tiene $\rho(r_i + r) = \sum_{j=1}^N \delta(r_i + r - r_j) = \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij})$. Considerando un diferencial de volumen esférico δV de espesor Δr , tal que, $\delta V = \frac{4}{3}\pi(r + \Delta r)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4\pi r^2(\Delta r)$. Cuya aproximación es válida cuando $\Delta r \rightarrow 0$. El promedio sobre todas las orientaciones se obtiene al dividir el resultado obtenido a partir de la ecuación (2.3) por el volumen de dicho diferencial de volumen esférico,

$$C(r) = \frac{1}{2\pi r^2(\Delta r)N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}). \quad (2.5)$$

para el caso de agregados fractales esta función de auto-correlación de densidad tiene la siguiente forma,

$$C(r) = A_c r^{D_f-3}, \quad (2.6)$$

donde A_c es una constante real, mientras que D_f es la dimensión fractal de dicho agregado. Notar que lo planteado en esta ecuación es muy similar al análisis de la ecuación (2.2). Sin embargo, los agregados fractales tienen un tamaño finito, la forma completa de $C(r)$ es más complicada que la planteada en la ecuación (2.6). Considerando la auto-similitud estadística de agregados fractales se obtiene,

$$C(r) = \tilde{A}_c \left(\frac{r}{R_g} \right)^{D_f-3} f_c \left(\frac{r}{R_g} \right), \quad (2.7)$$

donde f_c es llamada *cutoff function* que toma en cuenta el decaimiento en la curva $C(r)$ dado que el tamaño de los agregados es finito, mientras que $\tilde{A}_c$ es una constante de normalización. Finalmente en la práctica, $C(r)$ es calculada en base a la siguiente ecuación,

$$C(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2(\Delta r)N}, \quad (2.8)$$

donde $n(r)$ corresponde al número de pares de partículas principales cuya distancia entre centros se

encuentra en el intervalo $[r, r + \Delta r]$. Además, $C(r)$ verifica la siguiente ecuación,

$$\int_0^\infty C(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N-1}{2}. \quad (2.9)$$

2.2.2.2. Cálculo de dimensión fractal y pre-factor

Para los fines del presente estudio se considera un agregado consistente de PP esféricas con tamaños dispersos cuya masa y radio promedio son m_p y $\bar{r}_p$. Normalizando la ecuación (2.1) se obtiene [44],

$$\frac{m_a}{m_p} = k_f \left(\frac{R_g}{\bar{r}_p} \right)^{D_f}, \quad (2.10)$$

donde D_f es su dimensión fractal previamente introducida, k_f es llamado el pre-factor fractal y R_g es el radio de giro asociado al tamaño del agregado. Dicho radio de giro es escogido como el parámetro morfológico que dimensiona el tamaño del agregado tomando en cuenta la distribución espacial de su masa respecto a su centro de masa. Si se considera a I_a como el momento de inercia del agregado, su radio de giro es calculado en base a la siguiente ecuación,

$$I_a = m_a R_g^2, \quad (2.11)$$

Para un agregado formado de N PP de radio r_i y masa m_i agregadas con un punto en contacto (sin *overlapping* de PP), su radio de giro viene dado por la siguiente ecuación,

$$R_g^2 = \frac{I_a}{m_a} = \frac{1}{m_a} \sum_{i=1}^N m_i R_i^2, \quad (2.12)$$

donde R_i es la distancia desde el centro del monómero i al centro de masa del agregado. Si se considera una densidad másica $\rho = 1$, entonces $m_i = (4/3)\pi r_i^3$, $m_p = (4/3)\pi \bar{r}_p^3$, y $m_a = \sum_{i=1}^N m_i$. El cálculo del radio de giro para agregados con *overlapping* de partículas primarias será explicado en el capítulo 4. Para el caso particular de agregados consistentes de PP con dispersión nula, la ecuación (2.10) lleva a $m_a/m_p = N$. Finalmente, la dimensión fractal y el pre-factor pueden ser determinados realizando un ajuste por mínimos cuadrados luego de aplicar logaritmo a ambos lados de la ecuación (2.10).

2.2.2.3. Anisotropía de agregados fractales

¿Midiendo la dimensión fractal y el pre-factor se logra describir completamente la morfología de un agregado?, la respuesta a esta pregunta dada por R. Jullien [44] y posteriormente estudiada en mayor detalle

por Sorensen et al. [45] es: NO, esto debido a que los parámetros fractales no logran describir la forma de un agregado, es decir su anisotropía geométrica [46]. Sea T el tensor del momento de inercia de un agregado fractal dado por la siguiente ecuación,

$$T = \frac{1}{m_a} \sum_{i=1}^N m_i \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & x_i^2 + z_i^2 & -y_i z_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & x_i^2 + y_i^2 \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

donde (x_i, y_i, z_i) corresponden a las coordenadas de cada monómero de masa m_i , m_a representa la masa total del agregado $m_a = \sum_{i=1}^N m_i$. Los valores propios de la matriz T corresponden a los cuadrados de los radios principales $R_1 \geq R_2 \geq R_3$ cumplen: $R_g^2 = \frac{1}{2} (R_1^2 + R_2^2 + R_3^2)$ [47]. Se define la anisotropía del agregado como,

$$A_{13} = \frac{R_1^2}{R_3^2}, \quad (2.14)$$

2.2.2.4. Función de distribución del número de coordinación

La función de distribución del número de coordinación describe el número de uniones o enlaces entre partículas primarias encontradas en un agregado [48]. Por ejemplo un agregado compuesto de tres monómeros en un punto en contacto y ordenados en una línea posee dos contactos individuales (asociado a los monómeros de los extremos) y un contacto doble (asociado al monómero central). Esta función posee especial importancia para la caracterización morfológica de agregados fractales debido a que indica su grado de rigidez.

2.3. Mecanismos y modelos de agregación de nanopartículas

La agregación es el resultado de un proceso de colisión y posterior adherencia de partículas primarias. La mayor causa de dichas colisiones es atribuida al movimiento Browniano experimentado por cualquier partícula que forme parte de un *sistema coloidal*. Un sistema coloidal consiste de partículas cuya longitud característica se encuentra en una escala entre nano y micrómetro, dispersas en un medio continuo, por ejemplo agua o aire. Además, el movimiento relativo entre partículas puede ser causado por flujo viscoso laminar, turbulencia o sedimentación de partículas [40]. Otro factor importante en la agregación de nanopartículas es su concentración: a mayor concentración, mayor frecuencia de colisiones entre partículas primarias.

2.3.1. Régimen molecular

Un parámetro ampliamente utilizado para la caracterización de los distintos regímenes moleculares de partículas coloidales y por lo tanto de agregación de partículas coloidales es el *número de Knudsen* (Kn) definido como el ratio entre el camino libre medio y radio promedio de partículas principales. Para valores $Kn \ll 1$ se define el *régimen molecular continuo*, en el cual la fuerza de arrastre sobre una partícula primaria esférica viene dado por la ecuación de Stokes,

$$f_{St} = 6\pi\mu r_p, \quad (2.15)$$

donde μ corresponde a la viscosidad dinámica del fluido. Dicho agregado experimenta un movimiento de difusión cuya velocidad es dada por el coeficiente de difusión: $D = k_B T / f_{St}$, esta ecuación es conocida como coeficiente Einstein-Stoke, debido a que fue obtenida por Albert Einstein el año 1903 [49], donde T corresponde a la temperatura del medio y k_B es la constante de Boltzmann.

Por otro lado cuando $Kn \gg 1$ se define el *régimen libre molecular*, en este caso la fuerza de arrastre es dada por la ecuación de Epstein.

$$f_{Ep} = (8/3\sigma)(2\pi k_B T / m_m)^{1/2}(1 + \alpha\pi/8)r_p^2, \quad (2.16)$$

donde ρ corresponde a la densidad másica del medio, m_m es la masa molecular de las partículas, α es un coeficiente de acomodación de momentum ($0 < \alpha < 1$). Finalmente es necesario mencionar que la concentración de partículas primarias determinará si estas experimentan un movimiento de difusión (régimen molecular continuo) o balístico (régimen libre molecular).

2.3.2. Mecanismos clásicos

El primer modelo numérico para simular el fenómeno de agregación limitada por difusión (DLA) fue desarrollado por Witten y Sander en 1981 [50], en el cual partículas primarias experimentaban una caminata aleatoria y en donde se supone que al primer contacto con otra partícula se produce agregación irreversible. Posteriormente en 1983 Meakin [51] y Kolb et al. [52] extendieron este modelo al caso de agregación clúster-clúster limitada por difusión (DLCA), en el cual no solo se permite la agregación de partículas primarias sino también la agregación entre clústeres.

Tanto los mecanismos DLA como DLCA suponen un movimiento de monómeros y agregados en un régimen molecular continuo. Fue así como en el año 1983 Bensimon et al. [53] y en 1984 Ball y Jullien [54] desarrollaron los modelos de agregación balística partícula-clúster (BPCA) y agregación balística clúster-

clúster (BCCA) respectivamente, en los cuales las partículas o clústeres experimentan un movimiento balístico y son agregados de forma irreversible al primer contacto.

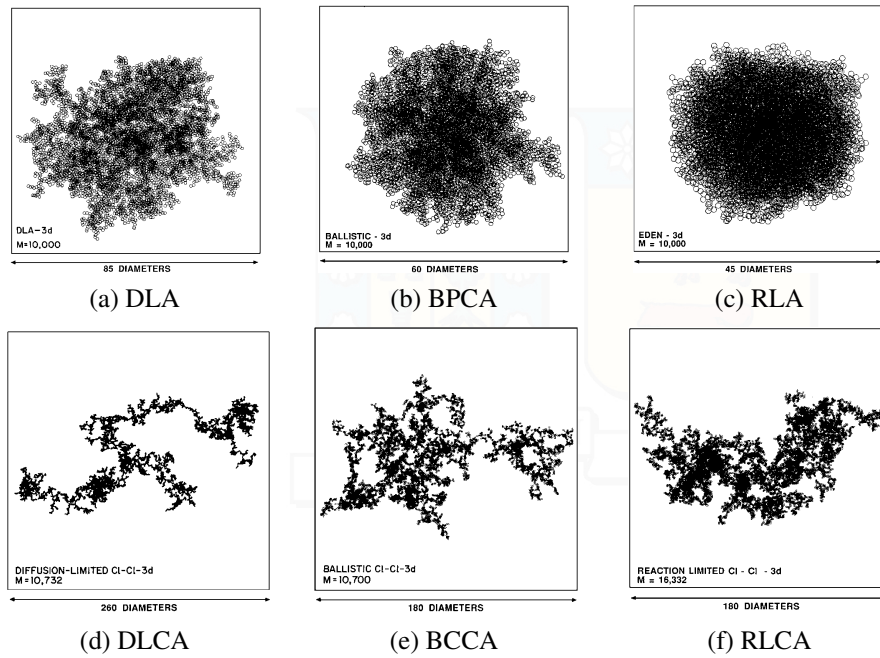


Figura 2.2: Ejemplos de distintos mecanismos de agregación partícula-clúster y clúster-clúster. Fuente: [3].

Una importante restricción asociada a los mecanismos de agregación balística y limitadas por difusión es suponer que cada contacto entre partículas lleva a una agregación irreversible. Esta restricción fue relajada por Jullien y Kolb en 1984 [55] a través de la introducción de una probabilidad de agregación, este modelo es conocido como agregación clúster-clúster limitada por reacción (RLCA). Mayor información asociada a los mecanismos de agregación previamente mencionados puede ser encontrada en la referencia [56]. La Figura 2.2 presenta seis ejemplos de agregados por tres mecanismos de agregación partícula-clúster (DLA, BPCA y RLA) y tres clúster-clúster (DLCA, BCCA y RLCA). La Figura 2.2(a) corresponde a un agregado formado por DLA con dimensión fractal $D_f = 2.50$, Figura 2.2(b) formado por BPCA con $D_f = 3.00$ y Figura 2.2(c) formado por RLA con $D_f = 3.00$. La Figura 2.2(d) corresponde a un agregado formado por DLCA con dimensión fractal $D_f = 1.78$, Figura 2.2(e) formado por BCCA con $D_f = 1.89$ y Figura 2.2(f) formado por RLCA con $D_f = 1.99$.

2.3.3. Algoritmos con parámetros pre definidos

Debido al alto costo computacional y el requerimiento de grandes bases de datos para la obtención de resultados estadísticamente significativos, paulatinamente la comunidad científica comenzó a utilizar algoritmos con parámetros pre-definidos (*tunable algorithms*) tales como los algoritmos de agregación partícula-clúster (PCA) y clúster-clúster (CCA) desarrollados por Filippov et al. [57]. Estos algoritmos,

inicialmente limitados al caso de partículas primarias con dispersión de tamaños nula han sido recientemente actualizados con el objetivo de estudiar agregados consistentes de monómeros dispersos y/o en *overlapping*. Estos algoritmos que constan de una dimensión fractal D_f y pre-factor k_f pre definidos, pueden entregar resultados tan realistas como los mecanismos clásicos vistos en la sección precedente en tiempos considerablemente menores y con gran precisión [4].

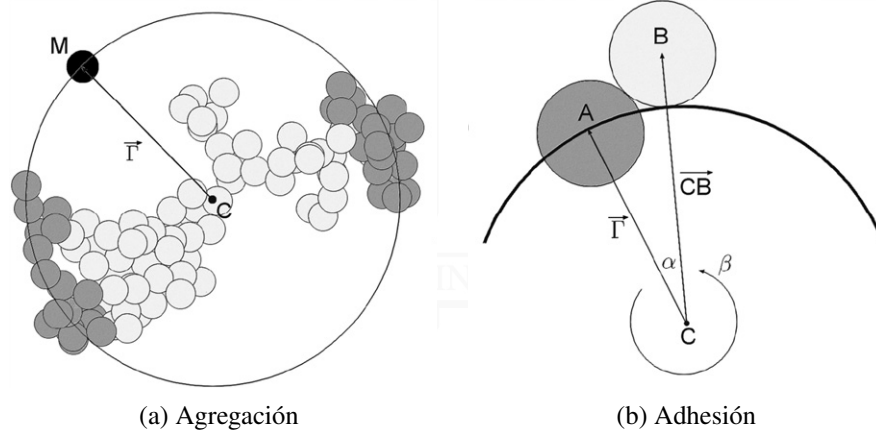


Figura 2.3: Esquema de funcionamiento del método de agregación partícula-clúster. Fuente: [4].

En particular, el algoritmo propuesto en 2014 por Skorupski et al. [4] ubica una partícula M de forma aleatoria en una esfera de radio Γ . Dicho radio Γ es determinado en base a la siguiente ecuación (cuya demostración detallada se encuentra en el Anexo A),

$$(N_1 + N_2)^2 R_g^2 = (N_1 + N_2)(N_1 R_{1g}^2 + N_2 R_{2g}^2) + N_1 N_2 \Gamma^2, \quad (2.17)$$

donde, para el caso particular de agregación partícula-clúster, $N_1 = (N - 1)$, $N_2 = 1$ y por lo tanto, $R_{2g} = r_{2p}$ (el radio de la nueva PP²). Esta nueva partícula de radio r_{2p} es acoplada a otra partícula elegida aleatoriamente desde un conjunto de candidatas del agregado creciente, correspondientes a las partículas de color gris oscuro en la Figura 2.3(a), las demás partículas no participan de este paso de agregación. Dicho conjunto de candidatas corresponde a todas las partículas ubicadas a una distancia de al menos $\Gamma - 2r_p$ respecto al centro de masa del agregado.

Una vez elegida la partícula a la cual será agregado el nuevo monómero, se lleva a cabo un proceso de adhesión, tal como lo muestra la Figura 2.3(b). Si la partícula A y B tienen radios r_{2p} y r_{1p} respectivamente, el algoritmo chequea un criterio de *overlapping* para un coeficiente fijo (pre-definido) C_{ov} definido en base

²Es sabido que el radio de giro de una esfera maciza de radio r_p es $R_g = \sqrt{3/5}r_p$, este valor es debido a la definición hecha por Filippov et al. 2000.

a [37],

$$C_{ov} = \frac{(r_{p1} + r_{p2}) - d_{12}}{(r_{p1} + r_{p2})}, \quad (2.18)$$

donde d_{12} es la distancia Euclidiana entre los centros de ambas PP mencionadas. Para un valor pre-definido C_{ov} , la posición del centro de la nueva PP es obtenida en base a la ecuación (2.18): $d_{12} = (r_{p1} + r_{p2})(1 - C_{ov})$. El ángulo α , como lo muestra la Figura 2.3(b) y el ángulo β (ángulo de rotación en torno a $\vec{CB}$) son utilizados para fijar la nueva partícula en una posición tal que no existan múltiples *overlapping* de monómeros (sólo posiblemente exista con la partícula a la cual será adherida dependiendo del valor de C_{ov}). En caso de no encontrar una combinación de ángulos α y β (después de 25 intentos aleatorios) se selecciona otra partícula del conjunto de candidatas de forma aleatoria y se realiza el mismo proceso de adhesión. Además, para tomar en cuenta el efecto del *overlapping* de PP en la estructura del agregado creciente, su radio de giro es calculado en base a la siguiente ecuación [58],

$$R_{1g} = R_{g0}(1 - C_{ov}), \quad (2.19)$$

donde R_{g0} es el radio de giro que tendría el agregado si $C_{ov} = 0$. Este valor es obtenido desde la ecuación (2.10) basado en los parámetros pre-definidos (D_f , k_f y $\bar{r}_p$) y considerando $m_a/m_p = (N - 1)$. Teniendo en cuenta que la simplificación asociada a la ecuación (2.19) no funciona bien para agregados con un número bajo de PP, la solución es relajar la restricción asociada al valor del pre-factor fractal basado en la ecuación obtenida por Brasil et al. [58],

$$k_{f0} = k_f \exp [2.2C_{ov}], \quad (2.20)$$

donde k_f es el pre-factor cuyo valor es pre-definido y k_{f0} es el valor relajado. Finalmente, es necesario mencionar, que en el contexto del presente trabajo se ha decidido utilizar este algoritmo para ganar precisión en los parámetros morfológicos de agregados fractales cuando se toma en cuenta la dispersión y el *overlapping* de PP. Los algoritmos clásicos vistos en la sección anterior (agregación limitada por difusión o por reacción) requieren de grandes bases de datos para la obtención de resultados con significancia estadística.

2.4. Técnicas para estudiar la morfología de agregados de nanopartículas

Dentro de las técnicas más utilizadas para el estudio de la morfología de agregados de nanopartículas, en especial la determinación de la dimensión fractal son: (1) dispersión de luz, (2) sedimentación y (3)

muestreo termoforético acompañado de análisis de imágenes [59]. En el caso particular del hollín, las técnicas más utilizadas son el muestreo termoforético (TS por sus siglas en inglés), dispersión de luz (LS por sus siglas en inglés) e incandescencia inducida por láser (LII) [60, 61, 62]. La mayores ventajas de las técnicas ópticas (LS y LII) respecto a TS son; su gran resolución espacial ($< 0.001 \text{ mm}^3$), es decir su habilidad de obtener información desde una zona de una llama en lugar de un punto en específico, su alta resolución temporal ($< 10 \text{ ns}$), esto les permite estudiar fenómenos altamente variables en el tiempo tales como llamas turbulentas y también el hecho de que son prácticamente no intrusivos, es decir pueden obtener información desde una llama sin realizar cambios o intervenciones relevantes en éstas. Por su parte la técnica de muestreo termoforético, sólo permite mediciones puntuales con resolución temporal mecánicamente condicionada al orden de ms y con un grado de intrusividad, sin embargo, es aún actualmente la técnica más completa en cuanto a la cantidad de información geométrica que puede brindar y una de las más confiables en cuanto a la obtención de parámetros morfológicos de hollín.

2.4.1. Fundamento teórico de la técnica de muestreo termoforético

El año 1986 Dobbins y Megaridis [26] publicaron un artículo en el cual introdujeron la técnica del muestreo termoforético para el estudio de la morfología del hollín al interior de una llama. El funcionamiento de esta técnica se basa en el efecto de termoforesis, también conocido como efecto Soret o difusión térmica, consistente en la deposición de partículas debido a un gradiente de temperatura al interior de la capa límite térmica de la mezcla de gas con partículas sólidas y una superficie fría, tal como lo muestra la Figura 2.4.

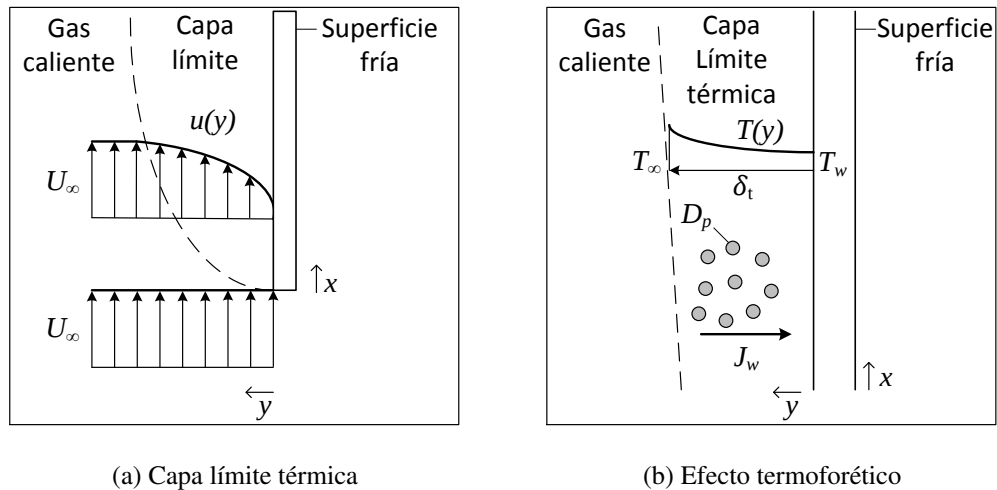


Figura 2.4: Ilustraciones, explicación del efecto termoforético.

En base a la Figura 2.4(a) se observa una variación local de la velocidad del gas debido a los efectos viscosos con la superficie plana. Se supone la existencia de una superficie plana cuya temperatura superficial

es T_w (temperatura muro o *wall* en inglés) que interactúa con una mezcla de gas a temperatura T_∞ y velocidad de flujo libre U_∞ (en dirección paralela a la superficie plana), tal que $T_\infty \gg T_w$ y partículas sólidas con diámetro equivalente D_p . Aquellas partículas que se encuentren al interior de la capa límite experimentarán un fenómeno de difusión debido al gradiente térmico previamente descrito, lo cual implica que dichas partículas se moverán a una velocidad en dirección perpendicular a la superficie sólida cuya magnitud viene dada por la siguiente ecuación [63],

$$v_T = -K \frac{\nu_e}{T} \nabla T, \quad (2.21)$$

donde K es el coeficiente de velocidad termoforética, ν_e es la viscosidad cinemática del gas en el borde exterior de la capa límite térmica. De acuerdo a [26], suponiendo que dichas partículas están en un régimen molecular libre ($Kn \gg 1$), el flujo de partículas hacia la superficie fría viene dado por la siguiente ecuación,

$$J_w = \frac{6K\nu_e f_{v,e}}{\pi D_p^3} \left[\frac{T_w}{T_\infty} \right]^\kappa \frac{1}{T_\infty} \left. \frac{dT}{dy} \right|_w, \quad (2.22)$$

donde J_w es el flujo de partículas esquematizado en la Figura 2.4(b), $f_{v,e}$ es la fracción en volumen de partículas en el borde externo de la capa límite térmica, T_w y T_∞ son las temperaturas de la pared y del gas caliente, κ es el exponente asociado a la dependencia de la conductividad térmica de una mezcla de gas respecto a la temperatura, $(dT/dy)|_w$ es el gradiente de temperatura en la dirección del eje y evaluado en el borde de la pared fría. Dobbins y Megaridis aproximaron dicho gradiente de forma lineal; $(dT/dy)|_w = (T_\infty - T_w)/\delta_t$, donde δ_t corresponde al espesor de la capa límite térmica, como lo presenta la Figura 2.4(b).

2.4.2. Aplicación experimental de la técnica de muestreo termoforético

En la Figura 2.6 se presenta un ejemplo de configuración experimental utilizada para la obtención de muestras de hollín en una llama de difusión laminar con distintos combustibles y distintos índices de oxígeno. El muestreo se llevó a cabo utilizando una rejilla de muestreo de cobre, circular de 3 mm de diámetro, consistente de una cubierta de carbón TED PELLA modelo 01844-F, con mallado de 400 por 400. La Figura 2.5 presenta un ejemplo de rejilla de muestreo.

Dicha rejilla fue insertada en una sonda de TS metálica en una posición vertical como lo muestra el mayor zoom de la Figura 2.6. El muestreo se logra gracias a la acción de un cilindro neumático controlado electrónicamente y configurado para mantener la rejilla de muestreo por tiempo de residencia de aproximadamente 25 ms al interior de la llama. Por su parte la deposición de partículas en la rejilla está fundamentada en el efecto termoforético discutido en la sección precedente, cuyo gradiente de temperatura se genera entre la llama (con T_∞ hasta 1500 K dependiendo de las condiciones de la llama, tipo de combustible, etc.) y la

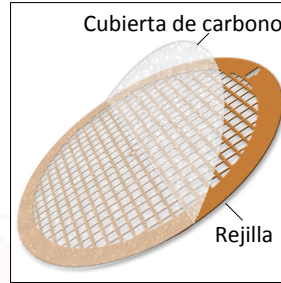


Figura 2.5: Ejemplo de rejilla de muestreo, TED PELLA model 01844-F.

rejilla de muestreo inicialmente a temperatura ambiente (aproximadamente $T_w = 293\text{ K}$). Esta ventana de tiempo debe ser lo suficientemente corta para evitar la superposición de partículas en la superficie de la rejilla de muestreo y lo suficientemente larga para adquirir un monto adecuado de partículas en una imagen, por ejemplo Dobbins y Megaridis [26] calcularon (de forma aproximada) un tiempo suficiente para alcanzar un recubrimiento del 10 % de la superficie de la rejilla de muestreo.

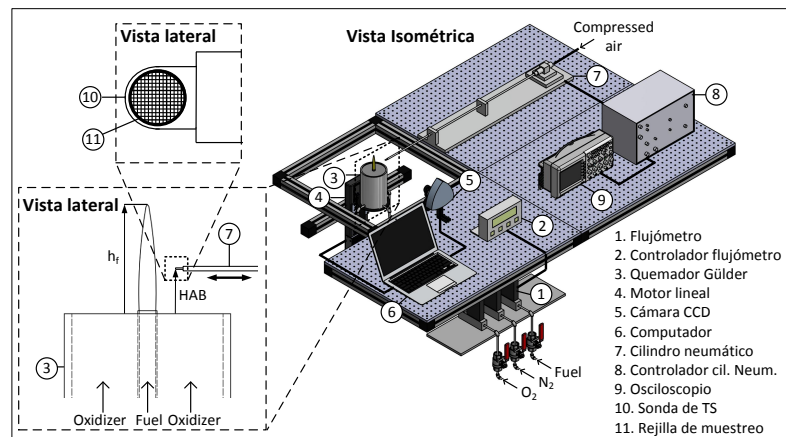


Figura 2.6: Configuración experimental, aplicación de la técnica de muestreo termoforético.

Numerosos estudios se han basado en la referencia [26] para la determinación del tiempo de residencia de la rejilla al interior de la llama [64, 65, 1, 66, 30]. Por su parte Kempema et al. [61] decidió realizar simulación numérica del efecto termoforético de partículas de hollín, mediante el uso del software Solidworks, esto con el objetivo de determinar con mayor precisión los tiempos de exposición y ubicación espacial de la rejilla al interior de la llama (al centro y en el borde de esta) con un menor margen de error.

En la Figura 2.6 se puede apreciar también la existencia de un osciloscopio, una cámara y un computador, el primero es utilizado para asegurar el cumplimiento del tiempo de residencia al interior de la llama, mientras que la cámara y el computador son utilizados para definir con precisión el punto específico dentro de la llama en el cual se realizará el muestreo termoforético, dicho punto queda definido por una altura sobre el quemador (HAB por sus siglas en inglés) y una profundidad al interior de la llama, los más comunes son: la línea de corriente central, el borde de la llama (en inglés *wings*) y los puntos de máxima fracción en

volumen de hollín.

2.4.3. Obtención de imágenes TEM's

Una vez realizado el muestreo termoforético, de la forma explicada en la sección anterior se procede a su análisis mediante el uso de un microscopio de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés). En la Figura 2.7 se presenta un esquema simplificado del funcionamiento de un microscopio óptico y un microscopio de transmisión electrónica, la idea es poder compararlos para así tener una mejor comprensión del TEM.

Mientras que el microscopio óptico basa su funcionamiento en un haz de luz que interactúa con el espécimen bajo análisis, el TEM de forma completamente análoga utiliza un haz de electrones, esto es posible físicamente gracias a la dualidad onda-partícula de la materia [5]. Otra analogía importante entre un microscopio TEM y uno óptico es que el primero usa campos eléctricos o magnéticos para enfocar el haz de electrones mientras que el segundo usa lentes para enfocar el haz de luz. El microscopio óptico posee una resolución máxima de aproximadamente 200 nm , producto de efectos de difracción. La resolución de un TEM se limita de forma semejante por las longitudes de onda de los electrones, cuyos valores son considerablemente menores. Por ejemplo, microscopios de transmisión electrónica de 100, 200 y 300 keV poseen longitudes de onda 3.70, 2.51 y 1.96 pm respectivamente, este es el motivo por el cual estos microscopios han sido incluso utilizados para analizar la estructura interna de las partículas principales de hollín (ver sección 3.1.2).

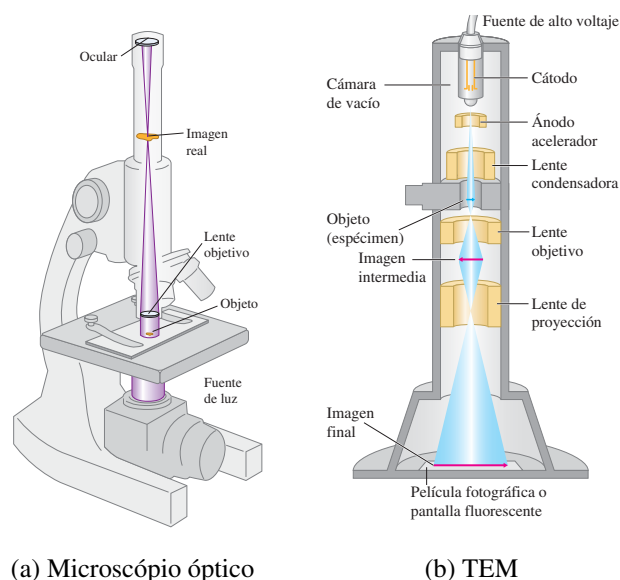


Figura 2.7: Descripción del funcionamiento de un microscopio de transmisión electrónica (TEM). Fuente: [5].

Referido a la Figura 2.7(b) y en analogía con la Figura 2.7(a). Los electrones son emitidos por un cátodo caliente y acelerados por una diferencia de potencial que va entre 10 a 100 kV . Posteriormente pasan

por una lente condensadora y se conforman en un rayo paralelo previo a pasar por el espécimen a analizar, que en el caso particular de este trabajo sería la rejilla de muestreo. Dicha rejilla es muy delgada, por ejemplo la TED PELLA modelo 01844-F (utilizada en nuestro laboratorio de energía de la universidad) mencionada en la sección anterior tiene un espesor entre 15 a 25 nm. Dado lo delgado del espécimen, los electrones no se desaceleran en forma considerable al atravesarlo. La lente objetivo forma entonces una imagen intermedia de este objeto, y la lente de proyección produce una imagen real final del objeto. Las lentes objetivo y de proyección desempeñan los papeles de las lentes objetivo y ocular, respectivamente, de un microscopio óptico (Figura 2.7(a)). La imagen final se registra en una película fotográfica, o se proyecta sobre una pantalla fluorescente, para la obtención de imágenes digitales. En el contexto del presente estudio, dichas imágenes serán referidas como: imágenes TEM's. La Figura 2.8 presenta tres ejemplos de imágenes TEM's obtenidas en la línea de corriente central de una llama de difusión laminar de etileno.

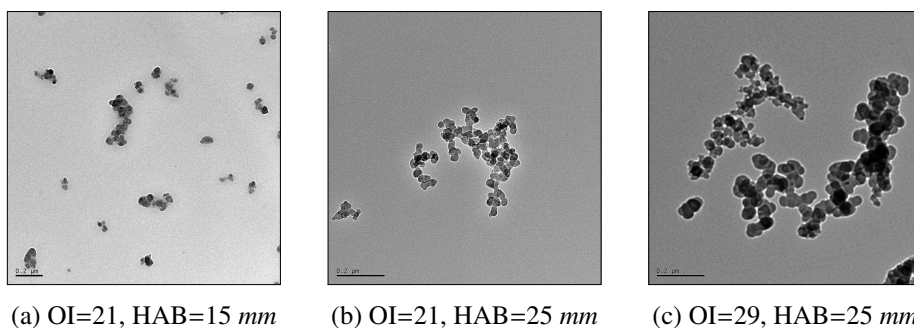


Figura 2.8: Ejemplos de imágenes TEM's obtenidas en una llama de difusión laminar de etileno.

