UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA MORFOLOGÍA DEL HOLLÍN EN UNA LLAMA DE DIFUSIÓN LAMINAR INVERSA DE ETILENO Y PROPANO, PARA DISTINTOS ÍNDICES DE OXÍGENO

Tesis de Grado presentada por

Daniela Fernanda Cortés Gómez

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniera Civil Industrial

y al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Guía	:	Dr. Andrés Fuentes C.
Miembros Comisión	:	Dr. Rodrigo Demarco B.
		Dr. Hernán Olguín A.

MAYO 2018

TITULO DE LA TESIS:

Estudio experimental de la morfología del hollín en una llama de difusión laminar inversa de etileno y propano, para distintos índices de oxígeno

AUTOR:

Daniela Fernanda Cortés Gómez

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. .....

Valparaíso, Chile. Mayo de 2018

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que han compartido conmigo en esta etapa universitaria, en el ámbito académico y/o personal.

Agradezco a todo el equipo del EC2G, profesores Andrés Fuentes, Rodrigo Demarco, Jorge Contreras y a las máquinas (A.J., F.C., G.V., J.R., J.M., J.P., M.B., M.V., N.H., F.P., y J.S.) por haberme acogido y enseñado mucho académicamente, laboralmente y de la vida, a pesar de haber aparecido desde Santiago. Ha sido una gran experiencia trabajar y compartir con todos ellos. También agradecer a las mini máquinas que han estado ahí los últimos meses apoyándome y compartiendo. Agradezco al profesor Pedro Reszka, por todo lo que pude aprender trabajando con él y porque sin él probablemente nunca hubiera llegado a conocer al equipo del EC2G.

Agradezco a toda la gente que tuve la oportunidad de conocer en esta última etapa académica, que de alguna u otra forma me apoyaron y fueron parte fundamental de todo esto.

Quiero agradecer a mis amigos de pregrado, “Los Larrys", que a pesar de tenerlos botados el último tiempo por la tesis, siempre los recuerdo y extraño, y pregrado no hubiera sido lo mismo ni soportable sin ellos, sus locuras y apañe.

Agradezco a mis amigos de la vida, por estar apoyándome incondicionalmente y dándome energía para seguir aunque muchas veces no pude estar ahí para ellos. Mención especial a Francisco Soto que a pesar de nuestros altos y bajos, cambios, locuras, tristezas y periodos de desapariciones, siempre podremos contar con el otro sin juicios. Quiero agradecer a todas las personas que han sido parte de mi vida y que de alguna u otra forma han contribuido en mi formación académica y personal.

Agradecer a mi familia por apoyarme y aguantarme todo estos años, ya que sin ellos todo esto hubiera sido más difícil. Agradecerles su apoyo en irme a vivir a Valparaíso, a pesar de sus aprensiones, lo cuál me permitió aprender y nutrirme mucho más profesional y personalmente. Agradezco y le dedico este trabajo a mi abuela Lucy.

RESUMEN EJECUTIVO

Las partículas de hollín son conocidas por su impacto negativo en el medio ambiente, ya que absorben la radiación solar e influyen en procesos importantes, como la formación de nubes y el derretimiento de la nieve y hielo en ciertas partes del globo. Además, el hollín resulta riesgoso para la salud de las personas, siendo el tamaño y la superficie de estas partículas determinantes para causar enfermedades coronarias, asma, bronquitis y otras enfermedades respiratorias. Debido a esto, es importante estudiar y comprender los parámetros que controlan la formación y morfología de las partículas de hollín producidas en los procesos de combustión. En la industria, se utilizan sistemas de combustión tales como hornos industriales y motores cohetes que pueden ser estudiados mediante llamas de difusión inversa al igual que en el estudio de los procesos de formación y oxidación del hollín. En esta investigación se estudió la morfología de agregados de hollín generados en llamas de difusión laminar inversa de etileno y propano, para la condición sobre *smoke-point*, para índices de oxigeno de 21 a 33 %. Se tomaron muestras de hollín mediante la técnica de muestreo termoforético en la línea central de la llama y a partir de estas, se generaron imágenes mediante un microscopio electrónico de transmisión. Las imágenes fueron analizadas utilizando el método de mapeo de distancias euclidiana para obtener el diámetro promedio de partícula primaria y el método de densidad óptica relativa modificado para determinar el número de partículas primarias dentro de un agregado. Además, se obtuvo el coeficiente de overlapping proyectado, radio de giro del agregado, dimensión y pre-factor fractal. Encontrándose que los agregados de hollín de propano son más pequeños que los de etileno para las condiciones estudiadas. La dimensión fractal obtenida bajo las diferentes condiciones de combustible y oxidante varía en un rango de 1.18 a 2.05 mientras que el pre-factor fractal derivado varía entre 0.96 a 2.78.

Palabras Clave: Hollín; TEM; Diámetro partícula primaria; Overlapping; Radio de giro; Dimensión fractal; Prefactor fractal.

ABSTRACT

Soot particles are known for their negative impact on the environment, as they absorb solar radiation and influence important processes, such as cloud formation and the melting of snow and ice in certain parts of the globe. In addition, soot is a risk to the health of people, the size and surface of these particles being determinant of their cause of coronary heart disease, asthma, bronchitis and other respiratory diseases. Because of this, it is important to study and understand the parameters that control the formation and morphology of soot particles produced in combustion processes. In the industry, combustion systems such as industrial furnaces and rocket motors are used, which can be studied by means of inverse laminar diffusion flames as well as in the study of soot formation and oxidation processes. In this research, the morphology of soot aggregates generated in ethylene and propane inverse laminar diffusion flames was studied, for above smoke-point condition and oxygen indexes from 21 to 33 %. Soot samples were taken by the thermophoretic sampling technique in the central line of the flame and from these, images were generated by the use of a transmission electron microscope. The images were analyzed using the Euclidean distance mapping method in order to obtain the average primary particle diameter and the modified relative optical density method was used to determine the number of primary particles within an aggregate. In addition, the projected overlapping coefficient, radius of rotation of the aggregate, dimension and fractal prefactor were obtained. It is found that the soot aggregates of propane flames are smaller than those of ethylene flames, for the conditions studied. The fractal dimension obtained under the different fuel and oxidant conditions varies in a range of 1.18 to 2.05, while the derived fractal prefactor varies between 0.96 to 2.78.

Keywords: Soot; TEM; Primary particle diameter; Overlapping; Radius of gyration; Fractal dimension; Fractal prefactor.

Índice de Contenidos

1. Introducción **1**
1.1. Objetivos . . . 4
1.1.1. Objetivo General . . . 4
1.1.2. Objetivos Específicos . . . 4

2. Marco Teórico **5**
2.1. Hollín . . . 5
2.1.1. Formación de hollín . . . 6
2.2. Geometría fractal . . . 8
2.2.1. Geómetria fractal de los agregados de hollín . . . 10
2.3. Llamas de difusión laminar . . . 12
2.3.1. Llamas de difusión normal . . . 12
2.3.2. Llamas de difusión inversa . . . 13
2.3.3. Índice de oxígeno . . . 14
2.3.4. Smoke-point . . . 14
2.4. Técnicas experimentales para el estudio de la morfología de los agregados . . . 15
2.4.1. Técnica de dispersión de luz por laser (LLS) . . . 15
2.4.2. Técnica de incandescencia inducida por láser (LII) . . . 16
2.4.3. Técnica de muestreo . . . 16
2.4.3.1. Técnica de muestreo termoforético . . . 16
2.4.3.2. Obtención imágenes de la muestra . . . 17
2.5. Análisis imágenes TEM's . . . 19
2.5.1. Diámetro de partículas primarias . . . 19
2.5.1.1. Métodos de la transformada de Hough . . . 20
2.5.1.2. Métodos de la distancia Euclidiana (EDM) . . . 21
2.5.2. Agregación de partícula de hollín . . . 22
2.5.2.1. Overlapping . . . 23
2.5.3. Número de partículas primarias en un agregado . . . 24
2.5.3.1. Método de Brasil et al. . . . 25
2.5.3.2. Método de Tian et al. . . . 25
2.5.3.3. Método Moran et al. . . . 28
2.5.4. Tamaño de los agregados . . . 29
2.5.4.1. Método del largo máximo . . . 29
2.5.4.2. Método de rectángulo de delimitación mínima . . . 29
2.5.4.3. Método basado en la escala de grises . . . 30
2.5.5. Obtención parámetros fractales . . . 31
2.5.5.1. Método de mínimo rectángulo envolvente . . . 31
2.5.5.2. Método del largo máximo . . . 31
2.5.5.3. Método del *sand box* . . . 32
2.5.5.4. Método del *box counting* . . . 32
2.5.5.5. Efecto del *overlapping* . . . 33

3. Estado del Arte **35**
3.1. Técnica de muestreo termoforético y TEM . . . 35
3.2. Llamas de difusión laminar normal . . . 37
3.2.1. Morfología del hollín . . . 37
3.3. Llamas de difusión laminar inversa . . . 39
3.3.1. Estudios experimentales . . . 39
3.3.1.1. Estudios de morfología del hollín . . . 41
3.3.2. Estudios numéricos . . . 42
3.4. Nano-estructura del hollín . . . 43

4. Metodología **45**
4.1. Metodología experimental . . . 45
4.1.1. Muestreo termoforético . . . 46
4.2. Procesamiento de imágenes . . . 46
4.2.1. Diámetro partícula primaria promedio . . . 47
4.2.1.1. Calibración EDM-SBS . . . 49
4.2.2. Coeficiente de overlapping . . . 50
4.2.3. Número de partículas primarias . . . 50
4.2.4. Radio de giro . . . 52
4.2.5. Parámetros fractales . . . 53

5. Resultados **55**
5.1. Validación . . . 55
5.2. Llama de difusión laminar inversa de etileno . . . 56
5.3. Llama de difusión laminar inversa de propano . . . 58
5.4. Comparación llama de difusión laminar inversa de etileno vs propano . . . 60
5.5. Comparación llama inversa vs llama normal . . . 60
5.6. Análisis de sensibilidad . . . 62
5.6.1. Sensibilidad al *cut-off* del número de partículas del agregado . . . 62
5.6.2. Sensibilidad a la densidad relativa de referencia . . . 63
5.6.3. Sensibilidad al diámetro de partículas primarias . . . 64

6. Conclusiones y trabajo futuro **65**

Bibliografía **67**

Índice de Figuras

2.1. Imágenes TEM de muestras de hollín obtenidas de una llama de difusión laminar normal de etileno USP para OI = 21 % y altura HAB = 25 *mm*. 5
2.2. Evolución de la morfología del hollín. En el lado izquierdo se muestran imágenes TEM a diferentes alturas sobre la llama adquiridas en la línea central en una llama de difusión laminar. Fuente: [1] 7
2.3. Esquema de estructuras autosimilares. Fuente: [2] 9
2.4. Ejemplos de agregados fractales con $N_p = 200$ y diferentes D_f y k_f. Los agregados (a)-(g) tienen $D_f = 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75$, respectivamente y $k_f = 1.6$. El agregado (h) tiene $D_f = 3$ y $k_f = 1.2$. Fuente: [3] 11
2.5. Esquema de un quemador Santoro. Fuente: [4] 13
2.6. Esquema de un quemador inverso. Fuente: [5] 13
2.7. Microscopio de transmisión electrónica. Fuente: [6] 18
2.8. Imágenes TEM obtenidas para distintas alturas en la línea central de una llama de difusión laminar inversa de etileno a OI = 21 %. 18
2.9. Zoom a imagen obtenida mediante SEM para una muestra de llama de premezcla de etileno. Fuente: [7] 19
2.10. Aplicación del método de Hough para la detección de partículas primarias. Fuente: [8] . . . 20
2.11. Ejemplo de aplicación del metodo EDM desarrollado por Bescond et al.[9]. Donde (1) es la imagen original, (2) la imagen en binario, (3) es un zoom al cuadro rojo representando EDM y (4) se pueden ver las intensidades de los pixeles representando las distancias al fondo de la imagen para cada pixel blanco de la imagen (2). 21
2.12. Esquematización de la agregación de partículas de hollín. a) *Point touch*, b) *overlapping* y c) *necking*. 22
2.13. Un par de monómeros numéricos en *overlapping* con resolución $l/8$. Fuente: [10] 23
2.14. Esquematización del proceso de obtención de imágenes TEM. Fuente: [11] 26
2.15. Procesamiento imagen TEM. (a) Imagen original, (b) imagen binaria, agregado delimitado por el rectángulo mínimo y (c) rotación del rectángulo contenedor. Fuente: [12] 30
2.16. Método de box counting de una imagen de un agregado numérico. Se tienen resoluciones de 32, 16, 8, 4, 2 y 1 pixel, los cuadrados necesarios son 131, 386, 1198, 3816, 12578 y 42397, respectivamente. Fuente: [13] 33

3.1. Ilustración de la vista final de la sección transversal del porta grilla la línea central y el ala de la llama. [14] 36
3.2. Imágenes TEM (10000x) de muestras obtenidas del ala (izquierda), centro (centro) y la contaminación (derecha) de la llama a HAB = 60 *mm*. Fuente: [15] 37
3.3. (a) Imagen visible obtenida de las emisiones de CH^* para OI = 37 %. (b) Altura de llama visible y zona de reacción (eje izquierdo) y tiempos de residencia (eje derecho) en función del OI. Fuente: [16] 41
3.4. Imagen de HRTEM de hollín a) naciente y b) maduro de etileno. Fuente: [17] 44

4.1. Montaje experimental. 45
4.2. Grilla de carbono. 46

4.3. Tratamiento de imagen, para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 47
4.4. Iteración del proceso de apertura morfológica, para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 48
4.5. Calibración de la curva sigmoid, en etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 49
4.6. Determinación de los parámetros del coeficiente de overlapping proyectado para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 50
4.7. Tratamiento de imagen realizado para realizar el método ROD. Para la imagen TEM (a) de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 51
4.8. Distribución de la intensidad de los pixeles para la imagen TEM de la fig. 4.7a) de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$. 52
4.9. Ajuste lineal para la obtención de los parámetros fractales D_f y k_L, para la condición C_2H_4 OI = 25 % HAB = 30 mm. 53

5.1. Diámetro de partícula geométrico promedio obtenido para C_2H_4, mediante la utilización del método de EDM-SBS [9] en función del índice de oxígeno. 56
5.2. Gráfico de la dimensión fractal obtenida para C_2H_4 en función del OI. En el lado derecho de la figura, se muestran las TEM obtenidas para las distintas condiciones estudiadas. 58
5.3. Diámetro de partícula geométrico promedio obtenido para C_3H_8, mediante la utilización del método de EDM-SBS [9] en función del índice de oxígeno. 58
5.4. Gráfico de la dimensión fractal obtenida para C_3H_8 en función del OI. En el lado derecho de la figura, se muestran las TEM obtenidas para las distintas condiciones estudiadas. 59
5.5. Sensibilidad de los parámetros fractales al variar el *cut-off* del N. 63
5.6. Sensibilidad a la densidad relativa de referencia de (a) número de partículas promedio en los agregados y (b) de los parámetros fractales. 63
5.7. Sensibilidad al diámetro de partículas promedio de (a) número de partículas promedio en los agregados y (b) de los parámetros fractales. 64

1 | Introducción

"You would hardly think that all those substances which fly about London, in the form of soot and blacks, are the very beauty and life of the flame."[18]

El físico Michael Faraday, lo mencionó en el siglo XIX, el brillo amarillo, que muchas veces nos ha llamado la atención de velas encendidas, chimeneas, incendios, etc. es causado por algo muy dañino para nosotros y el medio ambiente, como lo es el hollín. El hollín, es un producto de la combustión que ha estado presente en la humanidad desde el inicio, donde el fuego ha sido una herramienta fundamental en el desarrollo de civilizaciones pero también un causante de grandes catástrofes.

El estudio de la combustión es complejo debido a la gran cantidad de procesos que involucra tales como termodinámica, transferencia de calor, reacciones químicas, entre otros. Dentro de los productos de la combustión de hidrocarburos, uno de los más estudiados son las partículas de hollín que están compuestas principalmente por carbono. Dependiendo de las condiciones de la llama, el hollín puede no ser consumido completamente (condiciones ricas en combustible) siendo liberado al medio ambiente provocando un impacto negativo, ya que absorben la radiación solar e influye en procesos importantes como la formación de nubes y el derretimiento de la nieve en ciertos lugares del mundo [19, 20], siendo el segundo contribuyente más importante al cambio climático luego del dióxido de carbono [21]. También resulta riesgoso para la salud de las personas , [22] , siendo el tamaño y la superficie de estas partículas determinantes de su potencial para causar enfermedades coronarias, asma, bronquitis y otras enfermedades respiratorias. infligir lesiones inflamatorias, daño oxidante y otros efectos biológicos [23].

En algunas ciudades de Chile, como Santiago y Temuco, existen problemas con el material particulado (PM) en donde superan los índices recomendados por la *World Health Organization* (WHO) y la ciudad de Coyhaique tiene el peor nivel de calidad del aire de América, estando en el puesto 139 a nivel mundial en el año 2016 [24]. El material particulado, esta compuesto entre otras cosas por hollín, el cuál es clasificado como partículas ultra finas al poseer un diámetro aerodinámico menor a 10 μm, debido a su pequeño tamaño pueden ingresar a las vías respiratorias llegando a cruzar las membranas celulares llegando a distintos órganos causando graves daños. La presencia de estas partículas implica una reducción de la visibilidad y la degradación del aire, lo cuál se debe principalmente a que el hollín se tarda en caer al suelo.

Por otro lado, el incremento de la producción de hollín aumenta la tasa de liberación de energía, lo que implica procesos más eficientes en términos de aparatos de combustión como los hornos industriales [25]. Se ha establecido que las propiedades radiativas del hollín dependen en gran medida de su morfología, además del índice de refracción [26]. Un conocimiento mejorado de los mecanismos que conducen a la formación de hollín contribuiría a la predicción de la radiación de las llamas que contienen hollín y facilitaría la reducción de los peligros asociados con su presencia.

En 1975, Mandelbrot presentó el concepto de fractales, el cual ha permitido el análisis de la mayoría de las características de los complejos objetos de la naturaleza, como lo es el hollín. A partir de este concepto, han habido una serie de estudios para poder entender y caracterizar la morfología del hollín y su formación; además de mejoras en la investigación que implicaron el uso del muestreo termoforético seguido por el análisis de imágenes obtenidas por un microscopio de transmisión electrónica (TEM [1]) [27, 28, 29]. Jullien et al. [2], propuso que los agregados de hollín se pueden caracterizar considerando que la masa del agregado ($M(R)$) escala con su tamaño (R) según $M(R) \propto R^{D_f}$, donde D_f se define como la dimensión fractal del agregado. En muchos estudios de morfología se ha asumido que los agregados de hollín consisten de partículas perfectamente esféricas, monodispersas y que están en punto de contacto formando el agregado, utilizando la siguiente relación para describir los agregados $N = k_f \left(2R_g/\overline{d_p}\right)^{D_f}$, donde k_f es el prefactor fractal, R_g el radio de giro y $\overline{d}_p$ el diámetro promedio de las partículas. Estudios han demostrado que esta ecuación es igualmente valida para agregados que no son monodispersos y con *overlapping* de partículas [10].

La mayoría de los estudios experimentales de morfología del hollín se realizan mediante el análisis de imágenes TEM, por lo que son proyecciones de dos dimensiones en las cuales resulta difícil evaluar las características 3-D de los agregados. Diversas aproximaciones se han realizado para poder determinar el tamaño de los agregados (R_g) [30]. Otra dificultad es la determinación del diámetro de partículas, ya que en la realidad no son monodispersas ni se agregan en un solo punto de contacto. Debido a esto diversos algoritmos se han desarrollado para poder automatizar la obtención de este parámetro, y así evitar el laborioso trabajo de medición manual de estas partículas [9, 31, 32].

Estudios experimentales en llamas de difusión laminar, han determinado que la estructura de las partículas de hollín evolucionan de partículas semi-líquidas con varios núcleos oscuros (conocidos como hollín joven), que se encuentran cerca de la base de la llama, a agregados de partículas maduras que se encuentran a mayor altura sobre el quemador [29]. Se ha encontrado en la literatura que la forma en que estas partículas evolucionan de forma diferente dependiendo de la línea de corriente a lo largo de la cual se mueven las partículas, ya que cada línea tiene diferentes condiciones térmicas y químicas y dependiendo de las condiciones de la combustión [33].

Diversos estudios se han realizado respecto a la morfología y proceso de formación del hollín en llamas de difusión normal [29, 14, 34, 35, 36, 37], a diferencia de las llamas de difusión laminar inversa

[1] Del inglés Transmission electron microscopy.

en donde solo se ha determinado diámetro de partículas. Además, se observa que los efectos del índice de oxígeno en la morfología del hollín no han sido investigados, solo Lee et al. [35] en llamas de difusión de metano y Jung et al. [38] en llamas de difusión laminar inversa de etileno.

Debido a esto, en esta investigación desarrolla un estudio de la combustión de dos gases utilizando un quemador axisimétrico para generar una llama de difusión laminar inversa. El análisis de esta llama se lleva a cabo a través de métodos no intrusivos, utilizando la técnica de muestreo termoforético, para obtener muestras de hollín para luego ser analizadas mediante un TEM. Luego estas imágenes obtenidas serán tratadas y procesadas para obtener los aspectos morfológicos: diámetro promedio partícula principal, coeficiente de *overlapping*, número de partículas, radio de giro, dimensión fractal y pre-factor fractal.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

El principal objetivo de este trabajo es caracterizar la morfología de los agregados de hollín en una llama inversa para dos combustibles, etileno y propano, analizando el efecto para diferentes índices de oxigeno.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Desarrollar la teoría necesaria para la obtención de los parámetros fractales de los agregados de hollín para etileno y propano.
- Analizar la morfología de los agregados de hollín a diferentes índices de oxígeno y alturas de la llama.
- Desarrollar un códigos para el tratamiento y procesamiento de imágenes TEM.
- Desarrollar y validar un código para la obtención de diámetro de partícula primaria.
- Obtener el diámetro de partícula primaria.
- Obtener el coeficiente de *overlapping* proyectado de las partículas.
- Obtener el radio de giro, número de partículas primarias promedio de agregados, dimensión fractal y pre-factor fractal.

2 | Marco Teórico

2.1. Hollín

El hollín son partículas pequeñas, que se producen por la combustión de hidrocarburos o durante la pirólisis [2]. Estas partículas están compuestas principalmente por átomos de carbono, pero además contienen oxígeno y hasta 10 % en moles de hidrógeno y aún mas si mas joven [39], entre otros elementos. La emisión de hollín desde un combustor o desde una llama está determinada por la competencia entre la formación de hollín y la oxidación.

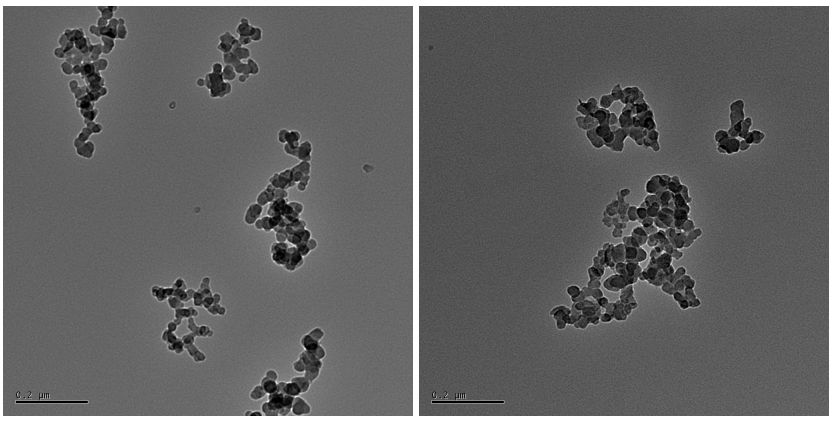


Figura 2.1: Imágenes TEM de muestras de hollín obtenidas de una llama de difusión laminar normal de etileno USP para OI = 21 % y altura HAB = 25 *mm*.

La emisión de hollín al ambiente tiene efectos directos e indirectos en este. Directamente, altera la radiación global al absorber y dispersar la luz, lo cual reduce el flujo de radiación solar neta a la superficie de la tierra. La absorción de la luz hace que se caliente mas la atmósfera. Del mismo modo, la deposición de hollín en las superficies de hielo y nieve aumenta la absorción de la superficie de la energía solar, calentando y potencialmente derritiendo el hielo y la nieve [40]. Los efectos indirectos en el clima se deben a la capacidad de las partículas de hollín para alterar las propiedades de las nubes al servir como nudo de condensación de

[2] Proceso en el cual el combustible altera su estructura molecular en presencia de altas temperaturas.

nubes (CCN) [41, 42]. Para nubes con el mismo contenido de agua líquida, un aumento en el número de CCN conduce a pequeñas gotas de nubes. Se espera que estas nubes sean mas reflexivas, tenga una vida más larga y produzca menos precipitación [43].

Otro aspecto negativo del hollín es debido al hecho de que sean partículas tan pequeñas y de composición tóxica, lo hace peligroso para la salud de las personas, siendo fáciles de respirar causando enfermedades coronarias, asma, bronquitis y otras enfermedades respiratorias [44]. La toxicidad inducida por la exposición o la inhalación de partículas de hollín depende en gran medida del tamaño y el contenido de las partículas de hollín. Por ejemplo, los contenidos de OC [3], que son más abundantes en hollín en la etapa inicial de formación, se han encontrado más tóxicos en pruebas in vitro [45]. Se ha sugerido basándose en experimentos con animales que las partículas pequeñas de hollín de aproximadamente 100 nm o menos, conocidas como partículas de hollín ultrafinas (UFP), tienen más probabilidades de causar enfermedades respiratorias y circulatorias [46]. La absorción de la luz por partículas de hollín también está fuertemente correlacionada con los tamaños de las partículas, así como con sus índices de refracción, que están determinados por la composición química del hollín [47].

Además, las partículas de hollín producidas durante procesos de combustión afectan significativamente el rendimiento y durabilidad de muchos sistemas de ingeniería como las turbinas a gas y motores diesel [48]. Por otro lado, se ha demostrado que un incremento en la producción del hollín aumenta la tasa de liberación de energía [25] lo que implica procesos mas eficiente en términos de aparatos de combustión como los hornos industriales, lo cual conlleva una posible mayor emisión de hollín si este no es oxidado completamente. La emisión total del hollín hacia el ambiente depende del balance entre los procesos de formación y oxidación.

2.1.1. Formación de hollín

La formación de hollín es un proceso complejo que involucra la química en fase gaseosa, reacciones heterogéneas en la superficie de las partículas de hollín y dinámica de aerosoles de partículas. Se han identificado distintas etapas en la formación de hollín, como la creación de partículas, crecimiento de superficie y una posterior, llamada oxidación (ver Fig. 2.2).