Una variación importante respecto del clásico TEM, es el microscopio de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) que ha permitido el estudio de la estructura interna de partículas principales de hollín, como en el estudio de Zhao et al. [67] publicado el año 2007. Otro tipo de técnica para la obtención de imágenes de nanopartículas es utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). En este caso el haz de electrones se concentra en una fina línea y luego se hace un barrido del espécimen. Los electrones en este caso son “reflejados” por el espécimen y luego son recolectados con un ánodo, para posteriormente lograr el trazado de una imagen. La dirección de salida de los electrones depende del ángulo de entrada al espécimen permitiendo hacer un análisis de este desde distintas posiciones, permitiendo incluso realizar un análisis tomográfico de la morfología de la partícula, tal como en el original estudio de la morfología tri-dimensional de hollín publicado el año 2016 por Okyay et al. [33], el cual corresponde a la primera aplicación de una técnica tomográfica para el estudio de la morfología de partículas de hollín.

2.4.4. Aspectos particulares de la aplicación experimental de la técnica de muestreo termoforético

Aspectos particulares asociados a la aplicación experimental de esta técnica, tales como la elección del correcto tipo de rejilla de muestreo (espesor, tipo de patrón de mallado, cobertura simple de carbono, etc.), la técnica de inserción de la rejilla de muestro dentro de la llama (horizontal o vertical), la estimación del punto específico de medición (altura sobre el quemador y profundidad dentro de la llama), evaluación del nivel de intrusividad de la rejilla escogida son aspectos abordados por Lee et al. [68]. Por su parte, Ouf et al. [69] estudiaron la influencia del protocolo de muestreo y almacenamiento de las muestras en la morfología fractal de partículas de hollín. Finalmente, Kondo et al. [70] realizaron un reporte técnico de la incerteza asociada al muestreo termoforético, puntualmente evaluó los diferentes resultados obtenidos dependiendo del método de observación con microscopio de transmisión electrónica, es decir si se obtienen imágenes desde el centro de la rejilla de muestreo o de los extremos, también estudió el efecto de los diferentes métodos de análisis de imágenes TEM's.

2.5. Métodos para el análisis de imágenes TEM's

2.5.1. Cálculo del número de partículas primarias

2.5.1.1. Método de Brasil et al.

Cuando se trata de agregados fractales, como se mencionó previamente, no solo su masa crece de acuerdo a una ley de potencias, como lo propone la ecuación (2.1), también lo hacen otras propiedades morfológicas, en forma generalizada se puede plantear,

$$m_a = k_m r^{D_3}, \quad (2.23a)$$

$$a_a = k_a r^{D_2}, \quad (2.23b)$$

$$p_a = k_p r^{D_1}, \quad (2.23c)$$

donde m_a , s_a y p_a corresponden a la masa, el área y el perímetro de la sección transversal del agregado y donde además k_m , k_a y k_p corresponden a constantes de proporcionalidad. Para un agregado consistente de

N partículas primarias de radio r_p , con $a_p = \pi r_p^2$ y $m_p = (4/3)\pi r_p^3$ (suponiendo densidad másica igual a 1), al normalizar las ecuaciones (2.23a) y (2.23b) por m_p y a_p respectivamente se obtiene,

$$\frac{m_a}{m_p} = \frac{k_m r^{D_3}}{(4/3)\pi r_p^3}, \quad (2.24a)$$

$$\frac{a_a}{a_p} = \frac{k_a r^{D_2}}{\pi r_p^2}, \quad (2.24b)$$

Donde se puede notar $m_a/m_p = N$ (para partículas primarias sin dispersión). Definiendo $\alpha = D_3/D_2$, $k_\alpha = r_p^{2\alpha-3} k_m / ((k_a/\pi)^\alpha (4\pi/3))$ dos constantes, combinando las ecuaciones (2.24a) y (2.24b) es posible demostrar la siguiente correlación,

$$N = k_\alpha \left(\frac{a_a}{a_p} \right)^\alpha, \quad (2.25)$$

dicha correlación fue deducida, no obstante sin aún conocer el concepto fractal en 1967 por Avrom Medalia [71] quien obtuvo $k_\alpha \approx 1$ y $\alpha \approx 1.1$. Esta ecuación fue muy valorada por la comunidad científica ya que permite obtener una aproximación del número de partículas primarias en un agregado solamente conociendo el área del agregado y el área de las partículas principales y por lo tanto utilizada en numerosos estudios [72, 73, 27, 74]. En 1995 Köylü et al. [74] obtuvieron $k_\alpha = 1.16$ y $\alpha = 1.10$ para agregados generados por medio del mecanismo DLCA. Por otro lado en 1999 Brasil et al. [37] obtuvieron $k_\alpha = 1.10 \pm 0.005$ y $\alpha = 1.08 \pm 0.003$ para agregados generados mediante DLCA. Finalmente, es necesario mencionar que si bien este método tiene una larga historia y ha sido desarrollado por diversos autores, en el presente trabajo es referenciado como: método de Brasil et al. debido única y exclusivamente a su alta utilización en estudios científicos desarrollados durante la última década, lo cual puede ser trivialmente comprobado revisando las citas hacia adelante de dicho artículo.

2.5.1.2. Método de Tian et al.

Basado en el amplio uso de imágenes TEM's para el estudio de la morfología de agregados fractales de hollín, el año 2006 Tian et al. [38] desarrollaron un método para el cálculo del número de monómeros que se basa en el concepto de *densidad óptica relativa* (ROD por sus siglas en inglés).

Cuando un haz de luz monocromática pasa a través de un medio homogéneo y amorfo la ley de Beer-Lambert-Bouguer propone lo siguiente: si la intensidad de la luz es I_0 antes de atravesar el espesor lineal z de este medio, entonces la intensidad de dicho haz de luz se verá atenuado por el medio alcanzando

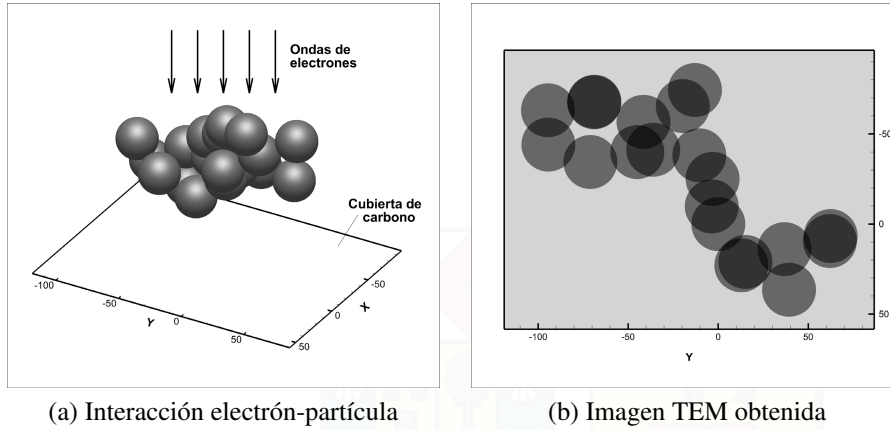


Figura 2.9: Interacción de ondas de electrones con partículas de hollín para la generación de imágenes TEM's.

un valor $I(z)$ que puede ser cuantificado de acuerdo a la siguiente expresión,

$$I(z) = I_0 \exp [-\delta z], \quad (2.26)$$

donde δ corresponde al coeficiente de absorción que depende del medio que esté atravesando el haz de luz. Dado que dicho coeficiente es constante para un medio homogéneo y amorfo, la longitud del medio puede ser descrita de acuerdo a,

$$z \propto \log [I(z)/I_0], \quad (2.27)$$

En el caso de la obtención de imágenes TEM's, como se explicó en la sección 2.4.3, un haz de electrones es atenuado por una partícula de hollín depositada en una cubierta de carbono perteneciente a la rejilla de muestreo, como se puede apreciar en la Figura 2.9(a), dicha atenuación de electrones permite la obtención de una imagen TEM, tal como lo muestra la Figura 2.9(b). La atenuación de ondas de electrones de este caso, también obedece a la ley de Beer-Lambert-Bouguer, sin embargo en este caso, el coeficiente de absorción de la ecuación (2.26) debe ser reemplazado por la sección transversal de dispersión (*scattering cross section*) [75].

A través de la Figura 2.9(b) se puede explicar la idea básica de este método. Dicha imagen posee un color gris uniforme de fondo cuya intensidad depende del espesor de la cubierta de carbono de la rejilla de muestreo termoforético, con un color gris más oscuro se observan las partículas principales y finalmente con niveles de grises aún más oscuros se observan zonas de traslape, es necesario aclarar que dicho agregado está formado por PP en un punto en contacto, es decir no existe *overlapping* entre ellas. El método de Tian et al. plantea la idea de que el nivel de gris de una imagen TEM es proporcional al espesor óptico que atravesó el haz de electrones utilizado para su obtención, una gran pregunta que nace naturalmente consta de: ¿es

dicho espesor linealmente proporcional al nivel de gris de la imagen TEM?, en el estudio de Tian et al. se procedió bajo el supuesto de que sí es lineal. De acuerdo a Fan et al. [76], cuando se utiliza un sensor CCD para la obtención de las imágenes TEM, este puede ser calibrado de fábrica para entregar una respuesta lineal respecto al número de electrones incidentes, sin embargo esta linealidad se da hasta un cierto límite máximo de saturación del sensor. Tian et al. define los siguientes supuestos que sustentan este método,

1. La estructura interna de todos los agregados es homogénea y amorfa.
2. La intensidad del haz de electrones de mayor atenuación sigue estando dentro del rango de respuesta dinámica del detector TEM (normalmente un sensor CCD). De acuerdo a [76] el rango de respuesta dinámica de un CCD es el ratio entre el nivel de saturación previamente mencionado y el ruido de lectura, el cual es inherente al proceso de conversión de una carga del CCD en un voltaje necesario para la conversión análogo/digital de la señal.
3. Dentro de cada imagen TEM, la cubierta de carbono de la rejilla de muestreo termoforético permanece uniforme en todo lugar.

Respecto al supuesto 1, estudios experimentales de la estructura interna de partículas principales de hollín han encontrado que estas se componen de un gran número ($\sim 10^4$) de estructuras cristalinas orientadas de forma aproximadamente aleatoria dependiendo del grado de madurez de dichas partículas. Estos resultados serán explicados con mayor detalle en la sección 3.1.2. Por de pronto, es importante mencionar que esto implica que las partículas de hollín se comportan como estructuras amorfas y homogéneas ante la incidencia de un haz de electrones asociado a la obtención de imágenes TEM's sin alta resolución como las presentadas en la Figura 2.8.

Se define la densidad óptica (OD) de cada pixel dentro de una imagen TEM como,

$$OD(x, y) = -\log [I(x, y)/I_{incidente}], \quad (2.28)$$

donde $I(x, y)$ corresponde al nivel de gris del pixel con coordenadas (x, y) , mientras que $I_{incidente}$ corresponde al nivel de gris teórico asociado al haz de electrones incidente sin sufrir atenuación. Además, para obtener un parámetro posible de medir en base a la información contenida en una imagen TEM, es decir eliminar $I_{incidente}$ de la ecuación final, se define la densidad óptica relativa (ROD),

$$ROD(x, y) = OD(x, y) - OD_{fondo} = -\log [I(x, y)/I_{fondo}], \quad (2.29)$$

donde I_{fondo} corresponde a la intensidad promedio de fondo de una imagen TEM, dicha intensidad está asociada a la atenuación del haz de electrones al atravesar la cubierta de carbono de la rejilla de muestreo

termoforético. Como se había anticipado previamente, en base a las ecuaciones (2.27) y (2.29) se tiene,

$$z_{holln} \propto ROD(x, y), \quad (2.30)$$

donde z_{holln} es el espesor óptico de hollín atravesado por el haz de electrones. Sea C una constante de proporcionalidad asociada a la ecuación (2.30), el volumen de un agregado de hollín v_a puede ser estimado en base a la siguiente ecuación,

$$v_a = \int_{A_a} z_{holln} dA = C \int_{A_a} ROD(x, y) dA, \quad (2.31)$$

considerando $\int_{A_a} ROD(x, y) dA = A_a \overline{ROD}$ y siendo además $v_p = (4/3)\pi r_p^3$ el volumen de una partícula principal de un agregado compuesto de PP sin dispersión, el número de monómeros de dicho agregado puede ser estimado en base a la siguiente ecuación,

$$N = \frac{v_a}{v_p} = C \frac{A_a \overline{ROD}}{(4/3)\pi r_p^3}, \quad (2.32)$$

para el caso de imágenes TEM's de agregados generados de forma numérica el valor de C , es obtenido en base a una partícula principal de área proyectada $A_{p,ref}$ y densidad óptica relativa $\overline{ROD}_{p,ref}$, considerando además que dicha partícula posee un radio equivalente asociado a su área proyectada de $r_{p,ref} = \sqrt{A_{p,ref}/\pi}$, utilizando la ecuación (2.31) se obtiene,

$$C = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{A_{p,ref}}}{\sqrt{\pi \overline{ROD}_{p,ref}}}, \quad (2.33)$$

mientras que para el caso del análisis de imágenes TEM's experimentales el análisis de la ecuación (2.33) ya no es fácil de aplicar y por lo tanto el valor de C es obtenido en base a la densidad óptica más probable dentro de un agregado [77]. Otra opción es relajar el supuesto de que C es una constante y tomarlo como una función del nivel de gris en una imagen TEM, tal como en el estudio de Lapuerta et al. [78], en donde se realizó una aproximación lineal.

2.5.2. Cálculo del tamaño de agregados fractales

Dependiendo de la propiedad física que se quiera estudiar de un agregado fractal existen distintas medidas de tamaño, por ejemplo si se está interesado en estudiar sus propiedades hidrodinámicas, el radio de movilidad es ampliamente utilizado [79]. Si se está interesado en estudiar las propiedades ópticas, radiativas ó la morfología de agregados fractales [75], el radio de giro ha sido considerado históricamente como un

excelente parámetro para la descripción de su tamaño, esto debido a que toma en cuenta la distribución de la masa del agregado en el espacio, tal como lo muestra la ecuación (2.12). Sin embargo, la obtención de este parámetro de forma experimental no es una tarea trivial y es por ello que distintos métodos para su estimación pueden ser encontrados en la literatura, entre los cuales destaca: (1) basado en el largo máximo, (2) basado en el mínimo rectángulo contenedor o (3) aquellos basados en el nivel de gris de imágenes TEM's.

2.5.2.1. Método basado en escala de grises de imágenes TEM's

Otra opción de estimar el radio de giro a partir de imágenes TEM's es calculando un radio de giro proyectado R_g^{2D} , tal como lo propusieron Cai y Sorensen [65] el año 1993,

$$R_g^{2D} = \frac{1}{I_{total}} \sum_{x,y} I(x,y) \left(r(x,y) - r_{cm}^{2D} \right)^2, \quad (2.34)$$

donde $I(x,y)$ corresponde a la intensidad en escala de grises del pixel de coordenadas (x,y) dentro de una proyección bi-dimensional de un agregado, $I_{total} = \sum_{x,y} I(x,y)$, donde $r(x,y)$ es la distancia desde un punto de referencia hasta el pixel con las coordenadas indicadas y r_{cm}^{2D} corresponde a la distancia de dicha referencia respecto al centro de masa de la proyección del agregado estudiado. Cai y Sorensen obtuvieron además la siguiente expresión para relacionar este radio de giro bi-dimensional con el correspondiente al espacio tri-diimensional,

$$R_g^{2D}/R_g = 1.0, \quad (2.35)$$

para agregados con D_f cercano a 2. Posteriormente en 1995, Köylü et al. [74] obtuvieron un valor $R_g^{2D}/R_g = 1.24$ para agregados generados mediante DLCA. Debido a la complejidad de las imágenes TEM's reales, se decidió explorar opciones más simples, no obstante con precisión tolerable y de amplio uso en la literatura, como el método descrito en la siguiente sección.

2.5.2.2. Método del largo máximo proyectado

Desde el estudio publicado en 1995 por Köylü et al. [74], el uso del largo máximo como medio de estimación del radio de giro ganó gran popularidad, esto debido a la estrecha relación entre ambos parámetros. Ellos obtuvieron para agregados con N entre 10 y 1000: $L^{2D}/(2R_g) = 1.49$, donde L^{2D} corresponde al largo máximo proyectado y R_g al radio de giro de dichos agregados. Posteriormente en 1997 Oh y Sorensen [80] obtuvieron $L^{2D}/(2R_g) = 1.47$, hasta que finalmente en 1999 Brasil et al. [37] obtuvo,

$$L^{2D}/(2R_g) = 1.50 \pm 0.05, \quad (2.36)$$

cuyo ratio se mantiene independiente del grado de *overlapping* entre partículas primarias de agregados compuestos de N entre 10 y 512. Otro método muy similar también introducido por Köylü et al. [74], está basado además en el máximo largo proyectado perpendicular al ya definido L^{2D} ,

$$\sqrt{L^{2D}W^{2D}}/(2R_g) = \beta/2, \quad (2.37)$$

con $\beta = 2.34$. Este método tiene dos grandes problemas, (1) es dependiente del número de monómeros en un agregado y (2) es dependiente de la dimensión fractal del agregado estudiado [74, 81].

2.5.3. Cálculo del tamaño de partículas primarias

El cálculo del tamaño de partículas primarias a partir de imágenes TEM's es realmente un desafío debido a la irregularidad en su forma y nivel de gris, su dispersión de tamaño y la presencia de *overlapping*, estos aspectos serán discutidos en mayor detalle en el capítulo 3. Actualmente en la literatura existen tres grandes tipos de métodos para la realización de esta tarea: (1) cálculo manual, (2) cálculo automático basado en la transformada de Hough [35, 82] y (3) cálculo automático mediante el método de trazado de distancias Euclidianas [36, 83, 84]. Tanto el método basado en Hough como el de trazado de distancias Euclidianas son algoritmos muy recientes en la literatura, el primero data del año 2012 mientras que el segundo data del año 2014.

2.5.3.1. Algoritmo basado en la transformada de Hough

La versión desarrollada por Grishin et al. [35]. Corresponde a un algoritmo de procesamiento de imagen basado en una Transformada Circular de Hough (CHT), como la propuesta en [85], en dicha referencia se hace uso de curvas parametrizadas de acuerdo al tipo de geometría que se quiera identificar (ejemplo: línea, círculo, elipse, etc.), cuya dimensión del espacio de parámetros es igual al número de parámetros de la curva (ejemplo: para una línea es 2, para un círculo es 3, etc). Teniendo en cuenta que la complejidad computacional de este método puede ser muy alta, incluso $O(\Lambda^2)$ en el peor caso con Λ siendo la dimensión de la imagen analizada. Para sopesar esta dificultad, Grishin et al. propusieron un algoritmo que busca intersecciones de pares de partículas primarias (asumidas esféricas), además solo es utilizado para la detección de PP localizadas en los bordes de un agregado. Con estas dos medidas se logra reducir el costo computacional del algoritmo de forma considerable, especialmente para poder utilizarlo con imágenes TEM's de alta resolución. En la Figura 2.10 se muestra un ejemplo de detección de PP en base a la Transformada Circular de Hough.

Dadas las simplificaciones tomadas por Grishin et al, y considerando además que su método puede ser aplicado a imágenes en las que se conozca el rango de tamaños de PP, Mirzaei et al. [82] desarrollaron una nueva versión de este método. Mirzaei et al. propusieron utilizar un algoritmo de procesamiento de

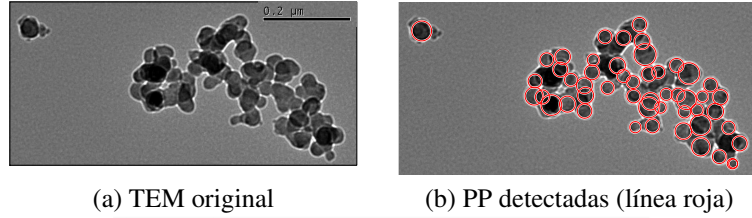


Figura 2.10: Ejemplo de funcionamiento del método basado en la transformada de Hough.

imagen más robusto junto al uso de una Transformada de Hough Circular. El algoritmo detecta bordes en los cuales exista un cambio brusco en el nivel de escala se gris para generar el espacio de posibles bordes de PP, posteriormente realiza una estimación de los centros de partículas principales, reduciendo el espacio de búsqueda de Hough a una dimensión.

Transformada de Hough Circular

Como lo muestra la Figura 2.11, el primer paso es la segmentación (color gris) de la zona con forma posiblemente circular. Se deben identificar tres parámetros (a_x, a_y) las coordenadas del centro y R su radio. La ecuación (2.38) muestra la relación entre estos 3 parámetros.

$$(x - a_x)^2 + (y - a_y)^2 = R^2, \quad (2.38)$$

Para puntos fijos (x, y) como los destacados en la Figura 2.11 pertenecientes al borde de la zona segmentada (color gris) son utilizados para la generación del espacio de parámetros (a_x, a_y, R) que satisfacen la ecuación (2.38). Cada punto (x, y) perteneciente al borde de la zona segmentada contribuye con una salida para el espacio de acumulación. Como lo muestra la Figura 2.11(a) existe solo un valor R de tal forma que para cada punto (x, y) existe intersección de todos los círculos en el punto (a_x, a_y) , si se escoge un valor R menor o mayor como en el caso de las Figuras 2.11(b) y 2.11(c) respectivamente no existe tal intersección. Esta idea corresponde al fundamento de la Transformada de Hough Circular (CHT).

Los siguientes pasos son comunes para cualquier aplicación de la CTH,

1. Cálculo de la matriz de acumulación: Cada punto perteneciente a los bordes detectados de una figura contribuye con puntos candidatos para la matriz de acumulación. Esto se logra mediante el trazado de círculos con distinto radio R .
2. Cálculo de las coordenadas del centro: La identificación de puntos máximos en la matriz de acumulación permite estimar las coordenadas del centro de la figura buscada (a_x, a_y) .
3. Cálculo del radio: Una vez identificadas las coordenadas del centro es posible estimar de forma más precisa el radio del círculo identificado R .

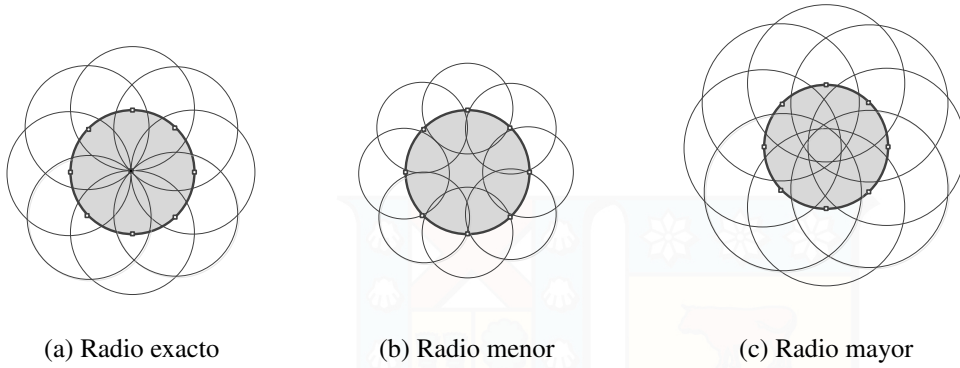


Figura 2.11: Detección de figuras circulares mediante CHT.

Más detalles respecto a la aplicación de este método en el presente estudio serán proveídos en el Capítulo 4.

2.5.3.2. Algoritmo de trazado de distancias Euclidianas

En la versión propuesta por Bescond et al. [36], basada en el concepto de trazado de distancias Euclidianas (EDM por sus siglas en inglés). En primer lugar se asigna un valor en escala de grises a cada pixel contenido dentro de un agregado en una imagen TEM (Figura 2.12(a)), este valor asignado corresponde la distancia Euclidiana al pixel de fondo de la imagen TEM que se encuentra más cercano (Figura 2.12(b)), luego este proceso se comienza a repetir de forma iterativa realizando una operación de “apertura morfológica” utilizando un elemento circular de diámetro D de modo de eliminar todos los pixeles con valor menor a $(2k + 1)$, donde k corresponde a un umbral definido por el usuario. Si la resolución r de una imagen es conocida entonces,

$$D = \frac{2k + 1}{r}, \quad Surf(D) = \frac{N_{pix}}{r^2}, \quad (2.39)$$

donde $Surf(D)$ es una función EDM, mientras que N_{pix} es el número de pixeles dentro del agregado, cuando este ha sido segmentado. La curva $S(D)/S(0)$ puede ser entonces ajustada por una curva analítica conocida, Bescond et al. propusieron realizar un ajuste con una función Sigmoid como en la siguiente ecuación,

$$\frac{S(D)}{S(0)} = \left(1 + \exp \left[\frac{\frac{\ln(D) - \ln(\overline{D}_g)}{\ln(\sigma_g)} - \beta}{\omega} \right] \right)^{-1}, \quad (2.40)$$

donde los parámetros β y ω deben ser determinados en base a un procedimiento de calibración, esto debido a que son morfológicamente dependientes. En base a este procedimiento se puede determinar la media

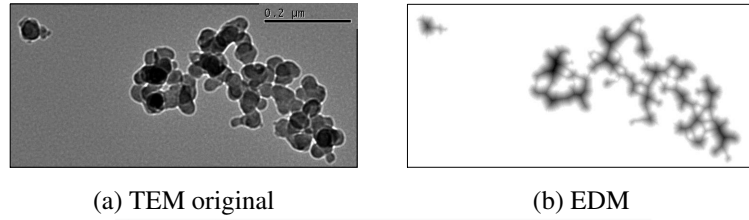


Figura 2.12: Ejemplo de funcionamiento del método de trazado de distancias Euclidianas.

geométrica del diámetro de partículas primarias $\overline{D_g}$ y su desviación estándar geométrica σ_g .

De Temerman et al. [83] desarrollaron en 2014 un método semi-automático de procesamiento de imagen, en el cual las partículas primarias son detectadas basado en una transformada divisoria³, en este estudio el mínimo tamaño de PP y el coeficiente de *overlapping* es calculado en base a EDM. El año 2016 Dastanpour et al. [84] propusieron un método automático para la determinación del del diámetro promedio de PP basado en la variación de la función de auto-correlación (ver sección 2.2.2.1) bi-dimensional a diferentes distancias del esqueleto principal del agregado, el cual es determinado en base en EDM, muy similar al de Bescond et al. La desventaja de este método es que no obtiene la distribución de PP, solamente permite conocer el valor promedio.

2.5.4. Cálculo de parámetros fractales

La dimensión fractal de agregados de nanopartículas puede ser determinada a través de técnicas ópticas tales como dispersión de luz ó a partir del análisis de imágenes TEM's. Además a partir del análisis de imágenes TEM's dicho parámetro puede ser obtenido a partir de: (1) el cálculo de la función de auto-correlación bi-dimensional, (2) el método conocido como *box-counting*, (3) el método del mínimo rectángulo envolvente [59, 81].

El método del mínimo rectángulo envolvente consiste en la determinación de los parámetros fractales en base a una regresión de mínimos cuadrados ordinarios (MCO) de la siguiente ecuación,

$$\log[N] = \log[k_{LW}] + D_f \log \left[\frac{L^{2D} W^{2D}}{\beta \overline{r_p}} \right], \quad (2.41)$$

donde k_{LW} corresponde al pre-factor fractal estimado con el presente método. Sin embargo el método

³Con la transformada divisoria una imagen es vista como un relieve topográfico, donde el nivel de gris corresponde a la altura de dicho relieve.

más utilizado, no obstante similar es a partir de una regresión de MCO de la siguiente ecuación,

$$\log[N] = \log[k_L] + D_f \log \left[\frac{L^{2D}}{2\bar{r}_p} \right], \quad (2.42)$$

donde k_L corresponde al pre-factor fractal estimado con el presente método. Combinando la ecuación (2.42) con la ecuación (2.10) para el caso de PP sin dispersión, es decir $m_a/m_p = N$, se obtiene,

$$\frac{k_f}{k_L} = \left(\frac{L^{2D}}{2R_g} \right)^{D_f}, \quad (2.43)$$

para agregados fractales su densidad másica puede ser expresada como $\rho(r) = k_m r^{D_f-3}$, donde k_m es una constante de acuerdo con la ecuación (2.2), suponiendo que dicho agregado es esféricamente isotrópico, su radio de giro puede ser estimado considerando $R_g^2 = \int r^2 dm / \int dm$, de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{L^{3D}/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (k_m r^{D_f-3}) r^4 \sin \theta d\theta d\phi dr}{\int_0^{L^{3D}/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (k_m r^{D_f-3}) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr}, \quad (2.44)$$

resolviendo la ecuación (2.44) se llega a,

$$\frac{2R_g}{L^{3D}} = \left(\frac{D_f}{D_f + 2} \right)^{1/2}, \quad (2.45)$$

dado el supuesto de isotropía esférica se puede suponer $L^{3D} \approx L^{2D}$, en base a la ecuación (2.45) y la ecuación (2.43) se obtiene la expresión propuesta por Köylü et al.[86] para estimar el valor de k_f en base a los valores de k_L y D_f ,

$$\frac{k_f}{k_L} = \left(\frac{D_f + 2}{D_f} \right)^{D_f/2}, \quad (2.46)$$

Tanto para la ecuación (2.41) como para la ecuación (2.42) el número de monómeros N puede ser determinado en base al método de Tian et al. ó el método de Brasil et al. discutidos en la sección 2.5.1.

3 | Estado del arte

3.1. Estudios experimentales de morfología del hollín

3.1.1. Formación de hollín en una llama de difusión laminar

Llamas típicas como la generada por una vela o por una lámpara de parafina son conocidas como llamas de difusión, debido a que el combustible y el oxidante están separados antes de iniciada su combustión, más aun, se unen y reaccionan gracias a un proceso de difusión molecular. Por el contrario las llamas de pre-mezcla como las llamas de una cocina a gas poseen el combustible y el oxidante mezclados antes de su ignición. Las llamas de difusión como la representada en la Figura 3.1, pueden ser analizadas por fases, en donde distintas reacciones químicas se llevan a cabo. La superficie que cubre la llama completa se llama *flame sheet* y es donde se encuentran los gases calientes productos de la reacción química entre combustible y oxidante. Fragmentos de combustibles parcialmente oxidados son consumidos en reacciones con radicales, especialmente átomos de oxígeno (O^*) y radicales de hidroxilo (OH^*). Estos radicales son producidos por la reacción de átomos de hidrógeno aportados por el combustible y oxígeno molecular O_2 presentes en el oxidante que generalmente es aire. Combustibles consistentes de complejas cadenas de hidrocarburos, tales como: etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), metano (CH_4), propano (C_3H_8), etc. primero ingresan a la fase de pirólisis donde son calentados hasta alcanzar grandes temperaturas y se descomponen en fragmentos. Algunos de dichos fragmentos se combinan para formar moléculas más grandes, particularmente estructuras con anillos de carbono: hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH). Acetileno y algunas moléculas radicales de hidrocarburos son factores esenciales en estas reacciones. Estas moléculas posteriormente fluyen hacia una zona donde toma lugar la fase de nacimiento de partículas primarias, donde ellas experimentan crecimiento superficial y polimerizan. Estas partículas evolucionan desde un aspecto cuasi-líquido hasta convertirse en precursores de hollín. Sin embargo a medida que dichos precursores se desplazan hacia la zona de crecimiento de hollín, ellas liberan gas H_2 , se solidifican y rápidamente experimentan un proceso de agregación. Estas estructuras a su vez continúan creciendo a través de reacciones con H^* y acetileno. En la medida en que los agregados comienzan a llegar a la punta de la llama, ingresan en una nueva zona donde toma lugar

su oxidación, donde ellas son parcial o totalmente consumidas por reacciones con oxígeno y radicales de hidroxilo, disminuyendo en tamaño y liberando energía. Finalmente los productos de la combustión, tales como agua o dióxido de carbono escaparán por la parte superior de la llama.

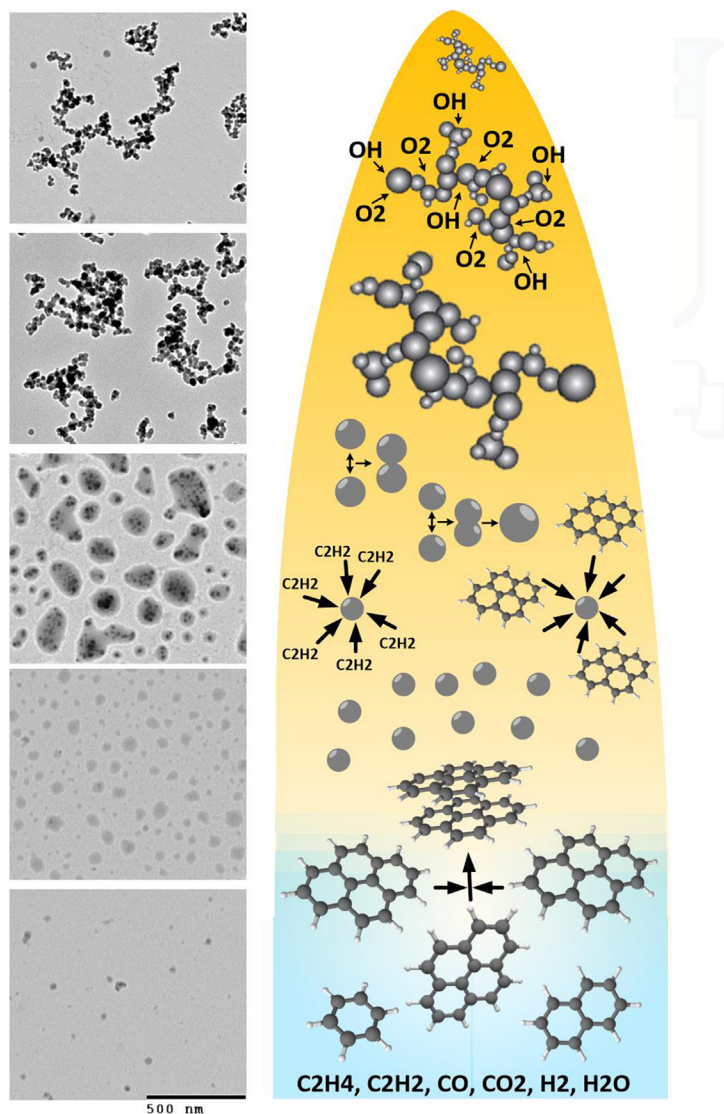
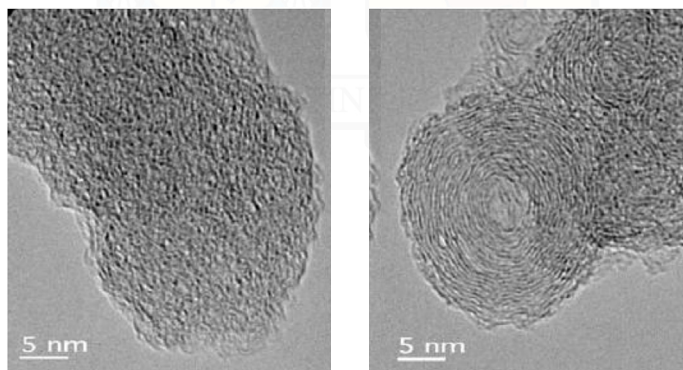


Figura 3.1: Formación y oxidación de hollín en una llama de difusión laminar. Fuente [6].

La Figura 3.1 a su derecha presenta un esquema que representa los fenómenos previamente descritos, en la parte izquierda se observa una serie de imágenes TEM's obtenidas desde la línea de corriente central de una llama de difusión laminar [66], en orden ascendente dichas imágenes fueron obtenidas a 30, 40, 50, 60 y 70 mm sobre el quemador. Aquí se observa la evolución de estas partículas desde pequeños monómeros con aspecto cuasi-líquido, que luego crecen en tamaño y adquieren un aspecto más opaco, posteriormente se observan partículas más grandes con pequeños centros de aparentemente mayor densidad. Finalmente en la parte superior de la llama se observan agregados de partículas primarias.

3.1.2. Estructura interna de partículas primarias de hollín

Se supone que el nacimiento de partículas de hollín comienza con la agrupación de PAH los cuales llevan a la nucleación de partículas primarias, llamadas partículas de hollín jóvenes. A medida que dichas partículas permanecen durante más tiempo expuestas a grandes temperaturas pierden hidrógeno y se tornan más carbonizadas hasta formar partículas de hollín maduras [87]. Kholghy et al. [6] definió un criterio para diferenciar partículas de hollín maduras de jóvenes. En la Figura 3.2, se presentan dos imágenes TEM's de alta resolución, en las cuales se aprecia una clara diferencia entre partículas de hollín jóvenes y maduras, las primeras poseen una nanoestructura interna desordenada mientras que la segunda es más regular.



(a) partículas de hollín jóvenes (b) partículas de hollín maduras

Figura 3.2: Nanoestructura interna de partículas primarias de hollín. Fuente: [6].

Vander et al. [88], encontró que el tipo de combustible determina la estructura interna de PP de hollín bajo específicas combinaciones de temperatura y tiempo de residencia, determinados por el flujo de combustible. A una temperatura local de 1523 K los efectos del combustible en la nanoestructura de monómeros de hollín no son visibles, independiente del combustible estas PP poseen una nanoestructura como la mostrada en la Figura 3.2(a). A una temperatura de 1923 K, los efectos estructurales del combustible se tornan evidentes observándose nanoestructuras altamente curvadas y ordenadas como la mostrada en la Figura 3.2(b).

3.1.3. Morfología de agregados de hollín

Para agregados de hollín generados en una llama de difusión laminar de etileno/aire la Tabla 3.1 presenta los resultados obtenidos por Köylü et al. [1] el año 1997. La técnica experimental utilizada fue el muestreo termoforético realizado en la línea de corriente central de la llama para alturas sobre el quemador que van entre 20 hasta 80 mm. Un comportamiento creciente y monótono se aprecia en el número de partículas principales, calculado mediante el método de Brasil et al., mientras que los parámetros fractales D_f y k_f presentan una variación muy leve con valores en torno a 1.72 y 2.84 respectivamente.

Tabla 3.1: Evolución de propiedades morfológicas de agregados de hollín en función de la altura sobre el quemador. Llama de difusión laminar de etileno. Fuente: [1].

HAB (mm)	$\bar{r}_p$ (nm)	N	D_f	k_f
20	16.0	4	1.68	2.83
30	12.0	19	1.71	2.84
40	12.5	48	1.72	2.91
50	15.5	68	1.74	2.66
60	13.5	88	1.74	2.82
70	13.0	129	1.74	2.74
80	9.0	198	1.73	2.81

En la Tabla 3.2 se presenta un conjunto de estudios experimentales de la morfología de agregados de hollín y los parámetros fractales reportados en dichos estudios, distintas fuentes de producción de hollín han sido estudiadas incluyendo llamas de difusión y de premezcla para distintos hidrocarburos. Debido a su alta propensión a la producción de hollín, el etileno (C_2H_4) es un combustible ampliamente estudiado en la literatura. En dicha tabla es posible corroborar que existe gran variación en los valores reportados para el pre-factor fractal, con valores entre $k_f = 1.23 - 2.71$, mientras que los valores de dimensión fractal permanecen relativamente más acotados, con valores entre $D_f = 1.50 - 2.10$.

Tabla 3.2: Revisión bibliográfica, parámetros fractales. LS: dispersión de luz; TEM: análisis de imágenes TEM's.

Autores	Año	Fuente	Métodos	k_f	D_f
Samson et al. [73]	1987	C_2H_2 -difusión	TEM	-	1.50-1.80
Megaridis et al. [89]	1990	C_2H_4 -difusión	TEM	-	1.62-1.74
Gangopadhyay et al. [90]	1991	CH_4/O_2 -premezcla	LS	-	1.60-1.80
Charalampopoulos et al. [91]	1991	C_3H_8/O_2 -premezcla	LS	-	1.74
Puri et al. [92]	1993	C_2H_4 -difusión	LS	-	1.74
Köylü et al. [74]	1995	C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 -difusión	TEM	2.71	1.65
Cai et al. [93]	1995	CH_4/O_2 -premezcla	TEM	1.23	1.74
Sorensen et al. [94]	1996	C_2H_2 -difusión	TEM	1.70	1.80
Lee et al. [95]	2000	$CH_4/(O_2+N_2)$ -difusión	TEM	-	1.64-1.65
Tian et al. [38]	2006	C_2H_4 -difusión	TEM	2.48	1.77
Kempema et al. [61]	2016	C_2H_4 -difusión	LS, TEM	2.30	1.69
Kholghy et al. [62]	2017	$C_{10}H_{20}$ -difusión	TEM	1.73-1.80	1.88-2.10

Respecto al tamaño de partículas primarias, existe en consenso en la literatura respecto a que son dispersos. Las distribuciones de tamaños de partículas primarias (PPSD), varios autores han encontrado que son bien ajustados por una distribución normal, con media $\bar{r}_p$, con valores entre 6 a 33 nm y desviación estándar σ_p , con valores entre 7.5 a 30 %. Otros autores sin embargo han encontrado un buen ajuste con una distribución lognormal con media $\bar{r}_g$, con valores entre 1.5 y 25 nm y desviación estándar geométrica σ_g , con valores entre 1.1 hasta 1.6.

Tabla 3.3: Revisión bibliográfica, tamaño de partículas primarias. Estudios en base a la técnica de muestreo termoforético. PPSD: distribución de tamaño de partículas principales.

Autores	Año	Fuente	PPSD	$\bar{r}_p$ (nm)	σ_p (%)
Köylü et al. [27]	1992	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ difusión	normal	15.5-25.5	17-25
Wentzel et al. [96]	2003	diesel-motor	normal	6-24	7.5-30
Lapuerta et al. [97]	2007	diesel-motor	normal	7.5-12.5	27.2
Ouf et al. [98]	2008	C ₂ H ₂ -difusión	normal	21-33	12-21
Tian et al. [99]	2004	C ₂ H ₄ -difusión	normal	14.1	23
Autores	Año	Fuente	PPSD	$\bar{r}_g$ (nm)	σ_g
Maricq et al. [100]	2003	C ₂ H ₄ -premezcla	lognormal	1.5-12.5	1.1-1.6
Zhao et al. [101]	2003	C ₂ H ₄ -premezcla	lognormal	2-9	-
Mitchell et al. [102]	2006	C ₂ H ₄ -difusión	lognormal	20-25	-
Zhao et al. [67]	2007	C ₂ H ₄ /(O ₂ +Ar) premezcla	lognormal	2-6	1.0-1.6
Bescond et al. [36]	2014	motor-aeronave	lognormal	8.3	1.4
Bescond et al. [36]	2014	C ₂ H ₄ -difusión	lognormal	16.4	1.2
Kempema et al. [61]	2016	C ₂ H ₄ -difusión	lognormal	9-14.3	-

3.2. Estudios numéricos de estructura de agregados fractales

3.2.1. Dispersión de tamaños de partículas primarias

Como lo muestra la Tabla 3.4, diversos estudios numéricos se han enfocado en el análisis de la influencia de la dispersión de PP en propiedades químicas o físicas de agregados fractales, tales como: dispersión de luz, aerodinámica, sinterización, radiación y morfología.

Tabla 3.4: Revisión bibliográfica, estudios numéricos sobre dispersión de partículas primarias de agregados fractales. SA: Algoritmo secuencial; LS: dispersión de luz; ZOLD: distribución lognormal de orden cero; BP: balance poblacional.

Autores	Año	Estudio	Método agregación	PPSD	σ_p ó (σ_g)
Tence et al. [103]	1986	morfología	DLCA y BCCA	normal	-
Farias et al. [104]	1996	radiación	SA	normal	25 %
Seto et al. [105]	1997	sinterización	BP	lognormal	(1.5)
Bushell et al. [106]	1998	morfología, LS	DLCA	bi, tri-dispersa	55 %
Bushell et al. [107]	1998	LS	DLCA	bi-dispersa	15 %
Charalampopoulos et al. [108]	2002	LS	otro	ZOLD	(1.8)
Liu et al. [109]	2006	radiación	SA	lognormal	(1.2)
Heine et al. [110]	2006	coagulación	PB	lognormal	(2.0)
Yin et al. [111]	2010	radiación	SA	varias	-
Eggersdorfer et al. [112]	2012	morfología	DLA, BPCA DLCA, BCCA	lognormal	(3.0)
Dastanpour et al. [113]	2016	aerodinámica	DLCA, BCCA	lognormal	(1.6)
Goudeli et al. [114]	2016	coagulación	BP	lognormal	(3.0)

Respecto a morfología, Bushell et al. [106] en 1998 obtuvo que la estructura (dimensión fractal y

función de corte) de agregados fractales no sufre variación tanto con el nivel de dispersión como el tipo de distribución de partículas primarias. Estos resultados fueron obtenidos para agregados generados mediante DLCA con distribución de tamaños de partículas primarias bi y tri-dispersa, además se evaluó un máximo nivel de dispersión de PP del 55 %. Eggersdorfer y Pratsinis extendieron este estudio para agregados generados mediante DLCA, BCCA, DLA Y BPCA, ellos consideraron además una distribución de partículas primarias lognormal con niveles de dispersión medidos a través de desviación estándar geométrica $\sigma_g = 1.0-3.0$. Ellos obtuvieron que la dimensión fractal de estos agregados disminuye de forma monótona cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP, además para valores $\sigma_g > 2.5$ la dimensión fractal alcanza un valor asintótico $D_f = 1.50$, mientras que el pre-factor alcanza un valor $k_f = 1.0$. Además obtuvieron que tanto k_α y α , factores empíricos asociados a la ecuación (2.25) decrecen de manera monótona desde los valores obtenidos por [37] cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP. Dastanpour et al. [113] estudiaron el efecto de la dispersión de PP en las propiedades aerodinámicas de agregados fractales, lo cual se analiza mediante el cálculo del diámetro de movilidad. Ellos utilizaron los agregados generados mediante DLCA y BCCA por Eggersdorfer et al. [112], analizando niveles de dispersión hasta $\sigma_g = 1.9$. Ellos obtuvieron que el radio de giro, el área superficial y la masa de estos agregados se incrementan con el nivel de dispersión de PP (para una media geométrica del tamaño de PP constante). También reportaron que el diámetro de movilidad de agregados se incrementa con el nivel de dispersión de PP, tanto en el régimen molecular libre como continuo.

3.2.2. *Overlapping* de partículas primarias

Respecto al efecto del nivel de *Overlapping* de PP de agregados fractales, los estudios numéricos encontrados en la literatura han estado centrados en propiedades radiativas y morfológicas. Oh y Sorensen [80] introdujeron el concepto de *overlapping* a través del estudio de agregados fractales generados mediante DLCA con niveles de *overlapping* hasta 50 %. Ellos obtuvieron que tanto la dimensión fractal como el pre-factor se incrementan al aumentar el nivel de *overlapping* de PP. Además obtuvieron que tanto k_α como α , factores empíricos asociados a la ecuación (2.25) se incrementan de manera monótona cuando se incrementa el nivel de *overlapping* entre PP. También obtuvieron que el ratio entre el largo máximo proyectado y el radio de giro del agregado es aproximadamente independiente del nivel de *overlapping* entre PP.

Tabla 3.5: Revisión bibliográfica, estudios numéricos sobre *Overlapping* de partículas primarias de agregados fractales.

Autores	Año	Estudio	Método agregación	Máximo C_{ov} (%)
Oh y Sorensen [80]	1997	morfología	DLCA	50
Brasil et al. [37]	1999	morfología	SA	33
Brasil et al. [58]	2001	morfología	SA	25
Johnson et al. [115]	2013	radiación	SA	25
Yon et al. [34]	2015	radiación	DLCA	40
Doner et al. [116]	2017	radiación	DLCA	20

Si bien Oh y Sorensen desarrollaron un coeficiente que cuantifica el nivel de *overlapping* de PP en un

agregado, en el presente estudio se decide tomar aquel coeficiente definido por Brasil et al. [37], definido para agregados consistentes de PP sin dispersión de tamaños,

$$C_{ov} = \frac{2r_p - d_{ij}}{2r_p}, \quad (3.1)$$

donde r_p corresponde al radio de PP y d_{ij} la distancia Euclidiana entre los centros de dos partículas primarias en contacto, es posible notar que para el caso de monómeros en un punto en contacto $d_{ij} = 2r_p$ y por lo tanto $C_{ov} = 0$, mientras que para PP totalmente traslapadas $d_{ij} = 0$ y por lo tanto $C_{ov} = 1$. Brasil et al. [37] unificaron resultados de estudios numéricos previos y desarrollaron una “receta” para el análisis de la morfología de agregados fractales mediante el uso de imágenes TEM’s. Ellos obtuvieron la ecuación (2.36) que relaciona al largo máximo proyectado y el radio de giro de un agregado generado mediante un algoritmo secuencial. También obtuvieron una expresión empírica para estimar el área superficial $s_a[C_{ov}]$ de agregados con *overlapping* de PP,

$$\frac{s_a[C_{ov}]}{s_a[C_{ov} = 0]} = 1 - \phi C_{ov} \left(1 - \frac{1}{N}\right), \quad (3.2)$$

donde N corresponde al número de PP del agregado y ϕ es una constante con valor 1.3 para los agregados fractales analizados en este estudio. En 2001 Brasil et al. [58] estudiaron la morfología de agregados generados mediante mecanismos de agregación partícula-clúster y clúster-clúster, con N entre 8 y 1024, C_{ov} entre 0 y 25 %. Ellos obtuvieron una expresión para el radio de giro de agregados fractales en función de C_{ov} , dicha expresión fue previamente presentada en la ecuación (2.19). También obtuvieron una expresión para el pre-factor en función del nivel de *overlapping* de PP, como se mostró en la ecuación (2.20). Finalmente en este estudio contempló además el efecto de reestructuración de agregados, consistente en el colapso de la estructura ramificada de agregados fractales, resultando en estructuras más compactas, esto puede ocurrir por ejemplo debido a la existencia de enlaces débiles entre PP ó la presencia de ambientes severos, tales como turbulencia.

Es interesante recalcar que en el estudio de Brasil et al. [58] se hace una transición del concepto de *overlapping* a un concepto de sinterización parcial de partículas primarias. Más aún Eggersdorfer y Pratsinis [39] han argumentado lo siguiente (traducido textualmente al español): “El efecto de la sinterización en la estructura de agregados (D_f , k_f y R_g) ha sido investigada mediante la generación de agregados sin dispersión de PP y teniendo diferentes grados de *overlapping*. Sin embargo la reestructuración así como el crecimiento de PP debido al *overlapping* (conservación de la masa) no ha sido tomada en cuenta, por lo tanto estos estudios podrían representar el inicio del estudio de la sinterización de PP”. En el presente estudio se trata al *overlapping* como una característica geométrica de agregados fractales de hollín la cual puede tener un origen físico-químico a través de la sinterización o coalescencia de partículas primarias como se discutirá en la siguiente sección.

3.2.2.1. Tratando de comprender el origen físico-químico del *overlapping* de PP

De acuerdo a Lighty et al [117], dos grandes hipótesis han sido desarrolladas para la explicación del *overlapping* de PP, dependiendo del estado químico de las partículas que colisionan se distingue la coalescencia (partículas líquidas) y sinterización (partículas sólidas). Esto basado en la definición de IUPAC [118], es preciso mencionar que en la literatura no se hace una clara separación entre sinterización y coalescencia, por ejemplo, Veshkini et al. [119] hablan de coalescencia de partículas sólidas y líquidas respectivamente, mientras que Eggersdorfer et al. [7] hablan de coalescencia y sinterización como sinónimos, finalmente en Lighty et al. [117] se hace una clara diferencia conceptual. Se debe tener criterio para revisar y corroborar la bibliografía citada a continuación.

Coalescencia: Considerando que los precursores de hollín son polímeros líquidos [120], estos experimentarán coalescencia luego de la colisión de partículas primarias. Paralelamente los polímeros líquidos experimentarán pérdida de hidrógeno y su viscosidad se incrementará llevando a una transición de coalescencia a agregación. En efecto Ulrich et al. [121] afirman: “Los agregados se forman cuando la coagulación es más rápida que la coalescencia de partículas primarias”. De acuerdo a Veshkini et al. [119] y basado en la teoría de Frenkel [122] (año 1946), el tiempo característico de coalescencia τ_c de dos partículas de igual tamaño (radio r_p) es dado por la siguiente ecuación,

$$\tau_c = \frac{2\pi\mu r_p}{\sigma}, \quad (3.3)$$

donde μ es la viscosidad y σ la tensión superficial de estas partículas de hollín hipotéticamente comportándose como dos gotas de líquido. Eggersdorfer et al. [7] extendieron este concepto al caso de partículas de distinto tamaño resolviendo las ecuaciones de Stokes para el flujo de masa al interior de partículas en coalescencia, cuyo balance de masa y energía son respectivamente,

$$\sum_i \frac{dV_i}{dt} = 0, \quad (3.4a)$$

$$\gamma \frac{dA}{dt} = 3\mu \dot{\epsilon}^2 V_i, \quad (3.4b)$$

donde V_i corresponde al volumen de la partícula i experimentando coalescencia, γ es la energía libre superficial, $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación y μ la viscosidad de estas partículas líquidas. La idea básica detrás del balance de energía se mantuvo respecto a lo planteado por Frenkel, y se puede enunciar como: “la fuerza motora de la coalescencia es la minimización de la energía libre, resultando en una reducción del área superficial. La energía ganada por medio de la reducción del área superficial es disipada por el

flujo viscoso, el cual define el tiempo característico de la coalescencia”. En la Figura 3.3 se cita uno de los resultados de este estudio, consistente en la evolución de la morfología de agregados fractales generados mediante tres mecanismos diferentes DLCA, DLA y BPCA con $D_f = 1.79$, 2.25 y 2.73 respectivamente. Allí se aprecia que dependiendo de la anisotropía del agregado este puede en primer lugar experimentar una evolución a una morfología más extendida antes de hacerse compacto, lo cual se evidencia claramente para el agregado generado mediante DLCA. También se observa que el tiempo característico de coalescencia completa depende de la morfología del agregado.

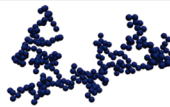
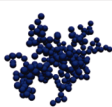
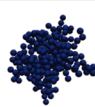
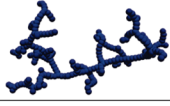
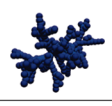
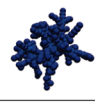
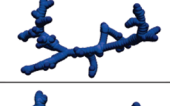
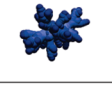
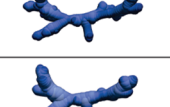
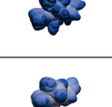
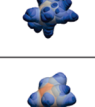
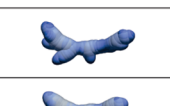
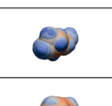
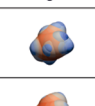
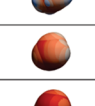
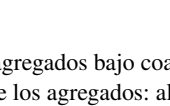
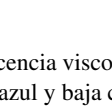
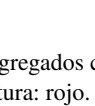
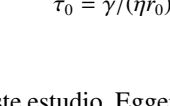
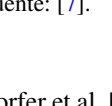
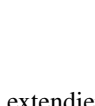
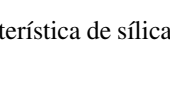
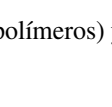
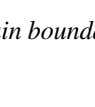
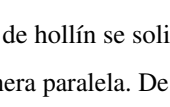
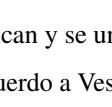
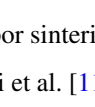
$t/\tau_0 \backslash D_f$	1.79, DLCA	2.25, DLA	2.73, BPCA
0			
1			
2			
3			
4			
5			
6			
8			
12			
16			
32			

Figura 3.3: Imágenes instantáneas de agregados bajo coalescencia viscosa. Agregados consistentes de $N=256$. Los colores corresponden a la curvatura de los agregados: alta: azul y baja curvatura: rojo. Tiempo de normalización $\tau_0 = \gamma/(\eta r_0)$. Fuente: [7].

Al año siguiente de publicar este estudio, Eggersdorfer et al. [123] extendieron este estudio a los mecanismos de coalescencia viscosa (característica de sílica y polímeros) y *grain boundary diffusion* (característica de cerámicos cristalinos y metales).

Sinterización: Las partículas de hollín se solidifican y se unen por sinterización luego de colisionar. Crecimiento superficial ocurre de manera paralela. De acuerdo a Veshkini et al. [119] el tiempo característico

de sinterización de PP puede ser aproximado de acuerdo a la siguiente expresión,

$$\tau_s = \frac{3}{64\pi} \frac{k_B T V}{D \sigma v_m}, \quad (3.5)$$

donde k_B es la constante de Boltzman; T es la temperatura, V es el volumen de las partículas ($V = (4/3)\pi r_p^3$); σ es la tensión superficial; v_m es el volumen molecular, y D es el coeficiente de difusión de estado sólido. El coeficiente D está asociado al mecanismo de transporte predominante [124]. Veshkini et al. argumentó que para el caso del hollín es esperable que el mecanismo principal sea la difusión superficial, cuya fuerza impulsora son los gradientes de potencial químico. Esta idea fue formulada matemáticamente primeramente en 1994 por Friedlander et al. [125]. El año 2016 Veshkini et al. [119] lo consideraron en simulaciones numéricas de la evolución de partículas de hollín en una llama de difusión laminar de etileno.

Ha existido un progreso considerable en esta temática, sin embargo como incluso Veshkini et al. lo plantean en la referencia [119], el nivel de comprensión de este fenómeno aun no es del todo maduro. Con el objetivo de demostrar que este es un tema aún no aclarado completamente en la literatura, sin dejar de considerar la basta bibliografía experimental donde se destaca el *overlapping* de PP, el año 2017 se publicó un estudio demostrando evidencia experimental de la existencia de sinterización de partículas primarias [126].

4 | Metodología

4.1. Generación de agregados

Independiente del tipo de agregado, todos son obtenidos mediante el uso de un algoritmo de agregación partícula-clúster desarrollado por Skorupski et al. [4]. Un total de 50 agregados fueron generados para cada condición estudiada. Una condición estudiada consta de un cierto número de monómeros, un nivel de dispersión de PP, un tipo de distribución de tamaño de monómeros y un nivel de *overlapping* de partículas primarias. Como se discutió en la sección 3.1.3, los parámetros fractales considerados de mayor consistencia numérica (DLCA) y experimental son $D_f = 1.78$ y $k_f = 1.30$. Los agregados considerados en el presente estudio constan de un número de monómeros N entre 100 y 500, agregados con N menor a 100 no fueron considerados ya que no poseen suficientemente gran tamaño para ser considerados fractales y los tamaños de sus PP son difíciles de ajustar con una distribución normal o lognormal. Valores mayores a 500 son difícilmente encontrados en agregados reales (consultar la sección 3.1.3).

4.1.1. Agregados con dispersión de PP normal y lognormal, sin *overlapping*

Como lo muestra la Figura 4.1(a) los niveles de dispersión considerados para el caso de agregados cuyos tamaños de monómeros se distribuyen lognormal van desde $\sigma_g = 1.1$ hasta $\sigma_g = 3.0$ con una media geométrica constante $\overline{r_g} = 15 \text{ nm}$. Notar que en este caso el rango es más amplio que los valores reportados experimentalmente hasta ahora en la literatura y cuya revisión bibliográfica se encuentra en la Tabla 3.3.

Como lo muestra la Figura 4.1(b) los niveles de dispersión considerados para el caso de agregados cuyos tamaños de monómeros se distribuyen normal van desde $\sigma_p/\overline{r_p} = 5 \%$ hasta $\sigma_p/\overline{r_p} = 30 \%$. Este rango está basado en los valores reportados experimentalmente hasta la actualidad en la literatura y cuya revisión bibliográfica se encuentra en la Tabla 3.3.

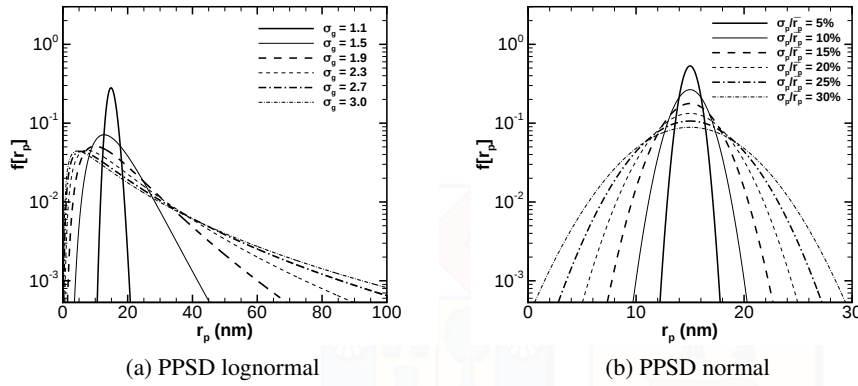


Figura 4.1: Niveles de dispersión considerados para cada distribución de tamaño de PP.

4.1.2. Agregados con dispersión de PP normal, en *overlapping*

También se generaron agregados consistentes de partículas primarias con distribución de tamaño normal y grados de *overlapping* desde 5 % hasta 25 %, los cuales son valores representativos de partículas de hollín hasta ahora calculados en la literatura [37, 96, 69]. También son valores consistentes con los estudios numéricos revisados en la sección 3.2.2, en los cuales se ha estudiado el caso de *overlapping* de PP sin dispersión de tamaños. Es importante señalar que cuando se generan agregados con *overlapping* de PP, los valores de D_f y k_f calculados para agregados en un punto en contacto ya no son válidos y necesitan ser calculados nuevamente. Análogamente al caso de agregados en un punto en contacto, los parámetros fractales fueron obtenidos mediante el uso de la ecuación (2.10). Debido al *overlapping* de partículas primarias, la ecuación (2.12) ya no es válida para la obtención del radio de giro, por lo tanto R_g fue calculado en base al método propuesto por Oh y Sorensen [80],

$$R_g^2 = \frac{1}{n} \sum_{i \in \zeta} (R_i - R_{cm})^2, \quad (4.1)$$

donde ζ corresponde al conjunto de n puntos en los cuales el volumen del agregado ha sido mallado, R_i es la coordenada del punto i , y R_{cm} es la coordenada del centro de masa de estos n puntos. Además, para obtener valores de R_g independientes de n , la resolución de la malla es fijada en la mínima distancia entre centros de PP dividido por ocho, en concordancia con lo propuesto en el mencionado estudio de Oh y Sorensen.

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \begin{pmatrix} y_i^2 + z_i^2 & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & x_i^2 + z_i^2 & -y_i z_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & x_i^2 + y_i^2 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Análogamente a al método propuesto por Heinson et al. [45]. Donde (x_i, y_i, z_i) corresponden a las coordenadas de cada punto perteneciente al conjunto ζ . Los valores propios de la matriz T corresponden a los cuadrados de los radios principales $R_1 \geq R_2 \geq R_3$ cumplen: $R_g^2 = \frac{1}{2} (R_1^2 + R_2^2 + R_3^2)$ [47]. El coeficiente de anisotropía del agregado fue calculado como,

$$A_{13} = \frac{R_1^2}{R_3^2}, \quad (4.3)$$

En la Figura 4.2 se muestra un ejemplo de un agregado consistente de $N = 10$, PPSD normal con $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y $C_{ov} = 25\%$ el cual ha sido mallado de acuerdo al criterio descrito en el párrafo anterior. La Figura 4.2(a) muestra el agregado original, la Figura 4.2(b) muestra la nube de n puntos que conforman su mallado y por lo tanto corresponden al conjunto ζ . Las Figuras 4.2(c) y 4.2(d) presentan las proyecciones en los ejes XY y XZ del agregado mallado respectivamente, permitiendo así observar que tan cercanos son los puntos de la malla, es decir que tan fino es el mallado.

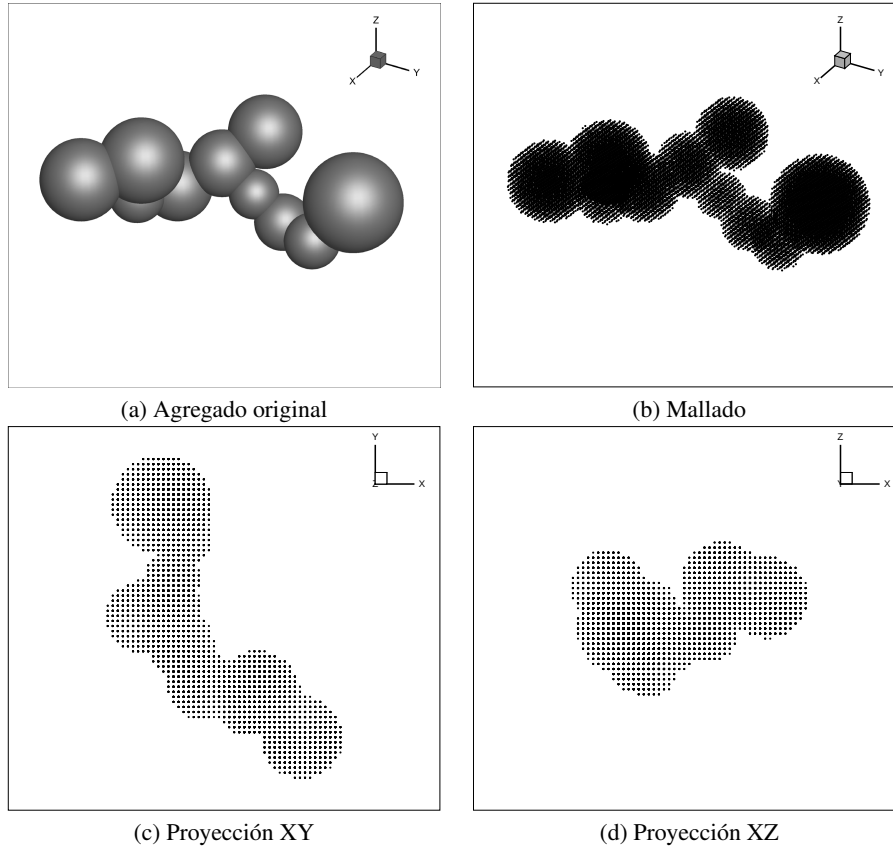


Figura 4.2: Ejemplo de mallado para el cálculo del radio de giro de agregados con *overlapping* de partículas primarias. Agregado con $N = 10$, PPSD normal con $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y $C_{ov} = 25\%$.