La formación, comienza con la pirólisis de combustibles en condición de mezcla rica, que constan de complejas cadenas de hidrocarburos (etileno, metano, propano, etc.), en la cual alcanzan altas temperaturas y se empiezan a descomponerse en fragmentos, que serían las moléculas precursoras del hollín. Estos fragmentos pequeños, se comienzan a unir formando hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) ligeros en fase gaseosa. Los PAH, crecen continuamente y se nuclean lo cual conduce eventualmente a la formación de partículas de carbono a nano-escala (NOC) [49], con diámetros del orden de 1 nm y con masas de alrededor

[3] Carbono orgánico

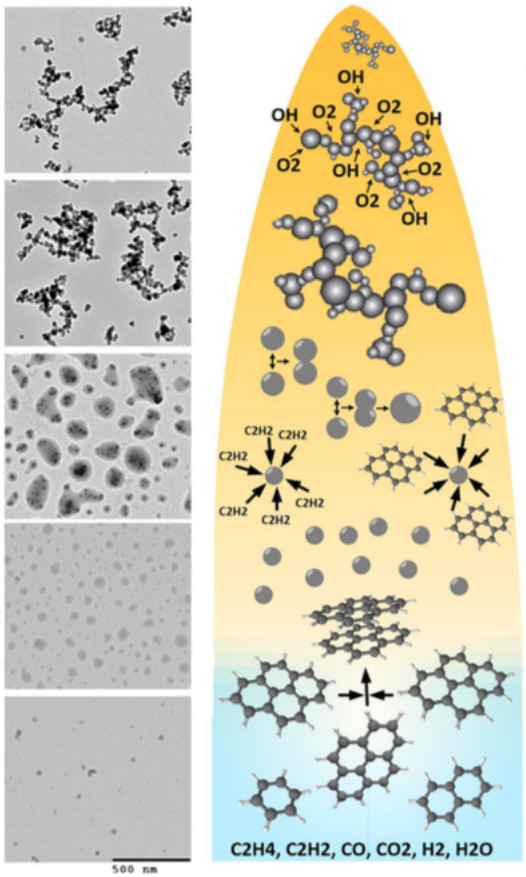


Figura 2.2: Evolución de la morfología del hollín. En el lado izquierdo se muestran imágenes TEM a diferentes alturas sobre la llama adquiridas en la línea central en una llama de difusión laminar. Fuente: [1]

de 1000 *amu* [50]. Las *NOC* o partículas primarias naciente, crecen debido al crecimiento de superficie a través de reacciones químicas, la condensación superficial de los *PAH* y debido a la coagulación por colisión de moléculas en fase gaseosa [51] y la coalescencia química.

Luego, el crecimiento de las partículas primarias ocurre por la adición de especies de hidrocarburos pequeños (HACA [4])[52]. Inicialmente, las partículas que se forman poseen un aspecto cuasi-líquido (conocido como hollín joven) que luego va cambiando hasta ser mas carbonizadas y sólidas (hollín maduro). En este proceso de avance y cambio, van liberando hidrógeno (H), se solidifican y comienzan a colisionar. Esta colisión de partículas trae como consecuencia la formación de agregados de hollín con estructura fractal.

Finalmente,cuando los agregados comienzan a estar mas cerca de la punta de la llama, aunque puede ocurrir en cualquier momento del proceso, se produce la oxidación. La oxidación es la principal forma en la que se reduce la concentración de hollín que se libera a la atmósfera, debido a que todos los productos de carbono reaccionan para producir CO y no son más efectivos en la formación de hollín. En llamas ricas, los

[4]Por su sigla en inglés Hydrogen-Abstraction-Carbon-Adition

radicales OH producen la oxidación, mientras que en condiciones estequiometricas y pobres, el O_2 y OH son las encargadas.

Los procesos de formación se pueden observar experimentalmente, por ejemplo, en llamas laminares. La forma estructural del carbono y la composición química del hollín puede variar dependiendo de ciertas condiciones, tales como temperatura, presión, tipo de combustible y oxidante, mezcla homogénea o llamas de difusión, etc. Lo mencionado, no solo varía los productos de la fase gaseosa, si no que también se ven afectadas las etapas posteriores como la fase sólida, lo cual implica diferente reactividad y crecimiento superficial, variación de la movilidad de las partículas, lo cual deriva en una morfología del agregado diferente.

La agregación de nano-partículas para formar estructuras mas grandes es un proceso importante para varios ámbitos de la ciencia y la tecnología. Los agregados generalmente tienen una compleja estructura con una baja densidad promedio. Aspectos de la estructura de los agregados que se forman y los procesos de formación de hollín, se pueden describir en términos de los conceptos de geometría fractal.

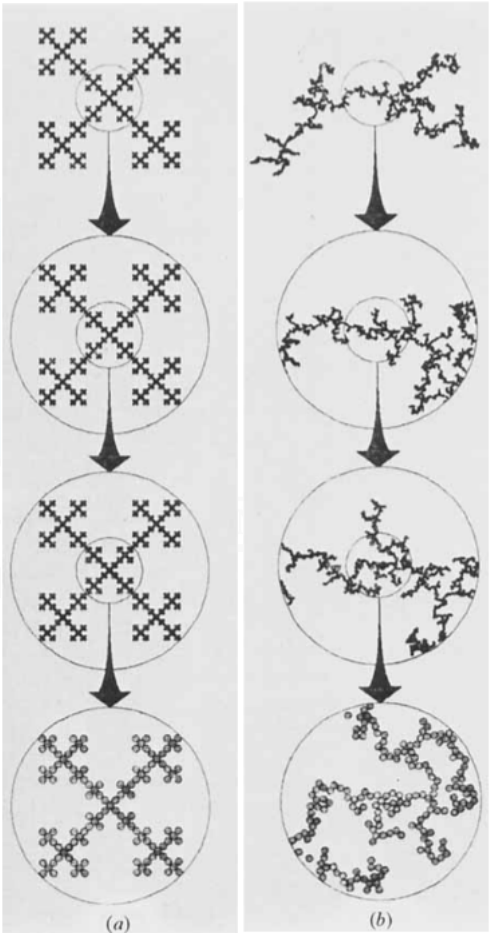
2.2. Geometría fractal

En la naturaleza y en el ámbito científico, existen algunas estructuras las cuales no pueden ser descritos mediante el concepto de geometría Euclidiana, tales como montañas, nubes, ríos, macromoléculas, gels, superficies rugosas, etc. En el año 1975, Mandelbrot [53], presentó el concepto de fractales, el cual ha permitido un análisis cuantitativo de la mayoría de las características de estos complejos objetos. La geometría fractal se encuentra entre la geometría lineal y la geometría del caos. Se diferencia de la conocida geometría Euclidiana, especialmente en el hecho de que el número de dimensiones puede ser una fracción.

Una de las características de los fractales es la autosimilitud, lo cual hace que su estructura permanezca constante a diferentes escalas [2, 54]. En la Fig.2.3 se muestra un ejemplo de autosimilitud, donde la Figura 2.3(a) presenta una geometría con autosimilitud de forma exacta, donde se puede ver que a medida que se va haciendo zoom a diferentes partes, la geometría se mantiene invariante. Mientras que la fig. 2.3(b) corresponde a una autosimilitud estadística, lo cual implica una forma mas aleatoria del agregado. En la parte superior de las Figuras 2.3 se puede ver el agregado original, mientras que la secuencia hacia abajo muestra agrandamientos sucesivos de la zona central del agregado. Matemáticamente, la autosimilitud se explica por el escalamiento de todas las propiedades geométricas del agregado, la cual se puede representar mediante [53, 55],

$$m \propto R^D \tag{2.1}$$

donde R es la medición lineal del tamaño del objeto, M es la masa del objeto (se puede reemplazar por el número de elementos o el volumen, dependiendo del contexto en que se este analizando), y D es la



(a) Autosimilitud determinista. **(b)** Autosimilitud estadística.

Figura 2.3: Esquema de estructuras autosimilares. Fuente: [2]

dimensión que define el grado de rugosidad del objeto (en las próximas secciones nos referiremos a este como D_f, dimensión fractal). Esta dimensión se puede ver como una forma de medir el grado de ocupación del espacio de las partículas del agregado. Por lo que, si las partículas se encontraran distribuidas simplemente en una línea recta, entonces $D_f = 1$; si las partículas se colocaran en una matriz bidimensional, $D_f = 2$. En el caso de la Figura 2.3(a) se puede ver que si se multiplica el radio del circulo por 3, el número de partículas que contiene se multiplica por un factor de 5, por lo que la dimensión fractal esta dada por $ln(5)/ln(3)$. En el caso de la Figura 2.3(b), se debe realizar un promedio sobre muchos agregados estadísticamente equivalentes para obtener una ley de potencia con suficiente precisión.

En objetos o agregados reales, la ecuación 2.1 esta límitada por tamaño máximo del objeto y el tamaño de los componentes mas pequeños. En el caso del hollín, para asegurar la igualdad de la ecuación 2.1, se introducirá una constante de proporcionalidad (prefactor fractal). Por lo que cada parámetro fractal será específico de un tipo de patrón geométrico y tipo de agregación.

2.2.1. Geómetria fractal de los agregados de hollín

La morfología de los agregados fractales se puede describir por una relación de poder. Esta relación se obtiene de la integración de la función de autocorrelación [56], que expresa la probabilidad decreciente de que las partículas primarias existan a una distancia del centro de gravedad del aglomerado, al ir aumentando la distancia. Esta función puede ser representada como:

$$g(r) = g\left(\mid r_j - r_i \mid\right) = \frac{1}{4\pi}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{\phi(r_i)\phi(r_j)}{\mid r_j - r_i \mid} \tag{2.2}$$

Donde $g(r)$ es la probabilidad de tener material a una distancia r de un punto de referencia i. Si es que $\phi = 1$, entonces hay material en el punto de interés, en caso contrario $\phi = 0$. La ecuación 2.2 se comportará de diferentes formas dependiendo de la escala. Si R_g es el radio de la esfera abarcando el agregado,

- Cuando $r > R_{agg}$, la distancia observada es mayor que el radio del agregado por lo que la probabilidad de encontrar material tiende a cero, $g(r) \to 0$. Esto debido a que la región estudiada, r, se encuentra fuera del agregado.
- Cuando $r_p < r < R_{agg}$, la función de autocorrelación de densidad sigue la regla de auto-similitud [57].

$$g(r) \propto r^{(D_f - \Theta)} \tag{2.3}$$

Donde Θ es la dimensión espacial, que en este caso será 3, y r_p es el radio de la partícula principal.

Para forzar la condición de convergencia de $g(r) \to 0$ en la determinación de la dimensión fractal de la ecuación 2.3, se utiliza la función de *cut-off* $h(x)$ [58],

$$g(\Upsilon) \propto r^{(D_f - d)} h(x), \tag{2.4}$$

donde $h(x) = r/\xi$ y r es la distancia al punto de referencia y ξ es el largo característico al agregado fractal. El *cut-off* se realizará de tal manera que la densidad del material debe ser cero en el radio exterior del agregado (R_{agg}).

Integrando la ecuación 2.3 para distancias $r < R_{agg}$, que implica todo lo que esta dentro de la zona de interés, lo cual da como resultado la siguiente relación de proporcionalidad [56],

$$N \propto (R)^{D_f} \tag{2.5}$$

donde R es el tamaño adimensional del agregado o largo característico que se define como $R = R_g/r_p$.

Cuando los agregados de hollín son considerados monodispersos y en un punto de contacto, la relación 2.5, se transforma en la siguiente ecuación:

$$\frac{m_a}{m_p} = N_p = k_f \left(\frac{R_g}{r_p}\right)^{D_f} \tag{2.6}$$

En la cual, la relación de masa mencionada anteriormente (ec. 2.1) se reemplaza por el número de partículas primarias que componen un agregado (N_p), k_f es el pre-factor fractal que se define como una constante de proporcionalidad, m_a es la masa del agregado y m_p la masa de las partículas primarias. Cabe señalar, que años después Oh y Sorensen [10], demostraron que la ecuación 2.6 es valida para agregados con cierto grado de *overlapping* y que no están solo en un punto de contacto.

En la imagen 2.4 se muestran distintos agregados generados numéricamente [3] en donde se puede ver como va variando la dimensión fractal con las variaciones en la geometría de los agregado numéricos.