4.2. Obtención de imágenes TEM's numéricas

Una vez que los agregados son generados mediante FLAGE archivos de datos conteniendo las coordenadas (x, y, z) y el radio asociados a los monómeros de cada agregado son obtenidos. El siguiente paso es realizar un código de mallado mediante el uso de MATLAB donde el caso de agregados con *overlapping* de monómeros fue especialmente problemático. De dicho código se exportan archivos de datos conteniendo los mallados en un formato adecuado para su procesamiento con Tecplot. Haciendo uso de dicha herramienta se procede a la obtención de sus imágenes TEM's numéricas.

Para cada condición estudiada consistente de 50 agregados cada una se generaron 3600 proyecciones aleatorias (72 imágenes por cada agregado generado). Un total de 175 casos fueron estudiados, de los cuales 35 consistieron de agregados con PPSD lognormal sin *overlapping*, 35 para agregados con PPSD normal sin *overlapping* y 105 casos de agregados consistentes de partículas primarias de tamaño disperso y en *overlapping*. La Figura 6.1(h) presenta un ejemplo de una imagen TEM numérica para un agregado consistente de PPSD lognormal y $\sigma_g = 1.9$, análogamente la Figura 6.4(h) presenta un ejemplo para un agregado consistente de PPSD normal y $\sigma_p/\bar{r}_p = 15\%$. También en la Figura 6.10(b) se presenta un ejemplo de imagen TEM numérica de un agregado con *overlapping* de PP de tamaños dispersos.

Para la obtención de las imágenes TEM's numéricas se utilizó una metodología similar a la propuesta por Wozniak et al. [81]. Los siguientes supuestos fueron considerados,

1. Sólo un régimen de dispersión de luz está presente en las partículas
2. Las partículas primarias son amorfas
3. La conversión óptica a escala de grises es lineal
4. El espesor óptico al interior de cada monómero es constante

Los tres primeros supuestos fueron tomados por Wozniak et al., de ellos el más “crítico” está asociado a la linealidad en la conversión óptica del haz de electrones atenuado en un microscopio de transmisión electrónica (TEM) tal como se discutió en la sección 2.5.1.2. Este punto es aún incierto en la literatura, sin embargo para los objetivos del presente trabajo no tienen un impacto relevante ya que el método de Tian et al. hace exactamente la misma suposición. Respecto al supuesto número 4, evidentemente el espesor óptico no es constante al interior de un monómero, sin embargo observando la ecuación (2.32) se puede notar que el efecto en el valor de densidad óptica relativa del método de Tian et al. es despreciable, se retornará a este análisis más adelante en el presente trabajo. Bajo los supuestos anteriormente mencionados, la herramienta Tecplot puede ser utilizado sin problemas. Para la generación de estas imágenes TEM's mediante Tecplot, los siguientes parámetros tuvieron que ser definidos,

- Intensidad de fondo
- Transparencia de los monómeros
- Nivel de iluminación de fondo
- Contraste superficial
- Intensidad y brillo de iluminación especular
- Ancho y distancia de vista
- Resolución de imágenes en píxeles

Una intensidad de fondo representativa de imágenes TEM's reales fue $I_{bg} = 211$ en escala de grises, este valor corresponde a las rejillas de muestreo termoforético utilizadas en la campaña experimental realizada en nuestro laboratorio, las mencionadas TED PELLA modelo 01844-F con recubrimiento de carbono de espesor entre 15 a 25 nm (ver sección 2.4.3). Dada la intensidad de fondo elegida, el nivel de transparencia de los monómeros fue calculado generando imágenes con transparencias entre 50 y 80 % encontrándose el mejor calce de densidad óptica relativa de una PP de una imagen TEM numérica con una experimental al nivel de transparencia del 70 %. El nivel de iluminación de fondo se mantuvo siempre constante en 1 %, el contraste superficial fue de 0 %. No se utilizó ninguna iluminación especular. El ancho y distancia de vista fueron fijados diferentes para cada tamaño de partícula, los valores particulares utilizados son presentados en la Tabla 4.1. Respecto a la resolución de cada imagen en píxeles esta fue fijada en 1024×1024 .

Tabla 4.1: Resumen de parámetros dependientes del tamaño de agregados. Generación de imágenes TEM's numéricas.

Tamaño agregado (N)	Ancho vista	Distancia vista
100	780	4380
200	1200	6190
300	1450	9780
400	1450	9780
500	1900	12500

Para la obtención de las 72 imágenes para cada agregado analizado se programó una macro en Tecplot con rotación en coordenadas esféricas de los ángulos θ y ϕ en 5° cada uno. La idea de rotar el agregado en dos ejes es representar su anisotropía en la mayor medida posible y es en 5 grados con el objetivo de lograr rotación completa en ambos sentidos dado que se generan 72 imágenes. Finalmente, para comprobar la invariancia de los parámetros geométricos de este agregado al ser rotado se realizaron cinco casos de prueba (uno para cada tamaño de agregado) en los cuales se modificó la macro generada de tal manera de solamente abrir un monómero en cada caso, luego se calculó el área y el largo máximo de cada una de las 72 imágenes generadas de dicho monómero. Este ejercicio permitió asegurar la invariancia de los parámetros geométricos y a su vez calcular el ratio de conversión nm/pix de medida real a medida de imagen.

4.3. Análisis de imágenes TEM's numéricas

Dos códigos de procesamiento de imágenes fueron desarrollados. El primero tuvo como misión el cálculo del radio de partículas principales mediante el uso de la transformada de Circular de Hough descrita en la sección 2.5.3.1. Con dicho código se obtiene el radio de partícula principal promedio y su desviación estándar. Para esto se programó una rutina en Matlab en la cual haciendo uso de la función: `findcircles` cuyos parámetros son⁴:

1. Rango de radios
2. Polaridad de la imagen
3. Umbral de escala de grises para la detección de bordes
4. Sensibilidad
5. Método de cálculo

(1) Dado que cada tipo de imagen generada de acuerdo a lo explicado en la sección precedente posee distinta resolución, en primer lugar se realizó una medición manual de los tamaños de PP para cada tipo de imagen, luego se obtuvo un rango de radio de PP el cual fue utilizado como entrada del primer parámetro requerido por esta función. Es necesario agregar que para el caso de agregados con distribución lognormal el rango de tamaños de PP era demasiado amplio para obtener buenos resultados, esto se corrigió dividiendo el rango en dos mitades complementarias de modo de hacer el cálculo de tamaños por separado para tamaños grandes y pequeños respectivamente. (2) La polaridad de las imágenes fue siempre la misma: “dark” lo que implica que los objetos buscados por esta función son más oscuros que el color de fondo de la imagen. (3) La detección de bordes se obtuvo mediante el uso de la función `graythresh` cuyo funcionamiento está basado en el método de Otsu, el cual selecciona el umbral que minimiza la varianza-intra entre los pixeles blancos y negros resultantes [127]. (4) el parámetro de sensibilidad es un número entre 0 y 1 asociado a la sensibilidad de la matriz acumuladora de la transformada de Hough, a medida que se incrementa este parámetro la función detecta mayor cantidad de círculos pero también corre mayor riesgo de hacer falsas detecciones, para el presente trabajo se escogieron valores entre 0.8 y 0.9. (5) el método de cálculo empleado fue el de codificación de fase desarrollado por Atherton y Kerbyson [128].

4.3.0.1. Detección de partículas primarias en base a CHT

El fundamento teórico de la Transformada Circular de Hough (CHT) fue explicado en el Capítulo 2. A dicha transformada, con el objetivo de disminuir el costo computacional e incrementar la robustez del

⁴Mayor información puede ser encontrada en el siguiente enlace: <https://www.mathworks.com/help/images/ref/imfindcircles.html>.

método, los autores Atherton y y Kerbyson introdujeron las siguientes filtros para la detección de patrones circulares [128]:

1. Círculo individual: Para un pixel de coordenadas (m, n) el operador realiza una segmentación de acuerdo al criterio de la siguiente ecuación,

$$O_{sc}[m, n] = \begin{cases} 1, & (R - 0.5)^2 < m^2 + n^2 < (R + 0.5)^2 \\ 0, & \text{Otro caso} \end{cases} \quad (4.4)$$

2. Anillo: Análogamente este operador realiza una segmentación de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$O_A[m, n] = \begin{cases} 1, & R_{min}^2 < m^2 + n^2 < R_{max}^2; R_{max} > R_{min} + 1 \\ 0, & \text{Otro caso} \end{cases} \quad (4.5)$$

donde R_{min} y R_{max} corresponden a radios mínimo y máximo pre definidos.

3. Anillo orientado de forma vectorial: Corresponde al campo vectorial de dos componentes: $O_{OA} = (O_{OA-x}, O_{OA-y})^T$. Análogamente este operador realiza una segmentación de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$O_{OA-x}[m, n] = \begin{cases} \cos[\theta_{mn}], & R_{min}^2 < m^2 + n^2 < R_{max}^2 \\ 0, & \text{Otro caso} \end{cases} \quad (4.6)$$

$$O_{OA-y}[m, n] = \begin{cases} \sin[\theta_{mn}], & R_{min}^2 < m^2 + n^2 < R_{max}^2 \\ 0, & \text{Otro caso} \end{cases} \quad (4.7)$$

donde el ángulo $\theta_{mn} = \tan^{-1}[n/m]$.

4. Anillo de codificación compleja: Este operador utiliza codificación de fase, resultando en un operador complejo. Dicho operador realiza una segmentación de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$O_{APC}[m, n] = \begin{cases} \exp[i\varphi_{mn}], & R_{min}^2 < m^2 + n^2 < R_{max}^2 \\ 0, & \text{Otro caso} \end{cases} \quad (4.8)$$

Donde $i^2 = -1$. Debido a sus propiedades, tales como invariancia, se utiliza una codificación de fase logarítmica,

$$\varphi_{mn} = 2\pi \left(\frac{\log[\sqrt{m^2 + n^2}] - \log[R_{min}]}{\log[R_{max}] - \log[R_{min}]} \right) \quad (4.9)$$

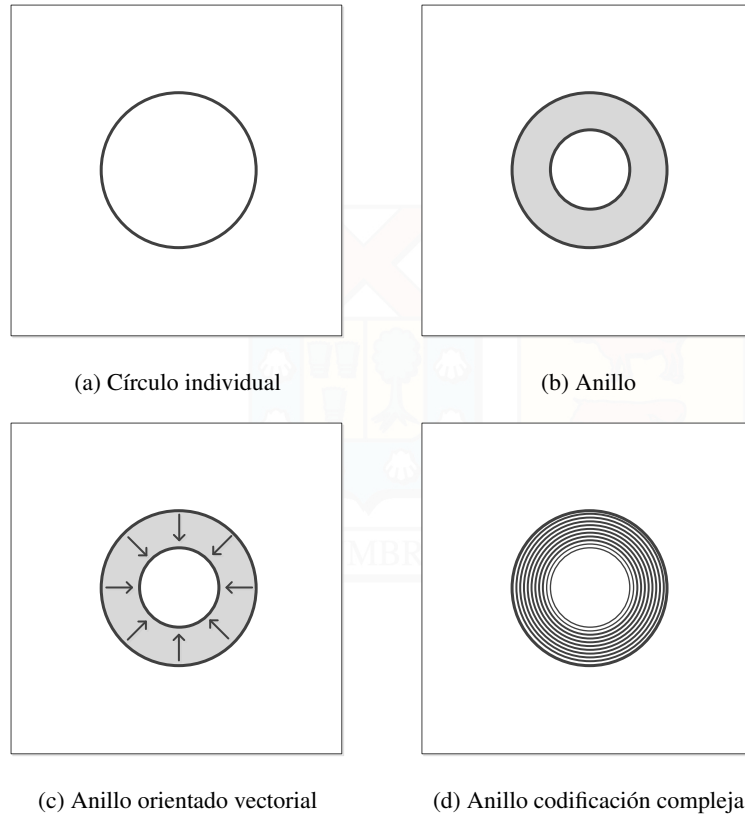


Figura 4.3: Tipos de filtros para la detección de patrones circulares.

Sea una imagen $f(x, y)$ cuyo gradiente tiene las siguientes componentes $E_x = \partial f(x, y)/\partial x$ y $E_y = \partial f(x, y)/\partial y$ tal que $E = (E_x, E_y)^T$. Al realizar la convolución de los filtros previamente mencionados con la magnitud de borde $\|E\|$ se obtiene,

$$Q_{SC} = \|E\| \otimes \frac{1}{r} O_{SC}, \quad (4.10)$$

$$Q_A = \|E\| \otimes \frac{1}{r} O_A, \quad (4.11)$$

$$Q_{APC} = \|E\| \otimes \frac{1}{r} O_{APC}, \quad (4.12)$$

$$Q_{OA} = E_x \otimes \frac{1}{r} O_{OA-x} + E_y \otimes \frac{1}{r} O_{OA-y}, \quad (4.13)$$

El factor $1/r$ normaliza al operador O con el objetivo de obtener invariancia en los resultados respecto al radio del patrón circular a detectar. Los resultados de convolución de cada filtro Q_{SC} , Q_A , Q_{APC} y Q_{OA} junto con combinaciones de filtros para la obtención de nuevas convoluciones fueron las operaciones claves introducidas por Atherton y Kerbyson para la detección de patrones circulares en base a la transformada de Hough. Las mayores ventajas de este método son: su alta tolerancia al ruido en imágenes, ante variaciones de

iluminación y su invariancia de radio.

4.3.0.2. Parámetros geométricos

El segundo código tiene como objetivo obtener los parámetros geométricos necesarios para la aplicación de los métodos de Tian et al. y Brasil et al., dichos parámetros son: el área proyectada del agregado, la densidad óptica relativa promedio del agregado y de una partícula primaria, y el largo máximo proyectado.

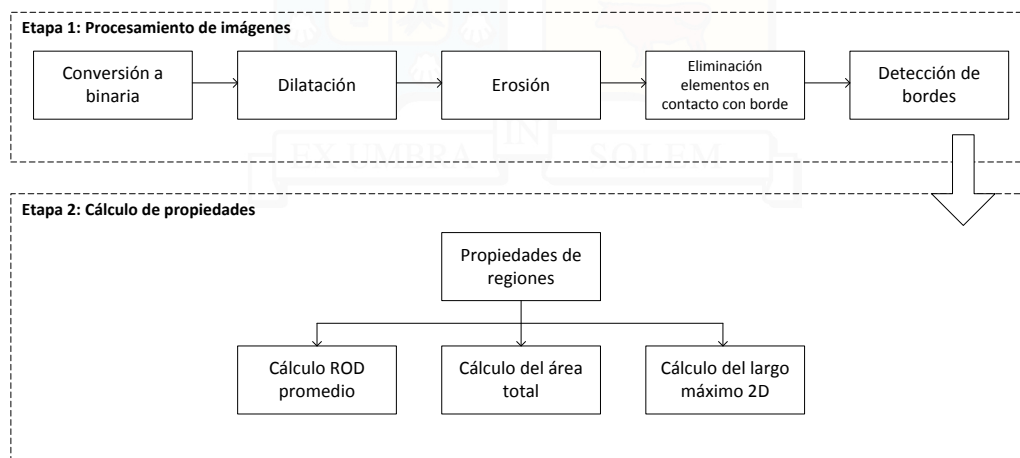


Figura 4.4: Diagrama de funcionamiento del código de procesamiento de imágenes TEM's numéricas.

El diagrama presentado en la Figura 4.4 será utilizado para la explicación del funcionamiento de este código. Dicho funcionamiento se ha dividido en dos etapas, la primera corresponde al procesamiento de las imágenes y la segunda al cálculo de las propiedades específicas.

- Etapa 1, procesamiento de imágenes: Esta etapa consta de cinco procesos, en primer lugar las imágenes son transformadas desde escala de grises a binaria mediante el uso de un valor umbral determinado mediante el método de Otsu mencionado previamente. Posteriormente dos procesos de dilatación y erosión son llevados a cabo, el objetivo de la aplicación del proceso de erosión es evitar la división de los agregados en la generación de las imágenes binarias, esta división puede ocurrir debido a la consideración de agregados consistentes de monómeros con un punto en contacto. El motivo del proceso de erosión es conservar el área proyectada del agregado lo más fiel posible. Dada la variabilidad intrínseca en la anisotropía de los agregados fractales y dados los parámetros de visión definidos en la obtención de las imágenes se ha agregado un paso de eliminación de imágenes con agregados que estén en contacto con el borde. Finalmente, en base a la detección de bordes se logran identificar zonas dentro de cada imagen lo cual permitirá todos los cálculos asociados a la etapa 2. En la Figura 4.5 se presenta una imagen representativa de los principales procesos asociados a la etapa 1. La Figura 4.5(a)

corresponde a la imagen binaria, 4.5(b) a la imagen dilatada, 4.5(c) a la imagen erosionada y 4.5(d) a la detección de bordes, los cuales son marcados con una línea blanca.

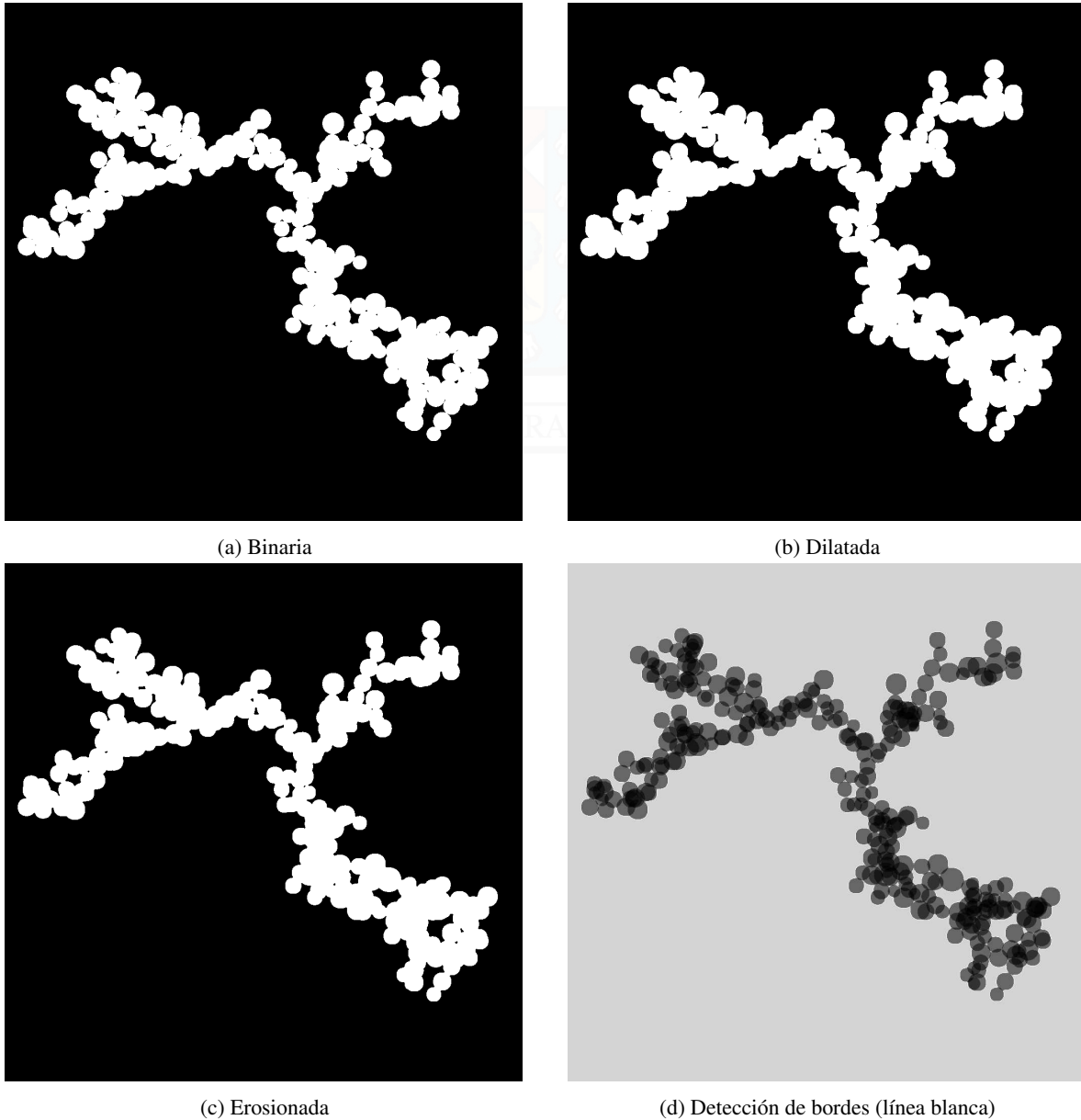


Figura 4.5: Procesos asociados al código de análisis de imágenes.

- Etapa 2, cálculo de propiedades: Una vez que las zonas o píxeles de interés han sido identificados se hace uso de la función `regionprops` para la obtención de: Área, lista de píxeles y puntos extremos. El área proyectada es entonces directamente determinada mediante el uso de esta función, la lista de píxeles es utilizada para el cálculo de la densidad óptica relativa promedio del agregado. Los puntos extremos son utilizados en una sub-rutina para el cálculo del largo máximo proyectado.

5 | Análisis teórico

5.1. Análisis de la dispersión de partículas primarias

5.1.1. Distribución de partículas primarias normal

Como se explicó en la sección 3.1.3 varios estudios experimentales han encontrado que el tamaño de partículas primarias es descrito apropiadamente por una distribución normal, con un grado de dispersión de hasta $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$. En este caso el tamaño de PP es ajustado por la siguiente función de densidad de probabilidad,

$$f[r_p] = \frac{1}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r_p - \bar{r}_p}{\sigma_p} \right)^2 \right], \quad (5.1)$$

donde $f[r_p]dr_p$ es la probabilidad de encontrar una partícula con radio entre r_p y $r_p + dr_p$, con $E[r_p] = \bar{r}_p$ y $Var[r_p] = \sigma_p^2$. Considerando un agregado con $N \rightarrow \infty$ y con PP en un punto en contacto. El área superficial y la masa de dicho agregado son,

$$s_a = \int_0^\infty 4\pi r_p^2 f[r_p] dr_p, \quad (5.2a)$$

$$m_a = \int_0^\infty \rho \frac{4}{3} \pi r_p^3 f[r_p] dr_p. \quad (5.2b)$$

Notar que en el intervalo $[\bar{r}_p \pm 3\sigma_p]$ están contenidos aproximadamente 99.999996 % de los radios. Por lo tanto, (1) un ajuste de tamaños de PP con una distribución normal no es recomendado para niveles de dispersión $\sigma_p/\bar{r}_p > 33.3\%$, y (2) para $\sigma_p/\bar{r}_p \leq 33.3\%$ las integrales asociadas a las ecuaciones (5.2a) y (5.2b) pueden ser resueltas desde $-\infty$ a $+\infty$ sin un error significativo, además podemos asociar sus valores con el segundo y tercer momento de la distribución normal (detalles sobre la demostración de estas ecuaciones se

encuentran en el Anexo B),

$$s_a = 4\pi(\overline{r_p}^2 + \sigma_p^2), \quad (5.3a)$$

$$m_a = \rho \frac{4}{3} \pi \overline{r_p}^3 + 3\sigma_p^2. \quad (5.3b)$$

Así, se concluye que para agregados consistentes de PPSD normal y en el límite $N \rightarrow \infty$, tanto el área superficial como la masa de estos agregados se incrementará de forma cuadrática respecto al nivel de dispersión de PP (σ_p) para un valor $\overline{r_p}$ fijo.

5.1.2. Distribución de partículas primarias lognormal

Por otro lado, tal como se comentó en la sección 3.1.3 otros estudios han encontrado que el tamaño de PP es descrito adecuadamente por una distribución lognormal con niveles de dispersión hasta $\sigma_g = 1.6$. En este caso, el tamaño de partículas primarias es ajustado por la siguiente función de densidad de probabilidad,

$$f[r_p] = \frac{1}{\ln[\sigma_g] \sqrt{2\pi} r_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln[r_p] - \ln[\overline{r_g}]}{\ln[\sigma_g]} \right)^2 \right], \quad (5.4)$$

donde $\overline{r_g}$ y σ_g corresponden a la media y desviación estándar geométrica del tamaño de PP. Análogamente al análisis realizado previamente con distribución normal, si un agregado consiste de $N \rightarrow \infty$ con PP en un punto en contacto, el segundo y tercer momento de la distribución lognormal entregan información acerca de la dependencia del área superficial y la masa del agregado respecto al nivel de dispersión de los monómeros que lo constituyen (detalles sobre la demostración de estas ecuaciones se encuentran en el Anexo B),

$$s_a = 4\pi \exp \left[2 \left(\ln[\overline{r_g}] + \ln^2[\sigma_g] \right) \right], \quad (5.5a)$$

$$m_a = \rho \frac{4}{3} \pi \exp \left[3 \ln[\overline{r_g}] + 9 \ln^2[\sigma_g]/2 \right], \quad (5.5b)$$

En este caso, para agregados consistentes de PPSD lognormal en el límite $N \rightarrow \infty$, la dependencia del área superficial y la masa respecto al nivel de dispersión de PP (σ_g) es una relación exponencial.

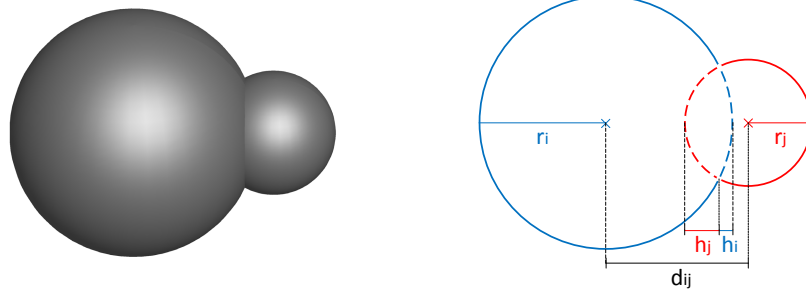
5.2. Análisis del *overlapping* de partículas primarias

5.2.1. Agregados con dispersión de tamaños de PP

Considerando ahora un agregado de N partículas primarias de tamaños dispersos con un grado de *overlapping* definido por el siguiente coeficiente,

$$C_{ij} = \frac{(r_i + r_j) - d_{ij}}{(r_i + r_j)}, \quad (5.6)$$

donde r_i y r_j son radios y d_{ij} es la distancia entre los centros de dos partículas primarias en *overlapping*, como lo muestra la Figura 5.1(b).



(a) Intersección de PP en 3D

(b) Intersección de PP en 2D

Figura 5.1: Capa esférica intersección de PP con $r_i = 15$, $r_j = 7.5$ y $C_{ij} = 25\%$.

Si no existen múltiples intersecciones de PP (por ejemplo en un agregado con forma de cadena), entonces el área superficial y la masa de dicho agregado pueden ser determinadas en base al concepto de capa esférica [129],

$$s_a = \sum_{i=1}^N 4\pi r_i^2 - \sum_{(i,j) \in I} 2\pi(r_i h_i + r_j h_j), \quad (5.7a)$$

$$m_a = \sum_{i=1}^N \rho \frac{4}{3} \pi r_i^3 - \sum_{(i,j) \in I} \rho \frac{1}{3} \pi [h_i^2(3r_i - h_i) + h_j^2(3r_j - h_j)], \quad (5.7b)$$

donde I es el conjunto de intersecciones de partículas primarias en *overlapping*, h_i y h_j son las alturas

de las capas esféricas generadas en la zona de *overlapping*, como lo muestra la Figura 5.1(b).

$$h_i = \frac{[r_j - r_i + (r_i + r_j)(1 - C_{ij})][r_j + r_i - (r_i + r_j)(1 - C_{ij})]}{2(r_i + r_j)(1 - C_{ij})}, \quad (5.8a)$$

$$h_j = \frac{[r_i - r_j + (r_i + r_j)(1 - C_{ij})][r_i + r_j - (r_i + r_j)(1 - C_{ij})]}{2(r_i + r_j)(1 - C_{ij})}, \quad (5.8b)$$

Algunas conclusiones pueden ser obtenidas a partir de este análisis. Si se define r_i y r_j como los radios de un par de PP pertenecientes al conjunto I , de tal forma que se cumpla $\alpha_{ij} = r_i/r_j$ con $\alpha_{ij} > 1$. Además definiendo $\alpha_{\text{máx}} = \max_{(i,j) \in I} \{\alpha_{ij}\}$, entonces puede ser demostrado que el máximo nivel de *overlapping* que conserva el número de partículas primarias N es,

$$C_{ij,\text{máx}} = \frac{2}{1 + \alpha_{\text{máx}}}, \quad (5.9)$$

Por ejemplo, si se considera $r_i = 15$ y $r_j = 7.5$ como el máximo y mínimo radio de PP en *overlapping* en un agregado consistente de N monómeros, entonces $\alpha_{\text{máx}} = 2$ y $C_{ij,\text{máx}} = 66.6\%$. Esto implica que para $C_{ij} = 67\%$, el número de partículas primarias sería a lo más $(N - 1)$. Es importante notar además que cuando dos partículas de radios $r_i > r_j$ están en *overlapping*, $h_j > h_i$ y por lo tanto la partícula de menor tamaño pierde mayor masa y área superficial por efecto del *overlapping* respecto a la más grande.

5.2.2. Agregados sin dispersión de tamaños de PP

Finalmente, en el caso particular de agregados consistentes de partículas primarias consistentes de monómeros sin dispersión de tamaño $r_i = r_j = r_p$ y $C_{ij} = C_{ov}$, la masa del agregado y el área superficial vienen dados por las siguientes ecuaciones,

$$s_a = 4\pi r_p^2 [N - (N - 1)C_{ov}], \quad (5.10a)$$

$$m_a = \rho \frac{4}{3} \pi r_p^3 \left[N - (N - 1) \frac{1}{2} (3 - C_{ov}) C_{ov}^2 \right], \quad (5.10b)$$

Basado en estas expresiones se puede notar que la masa de los agregados depende de forma cúbica respecto al nivel de *overlapping*, mientras que el área superficial depende de forma lineal. Normalizando las ecuaciones (5.10a) y (5.10b) por $s_a[C_{ov} = 0] = 4\pi r_p^2 N$ y $m_a[C_{ov} = 0] = \rho(4/3)\pi r_p^3 N$, se obtienen las

siguientes relaciones,

$$\frac{s_a[C_{ov}]}{s_a[C_{ov} = 0]} = 1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right) C_{ov}, \quad (5.11a)$$

$$\frac{m_a[C_{ov}]}{m_a[C_{ov} = 0]} = 1 - \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{1}{2} (3 - C_{ov}) C_{ov}^2, \quad (5.11b)$$

la ecuación (5.11a) es consistente con la ecuación (3.2) obtenida por Brasil et al. [37]. Notar también que en el límite $N \rightarrow \infty$, se tiene $s_a[C_{ov}]/s_a[C_{ov} = 0] = 1 - C_{ov}$ y $m_a[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0] = 1 - (1/2)(3 - C_{ov})C_{ov}^2$.

5.3. Estudio de ejemplos concretos

5.3.1. Agragados sin dispersión y *overlapping* de PP

Para efectos de análisis se define la masa perdida por un agregado asociado a la existencia de *overlapping* de PP de acuerdo a la siguiente ecuación,

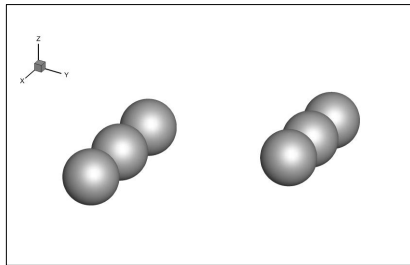
$$m_{lose} = \rho(N - 1)\pi r_p^3 \frac{2}{3} (3 - C_{ov}) C_{ov}^2. \quad (5.12)$$

De la Tabla 5.1 se puede apreciar que para $C_{ov} = 0\%$ se tiene $m_a/m_p = 100$, es decir igual al número de monómeros, lo cual es esperable debido a que el agregado no tiene dispersión de partículas primarias. Para $C_{ov} = 25\%$ el agregado pierde un 8.5 % de la masa que poseía cuando $C_{ov} = 0\%$ como lo muestra la columna extremo derecha de dicha tabla. También se puede destacar que para dicho nivel de *overlapping* se tiene $m_a/m_p = 91.4$. Notar que la coincidencia en los valores de las columnas 5 y 6 no es generalizable, es debida únicamente a que se está estudiando un agregado con $N = 100$.

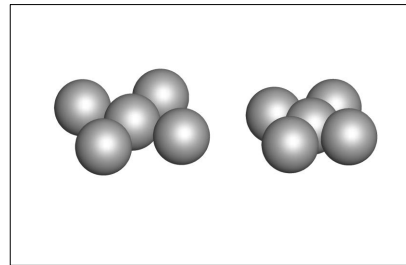
Notar además, que el presente análisis es válido para agregados regulares como los presentados en la Figura 5.2(a) con $D_f = 1$, Figura 5.2(b) con $D_f = 1.5$ y Figura 5.2(c) con $D_f = 1.8$. Sin embargo los rangos de validez de este análisis son: $0 \leq C_{OV} \leq 1$ para $D_f = 1$, mientras que $0 \leq C_{OV} \leq (1 - 1/\sqrt{2})$ para los agregados con $D_f = 1.5$ y $D_f = 1.8$.

Tabla 5.1: Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 100$ y $r_p = 15$, suponiendo $\rho = 1$.