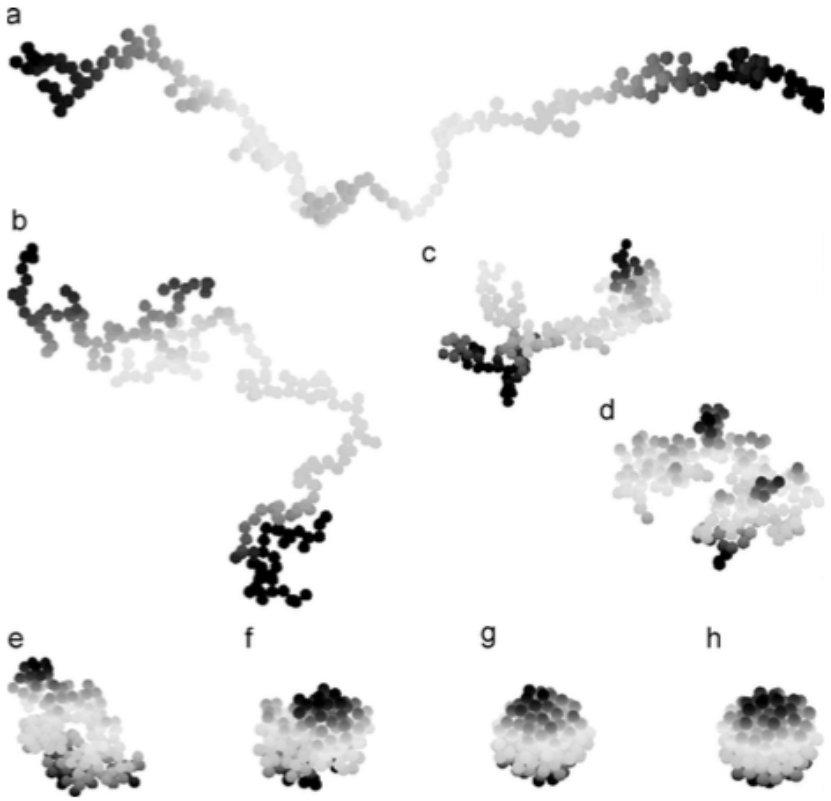


Figura 2.4: Ejemplos de agregados fractales con $N_p = 200$ y diferentes D_f y k_f. Los agregados (a)-(g) tienen $D_f = 1.25$, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, respectivamente y $k_f = 1.6$. El agregado (h) tiene $D_f = 3$ y $k_f = 1.2$. Fuente: [3]

2.3. Llamas de difusión laminar

Para el estudio experimental de la morfología del hollín se pueden utilizar distintos tipo de llamas que representas diferentes fenómenos. La llama de una vela, incendios forestales o las llamas generadas en quemadores industriales son algunos ejemplos de llamas de difusión laminar que vemos frecuentemente en nuestro entorno y naturaleza. Una llama de difusión laminar, es una llama en la cual el combustible y el oxidante inicialmente se encuentran separados y difunden hacia una zona de reacción desde lados opuestos de la llama. La velocidad en la cual ocurre la combustión esta determinada por la velocidad con que lo gases se aproximan a la zona de reacción, lo que a su vez depende de las características de los combustibles.

Las llamas de difusión puedes ser laminares o turbulentas. Las primeras se generan cuando el número de Reynolds del combustible y del oxidante son lo suficientemente pequeños para que no se genere turbulencias en la llama, obteniendo llamas estables y homogéneas que facilitan su estudio. Esto a diferencia de las llamas turbulentas que presentan velocidades más altas provocando inestabilidades, lo cual las hace difícil de estudiar. Debido a esto para el estudio de las llamas turbulentas se utiliza el concepto de *Flamelet* [59], el cual consiste en modelar una llama turbulenta a través de un conjunto de llamas laminares. Este concepto logra que el estudio de las llamas laminares sea útil para el estudio de las llamas turbulentas que son las utilizadas mas frecuentemente en aplicaciones o en la naturaleza.

Las llamas de difusión laminar resultan adecuadas para estudiar, por ejemplo, el proceso de evolución del hollín [37] debido a que tienen las siguientes características:

1. Representan una versión más simple de llamas más complejas que se ven en la práctica [60].
2. Tienen los procesos físicos y químicos que afectan al hollín.
3. Las llamas *co-flow* son multidimensionales [61].
4. Son relativamente simples para su modelación numérica [61, 62].

2.3.1. Llamas de difusión normal

Una llama de difusión normal (NDF[5]) son llamas generadas en un quemador co-anular, por la que, por el tubo central fluye un combustible y por el anillo exterior circula el oxidante (ver Fig.2.5). Según la cantidad de aire que haya en la configuración, la llama puede estar con exceso o escasees de aire, lo cual determina su forma. Cuando hay exceso de aire la llama es alargada y con su punta cerrada; caso contrario, cuando hay escasees, la forma es cónica y con la punta abierta.

[5]Del inglés normal diffusion flame.

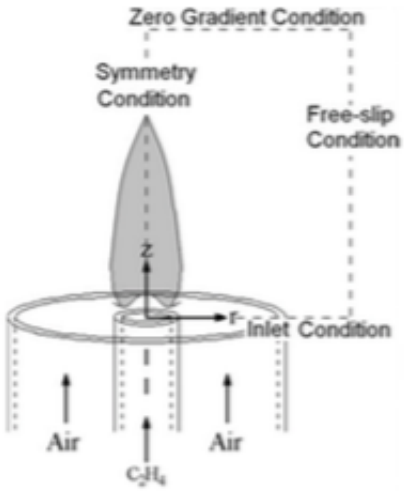


Figura 2.5: Esquema de un quemador Santoro. Fuente: [4]

2.3.2. Llamas de difusión inversa

La llama de difusión inversa (IDF[6]), se diferencia del NDF en que ahora por el tubo central del quemador fluye el oxidante y por el anillo exterior el combustible. Como el combustible se encuentra por el exterior del aire (ver Fig. 2.6), se tiene otra sección por donde fluye un gas inerte, generalmente nitrógeno, para evitar que se formen otras llamas debido al aire que se encuentra en el ambiente.

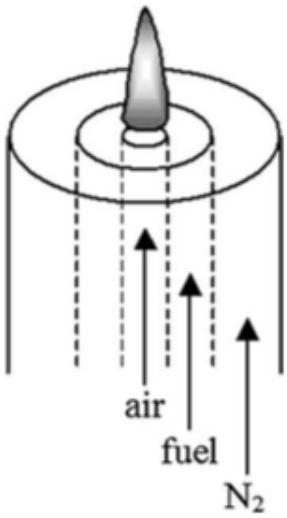


Figura 2.6: Esquema de un quemador inverso. Fuente: [5]

En las IDF el hollín se forma por el lado exterior de la llama, en donde se encuentra el combustible. Por lo tanto, el hollín escapa sin ser oxidado completamente ya que nunca pasa por las zonas de mayores

[6]Del inglés inverse diffusion flame

temperaturas de la llama sino que se mueve a las zonas exteriores que están a menor temperatura [63]. Este hollín al no estar completamente oxidado, sirve para estudiar el hollín en las etapas tempranas de su formación. Por lo que, una llama de difusión laminar inversa es considerada como una llama con una alta capacidad de emitir una gran cantidad de hollín al medio ambiente, similar a lo que ocurre con una llama de difusión normal sub-ventilada.

2.3.3. Índice de oxígeno

EL índice de oxígeno (OI) se define como, la concentración de oxígeno que esta presente en el flujo de oxidante que esta compuesto por:

$$OI = \frac{\dot{V}_{oxigeno}}{\dot{V}_{oxigeno} + \dot{V}_{diluyente}} \tag{2.7}$$

donde el diluyente puede ser argón, helio, dióxido de carbono o nitrógeno. El efecto que tiene la variación de OI en las llamas es que altera las propiedades de la zona reactiva, en cuanto a su temperatura y concentración de especies lo cual implica alteraciones en los procesos de formación y oxidación de hollín. Estudios han demostrado, que la adición de gases inertes de diluyentes, como el nitrógeno, provoca un incremento en el *smoke-point* y una disminución de la luminosidad, pero por otro lado se encontrado que este gas aumenta la formación de hollín [64].

2.3.4. Smoke-point

El concepto de *smoke-point*, se define como la altura visible de una llama en la cual comienza a emitir humo, lo que implica que comienza a escapar hollín de la punta de la llama. Este es el resultado de la competencia entre los procesos de formación de hollín y la oxidación dentro de las llamas. Cuanto mayor sea la altura de *smoke-point*, menores serán sus propiedades de formación de hollín, en términos de una mayor tasa de generación de partículas [65].

2.4. Técnicas experimentales para el estudio de la morfología de los agregados

La complejidad de las estructuras de agregados de hollín, como se menciono anteriormente, puede caracterizarse por dimensiones fractales, lo cual ha sido demostrado mediante una serie de experimentos y simulaciones. Los primeros experimentos que investigaron la naturaleza fractal de los agregados de partículas fueron los reportados por Forrest y Witten en 1979 [57]. En este experimento, depositaron partículas de humo de óxido metálico en el microscopio electrónico de transmisión (TEM), con esto lograron determinar los sustratos y la dimensión fractal utilizando técnicas de análisis de imágenes. En un estudio posterior, Schaefer et al. [66], con el fin de evitar las limitaciones del método de TEM, utilizó métodos de dispersión de la luz y rayos X para medir la dimensión fractal de los agregados de sílice coloidal in situ. Desde entonces, se han estudiado una amplia variedad de sistemas coloidales utilizando técnicas de dispersión.

Actualmente, la técnica utilizada para definir la morfología del hollín depende de su fuente de producción ya sea, si es extraído directamente de la combustión de varios combustibles, emitido por el aire o envejecido para formar aerosol. Para la caracterización de los agregados formados en llamas de combustión sirven tanto las técnica in-situ como las ex-situ. Dentro de las técnicas in-situ esta la por dispersión de luz por láser y la de incandescencia inducida por láser. La técnica ex-situ consta de dos etapas, la primera es la toma de muestras y la segunda es la observación microscópica.

2.4.1. Técnica de dispersión de luz por laser (LLS)

La técnica de dispersión de luz por laser (LLS [7]) analiza los patrones de dispersión angular producidos por una muestra de partículas al ser iluminadas por un rayo láser enfocado y continuo, polarizadas de forma lineal o aleatoria [67]. Esta técnica se basa en la medición de cambios en la intensidad de luz dispersada por las partículas no esféricas a medida que se orientan en la dirección de un campo eléctrico aplicado.

La configuración experimental básica de esta técnica consiste en un conjunto de lentes, un filtro de interferencia centrado en la longitud de onda del láser (para atenuar el ruido óptico de fondo), un polarizador lineal (para elegir si la polarización será paralela y/o perpendicular), un filtro espacial (para controlar el volumen de la sonda) y un foto-multiplicador.

Dentro de los principales inconvenientes de esta técnica esta que no puede realizar mediciones de concentración de partículas absolutas y requiere un proceso estacionario. Por el otro, una de sus ventajas es que permite la detección de partículas muy pequeñas a baja concentración y los diagramas de dispersión son muy sensibles a la morfología de los agregados.

[7] Del inglés Laser light scattering.

2.4.2. Técnica de incandescencia inducida por láser (LII)

La técnica de incandescencia inducida por laser (LII [8]) ocurre cuando un haz de láser encuentra partículas sólidas absorbentes. La energía absorbida por las partículas provoca un aumento de la temperatura de estas, y al mismo tiempo pierden energía mediante la transferencia de calor con su entorno. Si la tasa de energía es suficientemente alta, entonces la temperatura puede alcanzar niveles altos en donde puede ocurrir una significativa incandescencia (emisión de cuerpo negro) y fenómenos de vaporización. La inversión de la intensidad de la señal del LII y el decaimiento del tiempo se realiza con una suposición del modelo de la distribución del tamaño de partículas (PSD [9]), que permite determinar la concentración en volumen y el tamaño promedio de las partículas y el tamaño de los agregados pequeños.

La configuración básica del LII esta compuesta por un láser pulsado, una óptica de enfoque y una óptica de imágenes. Este método solo es sensible a partículas de hollín maduras y carbonizadas, esto debido a que las partículas deben ser lo suficientemente maduras para absorber la luz del láser con una longitud de onda específica para la incandescencia [15], lo cual no es posible en hollín joven.

La precisión de esta técnica depende en gran medida del conocimiento previo de las propiedades ópticas y morfológicas de las partículas.

2.4.3. Técnica de muestreo

El tamaño de las partículas se determina comúnmente mediante la toma directa de muestras experimental. Varios métodos diferentes han sido reportados en la literatura para la toma de muestras, como el utilizado por Saito et al. [68], quienes utilizaron una fina aguja de cuarzo para recoger muestras de una llama de difusión de hidrocarburos. El método del cuarzo proporcionó buenas muestras de hollín con una mínima perturbación de la llama tanto para la observación visual como para la observación bajo un microscopio óptico. Sin embargo, este método es inapropiado para SEM o TEM debido a la mala conductividad del cuarzo.

Cómo se menciono anteriormente, la técnica TEM in-situ consta de dos partes, la primera es la de toma de muestras, en donde se utiliza la termoforésis. Luego, una vez que se tienen las muestras de hollín, se procede a la toma de imágenes mediante observación microscópica.

2.4.3.1. Técnica de muestreo termoforético

La técnica de muestreo termoforético fue introducido por Dobbins y Megaridis [27]. La deposición del hollín por termoforésis es impulsada por la presencia de un gradiente de temperatura al interior de la capa

[8] En inglés Laser induced incandescence.
[9] Del inglés particle size distribution

límite térmica de la mezcla de gas con partículas solidas y una superficie fría. El gradiente de temperatura se produce introduciendo en los gases de la llama caliente, una superficie que esta inicialmente a temperatura ambiente (T_∞), que para este caso sería la grilla. El tiempo de la superficie dentro de la llama debe ser lo suficientemente largo para poder obtener una muestra significativa pero lo suficientemente corto como para mantener la superficie fría y para que las partículas no se sobrepongan entre sí. Las partículas que se encuentran dentro de la capa límite experimentarán difusión debido al gradiente, adquiriendo una velocidad media [69] con respecto al gas, opuesta al gradiente de temperatura. Suponiendo que las partículas están en régimen molecular libre, la velocidad viene dada por:

$$v_T = -K\frac{v_e}{T}\nabla T \tag{2.8}$$

donde K es el coeficiente de velocidad termoforética, v_e es la viscosidad cinemática del gas en el exterior de la capa límite. Teóricamente, el transporte termoforético de las partículas se puede describir mediante la siguiente ecuación [27]:

$$J_W = \frac{6Kv_e f_{v,e}}{\pi D_p^3}\left[\frac{T_\infty}{T_g}\right]^k \frac{1}{T_g}\frac{dT}{dy}\bigg|_w \tag{2.9}$$

donde J_W es el flujo de partículas, $f_{v,e}$ es la fracción en volumen de partículas en el borde externo de la capa límite, T_∞ es la temperatura de la superficie que entra en la llama, T_g es la temperatura del gas, D_p es el diámetro de las partículas, k es el exponente asociado a la conductividad térmica en una mezcla de gas respecto a la temperatura y $\frac{dT}{dy}\Big|_w$ es el gradiente de temperatura en la dirección del eje y evaluado en el borde de la superficie. De acuerdo a Dobbins et al. [27], el gradiente se puede aproximar a

$$\frac{dT}{dy}\bigg|_w = \frac{T_g - T_\infty}{\delta_t} \tag{2.10}$$

donde δ_t es el espesor de la capa límite. Detalles respecto a la aplicación experimental se verán en el Capítulo 3.