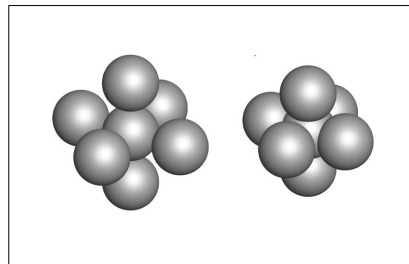
C_{ov} (%)	m_a	m_{lose}	m_a/m_p	$1 - m_a/m_p$	$m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0]$ (%)
0	1413717	0	100.0	0.0	0.0
5	1408556	5161	99.6	0.3	0.3
10	1393423	20294	98.5	1.4	1.4
15	1368843	44874	96.8	3.1	3.1
20	1335340	78376	94.4	5.5	5.5
25	1293440	120276	91.4	8.5	8.5
30	1243668	170049	87.9	12.0	12.0
35	1186547	227169	83.9	16.0	16.0
40	1122604	291113	79.4	20.5	20.5
45	1052363	361354	74.4	25.5	25.5
50	976348	437369	69.0	30.9	30.9
55	895085	518632	63.3	36.6	36.6
60	809098	604618	57.2	42.7	42.7
65	718913	694804	50.8	49.1	49.1
70	625054	788663	44.2	55.7	55.7
75	528045	885671	37.3	62.6	62.6
80	428413	985304	30.3	69.7	69.7
85	326681	1087036	23.1	76.8	76.8
90	223374	1190342	15.8	84.2	84.2
95	119018	1294699	8.4	91.5	91.5
100	14137	1399580	1.0	99.0	99.0



(a) $D_f = 1$



(b) $D_f = 1.5$



(c) $D_f = 1.8$

Figura 5.2: Agregados regulares. En cada figura (a), (b) y (c) se aprecian dos agregados, el de la izquierda tiene $C_{ov} = 0\%$, mientras que el de la derecha tiene $C_{ov} = 25\%$.

5.3.2. Agregados con dispersión y con *overlapping* de PP

Análogamente al caso de agregados sin dispersión de PP, para efectos de análisis se define el volumen perdido por un agregado asociado a la existencia de *overlapping* de PP de acuerdo a la siguiente expresión,

$$m_{lose} = \rho \sum_{(i,j) \in I} \frac{\pi C_{ij}^2 (r_i + r_j)}{12(1 - C_{ij})} \left((r_i + r_j)^2 (1 - C_{ij})(3 - C_{ij}) - 3(r_i - r_j)^2 \right). \quad (5.13)$$

Antes de comenzar a analizar agregados con dispersión de PP, se considera un caso sin dispersión similar al analizado en la sección precedente, en este caso con $N = 3$ y $r_p = 15$.

Tabla 5.2: Análisis del efecto del *overlapping* de PP en el volumen de agregados fractales monodispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r_p = 15$.

$C_{ov} (\%)$	m_a	m_{lose}	m_a/m_p	$1 - m_a/m_p$	$m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0] (\%)$
0	42412	0	3.0	0.0	0.0
5	42307	104	2.9	0.0	0.2
10	42002	410	2.9	0.0	0.9
15	41505	907	2.9	0.0	2.1
20	40828	1583	2.8	0.1	3.7
25	39982	2430	2.8	0.1	5.7
30	38976	3435	2.7	0.2	8.8
35	37822	4589	2.6	0.3	11.7
40	36530	5881	2.5	0.4	15.0
45	35111	7300	2.4	0.5	18.7
50	33576	8836	2.3	0.6	22.6
55	31934	10477	2.2	0.7	26.8
60	30197	12215	2.1	0.8	31.3
65	28375	14036	2.0	0.9	36.0
70	26479	15933	1.8	1.1	40.8
75	24519	17892	1.7	1.2	45.9
80	22506	19905	1.5	1.4	51.0
85	20451	21960	1.4	1.5	56.3
90	18364	24047	1.3	1.7	61.7
95	16256	26156	1.1	1.8	67.1
100	14137	28274	1.0	2.0	66.6

Inicialmente, si se considera un agregado compuesto por 3 monómeros de radios 12, 15 y 18 cuyo promedio es $\bar{r}_p = 15$ y desviación estándar $\sigma_p = 3.0$ ($\sigma_p/\bar{r}_p = 20\%$). En el orden presentado por la Figura 5.3(a) con $C_{ov} = 0\%$ y y Figura 5.3(b) con $C_{ov} = 25\%$. En el contexto de agregados con dispersión de PP se supondrá C_{ij} constante para cualquier par (i, j) y por lo tanto se usará la notación $C_{ij} = C_{ov}$.

Comparando los resultados para un agregado sin dispersión versus el caso 1 con dispersión de PP aquí evaluado se destacan los siguientes puntos,

- Cuando $C_{ov} = 0\%$ el volumen del agregado sin dispersión de PP es menor que el volumen del agregado

Tabla 5.3: Análisis del efecto del *overlapping* de PP en la masa de agregados con dispersión de PP con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r_p = 18, 15$ y 12 , Caso 1.

$C_{ov} (\%)$	m_a	m_{lose}	m_a/m_p	$1 - m_a/m_p$	$m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0] (\%)$
0	45804	0	3.2	0.0	0.0
5	45698	106	3.2	0.0	0.2
10	45387	418	3.2	0.0	0.9
15	44882	923	3.1	0.0	2.0
20	44195	1610	3.1	0.1	3.5
25	43337	2467	3.0	0.1	5.3
30	42321	3484	2.9	0.2	8.2
35	41157	4647	2.9	0.3	10.9
40	39860	5944	2.8	0.4	14.0
45	38441	7363	2.7	0.5	17.4
50	36916	8889	2.6	0.6	21.0
55	35298	10507	2.5	0.7	24.8
60	33605	12199	2.3	0.8	28.8
65	31859	13946	2.2	0.9	32.9
70	30087	15718	2.1	1.1	37.1
75	28330	17475	2.0	1.2	41.2
80	26659	19145	1.8	1.3	45.2
85	25228	20576	1.7	1.4	48.6

con dispersión, esto está justificado por el aumento en la masa del agregado potenciado principalmente por los agregados con radios mayores al valor promedio. En la misma línea se puede apreciar que el ratio m_a/m_p posee un valor 3.0 (Tabla 5.2) para el caso sin dispersión, mientras que para el caso con dispersión de PP posee un valor 3.2 (Tabla 5.3).

- Respecto al porcentaje de masa perdida m_{lose} se puede observar que para este caso particular de ordenamiento de PP del agregado con dispersión de tamaño de monómeros, para cualquier coeficiente C_{ov} el valor porcentual de m_{lose} respecto a la masa del agregado cuando $C_{ov} = 0\%$ es siempre menor que en el caso sin dispersión de PP. Por ejemplo, para $C_{ov} = 25\%$, se tiene $m_{lose}[C_{ov} = 25]/m_a[C_{ov} = 0] = 5.7\%$ y $m_{lose}[C_{ov} = 25]/m_a[C_{ov} = 0] = 5.3\%$ para los casos sin y con dispersión de PP respectivamente, lo cual corresponde a una diferencia absoluta de 0.34% . Dicha diferencia absoluta, sin embargo se incrementa cuando $C_{ov} = 85\%$ hasta un valor de 7.72% .

Se debe tener en consideración que de acuerdo a lo presentado en la Figura 5.3 existen dos casos posibles adicionales de ordenamiento de las PP cuyos resultados se presentan en las Tablas 5.4 y 5.5 para los así llamados casos 2 y 3 respectivamente.

Comparando los resultados para los casos 1, 2 y 3 se destacan los siguientes puntos,

- Notar que el caso 1 sólo se ha evaluado hasta $C_{ov} = 85\%$, mientras que los casos 2 y 3 hasta 80% . Esto es debido a: $C_{ij,m\acute{a}x} = 88.8\%$ para el caso 1, $C_{ij,m\acute{a}x} = 80\%$ para los casos 2 y 3.
- El primer punto y quizás el más crítico es que la masa perdida depende del orden de los agregados,

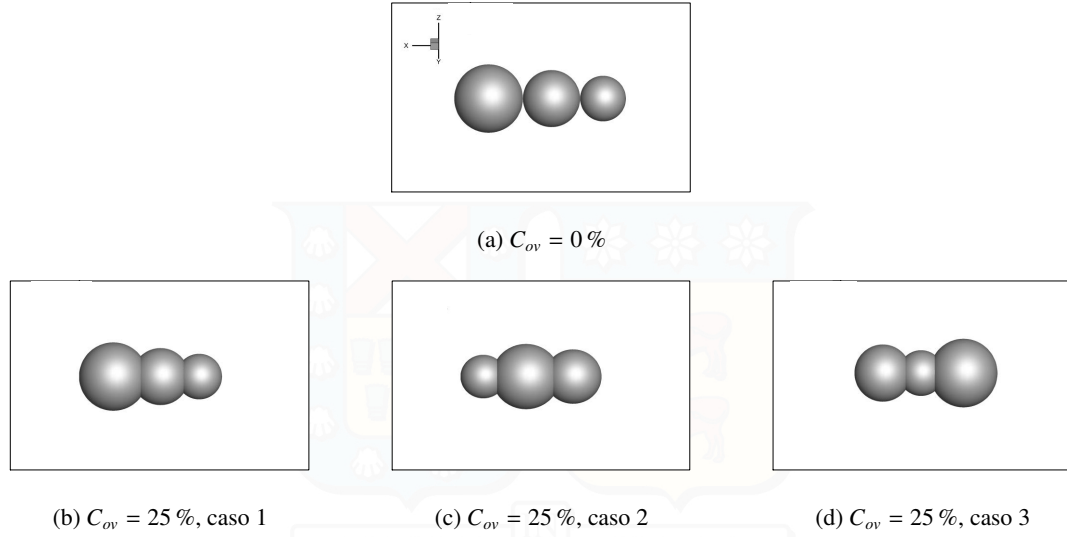


Figura 5.3: Análisis de masa de agregados con dispersión y *overlapping* de PP. Agregado regular con $D_f = 1$ y $N = 3$. En cada figura (a), (b), (c) y (d) existen tres PP con radios 12, 15 y 18.

Tabla 5.4: Análisis del efecto del *overlapping* de PP en el volumen de agregados fractales polydispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r = 12, 18$ y 15. Caso 2.

$C_{ov} (\%)$	m_a	m_{lose}	m_a/m_p	$1 - m_a/m_p$	$m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0] (\%)$
0	45804	0	3.2	0.0	0.0
5	45686	119	3.2	0.0	0.2
10	45339	466	3.2	0.0	1.0
15	44776	1028	3.1	0.0	2.2
20	44013	1791	3.1	0.1	3.9
25	43063	2742	3.0	0.1	5.9
30	41940	3865	2.9	0.2	9.2
35	40659	5145	2.8	0.3	12.2
40	39238	6566	2.7	0.4	15.6
45	37694	8110	2.6	0.5	19.3
50	36047	9757	2.5	0.6	23.2
55	34320	11484	2.4	0.8	27.3
60	32542	13263	2.3	0.9	31.6
65	30750	15054	2.1	1.0	35.8
70	29001	16803	2.0	1.1	40.0
75	27384	18420	1.9	1.3	43.9
80	26066	19739	1.8	1.4	47.0
85	-	-	-	-	-

es decir depende de como son las intersecciones entre PP, además, dado también el bajo número de monómeros las mayores pérdidas de volumen se dan cuando dos partículas de mayor tamaño poseen mayor número de intersecciones. Esto explica la diferencia en los valores de $m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0]$ para cada caso, en particular cuando la PP de mayor tamaño se ubica al centro se obtienen las mayores pérdidas de masa que cuando se ubica las más pequeña en dicha ubicación.

- Otra observación es que la diferencia de $m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0]$ para los distintos casos es dependiente

Tabla 5.5: Análisis del efecto del overlapping de PP en el volumen de agregados fractales polydispersos con $D_f = 1$. Para este caso particular se consideró $N = 3$, $r = 15, 12$ y 18 . Caso 3.

C_{ov} (%)	m_a	m_{lose}	m_a/m_p	$1 - m_a/m_p$	$m_{lose}[C_{ov}]/m_a[C_{ov} = 0]$ (%)
0	45804	0	3.2	0.0	0.0
5	45717	87	3.2	0.0	0.1
10	45462	343	3.2	0.0	0.7
15	45048	756	3.1	0.0	1.6
20	44488	1317	3.1	0.0	2.8
25	43790	2014	3.1	0.1	4.4
30	42968	2836	3.0	0.2	6.6
35	42033	3772	2.9	0.2	8.7
40	40997	4807	2.9	0.3	11.1
45	39876	5928	2.8	0.4	13.8
50	38685	7119	2.7	0.5	16.5
55	37445	8359	2.6	0.5	19.4
60	36180	9624	2.5	0.6	22.4
65	34924	10880	2.4	0.7	25.3
70	33728	12077	2.3	0.8	28.1
75	32674	13130	2.3	0.9	30.5
80	31921	13883	2.2	0.9	32.3
85	-	-	-	-	-

de C_{ov} siendo más bajo para menores niveles de overlapping.

- Un punto importante es evaluar otras propiedades asociadas a estos agregados, tales como el radio de giro. El cuadro 5.6 presenta el valor del radio de giro de cada agregado obtenido mediante el método propuesto por Oh y Sorensen [80].

Tabla 5.6: Comparación del ratio de masas m_a/m_p y R_g calculados en base al método propuesto por Oh y Sorensen.

Caso (radios de PP)	m_a/m_p exacto	m_a/m_p calculado	R_g
caso 1 (18-15-12)	3.065	3.042	21.52
caso 2 (12-18-15)	3.046	3.033	20.50
caso 3 (15-12-18)	3.098	3.072	23.26

6 | Resultados

6.1. Agregados sin *overlapping*

6.1.1. Morfología de agregados sin *overlapping*

6.1.1.1. Agregados con PPSD lognormal

En las Figuras 6.1(a) a la Figure 6.1(g) se muestran ejemplos de agregados generados con PPSD lognormal. Para dicho ejemplo se han escogido agregados consistentes de $N = 300$ monómeros.

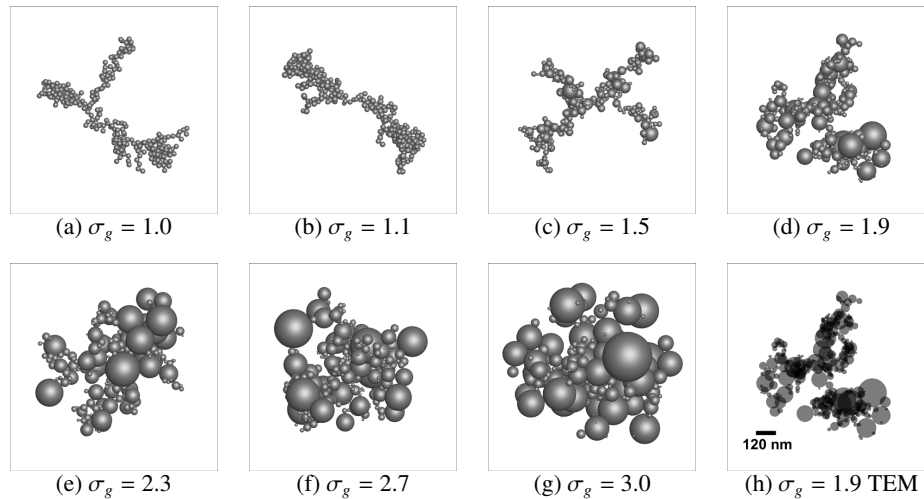


Figura 6.1: Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$, con PPSD lognormal, dispersión de PP σ_g entre 1.0 y 3.0.

Para verificar los verdaderos parámetros de los agregados generados, se utilizó la ecuación (2.10), calculando el radio de giro de acuerdo a la ecuación (2.12). Si se considera una densidad de masa constante $\rho = 1$, entonces $m_i = (4/3)\pi r_i^3$, $m_p = (4/3)\pi \bar{r}_g^3$, y $m_a = \sum_{i=1}^N m_i$. Los parámetros fractales promedio para el total de 50 casos para cada condición evaluada, denotados como D_f^{3D} y k_f^{3D} son presentados en la Tabla 6.1. La desviación estándar de cada parámetro es agregada como error. Como se puede ver, D_f^{3D} permanece constante

para todos los niveles de dispersión de PP, mientras que el prefactor k_f^{3D} permanece aproximadamente constante para niveles de dispersión hasta $\sigma_g = 1.9$, después del cual disminuye significativamente hasta 1.00 cuando $\sigma_g = 3.0$.

Tabla 6.1: Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con PPSD lognormal.

σ_g	D_f^{3D}	k_f^{3D}
1.0	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.00
1.1	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.01
1.5	1.78 ± 0.00	1.31 ± 0.13
1.9	1.78 ± 0.00	1.31 ± 0.15
2.3	1.78 ± 0.00	1.24 ± 0.17
2.7	1.78 ± 0.01	1.07 ± 0.14
3.0	1.78 ± 0.01	1.00 ± 0.14

Además de los resultados presentados en la Tabla 6.1, un análisis estructural más profundo fue llevado a cabo mediante la obtención de la función de auto-correlación de densidad $C(r)$. Las Figura 6.2(a) y 6.2(b) presentan los resultados asociados a la obtención de las curvas $\log(C(r)) - \log(r/\bar{r}_p)$ para agregados con dispersión de partículas primarias lognormal con número de monómeros 100 y 500 respectivamente. Para ambos tamaños se observa un tramo perfectamente lineal de dicha curva, lo que implica que los agregados obtenidos mantienen la fractalidad independiente del grado de dispersión de partículas primarias. Se observa sin embargo, una desviación del tramo lineal de la curva $\log(C(r)) - \log(r/\bar{r}_p)$ cuando se incrementa el nivel de dispersión de partículas principales. También se puede apreciar que la zona de corte permanece prácticamente constante para los distintos niveles de dispersión de PP.

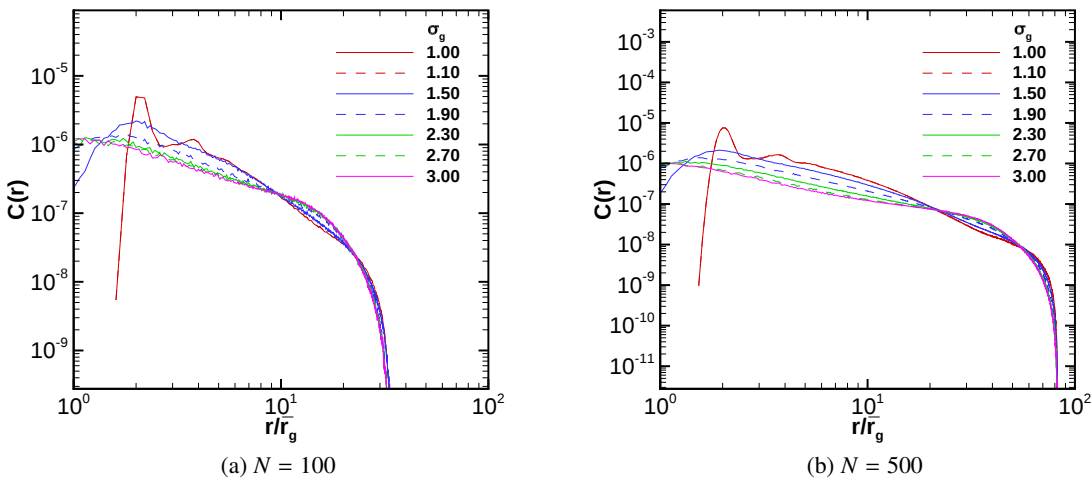


Figura 6.2: Análisis de función de auto-correlación de densidad para agregados con distribución de PP lognormal.

Las Figuras 6.3(a) y 6.3(b) presentan las distintas curvas para la función de distribución del número de coordinación (FDNC) de agregados con $N = 100$ y $N = 500$ respectivamente. Para ambos tamaños se observa un cambio en la distribución al incrementar el nivel de dispersión de PP, para bajos niveles de dispersión de

PP el peak de contactos se encuentra en $FDNC=2$ mientras que para altos en $FDNC=1$. Todas las curvas son estrictamente decrecientes para $FDNC \geq 2$.

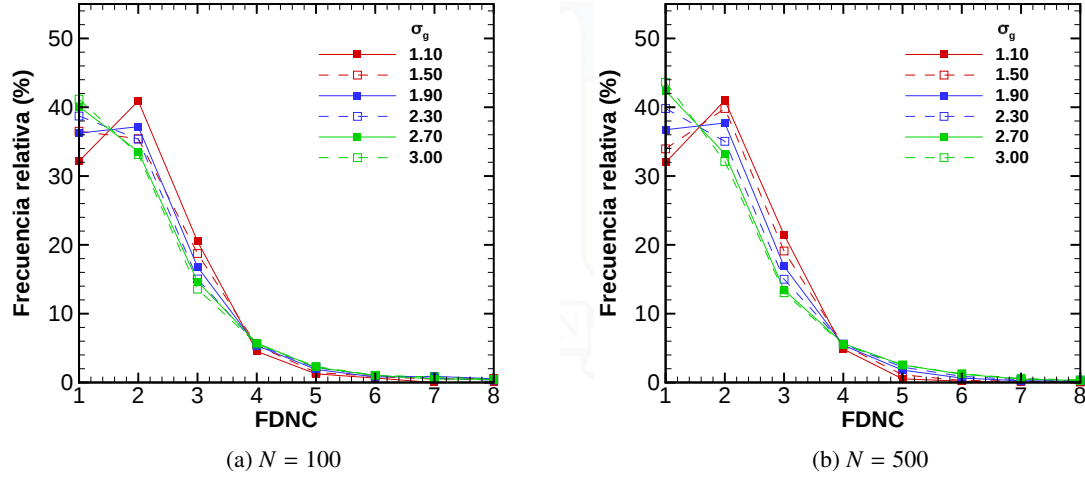


Figura 6.3: Análisis de la función de distribución del número de coordinación (FDNC), para agregados con distribución de PP lognormal.

La Tabla 6.2 presenta la variación de propiedades morfológicas importantes en la descripción de de agregados fractales como lo son: el coeficiente de anisotropía A_{13} , el largo máximo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro R_g^{3D} , respecto a la dispersión de los tamaños de PP. Se observa que el coeficiente de anisotropía disminuye monótonamente desde $A_{13} = 4.3$ para $\sigma_g = 1.1$ hasta $A_{13} = 1.8$ para $\sigma_g = 3.0$. El largo máximo tri-dimensional por su parte, no exhibe una variación monótona, mas bien muestra variaciones erráticas en torno a $L^{3D} = 531 \text{ nm}$, mismo comportamiento es encontrado para el radio de giro con valores en torno a $R_g^{3D} = 176 \text{ nm}$. Finalmente el ratio $L^{3D}/(2R_g^{3D})$ no exhibe un comportamiento uniforme respecto al incremento de la dispersión de PP teniendo valores entre 1.45 y 1.57, su incerteza en tanto se incrementa de forma monótona.

Tabla 6.2: Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD lognormal con $N = 100$.

σ_g	A_{13}	$L^{3D} \text{ (nm)}$	$R_g^{3D} \text{ (nm)}$	$L^{3D}/(2R_g^{3D})$
1.1	4.3 ± 1.8	523	173	1.51 ± 0.02
1.5	3.5 ± 1.5	543	173	1.57 ± 0.07
1.9	2.3 ± 0.7	524	169	1.55 ± 0.10
2.3	2.1 ± 0.6	526	176	1.49 ± 0.10
2.7	2.1 ± 0.8	530	181	1.47 ± 0.10
3.0	1.8 ± 0.5	538	185	1.45 ± 0.12

6.1.1.2. Agregados con PPSD normal

En las Figuras 6.4(a) a la Figura 6.4(g) se muestran ejemplos de agregados generados con PPSD normal, además de un ejemplo de imagen TEM numérica representado por la Figura 6.4(h). Para dicho ejemplo se han escogido agregados consistentes de $N = 300$ monómeros y dispersión de partículas primarias $\sigma_p/\bar{r}_p = 15\%$.

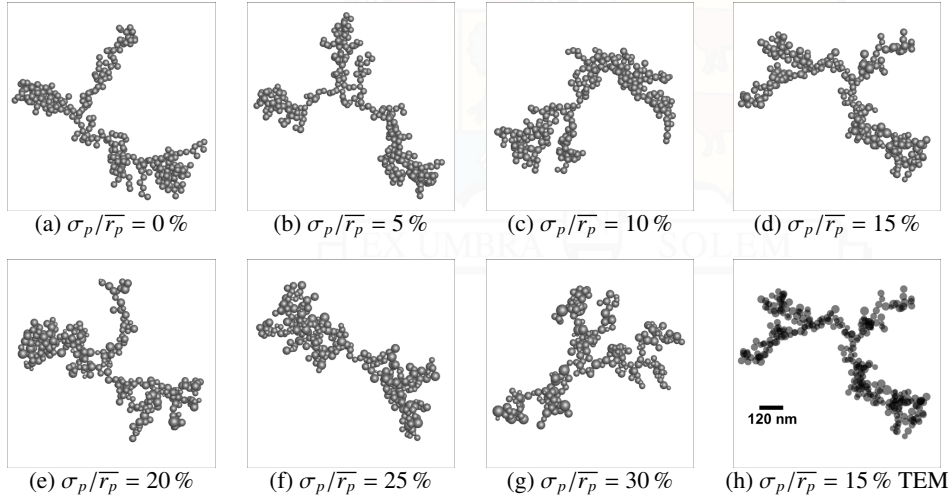


Figura 6.4: Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$, con PPSD normal, dispersión de PP $\sigma_p/\bar{r}_p$ entre 0 y 30 %.

Análogamente al caso de PPSD lognormal, los parámetros fractales fueron calculados en base a la ecuación (2.10) y (2.12), considerando en este caso: $m_p = (4/3)\pi\bar{r}_p^{-3}$. Los parámetros fractales promedio obtenidos y su desviación estándar son presentados en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con PPSD normal.

$\sigma_p/\bar{r}_p$ %	D_f	k_f
0	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.00
5	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.01
10	1.78 ± 0.00	1.29 ± 0.01
15	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.02
20	1.78 ± 0.02	1.28 ± 0.03
25	1.78 ± 0.03	1.27 ± 0.04
30	1.78 ± 0.04	1.26 ± 0.05

Nuevamente, se puede ver que la dimensión fractal de estos agregados permanece constante con un valor de $D_f = 1.78$ y una máxima desviación estándar ± 0.04 . El pre-factor fractal, por otro lado, exhibe una leve variación respecto al valor pre-definido evidenciando además un leve incremento en su desviación estándar hasta un máximo de ± 0.05 cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP hasta $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$. Las Figuras 6.5(a) y 6.5(b) presentan los resultados asociados a la función de auto-correlación

de densidad para agregados con dispersión de partículas primarias normal, con número de monómeros 100 y 500 respectivamente. En Figura 6.5(a) se puede observar que para todos los niveles de dispersión de PP analizados $\log(C(r)) - \log(r/\bar{r}_p)$ presenta un tramo uniformemente lineal. Para el caso de $N = 500$ presentado en Figura 6.5(b) presenta una leve desviación respecto a la línea tangente del tramo lineal, pero aun puede ser ajustada con una recta con factor de ajuste de 99 %. Los resultados sugieren que independiente del número de PP, los agregados siguen siendo fractales y con una variación estructural prácticamente nula, para niveles de dispersión de PP hasta $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$.

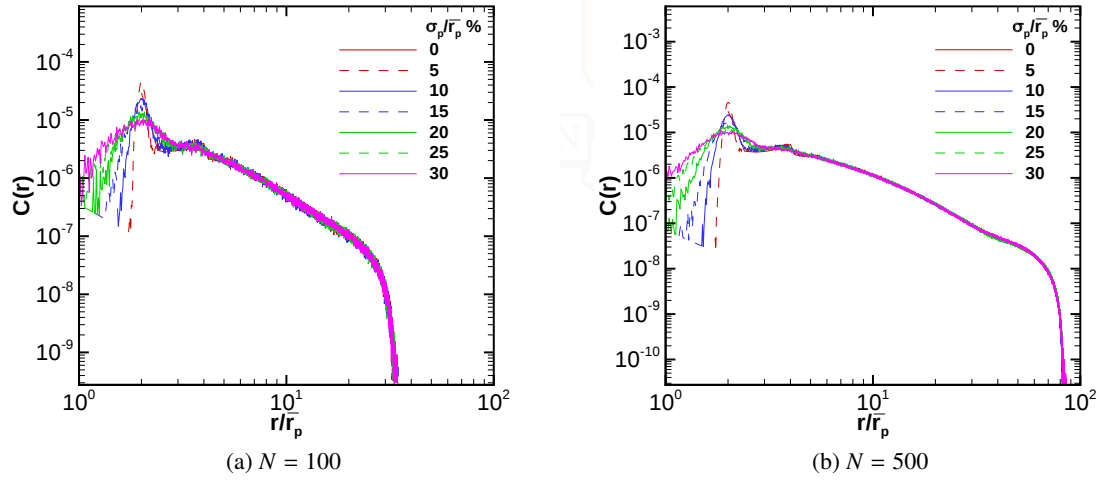


Figura 6.5: Análisis de función de auto-correlación de densidad para agregados con distribución de PP normal.

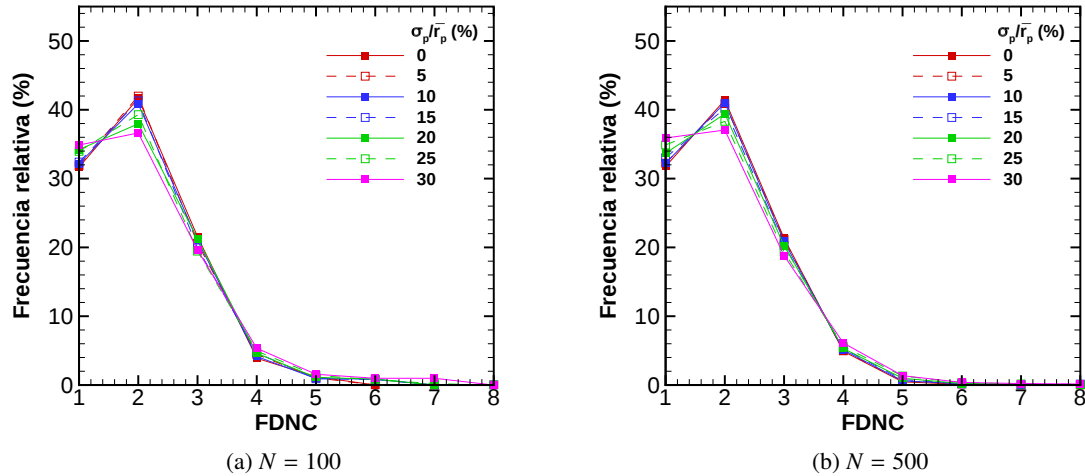


Figura 6.6: Análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación (FDNC), para agregados con distribución de PP normal.

Las Figuras 6.6(a) y 6.6(a) muestran que la función de distribución del número de coordinación es muy poco sensible a la dispersión de PP para $N = 100$ y $N = 500$ respectivamente. Las curvas DFNC

mantienen la forma para todos los niveles de dispersión de PP, experimentando las mayores variaciones de frecuencia para DFNC=1 y DFNC=1, siendo dichas variaciones menores al 6 %.

Tabla 6.4: Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD normal con $N = 100$.

$\sigma_p/\overline{r_p}$ (%)	A_{13}	L^{3D} (nm)	R_g^{3D} (nm)	$L^{3D}/(2R_g^{3D})$
0	3.9 ± 1.5	517	171	1.50 ± 0.02
5	4.5 ± 1.8	519	172	1.51 ± 0.02
10	4.3 ± 1.7	520	171	1.51 ± 0.03
15	4.5 ± 1.8	525	171	1.53 ± 0.03
20	4.4 ± 1.7	525	171	1.53 ± 0.04
25	3.9 ± 1.7	525	171	1.53 ± 0.05
30	3.8 ± 1.3	529	171	1.54 ± 0.05

La Tabla 6.4 presenta la variación de propiedades morfológicas importantes en la descripción de de agregados fractales como lo son: el coeficiente de anisotropía A_{13} , el largo máximo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro R_g^{3D} , respecto a la dispersión de los tamaños de PP. El coeficiente de anisotropía no presenta una tendencia teniendo valores en torno a $A_{13} = 4.2$ para los niveles de dispersión de PP estudiados. Por su parte el largo máximo presenta un leve incremento con valor $L^{3D} = 517$ nm para $\sigma_p/\overline{r_p} = 0$ % hasta $L^{3D} = 529$ nm para $\sigma_p/\overline{r_p} = 30$ %, por s parte el radio de giro permanece prácticamente constante con valor $R_g^{3D} = 171$ nm independiente del grado de dispersión de PP. El ratio $L^{3D}/(2R_g^{3D})$ presenta un muy leve incremento desde 1.50 hasta 1.54 sobre el rango de dispersión de PP estudiado.

6.1.2. Radio de partículas principales

En la Figura 6.7 se ejemplifica la efectividad de este método para la obtención de la distribución de tamaños de partículas primarias de dos agregados con PPSD lognormal y normal, en color azul se presenta la distribución teórica o tridimensional definida para cada agregado mientras que en rojo se observan las frecuencias obtenidas mediante el uso del método aquí descrito. Además para cada figura se presenta una imagen de cada agregado en la cual los círculos rojos corresponden a los detectados por este código. Los agregados analizados en dicha figura son los mismos presentados previamente en la Figura 6.1(h) y la Figura 6.4(h), para el agregado con PPSD lognormal y $\sigma_g = 1.9$, y el agregado con PPSD normal y $\sigma_p/\overline{r_p} = 15$ %. El código demostró efectividad al obtener el valor promedio con error menor al 1 %. Los resultados son muy prometedores ya que solamente una imagen fue analizada en cada caso.