2.4.3.2. Obtención imágenes de la muestra

Una vez que se tienen las muestras hollín mediante el muestreo termoforético, se analizan mediante el uso de un microscopio de transmisión electrónica (TEM [10]) o mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM [11]).

El microscopio utilizado para el análisis de muestras de hollín (TEM) utiliza un haz de electrones

[10] Del inglés Transmission electron microscope.
[11] Del inglés Scanning electron microscope.

y campos eléctricos o magnéticos para enfocar este haz, a diferencia de un microscopio óptico, que es el que comúnmente conocemos, que utiliza un haz de luz. Además, la resolución de un TEM se limita por las longitudes de onda de los electrones.

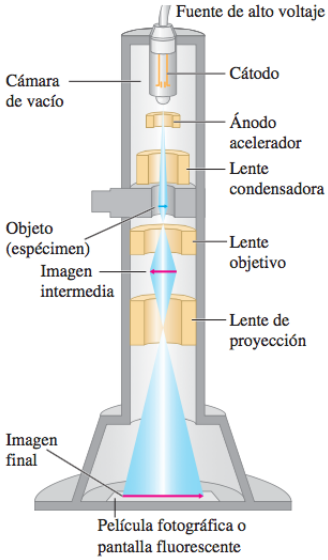
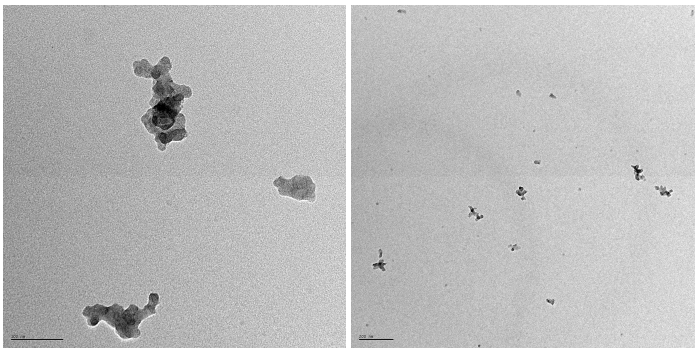


Figura 2.7: Microscopio de transmisión electrónica. Fuente: [6]

La figura 2.7, muestra el funcionamiento de un TEM, donde los electrones son emitidos por un cátodo caliente y acelerados por una diferencia de potencia que puede ser entre 10 a 110 kV. Luego de ser acelerados, pasan por un lente condensador y se forma un rayo paralelo que pasará por la muestra. Para la toma de muestras, se utilizan rejillas delgadas por lo que los electrones no son desacelerados considerablemente al pasar por ella. El lente objetivo (ver Fig2.7) forma una imagen intermedia del objeto analizado y finalmente el lente de proyección produce la imagen final. En la figura 2.8 se pueden ver dos imágenes obtenidas mediante un microscopio de transmisión electrónica a diferentes resoluciones de imagen.



(a) C_2H_4, OI = 21 %, HAB = 10 mm. **(b)** C_2H_4, OI = 21 %, HAB = 20 mm.

Figura 2.8: Imágenes TEM obtenidas para distintas alturas en la línea central de una llama de difusión laminar inversa de etileno a OI = 21 %.

Como se mencionó en un comienzo de esta sección otra forma de obtener imágenes de la muestra es mediante un microscopio electrónico de barrido. En el SEM el haz de electrones se concentra en una línea y luego se hace un barrido de la muestra, donde los electrones son reflejados y luego recolectados por el ánodo, para así lograr la realización de la imagen.

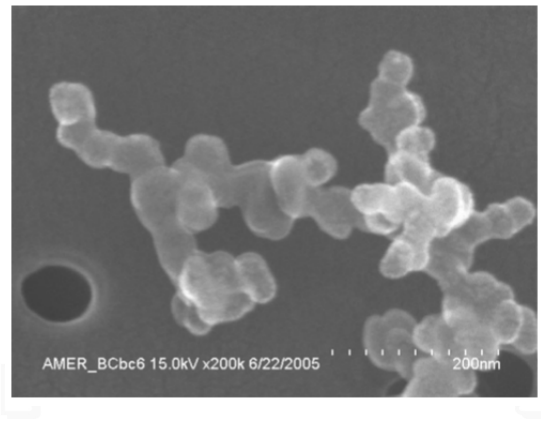


Figura 2.9: Zoom a imagen obtenida mediante SEM para una muestra de llama de premezcla de etileno. Fuente: [7]

Al utilizar este tipo de técnica se debe tener cierto cuidado con los protocolos de muestreo y el almacenamiento de las muestras, ya que pueden afectar en el análisis de los parámetros fractales de los agregados [70]. Por otro lado, Lee et al. [71], estudio el nivel de intrusividad de la rejilla de muestreo y el diseño de esta que menos afecta la toma de muestras. En cuanto al tiempo de permanencia que la grilla debe estar dentro de la llama, Dobbins et al. [27] determinaron un tiempo en el cual se lograr cubrir aproximadamente el 10 % de la grilla, este es el tiempo mas comúnmente utilizado en la literatura. Años después, Kempema et al. [14] realizó un estudio mediante simulaciones numéricas del efecto que tiene la termoforesis sobre las partículas de hollín y así determinar los tiempos de permanencia y la mejor ubicación dentro de la llama.

Respecto a la obtención de las imágenes, Kondo et al. [72] realizó un estudio de los métodos de observación de las TEM, dependiendo en que zona de la rejilla se toma la imagen. La ventaja de este método es que describe la forma real de las partículas y mide el tamaño del monómero directamente, pero requiere un muestreo cuidadoso.

2.5. Análisis imágenes TEM's

2.5.1. Diámetro de partículas primarias

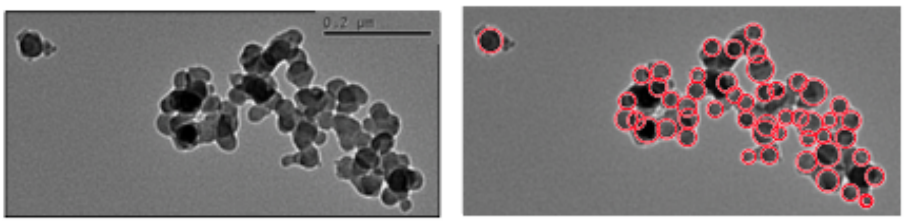
El cálculo del tamaño de partículas primarias a partir de imágenes TEM's es un desafío complejo debido a la irregularidad de su forma y nivel de gris, su dispersión de tamaño, la presencia de *overlapping* y ruido en las imágenes. Comúnmente el tamaño de las partículas, se mide de forma manual, detectando los

contornos circulares de las partículas cercanas a los bordes de los agregados [73, 74], pero este método es un proceso excesivamente largo. Debido a esto, hay un fuerte incentivo por desarrollar distintos métodos para automatizar de la mejor forma la medición del diámetro. Es así, como actualmente existen principalmente métodos semi-automáticos y automáticos. Dentro de estos, se encuentran unos basados en la transformada de Hough [31, 75] y otros en el método de distancias Euclidianas [9, 32, 76]. Cabe señalar que los métodos automatizados de medición también se han basado en mediciones manuales para la calibración y/o validación de los resultados.

2.5.1.1. Métodos de la transformada de Hough

Este método se basa en un algoritmo [77] muy utilizado para el reconocimiento paramétrico de formas geométricas conocidas (curvas como círculos, líneas y elipses) en imágenes digitales.

En el año 2012, Grishin et al [31] desarrolló el primer método automático de detección de partículas primarias basándose en la transformada circular de Hough (CHT) [78] en la cual se utilizan curvas parametrizadas de acuerdo al tipo de geometría que se esta buscando identificar ya sea línea, círculo, elipse, etc. cuya dimensión del espacio de parámetros es igual al número de parámetros de la curva. El problema de este método es su alta complejidad computacional llegando hasta $O(\Gamma^2)$ en el peor caso, en que Γ es la dimensión de la imagen analizada. Debido a esto, es prácticamente imposible procesar imágenes de alta resolución mediante la transformada de Hough. Para no tener estos inconvenientes, Grishin et al [31], propone un método modificado en donde se buscan intersecciones de pares de partículas, asumiendo estructuras perfectamente esféricas. Además, solo detecta las partículas que se encuentran en el borde del agregado (Fig. 2.10). Estas dos modificaciones logran reducir el costo computación, pudiendo procesar imágenes de alta resolución.



(a) Imagen TEM original. **(b)** Detección de partículas primarias.

Figura 2.10: Aplicación del método de Hough para la detección de partículas primarias. Fuente: [8]

Wang et al. [79] propusieron una secuencia de 3 etapas para el procesamiento de imágenes para facilitar la detección automática y el dimensionamiento de partículas y agregados. La secuencia comienza con la aplicación de distintos métodos como filtrado mediano, auto-inversión y auto-resta para poder eliminar el ruido de las imágenes. Luego, se realiza un método de detección de bordes que se acoplo con un algoritmo modificado del CHT, para así garantizar que la información de las regiones internas y periférica de los agregados se pueda usar para la detección de partículas primarias dentro de los agregados. El algoritmo

modificado de CHT, requiere que se les ingrese como valores de entrada el rango de diámetro y el factor de sensibilidad, ya que así se logra una mayor eficiencia computacional y se puede obtener una estimación mas precisa.

En el año 2017, Mirzaei et al. [75], realizaron un algoritmo utilizando la CHT, este detecta los bordes en los cuales exista un cambio brusco en el nivel de escala de gris para generar el espacio de posibles bordes de partículas. Luego, realiza una estimación de los centros de las partículas principales, reduciendo el espacio de búsqueda de Hough a una dimensión.

2.5.1.2. Métodos de la distancia Euclidiana (EDM)

Este método se basa en el algoritmo de distancia Euclidiana propuesto por Danielsson [80], en el cual se puede determinar para cada pixel en un dominio, su menor distancia al borde del objeto. Para esto, a cada pixel se le asigna una intensidad en la escala de grises que corresponde a su distancia al borde mas cercano.

Bescond et al. [9] aplicó la distancia euclidiana en imágenes binarias. En la figura 2.11, se puede ver la imagen original de los agregados (imagen 1), luego en 2 la misma imagen en su forma binaria a la cual se le aplica el mapeo de distancia euclidiana explicada en 3 para finalmente verse traducido en pixeles en la escala de grises representando las distancias de cada pixel blanco, de la imagen 2, al fondo de la imagen. Se puede ver que las intensidades mas cercanas al blanco en la imagen 4, representan una mayor distancia al fondo que los pixeles mas grises.

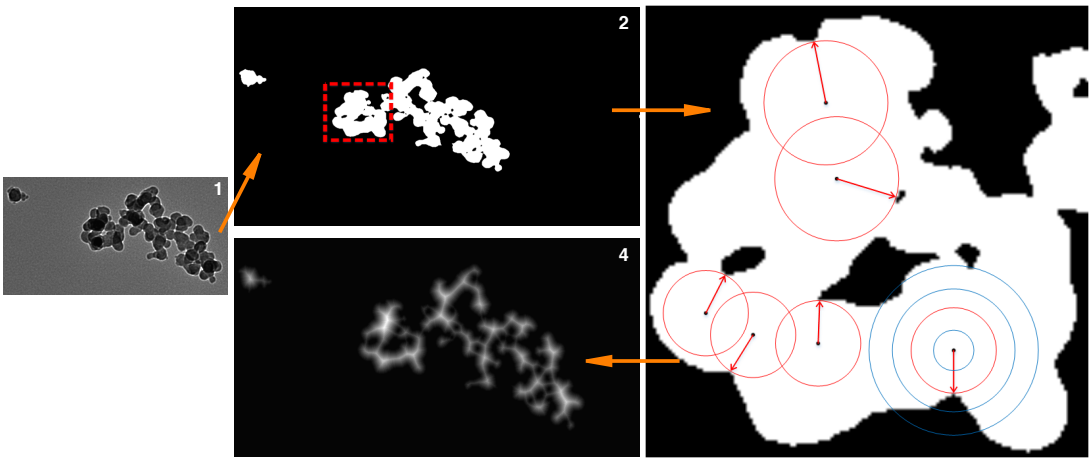


Figura 2.11: Ejemplo de aplicación del metodo EDM desarrollado por Bescond et al.[9]. Donde (1) es la imagen original, (2) la imagen en binario, (3) es un zoom al cuadro rojo representando EDM y (4) se pueden ver las intensidades de los pixeles representando las distancias al fondo de la imagen para cada pixel blanco de la imagen (2).

Luego, se realiza una operación de apertura morfológica, con un elemento estructural circular de diámetro k, eliminando así los elementos que tienen tamaño menor a $(2k + 1)$, donde k corresponde al valor

del *threshold* aplicado que va desde 1 al valor del pixel más intenso encontrado al aplicar EDM, osea la mayor distancia desde un pixel del objeto al pixel del fondo de la imagen mas cercano. Repitiendo esto para todos los niveles de k posibles para cada caso, emerge una función sigmoidal que relaciona el número de pixeles blancos que quedan después del procesamiento a un nivel k de *threshold*. Lo cual, luego de hacer un ajuste de mínimos cuadrados ordinario se obtiene un diámetro de partícula promedio.

Por otro lado, en el mismo año, De Temerman et al. [76] desarrolló un método semi-automático en donde la partículas primarias son detectadas en imágenes TEM binarizadas por segmentación de *watershed* y sus tamaños son medidos utilizando EDM. Dentro de las ventajas de este método es que no esta limitado por asumir cierta forma para las partículas y estos no deben estar necesariamente en los bordes del agregado para ser detectados. El enfoque de este método es la obtención del tamaño mínimo de las partículas.

Dos año después, Dastanpour et al [32] propuso un procedimiento que se basa en la variación de la función de auto-correlación 2D a diferentes distancias r medida desde el esqueleto principal de los agregados, lo cual es obtenido mediante EDM. La principal desventaja de este método es que no proporciona información respecto a la distribución del tamaño de las partículas primarias, solo se obtiene el valor promedio.

2.5.2. Agregación de partícula de hollín

La agregación de las partículas de hollín, generalmente se considera como partículas principales circulares monodispersas que se encuentran en un punto de contacto (*point touch*). Sin embargo, los estudios experimentales con imágenes TEM de partículas de hollín obtenidas de llamas o motores, han demostrado que las partículas no están en un punto de contacto, sino que se superponen entre sí (*overlapping*) y las áreas de contacto entre las partículas primarias vecinas muestran un perfil uniforme (*necking*), ver figura 2.12.

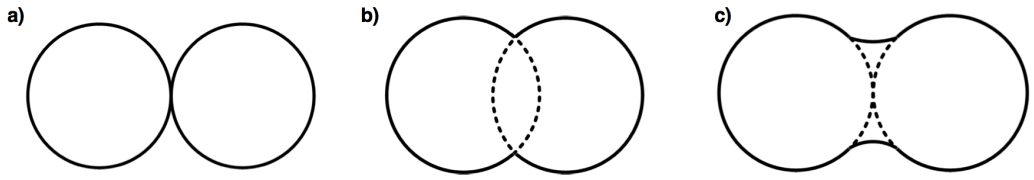


Figura 2.12: Esquematización de la agregación de partículas de hollín. a) *Point touch*, b) *overlapping* y c) *necking*.

El *overlapping* reduce la masa total del agregado, ya que las partículas se sobreponen. Mientras que en el *necking*, aumenta la masa del agregado debido a la deposición de material en la región de contacto entre las partículas vecinas. Los parámetros que definen el *overlapping* y el *necking* son C_{ov} y α [81], respectivamente.

2.5.2.1. Overlapping

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los modelos numéricos que simulan agregados de partículas esféricas suponen que los monómeros vecinos se tocan en un solo punto, siendo que en los agregados reales, no se da comúnmente esta situación. Hay varios efectos físicos y ambientales diferentes que contribuyen a un cierto grado de *overlapping* que conducen a agregados más compactos y rígidos. Podría haber fuertes fuerzas de atracción entre partículas y/o falta de rigidez de la materia de las partículas cuando los agregados cruzan ambientes de alta temperatura o debido al impacto entre los monómeros cuando se unen entre sí. Cuando dos partículas se encuentran en *overlappig*, implica que la distancia entre ellas no será igual a la suma de los dos radios.

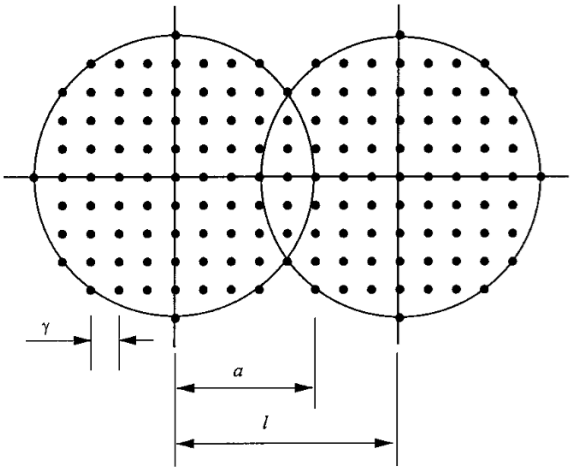


Figura 2.13: Un par de monómeros numéricos en *overlapping* con resolución $l/8$. Fuente: [10]

Basándose en esto, Oh et al. [10], definió un parámetro de *overlapping* entre dos partículas como:

$$C_{ov} = \frac{2a}{l}, \tag{2.11}$$

donde a es el radio de monómero y l el espacio entre los centros como se muestra en la figura 2.13.

Dos años después, Brasil et al. [82], en base a sus estudios numéricos, definió el coeficiente de *overlapping* proyectado.

$$C_{over,p} = \frac{(d_p - d_{ij})}{d_p} \tag{2.12}$$

Donde d_{ij} es la distancia entre los centros de las dos partículas y d_p es el diámetro de las partículas. Si

$C_{over,p} = 1$, entonces hay *overlapping* total, las dos partículas se convierten en una sola partícula. Luego de observar imágenes proyectadas de mas de 300 pares de partículas de tamaño uniforme [83], se compararon los valores de coeficiente de *overlappig* proyectado con los valores tridimensionales reales asignados al construir las imágenes numéricas, obteniéndose que el coeficiente real escala con el proyectado según:

$$C_{over} = \varsigma_1 C_{over,p} - \varsigma_2 \tag{2.13}$$

Donde $\varsigma_1 = 1.1 \pm 0.1$ y $\varsigma_2 = 0.2 \pm 0.02$, valores obtenidos para las simulaciones numéricas realizadas por Brasil et al. [83] para agregados fractales con $D_f = 1.78$ y han sido utilizados para agregados bajo diferentes condiciones [84, 70, 85].

2.5.3. Número de partículas primarias en un agregado

Los primeros estudios respecto a número de partículas primarias en un agregados los realizó Medalia [86] en el año 1967, en su seguidilla de estudios llego a proponer que el volumen efectivo de los agregados de carbón negro compuestos de N_p partículas es proporcional a N_p elevado a una potencia mayor que la unidad, de tal forma que con un número creciente de partículas por agregado, el agregado se vuelve mas abierto y voluminoso. Esta propuesta viene de los estudios realizados en simulaciones de flóculos [87, 88, 86].

Medalia, en su estudio de 1970, propuso [89] reemplazar un agregado de partículas de carbono por una esfera equivalente de diámetro d, de tal forma que el área transversal (o proyectada), $\pi^2 d^2/4$, sea igual al área proyectada del agregado en la imagen TEM. Entonces, el volumen del carbono sólido dentro de un agregado (o esfera equivalente) será:

$$V_a = N_p V_p \tag{2.14}$$

donde V_a es el volumen del agregado y V_p es el volumen de cada una de esas partículas.

Por otro lado, el tratamiento teórico de los datos de las imágenes TEM se basa en la suposición de que la relación entre las propiedades medidas (bidimensionales) y las calculadas (tridimensionales) de un agregado es la misma que para un floculo simulado orientado aleatoriamente al menos en las bases estadísticas. Para un floculo simulado se determino [86]:

$$N_p = \left(\frac{A_a}{A_p}\right)^{\alpha} \tag{2.15}$$

donde A_p es el área proyectada de una partícula primaria, A es el área proyectada del agregado y α es un exponente que se encontró [86] que es igual a 1.15. El desarrollo de la ecuación 2.15 ha sido ampliamente

utilizada en investigaciones ya sea de forma directa o como base para el desarrollo de otras ecuaciones [82, 30].

2.5.3.1. Método de Brasil et al.

Brasil et al. [82], realizaron una receta para la caracterización de agregados fractales. Dentro de las características de los agregados que propusieron, está el número de partículas primarias, donde al relacionar las masas y áreas proyectadas del agregado y las partículas primarias, obtienen la siguiente relación entre el área proyectada del agregado (A_a) y el número de partículas (N) [30, 82, 90, 56]:

$$N = k_a \left(\frac{A_a}{A_p}\right)^{\alpha_a}, \tag{2.16}$$

donde A_p es el área proyectada de la partícula principal, α_a es un exponente empírico del área proyectada y k_a es una constante. Obteniendo $\alpha_a = 1.08 \pm 0.003$ y $k_a = 1.10 \pm 0.005$ con simulaciones numéricas de agregados. Estos valores obtenidos son concordantes con los encontrados por Meakin et al. [54] en su estudio de simulaciones de la agregación de *cluster-cluster* balístico. En los resultados encontrados por Köylü et al. [30] para agregados de hollín, basados en simulaciones numéricas y datos experimentales, confirmo que la relación potencial de la ecuación 2.16 es un buen ajuste de los datos, obteniendo $\alpha_a = 1.10$ y $k_a = 1.16$.

2.5.3.2. Método de Tian et al.

Tian et al. [11] propuso en el año 2006 una técnica de análisis de imágenes TEM que utiliza las distribuciones de niveles de grises registradas en las imágenes TEM de agregados de hollín para determinar con mayor precisión los parámetros que describen la morfología del hollín. Este método, se basa en la utilización de la densidad óptica de los pixeles en los agregados de hollín en relación a los pixeles del fondo de la imagen TEM.

El principio de este método se basa en la ley de Beer-Bouguer, en que cuando una onda de luz monocromática viaja a través de un medio homogéneo y amorfo, la intensidad de la luz decrece exponencialmente con la distancia recorrida por la luz en el medio:

$$I_l = I_0 exp(-\delta l) \tag{2.17}$$

donde I_l es la intensidad de onda óptica que deja el medio, I_0 la intensidad de onda incidente, δ el coeficiente de absorción que depende del medio que este atravesando, y l la distancia propagada por la onda

óptica por el medio. Como δ es una constante para un medio homogéneo y amorfo, el tamaño del medio puede ser descrito por

$$l \propto -log\left(\frac{I_l}{I_0}\right) \tag{2.18}$$

Como se muestra en la figura 2.14, en el proceso de la obtención de imágenes TEM, una onda de electrones viaja a través de los agregados de hollín y de la grilla de carbono, resultando en un rango de niveles de grises que generan una imagen proyectada. Esta atenuación por onda de electrones, sigue la ley de Beer-Bourguer, pero para utilizar la ecuación 2.17, se debe reemplazar el coeficiente de absorción por la dispersión de sección transversal que es una función del número atómico.

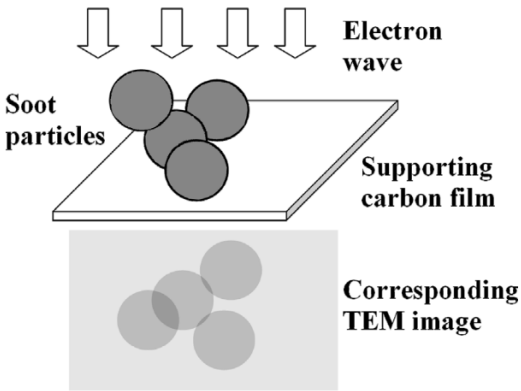


Figura 2.14: Esquematización del proceso de obtención de imágenes TEM. Fuente: [11]

Tian et al. [11] propone que para realizar una relación cuantitativa entre la intensidad de pixeles (en escala de grises) y el espesor del hollín en la dirección perpendicular al plano de la imagen, se pueden realizar las siguientes suposiciones:

1. La estructura interna de todos los agregados de hollín es homogénea y amorfa.
2. La intensidad del haz de electrones transmitido a través del punto más grueso del agregado está dentro del rango dinámico de respuesta del detector de la TEM.
3. Dentro de cada imagen TEM, el espesor de la grilla de carbono permanece uniforme en todas partes.

Así, se puede definir la densidad óptica de cada pixel en una imagen TEM como:

$$DO(x, y) = -log\left(\frac{I(x, y)}{I_{incidente}}\right) \tag{2.19}$$

donde $DO(x, y)$ es la densidad óptica en el pixel (x, y), $I(x, y)$ es la intensidad del pixel y $I_{incidente}$ es la intensidad incidente del haz de electrones que atraviesa los agregados de hollín y la grilla de carbono.

Además, se tiene una densidad óptica del fondo de la grilla (DO_{fondo}), que incluye la atenuación de la luz, que se define como:

$$DO_{fondo} = -log\left(\frac{I_{fondo}}{I_{incidente}}\right) \tag{2.20}$$

donde I_{fondo} es la intensidad del fondo, la cual es uniforme. Con esto, se puede definir una densidad óptica relativa, DO_{rel}, de cada pixel en la imagen en comparación con DO_{fondo},

$$DO_{rel}(x, y) = DO(x, y) - DO_{fondo} = -log\left(\frac{I(x, y)}{I_{fondo}}\right). \tag{2.21}$$

Relacionando las ecuaciones 2.18 y 2.21, se obtiene:

$$l_{\text{hollín}} \propto DO_{rel}(x, y), \tag{2.22}$$

donde $l_{\text{hollín}}$ es el espesor óptico del agregado de hollín atravesado por el haz de electrones, en el pixel (x, y) que se esta analizando. Con la ecuación 2.22, el volumen de cada agregado de hollín se puede relacionar con la densidad óptica relativa con:

$$V_{ag} = \int_{A_a} l_{\text{hollín}} dA = C \int_{A_a} DO_{rel}(x, y) dA = C\overline{DO}_{rel,a} A_a \tag{2.23}$$

donde V_a es el volumen de cada agregado, C es una constante de calibración que relaciona $l_{\text{hollín}}$ y DO, $\overline{DO}_a$ es la densidad óptica promedio de la proyección del área del agregado analizado.