6.1.3. Número de partículas principales

El número de partículas primarias N fue obtenido mediante el uso la ecuación (2.25) para el caso del método de Brasil et al., de la ecuación (2.32) para el caso del método de Tian et al. Ambos métodos

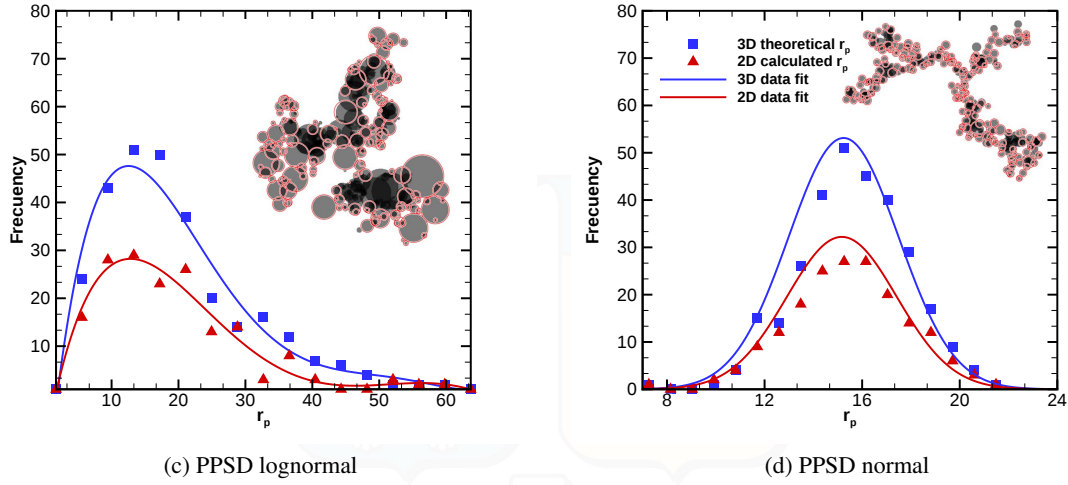


Figura 6.7: Detección de PP en base a la transformada circular de Hough.

fueron explicados en la sección 2.5.1. Las Figuras 6.8(a) a la 6.8(d) muestran la variación del error relativo en el número de partículas primarias para los dos métodos y las dos distribuciones de tamaños de partículas primarias estudiadas. El error relativo ϵ_N presentado en la Figura 6.8 es calculado en base a la siguiente ecuación,

$$\epsilon_N = \frac{\overline{N^{2D}} - N^{3D}}{N^{3D}}, \quad (6.1)$$

donde $\overline{N^{2D}}$ es el número de partículas primarias promedio obtenido mediante el análisis de imágenes TEM's numéricas de agregados consistentes de N^{3D} PP, de los cuales cinco tipos de agregados fueron estudiados (100, 200, 300, 400 y 500). Las barras de error corresponden a la desviación estándar de ϵ_N .

En primer lugar, independiente del PPSD utilizada y el método implementado, se encontró siempre $\epsilon_N > 0$ con un comportamiento monótonamente creciente respecto al nivel de dispersión de partículas primarias.

Para proyecciones bi-dimensionales de agregados consistentes de PPSD lognormal y un nivel de dispersión de tamaño de PP de $\sigma_g \geq 1.9$, los valores de ϵ_N están por sobre el 100 % y hasta 600 % cuando $\sigma_g = 3.0$. También se puede apreciar que para niveles de dispersión superiores a $\sigma_g \geq 1.9$ existe una clara diferencia en el error ϵ_N dependiendo del tamaño del agregado (o N^{3D}). Además, para mayores valores de N^{3D} se obtuvieron mayores errores ϵ_N .

Para proyecciones bi-dimensionales de agregados consistentes de PPSD normal se obtuvieron valores de ϵ_N hasta 24 % para niveles de dispersión de tamaño de partículas primarias desde 0 hasta 30 %. Para estos agregados y niveles de dispersión de PP considerados se puede observar que el método de Tian et al. obtiene mejores resultados en cuanto a la obtención del número de PP, comparado con el método de Brasil et al. Esto

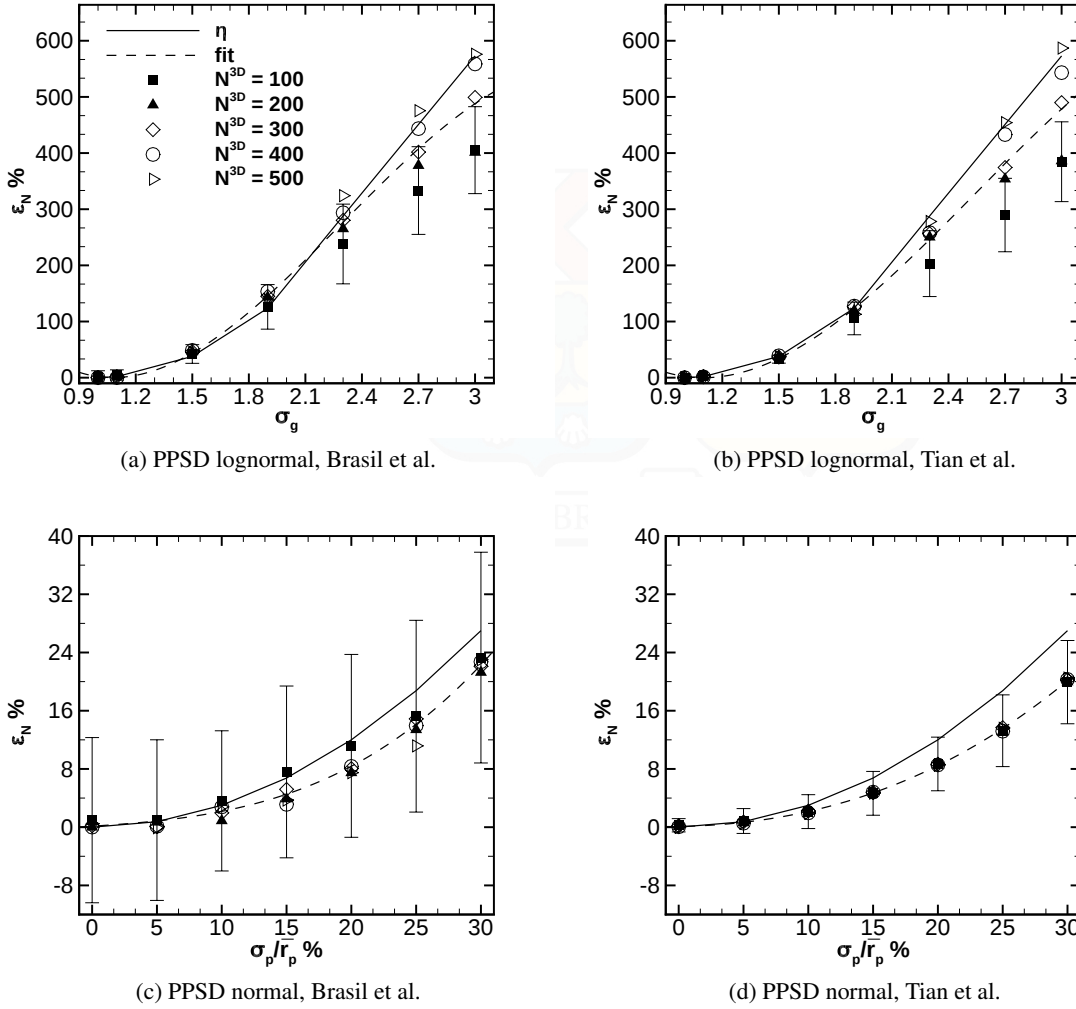


Figura 6.8: Variación del error relativo en el número de partículas primarias calculado.

podría ser atribuido al hecho de que el método basado en ROD no depende de correlaciones empíricas o constantes obtenidas mediante simulación numérica, además de ser un método que de forma intrínseca es menos sensible a la obtención de imágenes de un agregado desde distintos ángulos.

Para analizar la variación de la masa de estos agregados respecto al nivel de dispersión de partículas primarias se generó un indicador η . La idea detrás de este análisis es que para el caso de un agregado formado de monómeros sin dispersión de tamaños se cumple $m_a/m_p = N$, sin embargo esta relación no es válida para agregados con dispersión de PP. Dicho indicador η es representado las siguientes ecuaciones para el caso de PPSD normal y lognormal respectivamente,

$$\eta[\sigma_p] = \frac{m_a[\sigma_p] - m_a[\sigma_p = 0]}{m_a[\sigma_p = 0]}, \quad (6.2a)$$

$$\eta[\sigma_g] = \frac{m_a[\sigma_g] - m_a[\sigma_g = 1]}{m_a[\sigma_g = 1]}. \quad (6.2b)$$

donde m_a es calculado en base a las ecuaciones (5.3b) y (5.5b) para agregados con PPSD normal y lognormal respectivamente. En la Figura 6.8 se han graficado las curvas η obtenidas para cada PPSD. Se puede apreciar que para niveles de dispersión de tamaños de PP bajos las curvas ϵ_N y η se comportan de forma muy similar, mientras que para altos niveles de dispersión, ϵ_N tiende a ser menor que η . Es interesante notar además que para altos niveles de dispersión de agregados con PPSD lognormal, a mayor N^{3D} más cerca se encuentran las curvas ϵ_N respecto a η , esto se aprecia tanto para el método de Tian et al. como para el de Brasil et al.

6.1.4. Radio de giro

Las Figuras 6.9(a) y 6.9(b) muestran la variación de la relación empírica introducida en la ecuación (2.36), cuando se incrementa el nivel de dispersión de partículas primarias para agregados consistentes de $N = 100$ y $N = 500$. Además, los ratios entre el largo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro fueron graficados, incluyendo también los ratios entre los largos máximos 2D y 3D.

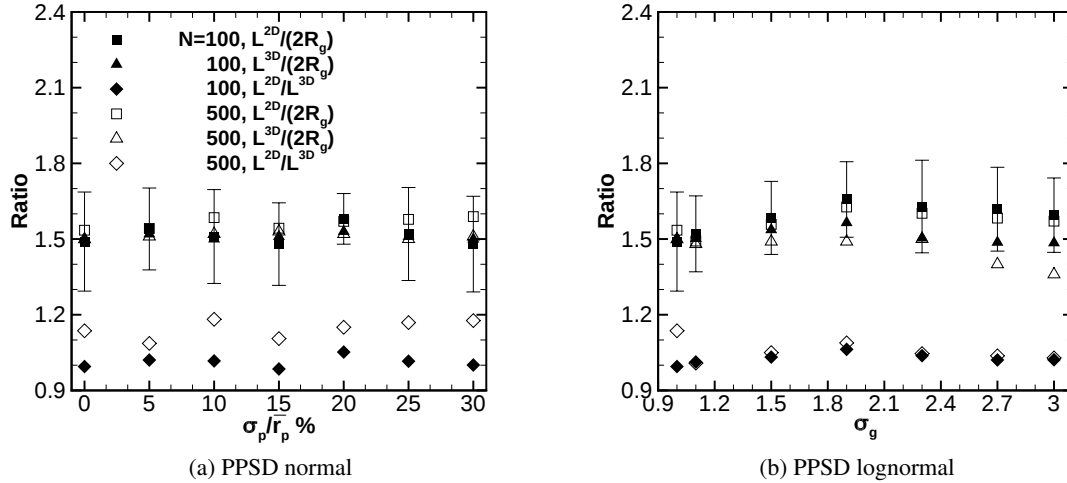


Figura 6.9: Variación de los ratios de tamaños de agregados calculados a partir de los datos 2D y 3D.

Independiente de la distribución y nivel de dispersión de tamaños de PP, se encontró que el ratio $L^{2D}/(2R_g)$ presenta pequeñas desviaciones ($< 10 \%$) respecto al valor 1.50 de la ecuación (2.36) obtenido por Brasil et al. [37]. No hay clara tendencia en la variación de dicho ratio tanto para el tipo de PPSD como para el nivel de dispersión de PP. El largo máximo tri-dimensional exhibe un comportamiento muy similar.

6.1.5. Parámetros fractales

El efecto de la dispersión del tamaño de partículas primarias en la obtención de D_f y k_f es estudiado en la presente sección. Como se mencionó previamente, el procedimiento para la obtención de D_f y k_f utilizado en el presente trabajo consiste en un ajuste por mínimos cuadrados de $\log(N) - \log(L/\overline{r_p})$ para el caso de PPSD normal y $\log(N) - \log(L/\overline{r_g})$ para el caso de PPSD lognormal. El número de partículas primarias fue obtenido mediante el uso del método de Brasil et al. y Tian et al. como se explicó previamente.

Tabla 6.5: Error en la dimensión fractal y pre-factor obtenidos mediante los métodos de Tian et al. y Brasil et al. Agregados con PPSD normal.

$\sigma_p/\overline{r_p}$ (%)	Tian et al.		Brasil et al.	
	ϵ_{D_f} (%)	ϵ_{k_f} (%)	ϵ_{D_f} (%)	ϵ_{k_f} (%)
0	-0.21 ± 0.04	1.65 ± 0.08	-0.43 ± 0.32	3.42 ± 0.58
5	-0.14 ± 0.07	1.97 ± 0.12	-0.65 ± 0.11	5.23 ± 0.2
10	-0.10 ± 0.10	4.07 ± 0.19	-0.21 ± 1.01	5.24 ± 1.81
15	0.16 ± 0.09	6.95 ± 0.17	-2.09 ± 0.95	24.07 ± 1.70
20	0.10 ± 0.03	13.52 ± 0.06	-1.56 ± 0.85	26.45 ± 1.53
25	0.51 ± 0.19	18.85 ± 0.35	-1.16 ± 1.06	32.88 ± 1.92
30	0.82 ± 0.07	28.27 ± 0.13	0.50 ± 0.67	34.63 ± 1.23

Las Tablas 6.5 y 6.6 presentan la variación del error relativo en la obtención de D_f y k_f , cuando se incrementa el nivel de dispersión del tamaño de partículas primarias para las dos PPSD estudiadas. El error relativo para D_f y k_f es calculado en base a las siguientes ecuaciones,

$$\epsilon_{D_f} = \frac{D_f^{2D} - D_f^{3D}}{D_f^{3D}}, \quad (6.3a)$$

$$\epsilon_{k_f} = \frac{k_f^{2D} - k_f^{3D}}{k_f^{3D}}, \quad (6.3b)$$

donde D_f^{2D} y k_f^{2D} son los valores obtenidos para un determinado conjunto de imágenes, D_f^{3D} y k_f^{3D} son los parámetros reales de estos agregados previamente calculados y presentados en las Tablas 6.1 y 6.3 para PPSD lognormal y normal respectivamente. Estos indicadores cuantifican el error en la obtención de los parámetros fractales de agregados formados de partículas primarias en un punto en contacto y con tamaños dispersos.

Independiente de la PPSD y para ambos métodos, los valores obtenidos D_f^{2D} y k_f^{2D} pueden ser diferentes de aquellos obtenidos para agregados formados de partículas primarias sin dispersión de tamaños, lo cual es un supuesto típico encontrado en la literatura (ver sección 3.1). Para agregados con PPSD normal, se encontró que ϵ_{D_f} permanece dentro del rango $\pm 1\%$, para niveles de dispersión hasta $\sigma_p/\overline{r_p} = 30\%$ cuando se utiliza el método de Tian et al. Cuando se utiliza el método de Brasil et al., esta desviación permanece

dentro del rango $\pm 2\%$. Además, no se observa una clara tendencia en ϵ_{D_f} para ninguno de los métodos estudiados. Por otro lado, ϵ_{k_f} se incrementa de forma monótona cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP alcanzando los valores máximos de 28.27 ± 0.13 y $34.63 \pm 1.23\%$ para el método de Tian et al. y el método de Brasil et al. respectivamente. Este resultado es muy destacable dada la inconsistencia sistemática encontrada en estudios experimentales y numéricos encontrados en la literatura referido a la determinación del pre-factor fractal [93, 94, 130].

Tabla 6.6: Error en la dimensión fractal y pre-factor obtenidos mediante los métodos de Tian et al. y Brasil et al. Agregados con PPSD lognormal.

σ_g	Tian et al.		Brasil et al.	
	$\epsilon_{D_f} (\%)$	$\epsilon_{k_f} (\%)$	$\epsilon_{D_f} (\%)$	$\epsilon_{k_f} (\%)$
1.0	-0.21 ± 0.04	1.65 ± 0.08	-0.43 ± 0.32	3.42 ± 0.58
1.1	-0.73 ± 0.43	7.43 ± 0.77	-2.86 ± 0.37	23.87 ± 0.67
1.5	2.19 ± 0.98	26.45 ± 1.72	1.82 ± 1.15	40.02 ± 2.01
1.9	3.93 ± 3.61	102.07 ± 6.49	4.82 ± 2.95	114.58 ± 5.30
2.3	12.38 ± 2.49	105.61 ± 4.46	12.94 ± 1.97	118.95 ± 3.54
2.7	21.73 ± 1.33	83.85 ± 2.75	17.13 ± 1.89	151.95 ± 3.91
3.0	23.15 ± 6.00	115.77 ± 13.76	20.31 ± 5.75	155.99 ± 13.19

Para agregados consistentes de partículas primarias con PPSD lognormal, como lo muestra la Tabla 6.6, se encontró un incremento monótono en la tendencia tanto de ϵ_{D_f} como de ϵ_{k_f} cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP. Para valores típicos de dispersión de partículas primarias de hollín ($\sigma_g < 1.9$), se encontró una desviación de ϵ_{D_f} menor al 5 % y 4 % para el método de Brasil et al. y Tian et al. respectivamente. Por otro lado, los valores de ϵ_{k_f} presentaron desviaciones hasta 114 y 102 % para los métodos de Brasil et al. y Tian et al. respectivamente, para el mismo rango de dispersión de PP. Finalmente para niveles de dispersión superiores a $\sigma_g = 1.9$ el método de Tian et al. entrega considerablemente mejores resultados en términos de la predicción del pre-factor real, pero en la predicción de la dimensión fractal, comparado con el método de Brasil et al.

6.2. Agregados con PP dispersas y en *overlapping*

Aparte del nivel de dispersión de partículas primarias, como se explicó en la sección 3.1 los agregados de hollín poseen además un grado de *overlapping* entre partículas primarias. Dicho efecto fue evaluado de forma numérica y los resultados obtenidos son presentados en la presente sección.

6.2.1. Morfología de agregados con PP dispersas y en *overlapping*

Se generaron agregados consistentes de partículas primarias con distribución de tamaño normal y grados de *overlapping* desde 5 % hasta 25 %, los cuales son valores representativos de partículas de hollín hasta

ahora calculados en la literatura [37, 96, 69]. También son valores consistentes con los estudios numéricos revisados en la sección 3.2.2, en los cuales se ha estudiado el caso de *overlapping* de PP sin dispersión de tamaños. La Figura 6.10(a) presenta un ejemplo de agregado consistente de $N = 300$ monómeros, PPSD normal con dispersión $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y $C_{ov} = 25\%$ (valores típicos para agregados de hollín estudiados en la literatura [93, 96, 113]). En dicha figura se realiza una ampliación que permite visualizar de mejor forma el efecto de *overlapping* de partículas primarias vecinas.

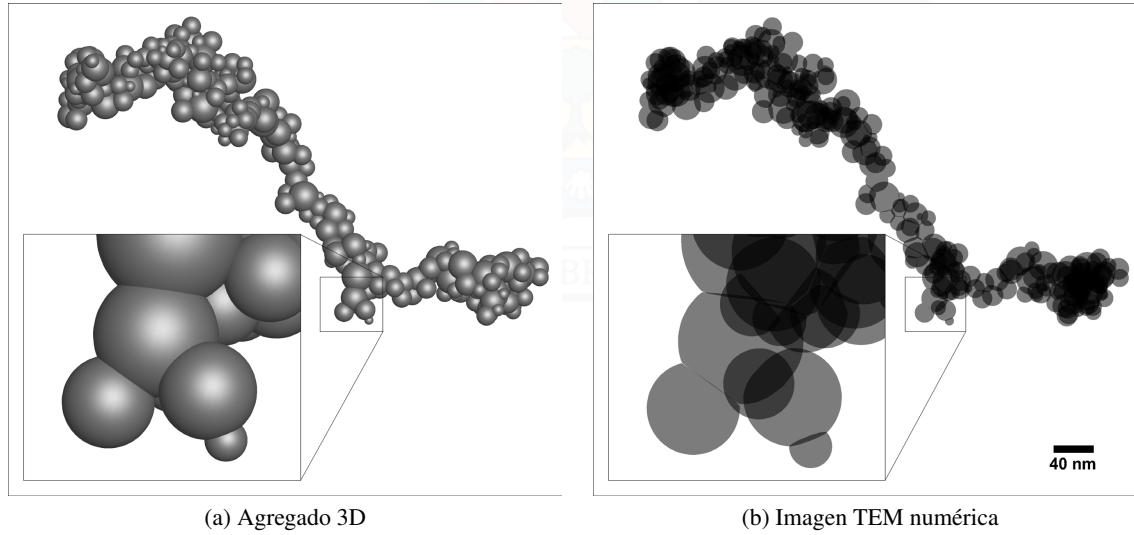


Figura 6.10: Representaciones tri-dimensionales de agregados generados. $N = 300$ monómeros, con dispersión $\sigma_p/\bar{r}_p = 30\%$ y *overlapping* $C_{ov} = 25\%$.

Como se explicó en el Capítulo 4, el radio de giro de agregados con partículas primarias en *overlapping* debe ser calculado en base a la ecuación (4.1).

Tabla 6.7: Comprobación de parámetros tri-dimensionales, agregados con distinto grado de *overlapping* de PP.

$\sigma_p/\bar{r}_p\%$	$C_{ov} = 5\%$		$C_{ov} = 15\%$		$C_{ov} = 25\%$	
	D_f^{3D}	k_f^{3D}	D_f^{3D}	k_f^{3D}	D_f^{3D}	k_f^{3D}
0	1.78 ± 0.00	1.31 ± 0.00	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.00	1.78 ± 0.00	1.31 ± 0.00
5	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.00	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.01	1.78 ± 0.00	1.30 ± 0.01
10	1.78 ± 0.01	1.30 ± 0.01	1.78 ± 0.01	1.30 ± 0.02	1.78 ± 0.01	1.30 ± 0.02
15	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.03	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.03	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.04
20	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.04	1.78 ± 0.01	1.29 ± 0.04	1.78 ± 0.01	1.28 ± 0.04
25	1.78 ± 0.01	1.27 ± 0.05	1.78 ± 0.01	1.27 ± 0.06	1.78 ± 0.01	1.27 ± 0.08
30	1.78 ± 0.01	1.24 ± 0.08	1.78 ± 0.01	1.25 ± 0.08	1.78 ± 0.01	1.26 ± 0.07

Los parámetros fractales promedio, denotados como D_f^{3D} y k_f^{3D} , con su respectiva desviación estándar son presentados en la Tabla 6.7. De manera similar a los casos previamente descritos en este capítulo para agregados con partículas en un punto en contacto, la dimensión fractal permanece constante alrededor de $D_f = 1.78$ con una desviación estándar máxima ± 0.01 . Por otro lado, el pre-factor fractal presenta una variación mayor desde 1.30 ± 0.00 hasta 1.25 ± 0.08 cuando se incrementa el grado de dispersión de PP desde

$C_{ov} = 0$ hasta $C_{ov} = 25\%$.

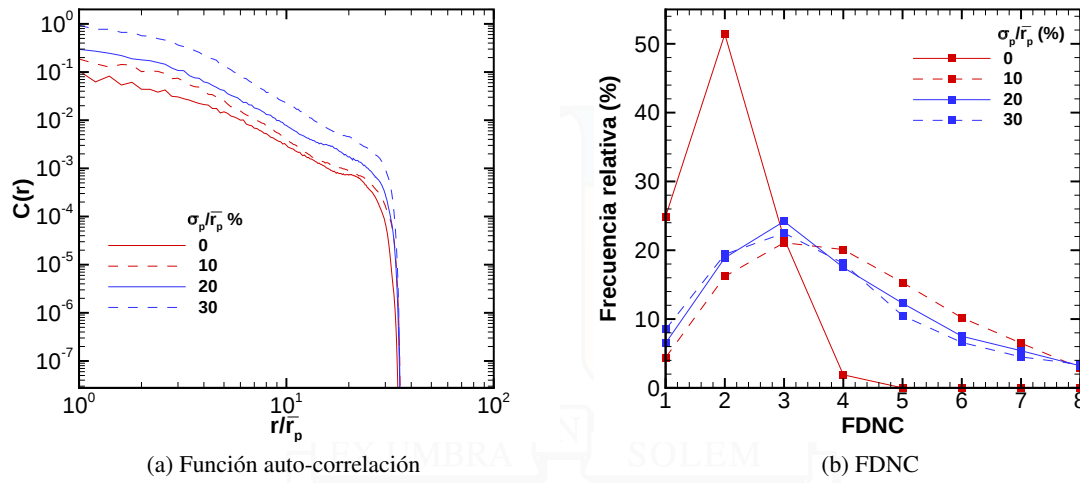


Figura 6.11: Análisis de función de auto-correlación de densidad y función de distribución del número de coordinación de agregados con $N = 100$ y $C_{ov} = 25\%$.

En la Figura 6.11(a) se presentan las distintas curvas de la función de auto-correlación de densidad, mientras que la Figura 6.11(b) presenta las distintas curvas de la función de distribución del número de coordinación. Estas curvas fueron obtenidas para agregados con distintos niveles de dispersión de partículas primarias, considerando agregados consistentes de $N = 100$, y un nivel de *overlapping* de partículas primarias $C_{ov} = 25\%$. Observando la Figura 6.11(a) se puede notar que estos agregados exhiben un comportamiento cuasi-fractal debido a que la curva $\log[C(r)] - \log[r/\bar{r}_p]$ no corresponde a una recta perfecta en el tramo previo al decaimiento brusco asociado al cut-off del agregado (cuyo número de monómeros es finito). Por su parte al observar la Figura 6.11(b) es posible notar una clara diferencia en la distribución del número de coordinación de agregados sin dispersión a agregados con dispersión de tamaños de partículas primarias.

Tabla 6.8: Propiedades morfológicas de agregados en función de la dispersión de monómeros, PPSD normal con $N = 100$ Y $C_{ov} = 25\%$.

$\sigma_p/\bar{r}_p$ (%)	A_{13}	L^{3D} (nm)	R_g^{3D} (nm)	$L^{3D}/(2R_g^{3D})$
0	5.9 ± 2.2	521	186	1.40 ± 0.09
5	12.4 ± 5.6	531	194	1.37 ± 0.13
10	13.6 ± 7.2	530	195	1.37 ± 0.12
15	15.9 ± 11.4	532	195	1.37 ± 0.13
20	14.3 ± 8.3	535	195	1.39 ± 0.15
25	12.9 ± 8.7	533	197	1.36 ± 0.14
30	12.1 ± 5.2	534	186	1.44 ± 0.13

La Tabla 6.8 presenta la variación de propiedades morfológicas importantes en la descripción de de agregados fractales como lo son: el coeficiente de anisotropía A_{13} , el largo máximo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro R_g^{3D} , respecto a la dispersión de los tamaños de PP. Se observa una notable variación del

coeficiente de anisotropía para niveles de dispersión de partículas primarias $\sigma_p/\bar{r}_p \geq 5\%$ siendo el valor de este duplicado y acompañado de un incremento en la variabilidad de este parámetro. El largo máximo permanece aproximadamente constante para los distintos niveles de dispersión de PP mientras que el radio de giro experimenta un incremento hasta $\sigma_p/\bar{r}_p = 25\%$ y luego disminuye. Respecto al ratio $L^{3D}/(2R_g^{3D})$, presenta valores que van entre 1.37 y 1.44 sin mostrar una tendencia clara.

6.2.2. Número de partículas primarias

Las Figuras 6.12(a) a la 6.12(d) muestran el número de partículas primarias calculado mediante el método de Brasil et al. y Tian et al. para $N^{3D} = 100$ y $N^{3D} = 500$. Es evidente que el método de Brasil et al. es afectado significativamente por el nivel de *overlapping* de PP, con ϵ_N hasta 30 % para $N = 100$ y -42 % para $N = 500$ comparado con -7 % para $N = 100$ y -9 % para $N = 500$ para el método de Tian et al.

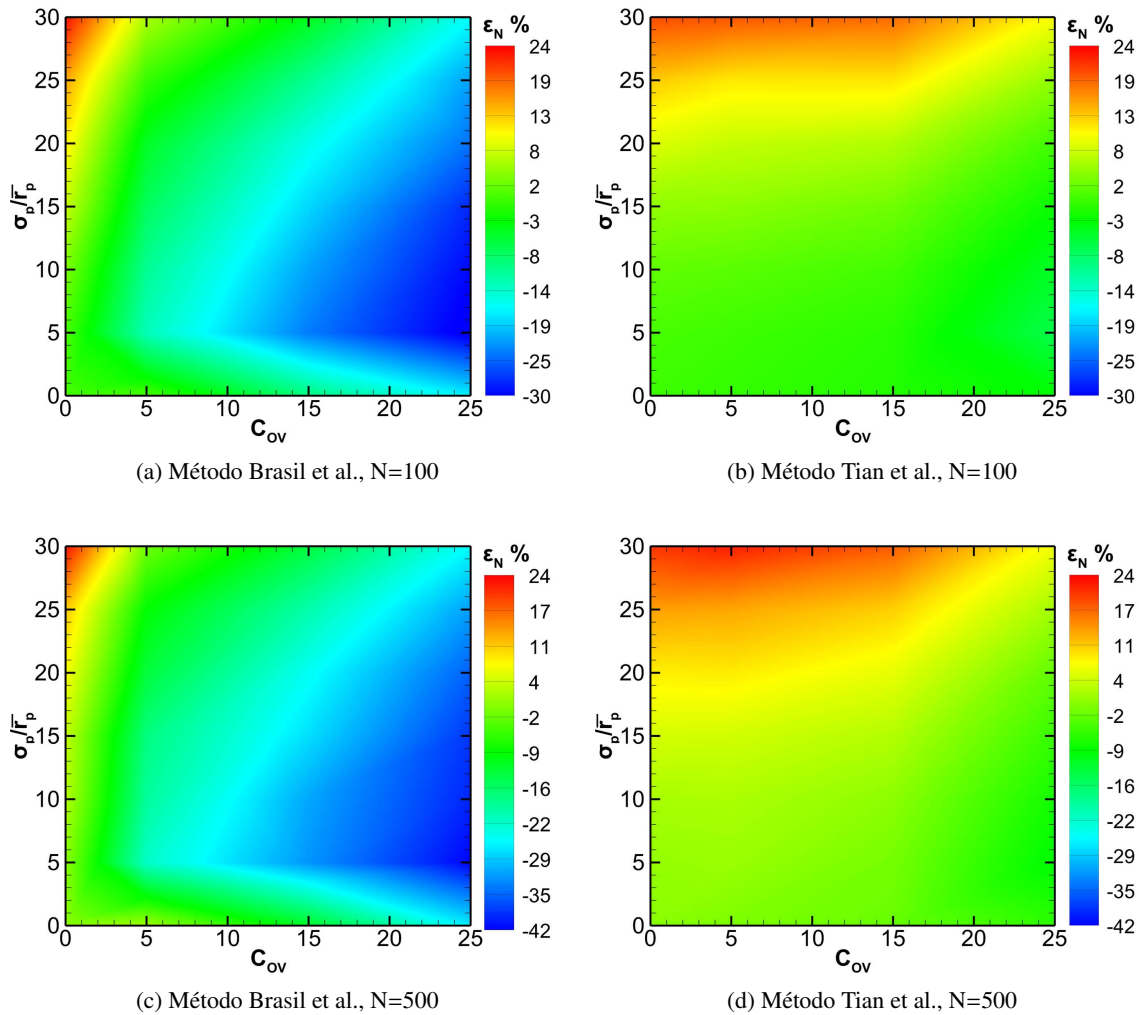


Figura 6.12: Error en el cálculo del número de partículas primarias. Agregados con dispersión y *overlapping* de PP.

Para explicar estos resultados se hace uso del análisis teórico desarrollado en el Capítulo 5. En primer lugar, mientras el nivel de dispersión de partículas primarias tiende a incrementar la masa del agregado, el *overlapping* tiende a disminuirla. Eso explica por qué ambos métodos tienen a sobreestimar N cuando se incrementa el nivel de dispersión de PP, mientras tienden a subestimarlos cuando se incrementa el nivel de *overlapping* de partículas primarias, tal como se aprecia en las Figuras 6.12. Otro punto interesante de la Figura 6.12 está asociado a la variación de ϵ_N , para un nivel dado de *overlapping*. Por ejemplo para $C_{ov} = 15 \%$, se puede apreciar que ϵ_N tiene un abrupto cambio desde $\sigma_p/\bar{r}_p = 0$ hasta $\sigma_p/\bar{r}_p = 5 \%$, el cual es debido a que los agregados formados de partículas primarias en un punto en contacto son afectados de mayor forma por el *overlapping* que aquellos con partículas primarias de tamaños dispersos, como se discutió en la sección 5.3.

6.2.3. Parámetros fractales

Por otro lado, las Figuras 6.13(a) a la 6.13(d) muestran los valores obtenidos de ϵ_{D_f} y ϵ_{k_f} usando el método de Brasil et al. y de Tian et al. Se puede apreciar que el método de Tian et al. tiene una variación de ϵ_{D_f} en el rango $\pm 2 \%$, mientras que para el método de Brasil et al. estas variaciones van entre -2 y 11% para el rango de dispersión de PP considerado. Además, los valores de ϵ_{k_f} para el método de Tian et al. van desde -2 hasta 5% para dispersión de PP hasta 15% independiente del nivel de *overlapping* de PP. Para niveles de dispersión de PP superiores a 15% se obtuvieron ϵ_{k_f} desde 7.8 hasta 21% dependiendo del nivel de *overlapping* de PP. Por su parte el método de Brasil et al. presentó valores de ϵ_{k_f} entre -7 a 30% .

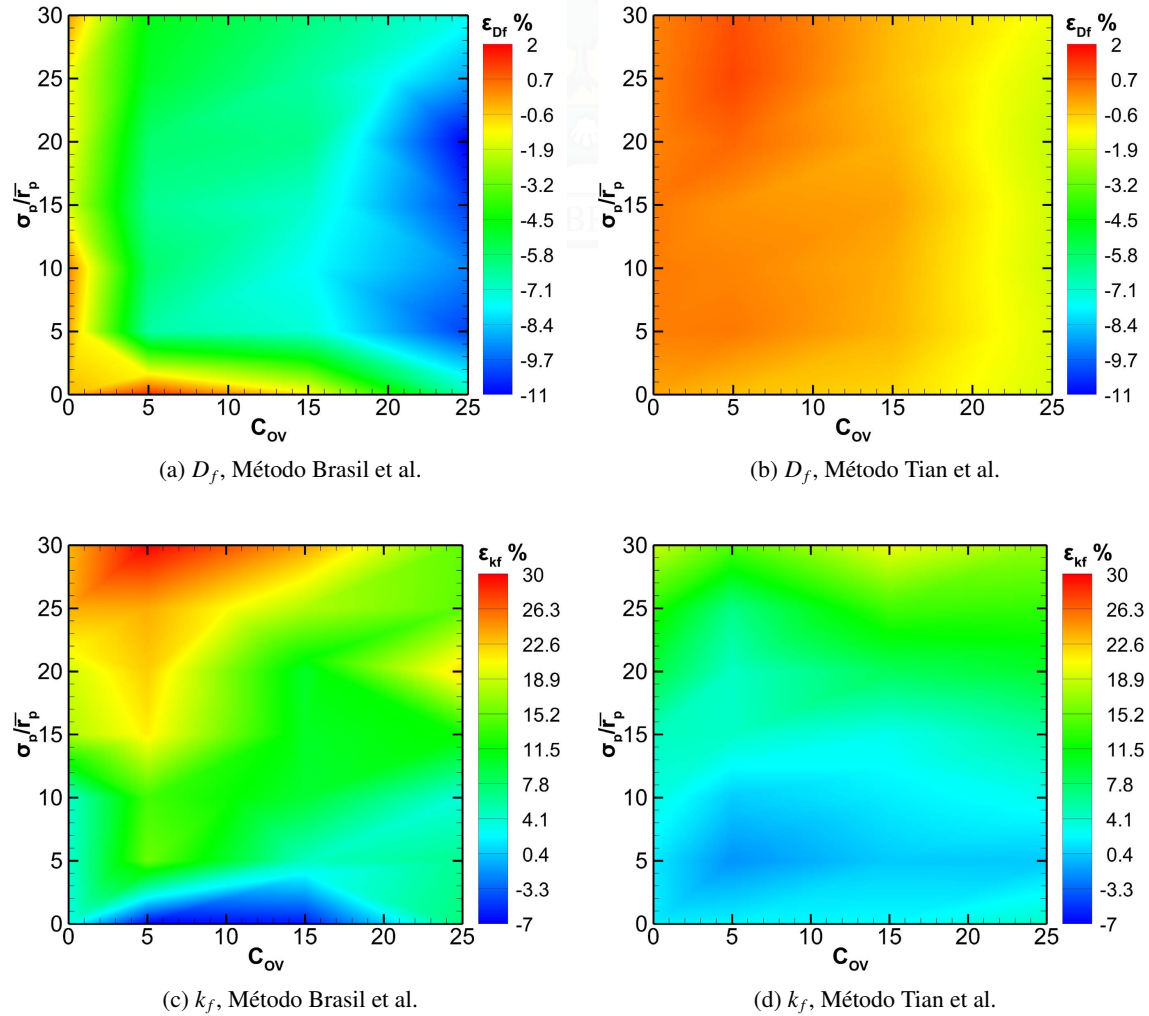


Figura 6.13: Efecto del *overlapping* de PP en el cálculo de los parámetros fractales.

7 | Análisis de Sensibilidad

7.1. Sensibilidad a la dimensión fractal

Dado que los agregados estudiados fueron generados a partir de un algoritmo PCA, se hace un análisis de sensibilidad de los parámetros pre-definidos a través del cálculo de la función de auto-correlación de densidad dada por la ecuación (2.8). Como se mencionó en la sección 2.2.2.1, la función de auto-correlación de densidad describe la estructura de un agregado. Para cada condición estudiada se generó una muestra de 50 agregados los cuales fueron promediados para obtener un valor representativo de las curvas $C(r)$ tomando como referencia los mismos parámetros utilizados en el estudio, es decir $D_f = 1.78$ y $k_f = 1.30$.

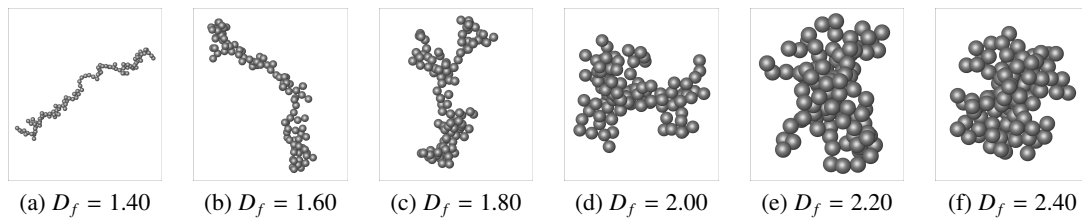


Figura 7.1: Análisis de sensibilidad de D_f del algoritmo PCA, con parámetros $k_f = 1.30$ y $N = 100$.

La Figura 7.1 presentan agregados representativos para valores de dimensión fractal desde $D_f = 1.40$ representado por la Figura 7.1(a) hasta $D_f = 2.40$ representado por la Figura 7.1(f). para el presente análisis de sensibilidad. A partir de esta figura se puede comprobar el aspecto morfológico alargado o estirado de agregados con baja dimensión fractal mientras que aquellos con gran dimensión fractal poseen un aspecto mucho más compacto.

En la Figura 7.2(a) se presenta el análisis de sensibilidad de la función de auto-correlación de densidad respecto a la dimensión fractal para agregados compuestos de 100 partículas primarias. Se aprecia que para valores de $D_f < 1.80$ se observa un tramo lineal muy uniforme de la curva $\log(C(r)) - \log(r/r_p)$, también se observa que dichas pendientes van entre -1.26 y -2.40 cuando la dimensión fractal ingresada definida en el

algoritmo PCA es variada desde 1.40 a 2.40.

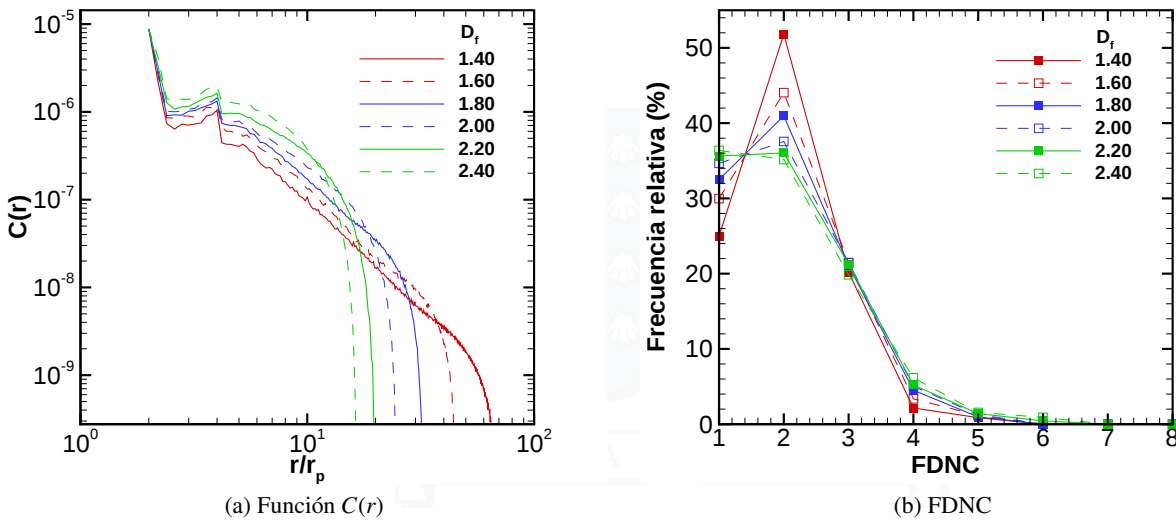


Figura 7.2: Análisis de sensibilidad de D_f del algoritmo PCA, con parámetros de base: $k_f = 1.30$ y $N = 100$.

La Figura 7.2(b) presenta un análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación (FDNC) respecto a la dimensión fractal de los agregados D_f . De aquí se deduce que FDNC es considerablemente sensible a la dimensión fractal de los agregados, especialmente para números de coordinación bajos. Se observa un cambio en la forma de la distribución, para $D_f = 1.40$ existe un peak de frecuencia en $\text{FDNC}=2$ mientras que para $D_f = 2.40$ dicho peak se encuentra para $\text{FDNC}=1$.

Tabla 7.1: Sensibilidad de parámetros morfológicos de agregados respecto a la dimensión fractal. Agregados con parámetros $k_f = 1.30$ y $N = 100$.

D_f	A_{13}	L^{3D} (nm)	R_g^{3D} (nm)	$L^{3D}/(2R_g^{3D})$
1.4	17.4 ± 11.7	1050	333	1.50 ± 0.07
1.6	8.7 ± 4.4	696	225	1.54 ± 0.01
1.8	4.3 ± 1.8	503	166	1.44 ± 0.05
2.0	2.6 ± 0.8	391	130	1.49 ± 0.02
2.2	1.8 ± 0.3	320	106	1.49 ± 0.01
2.4	1.5 ± 0.1	270	90	1.49 ± 0.01

La Tabla 7.1 presenta la variación de propiedades morfológicas importantes en la descripción de de agregados fractales como lo son: el coeficiente de anisotropía A_{13} , el largo máximo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro R_g^{3D} , respecto a la dimensión fractal de los agregados. El coeficiente de anisotropía decrece de forma monótona cuando se incrementa la dimensión fractal, presentando un valor $A_{13} = 17.4$ cuando $D_f = 1.4$ hasta $A_{13} = 1.5$ cuando $D_f = 2.4$, lo cual es cercano al coeficiente de anisotropía de una esfera $A_{13} = 1.0$ (isotropía perfecta). El largo máximo y el radio de giro disminuyen de forma monótona cuando se incrementa la dimensión fractal. Cuando la dimensión fractal varía desde $D_f = 1.4$ hasta $D_f = 2.4$ (variación del 42 %) el largo máximo disminuye en un 74 % y el radio de giro en un 73 %. Finalmente el ratio $L^{3D}/(2R_g^{3D})$ se

exhibe prácticamente invariable respecto a la dimensión fractal de los agregados con una variación máxima del 6 %.

7.2. Sensibilidad al pre-factor fractal

La Figura 7.3 presentan agregados representativos de cada valor de pre-factor fractal desde $k_f = 1.00$ representado por la Figura 7.3(a) hasta $k_f = 1.80$ representado por la Figura 7.3(e).

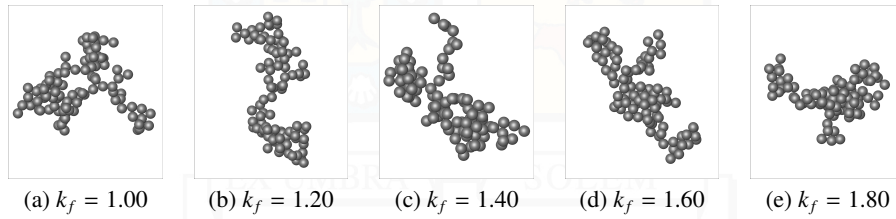


Figura 7.3: Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$.

Por otro lado al observar la Figura 7.4(a) se observa que para agregados con $D_f = 1.78$, cuando se modifica su correspondiente pre-factor fractal entre $k_f = 1.00$ y $k_f = 1.80$, entonces la pendiente de la curva $\log(C(r)) - \log(r/r_p)$ puede variar entre -2.43 y -1.81, no obstante dicha curva permanece aproximadamente lineal independiente del valor de pre-factor fractal.

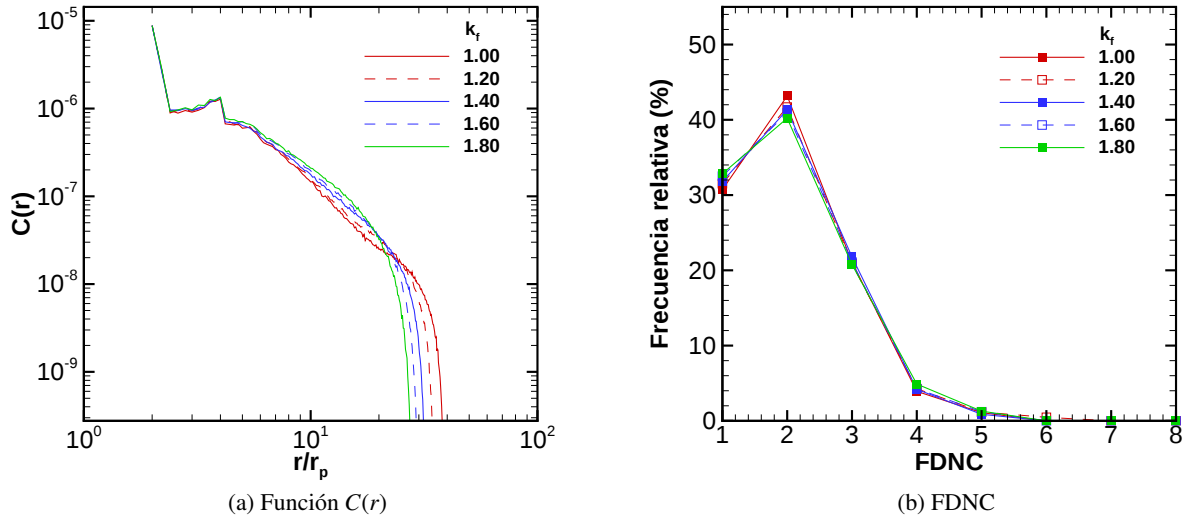


Figura 7.4: Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros de base $D_f = 1.78$ y $N = 100$.

De la Figura 7.4(b) se desprende que FDNC es relativamente insensible al valor de pre-factor fractal de los agregados. Las mayores variaciones encontradas son para $\text{FDNC}=1$ y $\text{FDNC}=2$, siendo ambas en términos absolutos menores al 4 %.

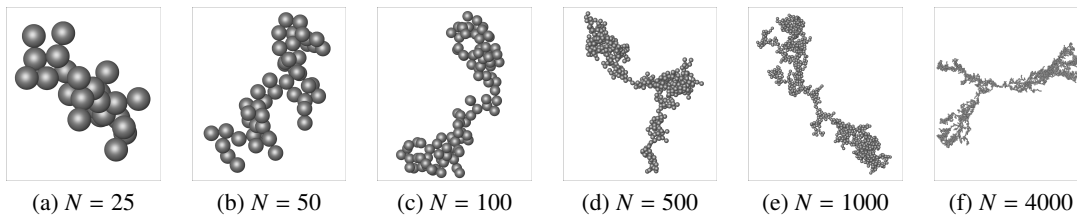
Tabla 7.2: Sensibilidad de parámetros morfológicos de agregados respecto al pre-factor fractal. Agregados con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$.

k_f	A_{13}	L^{3D} (nm)	R_g^{3D} (nm)	$L^{3D}/(2R_g^{3D})$
1.0	6.1 ± 2.5	599	198	1.50 ± 0.02
1.2	5.0 ± 2.1	541	179	1.50 ± 0.02
1.4	3.7 ± 1.2	498	164	1.51 ± 0.02
1.6	3.3 ± 1.0	463	152	1.51 ± 0.01
1.8	2.8 ± 0.9	435	142	1.52 ± 0.02

La Tabla 7.2 presenta la variación de propiedades morfológicas importantes en la descripción de de agregados fractales como lo son: el coeficiente de anisotropía A_{13} , el largo máximo tri-dimensional L^{3D} y el radio de giro R_g^{3D} , respecto al pre-factor fractal de los agregados. El coeficiente de anisotropía disminuye de manera monótona cuando se incrementa el pre-factor fractal, sin embargo exhibe una menor sensibilidad en comparación a la dimensión fractal. El largo máximo y el radio de giro disminuyen de forma monótona al incrementar el pre-factor fractal. Cuando k_f aumenta en un 80 %, el largo máximo L^{3D} disminuye en un 27 % mientras que el radio de giro R_g^{3D} lo hace similarmente en un 28 %. Por su parte el ratio $L^{3D}/(2R_g^{3D})$ permanece aproximadamente constante independiente del k_f con una variación absoluta máxima de 0.02.

7.3. Sensibilidad al tamaño y número de monómeros

En la Figura 7.5 se presentan ejemplos de agregados consistentes de un número de monómeros que va desde $N = 25$ representado por la Figura 7.5(a) hasta $N = 4000$ representado por la Figura 7.5(f), aquí se observa que el algoritmo PCA entrega morfologías altamente ramificadas para altos valores de N . Además de acuerdo a la Figura 7.6(a) se observa que para agregados compuestos de $N > 500$ la curva $\log(C(r)) - \log(r/r_p)$ ya no sigue un comportamiento lineal, lo cual implica que el algoritmo PCA lleva a la creación de agregados que no cumplen el principio de autosimilitud ya que su densidad de masa se distribuye espacialmente con distinta dimensión fractal dependiendo de la escala en que sean analizados. Por lo tanto para $N \leq 500$, que es el rango de número de partículas considerado en el presente estudio, se obtienen agregados que poseen una sola dimensión fractal que describe su morfología.

**Figura 7.5:** Análisis de sensibilidad de k_f del algoritmo PCA, con parámetros $D_f = 1.78$ y $N = 100$.

Finalmente viendo la Figura 7.6(b) se puede apreciar que la curva $\log(C(r)) - \log(r/r_p)$ presenta un

tramo lineal de igual pendiente independiente del radio de partícula principal impuesto, no obstante la curva sufre un desplazamiento producto del valor de radio de partícula principal que se utilice en el algoritmo PCA. La Figura 7.7 corresponde al análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación respecto al número de monómeros, se puede apreciar que dicha función es prácticamente insensible al número de partículas primarias de un agregado para el rango analizado con variaciones de frecuencias relativas menores al 1 %.

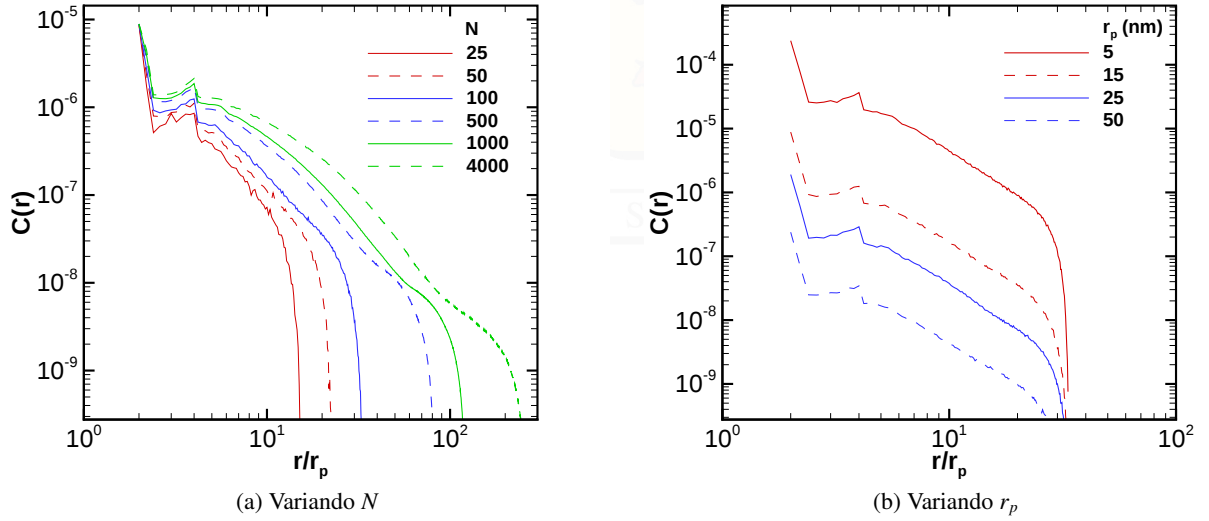


Figura 7.6: Análisis de sensibilidad de N y r_p del algoritmo PCA, con parámetros de base $D_f = 1.78$, $k_f = 1.30$ y $N = 100$.

La Figura 7.7 presenta un análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación respecto al tamaño del agregado medido a través del número de monómeros que este contiene. Se observa que esta función es prácticamente insensible al número de monómeros (para $N = 25 - 4000$) con variaciones absolutas de frecuencia de un máximo de 4 %.

7.4. Sensibilidad en el mallado de agregados en *overlapping*

La resolución del mallado utilizado para el cálculo del radio de giro, el coeficiente de anisotropía y la función de auto-correlación de densidad de agregados con *overlapping* de partículas primarias fue variada y analizada. Dicha resolución fue definida en el capítulo 4 como la mínima distancia entre partículas principales d_{ij} dividida por un número al cual llamaremos x , en dicha sección se aclaró que para todos los resultados presentados en el capítulo precedente se utilizó un valor $x = 8$. En la Tabla 7.3 se presentan los valores del radio de giro y coeficiente de anisotropía obtenidos para agregados consistentes de $N = 100$ y $C_{ov} = 25\%$. Los valores de resolución fueron variados desde $x = 0.5$ hasta $x = 15$. Para el caso de agregados monodispersos ($\sigma_p/\overline{r_p} = 0\%$), para $x \geq 5$ ya se obtiene precisión al primer dígito en el radio de giro en

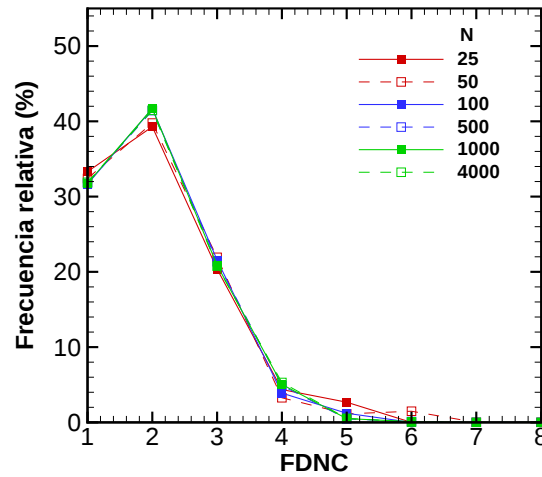


Figura 7.7: Análisis de sensibilidad de la función de distribución del número de coordinación (FDNC) respecto al número de monómeros.

el segundo dígito para el coeficiente de anisotropía. Para el caso de agregados con partículas primarias con dispersión $\sigma_p/\overline{r_p} = 25\%$ se observa una variación similar.

Tabla 7.3: Sensibilidad del radio de giro y el coeficiente de anisotropía a resolución del mallado d_{ij}/x , agregados con $N = 100$ y $C_{ov} = 25\%$.

x	$\sigma_p/\overline{r_p} = 0\%$		$\sigma_p/\overline{r_p} = 25\%$	
	R_g (nm)	A_{13}	R_g (nm)	A_{13}
0.5	178.328	6.948	185.389	12.323
1	184.549	5.931	185.967	12.171
2	185.598	5.913	185.884	12.153
5	185.871	5.916	185.870	12.162
8	185.877	5.913	185.875	12.162
10	185.878	5.913	185.880	12.162
15	185.880	5.913	185.880	12.162

Por lo tanto se concluye que para el cálculo del radio de giro y el coeficiente de anisotropía, la resolución del mallado $x = 8$ lleva a resultados con precisión de al menos un dígito.

8 | Conclusiones y trabajo futuro

Mediante el uso de agregados fractales generados numéricamente el presente estudio investigó el efecto de la dispersión de los tamaños de partículas primarias y el *overlapping* existente entre ellas en la morfología de estos agregados. El estudio de la morfología de estos agregados se llevó a cabo mediante la obtención de los parámetros fractales (D_f y k_f) que parametrizan estos agregados, la obtención de la función de auto-correlación de densidad, la función de distribución del número de coordinación, el cálculo del coeficiente de anisotropía, el cálculo del largo máximo y el radio de giro de estos agregados. Además se desarrolló un análisis teórico del efecto de la dispersión de PP y su *overlapping* sobre la masa y área de agregados fractales. Las siguientes conclusiones fueron obtenidas:

1. Para agregados consistentes de partículas primarias en un punto en contacto y con tamaños dispersos, tal que dicha dispersión puede ser descrita por una PPSD normal. En el límite de $N \rightarrow \infty$, para un tamaño promedio de PP constante ($\overline{r_p}$), el área superficial y la masa del agregado se incrementa de forma cuadrática respecto a la dispersión de partículas primarias (σ_p). Dicho resultado es morfológicamente independiente, es decir que no depende de D_f y k_f del agregado estudiado.
2. Para agregados consistentes de PPSD lognormal la función de distribución del número de coordinación experimenta un cambio notable en su forma a medida que se incrementa la dispersión de PP, el mismo comportamiento fue observado para agregados con $N = 100$ y $N = 500$. También se encontró una leve disminución en el coeficiente de anisotropía al incrementar la dispersión de PP.
3. Análogamente, para agregados consistentes de partículas primarias en un punto en contacto y con tamaños dispersos, tal que dicha dispersión puede ser descrita por una PPSD lognormal. En el límite de $N \rightarrow \infty$, para un tamaño promedio de PP constante ($\overline{r_g}$), la masa del agregado se incrementa de forma exponencial respecto a la dispersión de partículas primarias (σ_g). Dicho resultado es morfológicamente independiente, es decir que no depende de D_f y k_f del agregado estudiado.
4. Para agregados consistentes de PPSD normal la función de distribución del número de coordinación experimenta un cambio muy leve en su forma a medida que se incrementa la dispersión de PP, el mismo comportamiento fue observado para agregados con $N = 100$ y $N = 500$. El coeficiente de anisotropía no presentó un comportamiento regular y persistente respecto al nivel de dispersión de

partículas primarias.

5. Cuando dos partículas de distinto tamaño existe un máximo nivel de *overlapping* menor al 100 % y que depende de los tamaños de ambas partículas primarias como lo muestra la ecuación (5.9). Si dos partículas de distinto tamaño están en *overlapping* entonces la partícula de menor tamaño se ve mayormente afectada en cuanto a la pérdida de masa y área superficial.
6. Para agregados consistentes de $N = 100$ y nivel de *overlapping* de partículas primarias $C_{ov} = 25 \%$ se encontró un incremento en el coeficiente de anisotropía al incrementar el nivel de dispersión de partículas primarias.

Finalmente, se estudió el efecto sobre los parámetros obtenidos mediante el análisis de imágenes TEM's. Un método automático de identificación de partículas primarias fue implementado para obtener el tamaño y distribución de las partículas primarias a partir de imágenes TEM's numéricas. Dos métodos actualmente utilizados en las comunidades científicas de estudio de aerosoles y combustión para el desarrollo de estudios morfológicos fueron empleados para obtener el número de partículas primarias dentro de un agregado y posteriormente obtener la dimensión fractal y el pre-factor, basado en el largo máximo como parámetro que define el tamaño de los agregados. Las siguientes conclusiones fueron obtenidas:

1. El algoritmo basado en la transformada de Hough presentó resultados muy promisorios al obtener los tamaños de partículas principales tanto para PPSD normal y lognormal con error en el valor promedio (aritmético y geométrico respectivamente) menor al 1 %, para agregados con $N = 300$ y $\sigma_p/\bar{r}_p = 15 \%$ y $\sigma_g = 1.9$ para PPSD normal y lognormal respectivamente.
2. El número de partículas primarias inferido a través del análisis de imágenes TEM's numéricas es considerablemente afectado por el nivel de dispersión del tamaño de partículas primarias para los dos métodos estudiados. El número de partículas primarias es sistemáticamente sobre-estimado tanto por el método de Brasil et al. como por el método de Tian et al. Para PPSD normal, para un valor típico de dispersión de tamaño de PP $\sigma_p/\bar{r}_p = 25 \%$ el método de Brasil et al. sobre-estima N en un $14 \pm 1 \%$ mientras que el método de Tian et al. lo hace en un $13 \pm 0.1 \%$. Además, para agregados consistentes de PPSD lognormal con $\sigma_g = 1.9$, el método de Brasil et al. sobre-estima N en un $142 \pm 10 \%$ mientras el método de Tian et al. lo hace en un $118 \pm 8 \%$, para N en el rango de 100 a 500.
3. Bajo las condiciones estudiadas, el ratio $L^{2D}/(2R_g)$ permanece aproximadamente constante en torno a 1.5 con una máxima desviación del 10 % para agregados consistentes de PP en un punto en contacto y de tamaños dispersos con PPSD normal y lognormal.
4. Tanto el método de Brasil et al. como el de Tian et al. exhiben resultados similarmente buenos respecto a la obtención de la dimensión fractal D_f (con error $< 3 \%$). Por otro lado, el valor obtenido de k_f correspondiente a agregados sin dispersión de tamaño de PP diverge cuando se toman niveles de dispersión mayores.

5. Cuando las partículas están en *overlapping* el método de Brail et al. se demuestra altamente sensible en la obtención del número de partículas primarias, especialmente para bajos niveles de dispersión de PP combinados con grandes niveles de *overlapping*. El valor obtenido de la dimensión fractal mediante el método de Tian et al. resulta ser más preciso, con errores absolutos en el rango $\pm 2\%$, comparados con el rango desde -11 hasta 2 % exhibido por el método de Brasil et al. Para la obtención de k_f el método de Tian et al. presenta una desviación desde -1 hasta 20 % mientras que el método de Brasil et al. lleva a desviaciones con un rango más amplio, entre -7 hasta 30 %.

Finalmente, la dimensión fractal obtenida demuestra una sensibilidad débil respecto tanto al nivel de dispersión de partículas primarias como a su nivel de *overlapping*, con especial mención al método de Tian et al. Esto sugiere que la dimensión fractal de agregados de hollín puede ser obtenida de forma confiable mediante el análisis de imágenes TEM's. Sin embargo, el pre-factor fractal presenta una alta sensibilidad al nivel de dispersión de PP y su *overlapping*, lo cual quizás explicaría parcialmente las altas diferencias de valores de k_f reportadas en la literatura, tal como se discutió en el Capítulo 3.

Lo que se puede recomendar como trabajo futuro para la continuación del presente estudio es:

- Por supuesto que un modelo de agregados de hollín que tome en cuenta las variables físicas que determinan la morfología de estas partículas sería ideal para la obtención de agregados de forma numérica. Es decir obtener estas morfologías de agregados desde la simulación directa de una llama.
- Desarrollar ecuaciones o relaciones empíricas para el cálculo de la masa y área superficial de agregados fractales con un número finito de monómeros, tomando en cuenta la dispersión de tamaños de partículas primarias.
- Desarrollar ecuaciones para el cálculo de la masa y el área superficial de agregados fractales tomando en cuenta la función de distribución del número de coordinación real de agregados fractales.
- Considerar otros efectos morfológicos encontrados en estudios experimentales de partículas de hollín, tales como *coating* y *necking* de partículas primarias.
- Estudiar el efecto de otras distribuciones de partículas primarias que se han encontrado en estudios experimentales de partículas de hollín, tales como distribuciones multimodales.
- Estudiar las implicancias en propiedades físicas de la morfología de partículas de hollín como se estudió en el presente trabajo, es decir considerando partículas primarias de tamaños dispersos y en *overlapping*. Tales propiedades físicas de interés en la comunidad científica pueden ser: radiación o aerodinámica.

Los puntos previamente mencionados corresponden a posibles estudios que pueden expandir los resultados del presente trabajo de investigación.