Considerando la ecuación 2.14, el número de partículas de un agregado puede ser obtenido con la siguiente ecuación,

$$N = \frac{V_a}{V_p} = C\frac{6\overline{DO}_{rel,a} A_a}{\pi \overline{d_p}^3}, \tag{2.24}$$

donde V_p es el volumen de una partícula principal de un agregado compuesto por partículas sin dispersión y $\overline{d_p}$ es el diámetro promedio de las partículas principales. El valor de la constante C, se obtiene en base a una partícula principal de área proyectada A_{ref} y con densidad óptica relativa promedio ($\overline{DO}_{ref,a}$). Además, el radio de la partícula principal asociado a su área proyectada se puede considerar como $r_{ref} = \sqrt{A_{ref}/\pi}$, utilizando la ecuación 2.23 se obtiene,

$$C = \frac{4}{3}\frac{\sqrt{A_{ref}}}{\sqrt{\pi}\overline{DO}_{rel,ref}}, \tag{2.25}$$

donde para $DO_{rel,ref}$, se utiliza la densidad óptica mas probable dentro de un agregado según lo propuesto por Tian et al. [91]. Por lo que, el número de partículas en un agregado se puede obtener por:

$$N = 8\frac{\overline{DO}_{rel,a}}{\overline{DO}_{rel,ref}}\frac{A_a\sqrt{A_{ref}}}{\pi^{1.5}\overline{d_p}^3} \tag{2.26}$$

Además, este método propone un coeficiente de *overlapping* (ϕ), de cada agregado de una imagen TEM,

$$\phi_{ag} = \frac{A_{max,a}}{A_a} = \frac{\pi N_a \overline{d_p}^2}{4A_a} \tag{2.27}$$

donde $A_{max,a}$ es la máxima área proyectada para el mismo número de partículas principales. La ecuación 2.27, se utiliza para definir el nivel de *overlapping* de partículas principales en cada agregado de hollín, lo cual también sirve de criterio para determinar agregados no deseados o falsos. Para un agregado de hollín deseado, se espera que el coeficiente de *overlapping* sea mayor o igual a 1.

2.5.3.3. Método Moran et al.

En el año 2017, Moran et al. [92] generó agregados numéricos de diferentes tamaños, para estudiar la influencia de la polidispersión y *overlapping* en los parámetros de la morfología del hollín, utilizando una dimensión fractal típica y un pre-factor relevante para el hollín. Para este estudio, comparó los métodos de Brasil et al. [82] y Tian et al. [11] para la obtención del número de partículas principales, demostrando que estos métodos pueden ser mejorados significativamente utilizando la relación entre el área proyectada del agregado y el área proyectada de las partículas promedio, en vez de usar el área proyectada de una partícula esférica con el radio medio de partículas primarias para el caso del primer método. En el caso de Tian et al. [11], se recomienda utilizar el volumen de partícula primaria promedio, en lugar del volumen de una partícula esférica que tiene el radio de la partícula primaria promedio.

Dastanpour y Rogak [93], propusieron que si se considera un agregado que consiste en N monómeros en punto de contacto (que siguen una distribución lognormal), el segundo y tercer momento de la distribución logarítmica proporcionan información sobre la dependencia del área superficial y la masa de la polidispersidad de las partículas principales según:

$$s_a = 4\pi\overline{r}_g^2 \exp[2ln^2[\sigma_g]]N \tag{2.28}$$

$$m_a = \frac{4}{3}\pi\rho\overline{r}_g^3 \exp\left[\frac{9ln^2[\sigma_g]}{2}\right]N \tag{2.29}$$

donde σ_g es la polidispersión de las partículas principales del agregado. Entonces, para incluir la polidispersidad al método de Tian et al. [11], explicado en la sección anterior, se considera el volumen promedio de las partículas principales como $\overline{v}_p = m_a/(\rho N)$, combinando las ecuaciones 2.24 y 2.29,

$$N = \frac{\overline{DO_{rel,a}}}{\overline{DO_{rel,ref}}} \cdot \frac{A_a \sqrt{A_{ref}}}{\pi^{1.5} \overline{r}_g^3 \exp\left[\frac{9ln^2[\sigma_g]}{2}\right]} \tag{2.30}$$

El mismo procedimiento se puede realizar para el caso que se tenga distribuciones normales de partículas principales de los agregados de hollín.

2.5.4. Tamaño de los agregados

El radio de giro (R_g) es el parámetro que comúnmente se utiliza para la descripción del tamaño de los agregados, ya que, este toma en cuenta la distribución de la masa en el espacio. Distintos estudios se han realizado para la obtención de este parámetro morfológico, los cuales se basan en distintos aspectos tales como, largo máximo, el de mínimo rectángulo o en la escala de grises de imágenes TEMs.

2.5.4.1. Método del largo máximo

En la literatura ha sido de gran uso el largo máximo proyectado (L) de un agregado como sustituto del radio de giro en la relación de los parámetros fractales. Koylu et al. [30] estudio experimental y numéricamente la estructura y las propiedades fractales de los agregados de hollín, obteniendo la siguiente relación:

$$\frac{L}{2R_g} = 1.49 \tag{2.31}$$

para agregados con $N > 100$. Oh y Sorensen [10] obtuvieron para sus simulaciones numéricas $L/2R_g = 1.45$. Luego, Brasil et al. [82] en su trabajo de 1999, gráfico $L/2R_g$ en función de N para agregados con diferentes coeficiente de *overlapping*, encontrando que para el rango de N y C_{ov} utilizado, las variaciones de $L/2R_g$ son pequeñas, sugiriendo la siguiente relación:

$$\frac{L}{2R_g} = 1.50 \pm 0.05. \tag{2.32}$$

2.5.4.2. Método de rectángulo de delimitación mínima

El radio de giro también se puede estimar a partir de una longitud característica (ver Fig. 2.15) derivada de la mínima superficie contenedora o de delimitación [30, 94, 12].

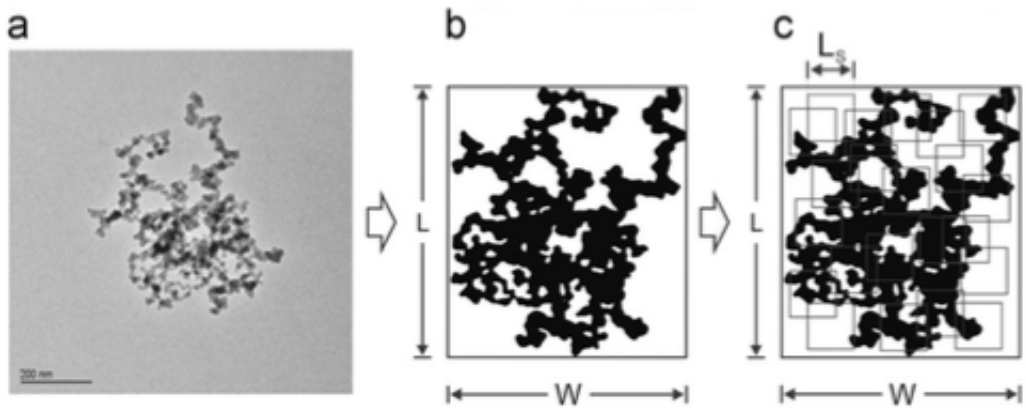


Figura 2.15: Procesamiento imagen TEM. (a) Imagen original, (b) imagen binaria, agregado delimitado por el rectángulo mínimo y (c) rotación del rectángulo contenedor. Fuente: [12]

Esta longitud característica, $\sqrt{LW}$, se usa comúnmente para relacionar los parámetros morfológicos entre sí, entonces R_g se obtiene con:

$$R_g = \frac{\sqrt{LW}}{\beta} \tag{2.33}$$

con $\beta = 2.34$ según lo obtenido por Köylü et al. [30]. Este parámetro (β), es dependiente del número de partículas principales y de la dimensión fractal [12].

2.5.4.3. Método basado en la escala de grises

En 1993, Cai et al. [95] , propusieron estudiar el tamaño de los agregados a partir de un radio de giro proyectado,

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

donde $I(x,y)$ es la intensidad, en escala de grises, del pixel (x,y), I_{total} es igual a la suma de todas las intensidades ($I_{total} = \sum_{x,y} I(x,y)$), $r(x,y)$ es la distancia desde un punto de referencia hasta el pixel (x,y) y r_{cm}^{2D} es la distancia desde la referencia hasta el centro de masa de la proyección del agregado estudiado. Cai et al. [95] encontró que para agregados de hollín con D_f cercanos a 2, $R_g^{2D} = R_g^{3D}$. Por otro lado, Köylü et al. [30] en su estudio obtuvo un valor de

$$\frac{R_g^{2D}}{R_g^{3D}} = 1.94 \tag{2.35}$$

para agregados generados numéricamente mediante DLCA.

2.5.5. Obtención parámetros fractales

A partir del análisis de imágenes TEM de agregados de hollín, se pueden obtener sus parámetros fractales a partir de diferentes métodos como: el método de mínimo rectángulo envolvente, basado en el largo máximo, *sand box* y *box counting*.

2.5.5.1. Método de mínimo rectángulo envolvente

Este método consiste en la obtención de la dimensión fractal con una regresión de mínimos cuadrados ordinarios (MCO) de la ecuación:

$$log(N) = log(k_{LW}) + D_f log\left(\frac{L^{2D}W^{2D}}{\beta \bar{r}_p}\right) \tag{2.36}$$

donde k_{LW} es el pre-factor fractal en base a LW.

2.5.5.2. Método del largo máximo

El método mas utilizado es en base a una regresión de MCO de la ecuación:

$$log(N) = log(k_L) + D_f log\left(\frac{L^{2D}}{2\bar{r}_p}\right), \tag{2.37}$$

donde k_L es el pre-factor fractal en base a L y D_f corresponde a la dimensión fractal. Suponiendo partículas principales sin dispersión ($m_a/m_p = N$), se puede juntar las ecuaciones 2.6 y 2.37, obteniéndose:

$$\frac{k_f}{k_L} = \left(\frac{L^{2D}}{2R_g}\right)^{D_f} \tag{2.38}$$

para agregados fractales su densidad másica puede ser expresada como $\rho(r) = k_m r^{D_f-3}$, donde k_m es una constante. Suponiendo que el agregado es esféricamente isotrópico, su radio de giro puede ser estimado considerando $R_g^2 = \int r^2 dm / \int dm$, entonces,

$$R_g^2 = \frac{\int_0^{\frac{L^{3D}}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(k_m r^{D_f-3}\right) r^4 \sin\theta d\theta d\phi dr}{\int_0^{\frac{L^{3D}}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(k_m r^{D_f-3}\right) r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr}, \tag{2.39}$$

resolviendo la ecuación anterior se obtiene,

$$\frac{2R_g}{L^{3D}} = \left(\frac{D_f}{D_f + 2}\right)^{1/2} \tag{2.40}$$

Debido al supuesto de isotropía que se realizó, $L^{3D} \approx L^{2D}$, con las ecuaciones 2.40 y 2.38, se obtiene:

$$\frac{k_f}{k_L} = \left(\frac{D_f + 2}{D_f}\right)^{D_f/2}, \tag{2.41}$$

Ecuación [30] que se utiliza para la obtención del pre-factor fractal (k_f) a partir de D_f y k_L.

2.5.5.3. Método del *sand box*

La técnica de *sand box* [12] [13, 57, 96], implica seleccionar un punto cerca del centro de la imagen y contar la cantidad de masa del agregado que cabe dentro de una caja de un tamaño dado centrado en el punto. Entonces, la dimensión fractal estará dada por:

$$D_f = \frac{log(N)}{log(L)} \tag{2.42}$$

donde N es la cantidad de masa de partículas contenida dentro de la caja y L es el tamaño de la caja.

2.5.5.4. Método del *box counting*

El método de *box counting* [13] consiste en cubrir el objeto que se analiza, en este caso los agregados, con cajas que tienen la misma dimensionalidad que el espacio que las contiene. Las imágenes TEM son bidimensionales, por lo que para cubrirla se utilizan cuadrados de cierto tamaño utilizando el mínimo número de estos para cubrir completamente la imagen del objeto. Luego, el proceso se repite con cuadrados mas pequeños (ver fig. 2.16).

Así, la dimensión fractal obtenida por esta técnica viene dada por:

$$D_f = \lim_{L \to 0} -\frac{log(N)}{log(L)} \tag{2.43}$$

[12] Del inglés caja de arena
[13] Del inglés conteo de cajas.

Figura 2.16: Método de box counting de una imagen de un agregado numérico. Se tienen resoluciones de 32, 16, 8, 4, 2 y 1 pixel, los cuadrados necesarios son 131, 386, 1198, 3816, 12578 y 42397, respectivamente. Fuente: [13]

donde N es el número de cuadrados que se requieren para cubrir el objeto y L es la resolución o tamaño de los cuadrados. Luego, graficando el número de cuadrados en función de la resolución en un gráfico log-log, se obtiene la dimensión fractal del agregado.