Bibliografía

- [1] Ümit Özgür Köylü, Charles S McEnally, Daniel E Rosner, and Lisa D Pfefferle. Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size/microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique. *Combust. and Flame*, 110(4):494–507, 1997. (document), 1, 2.4.2, 3.1.3, 3.1
- [2] R Jullien. Aggregation phenomena and fractal aggregates. *Contemporary Physics*, 28(5):477–493, 1987. (document), 2.2.1, 2.1
- [3] Paul Meakin. Models for colloidal aggregation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 39(1):237–267, 1988. (document), 2.2
- [4] Krzysztof Skorupski, Janusz Mroczka, Thomas Wriedt, and Norbert Riefler. A fast and accurate implementation of tunable algorithms used for generation of fractal-like aggregate models. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 404:106–117, 2014. (document), 2.3.3, 2.3, 2.3.3, 4.1
- [5] Francis Weston Sears, A Lewis Ford, and Roger A Freedman. *Física universitaria: con física moderna*, volume 2. Pearson educación, 2005. (document), 2.4.3, 2.7
- [6] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core-shell internal nanostructure of soot—a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100:508–536, 2016. (document), 3.1, 3.1.2, 3.2
- [7] Max L Eggersdorfer, Dirk Kadau, Hans J Herrmann, and Sotiris E Pratsinis. Multiparticle sintering dynamics: from fractal-like aggregates to compact structures. *Langmuir*, 27(10):6358–6367, 2011. (document), 3.2.2.1, 3.2.2.1, 3.3
- [8] Terence Cosgrove. *Colloid science: principles, methods and applications*. John Wiley & Sons, 2010. 1
- [9] John Bratby. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. IWA publishing, 2006. 1
- [10] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, Robert W Dibble, and J Warnatz. *Combustion*, volume 3. Springer, 1996. 1
- [11] David M Broday and Ravid Rosenzweig. Deposition of fractal-like soot aggregates in the human respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*, 42(6):372–386, 2011. 1
- [12] Athanasios Valavanidis, Fiotakis, et al. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 26(4):339–362, 2008. 1
- [13] Tami C Bond and Haolin Sun. Can reducing black carbon emissions counteract global warming?, 2005. 1
- [14] Wongyo Kim, Christopher M Sorensen, Danny Fry, and Amitabha Chakrabarti. Soot aggregates, super-aggregates and gel-like networks in laminar diffusion flames. *Journal of aerosol science*, 37(3):386–401, 2006. 1, 1

- [15] Ministerio de medio Ambiente. Informe del estado del medio ambiente. Technical report, December 2011. 1
- [16] Rodrigo Troncoso, Louis de Grange, and Luis A Cifuentes. Effects of environmental alerts and pre-emergencies on pollutant concentrations in santiago, chile. *Atmospheric environment*, 61:550–557, 2012. 1
- [17] Sotiris E Pratsinis. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(3):197–219, 1998. 1
- [18] International Carbon Black Association. Overview of carbon black uses, 2016. Accessed: 2017-07-18. 1
- [19] Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Gregory J Smallwood, and Ömer L Gülder. Effects of gas and soot radiation on soot formation in a coflow laminar ethylene diffusion flame. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 73(2):409–421, 2002. 1
- [20] John L De Ris, Peter K Wu, and G Heskestad. Radiation fire modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2751–2759, 2000. 1
- [21] Robert Siegel and Charles M Spuckler. Analysis of thermal radiation effects on temperatures in turbine engine thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 245(2):150–159, 1998. 1
- [22] Pedro Reszka and Andrés Fuentes. The great valparaiso fire and fire safety management in chile. *Fire Technology*, 51(4):753–758, 2015. 1
- [23] Shrawan Kumar Singh, Avinash Kumar Agarwal, and Mukesh Sharma. Experimental investigations of heavy metal addition in lubricating oil and soot deposition in an egr operated engine. *Applied Thermal Engineering*, 26(2):259–266, 2006. 1
- [24] Jae-Hyuk Choi, Osamu Fujita, Takahumi Tsuiki, Junhong Kim, and Suk-Ho Chung. In-situ observation of the soot deposition process on a solid wall with a diffusion flame along the wall. *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, 49(1):167–175, 2006. 1
- [25] Charles R Herd, Gerard C McDonald, and William M Hess. Morphology of carbon-black aggregates: fractal versus euclidean geometry. *Rubber chemistry and technology*, 65(1):107–129, 1992. 1
- [26] RA Dobbins and Constantine M Megaridis. Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir*, 3(2):254–259, 1987. 1, 2.4.1, 2.4.1, 2.4.2, 2.4.2
- [27] Ümit Özgür Köylü and Gerard M Faeth. Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame*, 89(2):140–156, 1992. 1, 2.5.1.1, 3.3
- [28] Randy L Vander Wal, TM Ticich, and AB Stephens. Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 67(1):115–123, 1998. 1
- [29] Randall L Vander Wal. Soot precursor carbonization: Visualization using lif and lii and comparison using bright and dark field tem. *Combustion and flame*, 112(4):607–616, 1998. 1
- [30] Cheng Wang, Qing N Chan, Renlin Zhang, Sanghoon Kook, Evatt R Hawkes, Guan H Yeoh, and Paul R Medwell. Automated determination of size and morphology information from soot transmission electron microscope (tem)-generated images. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(5):1–15, 2016. 1, 2.4.2
- [31] Zhaoyang Wu, Chonglin Song, Gang Lv, Suozhu Pan, and Hao Li. Morphology, fractal dimension, size and nanostructure of exhaust particles from a spark-ignition direct-injection engine operating at different air–fuel ratios. *Fuel*, 185:709–717, 2016. 1

- [32] Yu Wu, Tianhai Cheng, Lijuan Zheng, and Hao Chen. Effect of morphology on the optical properties of soot aggregated with spheroidal monomers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 168:158–169, 2016. 1
- [33] G Okyay, E Héripré, T Reiss, P Haghi-Ashtiani, T Auger, and Franck Enguehard. Soot aggregate complex morphology: 3d geometry reconstruction by sem tomography applied on soot issued from propane combustion. *Journal of Aerosol Science*, 93:63–79, 2016. 1, 2.4.3
- [34] J Yon, A Bescond, and F Liu. On the radiative properties of soot aggregates part 1: Necking and overlapping. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 162:197–206, 2015. 1, 3.5
- [35] Igor Grishin, Kevin Thomson, Francesca Migliorini, and James J Sloan. Application of the hough transform for the automatic determination of soot aggregate morphology. *Applied optics*, 51(5):610–620, 2012. 1, 2.5.3, 2.5.3.1
- [36] A Bescond, J Yon, FX Ouf, D Ferry, D Delhayé, D Gaffié, A Coppalle, and C Rozé. Automated determination of aggregate primary particle size distribution by tem image analysis: application to soot. *Aerosol Science and Technology*, 48(8):831–841, 2014. 1, 2.5.3, 2.5.3.2, 3.3
- [37] AM Brasil, Tiago L Farias, and MG Carvalho. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *Journal of Aerosol Science*, 30(10):1379–1389, 1999. 1, 2.3.3, 2.5.1.1, 2.5.2.2, 3.2.1, 3.5, 3.2.2, 3.2.2, 4.1.2, 5.2.2, 6.1.4, 6.2.1
- [38] Kuo Tian, Kevin A Thomson, Fengshan Liu, David R Snelling, Gregory J Smallwood, and Dashan Wang. Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of tem images. *Combustion and Flame*, 144(4):782–791, 2006. 1, 2.5.1.2, 3.2
- [39] Maximilian L Eggersdorfer and Sotiris E Pratsinis. Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. *Advanced Powder Technology*, 25(1):71–90, 2014. 2.1, 3.2.2
- [40] Frank Babick. *Suspensions of colloidal particles and aggregates*, volume 20. Springer, 2016. 2.1, 2.3
- [41] Benoît Mandelbrot. *Les objets fractals*. 1984. 2.2.1
- [42] Paul Meakin. Fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface science*, 28:249–331, 1987. 2.2.1
- [43] SR Forrest and TA Witten Jr. Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 12(5):L109, 1979. 2.2.2
- [44] Remi Jullien and Robert Botet. Aggregation and fractal aggregates. *Ann. Telecomm.*, 41:343–short, 1987. 2.2.2.2, 2.2.2.3
- [45] WR Heinson, CM Sorensen, and A Chakrabarti. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates. *Journal of colloid and interface science*, 375(1):65–69, 2012. 2.2.2.3, 4.1.2
- [46] CM Sorensen and C Oh. Divine proportion shape preservation and the fractal nature of cluster-cluster aggregates. *Physical Review E*, 58(6):7545, 1998. 2.2.2.3
- [47] George B Arfken and Hans J Weber. *Mathematical methods for physicists*. AAPT, 1999. 2.2.2.3, 4.1.2
- [48] JS Goodling and MS Khader. Co-ordination number distribution of spherical particles in a packed cylindrical bed. *Powder technology*, 44(1):53–55, 1985. 2.2.2.4
- [49] Albert Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Corporation, 1956. 2.3.1
- [50] TA Witten Jr and Leonard M Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Physical review letters*, 47(19):1400, 1981. 2.3.2

- [51] Paul Meakin. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51(13):1119, 1983. 2.3.2
- [52] Max Kolb, Robert Botet, and Rmi Jullien. Scaling of kinetically growing clusters. *Physical Review Letters*, 51(13):1123, 1983. 2.3.2
- [53] D Bensimon, E Domany, and A Aharony. Crossover of fractal dimension in diffusion-limited aggregates. *Physical Review Letters*, 51(15):1394, 1983. 2.3.2
- [54] RC Ball and R Jullien. Finite size effects in cluster-cluster aggregation. *Journal de Physique Lettres*, 45(21):1031–1035, 1984. 2.3.2
- [55] Rémi Jullien and M Kolb. Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 17(12):L639, 1984. 2.3.2
- [56] Paul Meakin. A historical introduction to computer models for fractal aggregates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(2):97–117, 1999. 2.3.2
- [57] AV Filippov, My Zurita, and DE Rosner. Fractal-like aggregates: relation between morphology and physical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1):261–273, 2000. 2.3.3
- [58] AM Brasil, Tiago L Farias, Maria da Gracia Carvalho, and UO Koçlu. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *Journal of Aerosol Science*, 32(4):489–508, 2001. 2.3.3, 2.3.3, 3.5, 3.2.2
- [59] GC Bushell, YD Yan, D Woodfield, JUDY Raper, and Rose Amal. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(1):1–50, 2002. 2.4, 2.5.4
- [60] Stefan Will, Stephan Schraml, Katharina Bader, and Alfred Leipertz. Performance characteristics of soot primary particle size measurements by time-resolved laser-induced incandescence. *Applied Optics*, 37(24):5647–5658, 1998. 2.4
- [61] Nathan J Kempema and Marshall B Long. Combined optical and tem investigations for a detailed characterization of soot aggregate properties in a laminar coflow diffusion flame. *Combustion and Flame*, 164:373–385, 2016. 2.4, 2.4.2, 3.2, 3.3
- [62] Mohammad Reza Kholghy, Yashar Afarin, Anton D Sediako, Javier Barba, Magín Lapuerta, Carson Chu, Jason Weingarten, Bobby Borshanpour, Victor Chernov, and Murray J Thomson. Comparison of multiple diagnostic techniques to study soot formation and morphology in a diffusion flame. *Combustion and Flame*, 176:567–583, 2017. 2.4, 3.2
- [63] Simon L Goren. Thermophoresis of aerosol particles in the laminar boundary layer on a flat plate. *Journal of colloid and Interface Science*, 61(1):77–85, 1977. 2.4.1
- [64] Constantine M Megaridis and Richard A Dobbins. Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non-smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 66(1-3):1–16, 1989. 2.4.2
- [65] J Cai, N Lu, and CM Sorensen. Comparison of size and morphology of soot aggregates as determined by light scattering and electron microscope analysis. *Langmuir*, 9(11):2861–2867, 1993. 2.4.2, 2.5.2.1
- [66] Mohammadreza Kholghy, Meghdad Saffaripour, Christopher Yip, and Murray John Thomson. The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for jet a-1. *Combustion and Flame*, 160(10):2119–2130, 2013. 2.4.2, 3.1.1
- [67] Bin Zhao, Kei Uchikawa, and Hai Wang. A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):851–860, 2007. 2.4.3, 3.3

- [68] Jeonghoon Lee, Igor Altman, and Mansoo Choi. Design of thermophoretic probe for precise particle sampling. *Journal of Aerosol Science*, 39(5):418–431, 2008. 2.4.4
- [69] FX Ouf, J Yon, P Ausset, A Coppalle, and M Maillé. Influence of sampling and storage protocol on fractal morphology of soot studied by transmission electron microscopy. *Aerosol Science and Technology*, 44(11):1005–1017, 2010. 2.4.4, 4.1.2, 6.2.1
- [70] Katsufumi Kondo, Tetsuya Aizawa, Sanghoon Kook, and Lyle Pickett. Uncertainty in sampling and tem analysis of soot particles in diesel spray flame. Technical report, SAE Technical Paper, 2013. 2.4.4
- [71] Avrom I Medalia. Morphology of aggregates: I. calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(3):393–404, 1967. 2.5.1.1
- [72] Avrom I Medalia. Morphology of aggregates: Vi. effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(1):115–131, 1970. 2.5.1.1
- [73] RJ Samson, George W Mulholland, and JW Gentry. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3(2):272–281, 1987. 2.5.1.1, 3.2
- [74] Ümit Özgür Köylü, GM Faeth, Tiago L Farias, and Maria da Gracia Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4):621–633, 1995. 2.5.1.1, 2.5.2.1, 2.5.2.2, 2.5.2.2, 2.5.2.2, 3.2
- [75] CM Sorensen. Light scattering by fractal aggregates: a review. *Aerosol Science & Technology*, 35(2):648–687, 2001. 2.5.1.2, 2.5.2
- [76] GY Fan and MH Ellisman. Digital imaging in transmission electron microscopy. *Journal of microscopy*, 200(1):1–13, 2000. 2.5.1.2, 2
- [77] Kuo Tian, Fengshan Liu, Min Yang, Kevin A Thomson, David R Snelling, and Gregory J Smallwood. Numerical simulation aided relative optical density analysis of tem images for soot morphology determination. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):861–868, 2007. 2.5.1.2
- [78] Magín Lapuerta, Francisco J Martos, and Juan José Expósito. Morphological characterization of diesel soot agglomerates based on the beer–lambert law. *Measurement Science and Technology*, 24(3):035405, 2013. 2.5.1.2
- [79] CM Sorensen. The mobility of fractal aggregates: a review. *Aerosol Science and Technology*, 45(7):765–779, 2011. 2.5.2
- [80] C Oh and CM Sorensen. The effect of overlap between monomers on the determination of fractal cluster morphology. *Journal of colloid and interface science*, 193(1):17–25, 1997. 2.5.2.2, 3.2.2, 3.5, 4.1.2, 5.3.2
- [81] M Wozniak, FRA Onofri, S Barbosa, J Yon, and J Mroczka. Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from tem images. *Journal of Aerosol Science*, 47:12–26, 2012. 2.5.2.2, 2.5.4, 4.2
- [82] Mohsen Mirzaei and Hossein Khodabakhshi Rafsanjani. An automatic algorithm for determination of the nanoparticles from tem images using circular hough transform. *Micron*, 96:86–95, 2017. 2.5.3, 2.5.3.1
- [83] Pieter-Jan De Temmerman, Eveline Verleysen, Jeroen Lammertyn, and Jan Mast. Semi-automatic size measurement of primary particles in aggregated nanomaterials by transmission electron microscopy. *Powder Technology*, 261:191–200, 2014. 2.5.3, 2.5.3.2
- [84] Ramin Dastanpour, Jocelyne M Boone, and Steven N Rogak. Automated primary particle sizing of nanoparticle aggregates by tem image analysis. *Powder Technology*, 295:218–224, 2016. 2.5.3, 2.5.3.2

- [85] RD Duda and PE Hart. Use of the Hough transform to detect lines and curves in pictures. *Commun. ACM*, 15(1), 1972. 2.5.3.1
- [86] Ümit Köylü, Yangchuan Xing, and Daniel E Rosner. Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using angular light scattering and electron microscope images. *Langmuir*, 11(12):4848–4854, 1995. 2.5.4
- [87] Ian M Kennedy. Models of soot formation and oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2):95–132, 1997. 3.1.2
- [88] Randy L Vander Wal and Aaron J Tomasek. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame*, 136(1):129–140, 2004. 3.1.2
- [89] Constantine M Megaridis and Richard A Dobbins. Morphological description of flame-generated materials. *Combustion Science and Technology*, 71(1-3):95–109, 1990. 3.2
- [90] S Gangopadhyay, I Elminyaw, and Christopher M Sorensen. Optical structure factor measurements of soot particles in a premixed flame. *Applied optics*, 30(33):4859–4864, 1991. 3.2
- [91] TT Charalampopoulos and H Chang. Agglomerate parameters and fractal dimension of soot using light scattering—effects on surface growth. *Combustion and flame*, 87(1):89–99, 1991. 3.2
- [92] R Puri, TF Richardson, RJ Santoro, and RA Dobbins. Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 92(3):320–333, 1993. 3.2
- [93] Jian Cai, Ninglong Lu, and Christopher M Sorensen. Analysis of fractal cluster morphology parameters: structural coefficient and density autocorrelation function cutoff. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171(2):470–473, 1995. 3.2, 6.1.5, 6.2.1
- [94] CM Sorensen and GD Feke. The morphology of macroscopic soot. *Aerosol Science and Technology*, 25(3):328–337, 1996. 3.2, 6.1.5
- [95] Kyeong-Ook Lee, Constantine M Megaridis, Serguei Zelepouga, Alexei V Saveliev, Lawrence A Kennedy, Olivier Charon, and Fouad Ammouri. Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane/air flames. *Combustion and Flame*, 121(1):323–333, 2000. 3.2
- [96] M Wentzel, H Gorzawski, K-H Naumann, H Saathoff, and S Weinbruch. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of aerosol science*, 34(10):1347–1370, 2003. 3.3, 4.1.2, 6.2.1
- [97] Magín Lapuerta, Francisco J Martos, and José M Herreros. Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 38(4):455–466, 2007. 3.3
- [98] Francois-Xavier Ouf, Jacques Vendel, Alexis Coppalle, Marc Weill, and Jérôme Yon. Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 180(4):674–698, 2008. 3.3
- [99] Kuo Tian, Fengshan Liu, Kevin A Thomson, Dave R Snelling, Gregory J Smallwood, and Dashan Wang. Distribution of the number of primary particles of soot aggregates in a nonpremixed laminar flame. *Combustion and Flame*, 138(1):195–198, 2004. 3.3
- [100] M Matti Maricq, Stephen J Harris, and Joseph J Szente. Soot size distributions in rich premixed ethylene flames. *Combustion and Flame*, 132(3):328–342, 2003. 3.3
- [101] Bin Zhao, Zhiwei Yang, Jinjin Wang, Murray V Johnston, and Hai Wang. Analysis of soot nanoparticles in a laminar premixed ethylene flame by scanning mobility particle sizer. *Aerosol Science & Technology*, 37(8):611–620, 2003. 3.3

- [102] JBA Mitchell, Jean-Luc Le Garrec, Anca Irina Florescu-Mitchell, and Stefano Di Stasio. Small-angle neutron scattering study of soot particles in an ethylene–air diffusion flame. *Combustion and flame*, 145(1):80–87, 2006. 3.3
- [103] Marcel Tence, JP Chevalier, and Rémi Jullien. On the measurement of the fractal dimension of aggregated particles by electron microscopy: experimental method, corrections and comparison with numerical models. *Journal de Physique*, 47(11):1989–1998, 1986. 3.4
- [104] Tiago L Farias, Ümit Özgür Köylü, and Maria da Gracia Carvalho. Effects of polydispersity of aggregates and primary particles on radiative properties of simulated soot. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 55(3):357–371, 1996. 3.4
- [105] Takafumi Seto, Atsushi Hirota, Toshiyuki Fujimoto, Manabu Shimada, and Kikuo Okuyama. Sintering of polydisperse nanometer-sized agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 27(3):422–438, 1997. 3.4
- [106] Graeme Bushell and Rose Amal. Fractal aggregates of polydisperse particles. *Journal of colloid and interface science*, 205(2):459–469, 1998. 3.4, 3.2.1
- [107] Graeme Bushell, Rose Amal, and Judy Raper. The effect of polydispersity in primary particle size on measurement of the fractal dimension of aggregates. *Particle & particle systems characterization*, 15(1):3–8, 1998. 3.4
- [108] Tryfon T Charalampopoulos and Guocai Shu. Effects of polydispersity of chainlike aggregates on light-scattering properties and data inversion. *Applied optics*, 41(4):723–733, 2002. 3.4
- [109] Fengshan Liu, Min Yang, Frances A Hill, David R Snelling, and Gregory J Smallwood. Influence of polydisperse distributions of both primary particle and aggregate size on soot temperature in low-fluence lii. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 83(3):383–395, 2006. 3.4
- [110] Martin C Heine and Sotiris E Pratsinis. Polydispersity of primary particles in agglomerates made by coagulation and sintering. *Journal of aerosol science*, 38(1):17–38, 2007. 3.4
- [111] JY Yin and LH Liu. Influence of complex component and particle polydispersity on radiative properties of soot aggregate in atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(14):2115–2126, 2010. 3.4
- [112] ML Eggersdorfer and SE Pratsinis. The structure of agglomerates consisting of polydisperse particles. *Aerosol Science and Technology*, 46(3):347–353, 2012. 3.4, 3.2.1
- [113] Ramin Dastanpour and Steven N Rogak. The effect of primary particle polydispersity on the morphology and mobility diameter of the fractal agglomerates in different flow regimes. *Journal of Aerosol Science*, 94:22–32, 2016. 3.4, 3.2.1, 6.2.1
- [114] E Goudeli, ML Eggersdorfer, and SE Pratsinis. Coagulation of agglomerates consisting of polydisperse primary particles. *Langmuir*, 32(36):9276–9285, 2016. 3.4
- [115] Jonathan Johnsson, Henrik Bladh, N-E Olofsson, and P-E Bengtsson. Influence of soot aggregate structure on particle sizing using laser-induced incandescence: importance of bridging between primary particles. *Applied Physics B: Lasers & Optics*, 112(3), 2013. 3.5
- [116] Nimeti Doner and Fengshan Liu. Impact of morphology on the radiative properties of fractal soot aggregates. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 187:10–19, 2017. 3.5
- [117] JoAnn Slama Lighty, John M Veranth, and Adel F Sarofim. Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(9):1565–1618, 2000. 3.2.2.1
- [118] Alan D McNaught and Alan D McNaught. *Compendium of chemical terminology*, volume 1669. Blackwell Science Oxford, 1997. 3.2.2.1

- [119] Armin Veshkini, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Understanding soot particle size evolution in laminar ethylene/air diffusion flames using novel soot coalescence models. *Combustion Theory and Modelling*, 20(4):707–734, 2016. 3.2.2.1, 3.2.2.1, 3.2.2.1
- [120] Jörg Appel, Henning Bockhorn, and Michael Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of c 2 hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 121(1):122–136, 2000. 3.2.2.1
- [121] GD Ulrich and NS Subramanian. Iii. coalescence as a rate-controlling process. *Combustion Science and Technology*, 17(3-4):119–126, 1977. 3.2.2.1
- [122] Ja Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies. *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, 16(1):29–38, 1946. 3.2.2.1
- [123] Max L Eggersdorfer, Dirk Kadau, Hans J Herrmann, and Sotiris E Pratsinis. Aggregate morphology evolution by sintering: number and diameter of primary particles. *Journal of aerosol science*, 46:7–19, 2012. 3.2.2.1
- [124] Sheldon K Friedlander and Dust Smoke. Haze: Fundamentals of aerosol dynamics. *Oxford University Press, New York*, 2000. 3.2.2.1
- [125] Sheldon K Friedlander and Murray K Wu. Linear rate law for the decay of the excess surface area of a coalescing solid particle. *Physical Review B*, 49(5):3622, 1994. 3.2.2.1
- [126] Kiminori Ono, Kazuki Dewa, Yoshiya Matsukawa, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Koki Era, Takayuki Aoki, and Togo Yamaguchi. Experimental evidence for the sintering of primary soot particles. *Journal of Aerosol Science*, 105:1–9, 2017. 3.2.2.1
- [127] Nobuyuki Otsu. A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 9(1):62–66, 1979. 4.3
- [128] Tim J Atherton and Darren J Kerbyson. Size invariant circle detection. *Image and Vision computing*, 17(11):795–803, 1999. 4.3, 4.3.0.1
- [129] Andrei D Polyanin and Alexander V Manzhirov. *Handbook of mathematics for engineers and scientists*. CRC Press, 2006. 5.2.1
- [130] Christopher M Sorensen and Gregory C Roberts. The prefactor of fractal aggregates. *Journal of colloid and interface science*, 186(2):447–452, 1997. 6.1.5

A | Demostración de la ecuación (2.17)

Cualquier agregado consistente de masa $m = \sum_{i=1}^N m_i$ partículas primarias de tamaños dispersos puede ser dividido en dos clústeres consistentes de masas $m_1 = \sum_{j=1}^{N_1} m_j$ y $m_2 = \sum_{k=1}^{N_2} m_k$ tal que $m = m_1 + m_2$, con centros de masa r_{c1} y r_{c2} respectivamente, dichos centros pueden ser calculados en base a las siguientes ecuaciones,

$$r_{c1} = \frac{1}{m_1} \sum_{j=1}^{N_1} m_j r_j, \quad (\text{A.1a})$$

$$r_{c2} = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{N_2} m_k r_k. \quad (\text{A.1b})$$

Sea r_c el centro de masa del agregado consistente de N monómeros, entonces se cumple la siguiente relación,

$$mr_c = \sum_{i=1}^N m_i r_i = \sum_{j=1}^{N_1} m_j r_j + \sum_{k=1}^{N_2} m_k r_k, \quad (\text{A.2})$$

por lo tanto,

$$mr_c = m_1 r_{c1} + m_2 r_{c2}. \quad (\text{A.3})$$

Sea Γ el vector asociado a la distancia entre los centros de masa de los dos clústeres consistentes de N_1 y N_2 monómeros,

$$\Gamma = r_{c2} - r_{c1}, \quad (\text{A.4})$$

Despejando m_1 y m_2 de la relación $m = m_1 + m_2$ y reemplazando en la ecuación (A.3) se obtienen las siguientes relaciones,

$$r_{c1} - r_c = \frac{m_2}{m} \Gamma, \quad (\text{A.5a})$$

$$r_{c2} - r_c = \frac{m_1}{m} \Gamma, \quad (\text{A.5b})$$

Para el caso de agregados con dispersión de tamaño de PP, su radio de giro debe ser calculado en base a la ecuación (2.12). Por lo tanto para el agregado principal (de N monómeros) y de los clústeres consistentes de N_1 y N_2 monómeros se obtiene,

$$R_g^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N m_i (r_i - r_c)^2, \quad (\text{A.6a})$$

$$R_{g1}^2 = \frac{1}{m_1} \sum_{j=1}^{N_1} m_j (r_j - r_{c1})^2, \quad (\text{A.6b})$$

$$R_{g2}^2 = \frac{1}{m_2} \sum_{k=1}^{N_2} m_k (r_k - r_{c2})^2. \quad (\text{A.6c})$$

Expandiendo la sumatoria de la ecuación (A.6a),

$$m^2 R_g^2 = \sum_{j=1}^{N_1} m_j (r_j - r_{c1} + r_{c1} - r_c)^2 + \sum_{k=1}^{N_2} m_k (r_k - r_{c2} + r_{c2} - r_c)^2, \quad (\text{A.7})$$

desarrollando los cuadrados de binomio del miembro derecho de la ecuación (A.7) se llega a,

$$m^2 R_g^2 = \sum_{i=1}^{N_1} m_i (r_i - r_{c1})^2 + 0 + m_1 (r_{c1} - r_c)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} m_i (r_j - r_{c2})^2 + 0 + m_2 (r_{c2} - r_c)^2, \quad (\text{A.8})$$

tomando los resultados de las ecuaciones (A.5b) y (A.6a) para reemplazar los términos $(r_{c1} - r_c)$ y $(r_{c2} - r_c)$ respectivamente. Además tomando las ecuaciones (A.6b) y (A.6c) para reemplazar las dos sumatorias del miembro derecho de la ecuación (A.8) se obtiene,

$$m R_g^2 = m_1 R_{g1}^2 + m_1 \frac{m_2^2}{m^2} \Gamma^2 + m_2 R_{g2}^2 + m_2 \frac{m_1^2}{m^2} \Gamma^2, \quad (\text{A.9})$$

expandiendo y simplificando términos se llega finalmente a,

$$m^2 R_g^2 = m (m_1 R_{g1}^2 + m_2 R_{g2}^2) + \Gamma^2 m_1 m_2, \quad (\text{A.10})$$

donde se puede notar que para el caso particular de agregados formados de monómeros sin dispersión de tamaños $m = N m_p$, $m_1 = N_1 m_p$ y $m_2 = N_2 m_p$, por lo tanto se obtiene,

$$N^2 R_g^2 = N (N_1 R_{g1}^2 + N_2 R_{g2}^2) + \Gamma^2 N_1 N_2, \quad (\text{A.11})$$

dicha ecuación coincide exactamente con la obtenida por Filippov et al. 2000.

B | Demostraciones de ecuaciones teóricas de área y masa de agregados

B.1. Agregados con dispersión de PP normal

Considerando un agregado fractal con un número de partículas principales $N \rightarrow \infty$, cuyos radios tienen la distribución de densidad de probabilidad normal dada por la ecuación (5.1). Cuya área superficial y masa son dadas por las ecuaciones (5.3a) y (5.3b). Entendiendo lo análogo del análisis, a continuación se desarrolla como ejemplo la ecuación (5.3a) asociada a s_a ,

$$s_a = \int_{-\infty}^{+\infty} 4\pi r^2 \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(r-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dr, \quad (\text{B.1})$$

para resolver esta integral se propone el siguiente cambio de variables $u = (r - \mu)/(\sqrt{2}\sigma)$, $du = dr/(\sqrt{2}\sigma)$, considerando que los extremos de integración se mantienen, reemplazando en la ecuación (B.1),

$$s_a = 4\sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (u\sigma\sqrt{2} + \mu)^2 \exp[-u^2] du, \quad (\text{B.2})$$

$$s_a = 8\sigma^2 \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \exp[-u^2] du + 8\sigma\mu\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} u \exp[-u^2] du + 4\mu^2 \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-u^2] du. \quad (\text{B.3})$$

Basado en la demostración de Laplace (1778) se propone la siguiente integral, considerando $\alpha > 0$ una constante real,

$$I^2 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha u^2] du \right)^2 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha x^2] dx \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha y^2] dy \right), \quad (\text{B.4})$$

donde se han introducido dos nuevas variables x e y , luego se puede plantear la siguiente integral doble equivalente,

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha x^2 - \alpha y^2] dx dy, \quad (\text{B.5})$$

donde $dx dy$ corresponden a elementos de área del plano cartesiano cuyo dominio está acotado por los límites de integración a los cuatro cuadrantes. Llevando esta expresión a coordenadas polares con variables de radio R y ángulo θ definidos como $x = R \cos \theta$ e $y = R \sin \theta$,

$$I^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} R \exp(-\alpha R^2) dR = \frac{\pi}{\alpha} \quad (\text{B.6})$$

Finalmente se llega a la siguiente identidad,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha u^2] du = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \alpha > 0, \quad (\text{B.7})$$

retornando a la ecuación (B.3),

$$s_a = 8\sigma^2 \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \alpha} (-\exp[-\alpha u^2]) du + 4\mu^2 \sqrt{\pi} (\sqrt{\pi}) \quad (\text{B.8})$$

$$s_a = 8\sigma^2 \sqrt{\pi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} -\exp(-\alpha u^2) du \right) + 4\pi\mu^2, \quad (\text{B.9})$$

derivando a ambos lados de la identidad (B.7) respecto a α y evaluando el resultado para $\alpha = 1$, finalmente se obtiene,

$$s_a = 4\pi(\sigma^2 + \mu^2). \quad (\text{B.10})$$

B.2. Agregados con dispersión de PP lognormal

Análogamente, considerando un agregado con un número de partículas principales $N \rightarrow \infty$, cuyos radios tienen la distribución de densidad de probabilidad dada por la ecuación (5.4). Cuya área superficial y masa son dadas por las ecuaciones (5.5a) y (5.5b). Entendiendo lo análogo del análisis, a continuación se desarrolla como ejemplo la ecuación (5.5a) asociada a s_a . Para resolver esta integral se propone el siguiente cambio de variables $y = \ln(r)$ con $dr = \exp(y)dy$,

$$s_a = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[2y] \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi} \exp[y]} \exp\left[-\frac{(y-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \exp[y] dy, \quad (\text{B.11})$$

desarrollando dicha expresión y reagrupando se llega a,

$$s_a = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{4y\sigma^2 - (y-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dy, \quad (\text{B.12})$$

$$s_a = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(y - (\mu + 2\sigma^2))^2 + 4\mu\sigma^2 + 4\sigma^4}{2\sigma^2}\right] dy, \quad (\text{B.13})$$

$$s_a = 4\pi \exp[2\mu + 2\sigma^2] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(y - (\mu + 2\sigma^2))^2}{2\sigma^2}\right] dy, \quad (\text{B.14})$$

La integral de la ecuación (B.14) puede ser considerada una función de densidad de probabilidad Normal con valor esperado $(\mu + 2\sigma^2)$ y varianza σ^2 por lo tanto dicha integral tiene valor 1 en el rango evaluado, finalmente se obtiene,

$$s_a = 4\pi \exp[2\mu + 2\sigma^2]. \quad (\text{B.15})$$