2.5.5.5. Efecto del *overlapping*

En su investigación numérica del año 2001, Brasil et al. [83], determino el efecto del *overlapping* de partículas sobre los agregados. Encontraron que el *overlapping* de partículas tiene un efecto lineal sobre el radio de giro, de acuerdo a la ecuación:

$$R_{g,C_{over}} = R_g\,(1 - C_{over}) \tag{2.44}$$

donde $R_{g,C_{over}}$ es el radio de giro con *overlapping* y R_g es cuando las partículas están en un punto de contacto solamente. Las relación se determino para $D_f = 1.78$. Como es de esperar,incluir el efecto del *overlapping* de las partículas disminuye el tamaño del agregado.

En cuanto a la dimensión fractal, obtuvieron de sus simulaciones numéricas que este parece ser insensible al *overlapping* de las partículas, mientras que el pre-factor fractal es afectado por la siguiente relación:

$$k_{f,C_{over}} = k_f exp(2.2C_{over}) \tag{2.45}$$

donde $k_{f,C_{over}}$ es el pre-factor fractal cuando se considera el *overlapping* y k_f cuando se asume que las partículas están en punto de contacto. La ecuación 2.45 fue obtenida para agregados con $D_f = 1.82$.

3 | Estado del Arte

3.1. Técnica de muestreo termoforético y TEM

Para estudiar la formación y procesos de oxidación del hollín, se pueden encontrar diversas investigaciones en la literatura sobre el tamaño, la morfología y la nano-estructura de estas partículas que han sido directamente muestras en llamas mediante las técnica de TEM, pero no ha habido mayor discusión respecto al proceso de muestreo, técnica, metodología de observación y los métodos de procesamiento de imágenes.

En el año 2008, Lee et al. [71] propusieron una metodología de diseño para el porta grilla que puedan muestrear partículas con alta resolución espacial, para la cual realizaron un análisis de vibración de flexión. Obtuvieron como resultado que si el porta muestra tiene baja rigidez, entonces se tiene como resultado muestras e partículas inexactas. En base a los resultados, diseñaron un porta muestras qe minimiza la vibración y la perturbación del flujo.

Dos años después, Ouf et al. [70] investigo la influencia que tiene la toma de muestras y los protocolos de almacenamiento en la morfología fractal del hollín estudiada en base a TEM, mediante el estudio de una llama de difusión laminar de etileno. En cuanto al almacenamiento, encontraron que el coeficiente de *overlapping* aumenta significativamente al estar en condiciones ambientales, mientras que d_p cambió ligeramente. Por el contrario, encontraron que este efecto se redujo al mantener las muestras en una cámara llena de nitrógeno, con humedad relativa de 15 % y temperatura media de 20ºC. Los parámetros fractales no se vieron afectados por las condiciones de almacenamiento. La contracción de las partículas lo explican por causa del envejecimiento en condiciones ambiente, por los fenómenos físicos y químicos que ocurren bajos estas condiciones, lo cual podría explicarse por HAP y la transferencia de O_2 y H_2O dentro de la estructura interna del hollín, de acuerdo con varios informes en la literatura. Por lo que finalmente, se concluye que las imágenes TEM deben realizarse lo antes posible y en un tiempo menor a 2 meses bajo condiciones ambientales para no verse tan afectadas.

Kondo et al. [72], realizó un extensa investigación en donde estudio las incertidumbres de la toma de

muestras y el análisis de imágenes TEM de partículas de hollín específicamente en una llama de pulverización diesel. De su estudio concluyeron que al utilizar un diámetro promedio para agregados en cada ubicación de la grilla con corte $N > 3$ es la mejor combinación para la adquisición de información de diferentes zooms de imágenes y así tener una determinación más confiable de los parámetros fractales. Además, estudió la incertidumbre que implica la medición de tamaño de partículas y agregados por un operador experto y uno inexperto. También encontraron que las variaciones de la densidad del hollín muestreado entre diferentes ubicaciones de la grilla es significativa, mientras que las variaciones de la morfología son menores.

En el 2016, Kempema et al. [14] realizaron un extenso estudio en donde combinaron técnicas ópticas y de TEM para caracterizar agregados de hollín de una llama de difusión laminar. Dentro de su investigación de morfología realizaron ciertos estudios respecto a la técnica de muestreo y las TEM. Realizaron simulaciones para modelar el camino recorrido por una partícula de hollín hasta alcanzar la grilla para garantizar que las imágenes tengan la resolución espacial necesaria para diferenciar entre propiedades y características de los distintos agregados de distintas ubicaciones radiales. Así definieron una longitud radial (δ) como la distancia entre la cara frontal del porta grilla y la ubicación radial aguas arriba de una partícula (ver fig. 3.1).

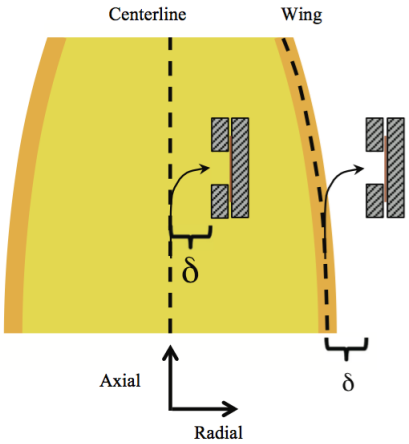


Figura 3.1: Ilustración de la vista final de la sección transversal del porta grilla la línea central y el ala de la llama. [14]

Kholghy et al. [15] estudiaron diferentes métodos no-intrusivos ópticos y diagnósticos intrusivos no ópticos para medir las propiedades de las llamas y el hollín en una llama de difusión laminar con el fin de comparar y analizar la sensibilidad de cada técnica para hollín de partículas con diferente edad y morfología. Entre las técnicas utilizadas esta las imágenes TEM obtenidas a través de muestro termoforético. En la sección TEM, quisieron ver la importancia de la contaminación de las alas de la llama al tomar muestras en la línea central. Para esto, tomaron muestras de una altura HAB = 60 *mm* y rápidamente cruzaron hacia el centro de la llama hacia adelante y atrás sin tiempo de permanencia en ninguna de las ubicaciones. La fracción de área cubierta por partículas fue solo de un 6 % (ver fig. 3.2), lo cuál es mucho menor a cuando la grilla reside en cualquiera de las alas (25.6 %) o en la línea central (34.9 %), pero este pequeño porcentaje es consistente en relación con el tiempo de toma de muestra, tiempo de viaje que fue de 6 *ms*, comparado con el

tiempo de permanencia en la locación de toma de muestra que es de aproximadamente 110 *ms*. Por lo que, finalmente concluyeron que existe una pequeña cantidad de contaminación, lo cual se espera que no afecte los resultados.

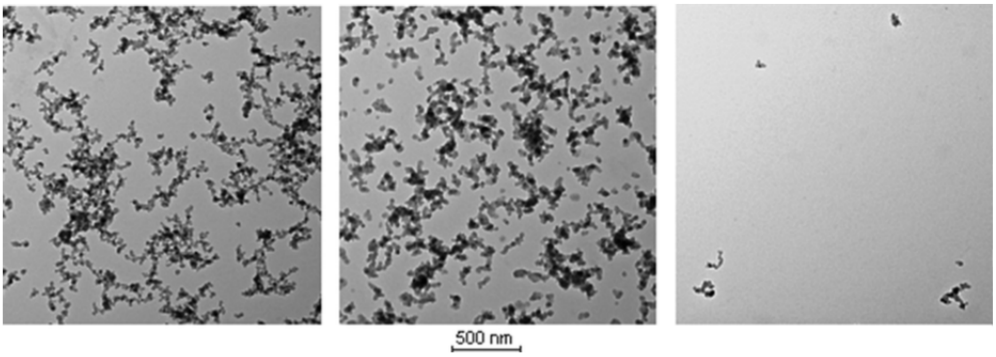


Figura 3.2: Imágenes TEM (10000x) de muestras obtenidas del ala (izquierda), centro (centro) y la contaminación (derecha) de la llama a HAB = 60 *mm*. Fuente: [15]

3.2. Llamas de difusión laminar normal

Como se ha mencionado anteriormente, en la literatura se pueden encontrar una gran variedad de estudios respecto a llamas de difusión laminar normal, a diferencia del caso de IDF. Debido a esto se hace necesario hacer una revisión de las investigaciones de morfología del hollín en NDF para tener una noción previa de como se comporta el hollín y los agregados de este.

3.2.1. Morfología del hollín

El conocimiento de la morfología, la formación y crecimiento de las partículas de hollín es esencial para la interpretación de los datos y fracción en volumen de hollín. En una llama de difusión laminar, la morfología y madurez del hollín es muy distinta en el centro que en las alas de la llama, principalmente debido a que las partículas experimentan temperaturas mucho mas altas cerca del ala a que en el centro, lo que lleva a que la transición de partículas líquidas a maduras sea más rápida [15].

En tablas 3.1 y 3.2, se pueden ver la gran cantidad de estudios que se han realizado respecto al tamaño de las partículas primarias y desde épocas más remotas. La tabla 3.1 muestran los estudios que han obtenido diámetro de partícula primaria promedio con valores entre 10 y 66 *nm* para llamas con distintos combustibles y oxidantes. De los estudios presentados en la tabla 3.1, algunos demostraron que las partículas se distribuyen de forma normal ([28, 84, 97, 36, 73]). Diversos estudios se han realizado respecto a llamas de etileno, en los cuales los diámetros de partícula varían entre 18 - 34 *nm*. Uno de los estudios destacables es el realizado por Lee et al. [35], en el cual estudió el efecto de variar el índice de oxigeno.

Tabla 3.1: Revisión bibliográfica de diámetro de partículas primarias mediante el uso de imágenes TEM.

Autores	Año	Fuente	d_p (nm)
Wey et al. [98]	1984	C_3H_8 difusión	14 - 20
Samson et al. [56]	1987	C_2H_2 difusión	20 - 42
Mergaridis et al. [99]	1989	C_2H_4 difusión	22 - 34
Köylü et al. [28]	1992	C_2H_4 difusión	32
Köylü et al. [28]	1992	C_2H_2 difusión	47
Sorensen et al. [34]	1996	C_2H_2/aire	42 - 56
Köylü et al. [100]	1997	C_2H_4/aire	18 - 32
Lee et al. [35]	2000	CH_4/aire	10 - 20
Lee et al. [35]	2000	CH_4/50 % O_2	10.8 - 21.7
Lee et al. [35]	2000	CH_4/100 % O2	10.9
Zhu et al. [101]	2002	C_2H_2 difusión	51
Wentzel et al. [84]	2003	Diesel-motor	12 - 48
Tian et al. [73]	2004	C_2H_4 difusión	28.3
Hu et al. [102]	2004	C_2H_2 turbulenta	17 - 34
Lapuerta et al. [97]	2007	Diesel-motor	15 - 25
Ouf et al. [36]	2008	C_2H_2 difusión	64 - 66
Li et al. [36]	2018	n-heptane difusión	14.6-20.15

Otros estudios han demostrado, que las partículas primarias se distribuyen de forma *lognormal*, como lo muestra la tabla 3.2, con diámetros entre 4 y 33 *nm* y se puede ver que la mayoría utiliza llamas de difusión de etileno.

Tabla 3.2: Revisión bibliográfica de diámetro de partículas primarias con distribución *lognormal* mediante el uso de imágenes TEM.

Autores	Año	Fuente	$d_{p,geo}$ (nm)
Zhao et al. [103]	2003	C_2H_4 - premezcla	4 - 18
Bescond et al. [9]	2014	Motor - aeronave	16.5
Bescond et al. [9]	2014	C_2H_4 - difusión	32.9
Kempema et al. [14]	2016	C_2H_4 - difusión	18 - 28.7

A partir de los estudios encontrados en la literatura respecto al diámetro de partículas, la mayoría coincide en que estas son polidispersas.

Los parámetros fractales encontrados en la literatura se muestran en la tabla 3.3. La dimensión fractal varía entre 1.50 - 2.5, mientras que los resultados obtenidos el pre-factor fractal son más altos encontrándose entre 1.23 - 7.91. Para el caso del etileno, la D_f se mueve entre los valores 1.62 - 1.77.

Tabla 3.3: Revisión bibliográfica parámetros fractales obtenidos mediante muestreo termoforético.

Autores	Año	Fuente	D_f	k_f
Samson et al. [56]	1987	C_2H_2 difusión	1.50 - 1.80	-
Megaridis et al. [90]	1990	C_2H_4 difusión	1.62 - 1.74	1.80 - 2.18
Cai et al. [58]	1995	C_2H_4/O_2 premezcla	1.74	1.23
Köylü et al. [30]	1995	C_2H_2 difusión	1.67	2.39
Köylü et al. [30]	1995	C_2H_4 difusión	1.66	2.35
Lee et al. [35]	2000	CH_4/aire difusión	1.93	7.91
Lee et al. [35]	2000	CH_4/50 % O2 difusión	1.75	6.46
Hu et al. [48]	2003	C_2H_4/aire difusión	1.74 ± 0.11	2.2 ± 0.4
Onischuk et al. [104]	2003	C_3H_8/aire difusión	1.7 -2.5	-
Hu et al. [102]	2004	C_2H_2 difusión	1.77 - 1.88	1.60 - 2.2
Tian et al. [11]	2006	C_2H_4 difusión	1.77 ± 0.01	2.40 ± 0.4
Kempema et al. [14]	2016	C_2H_4 difusión	1.69	2.30
Kholghy et al. [15]	2017	$C_{10}H_{20}$ difusión	1.88 - 2.10	1.73 - 1.80
Li et al. [37]	2018	n-heptano difusión	1.60 - 1.75	-

3.3. Llamas de difusión laminar inversa

A pesar de la existencia y utilización de quemadores con el suministro de gas en un anillo alrededor del aire en la industria, la investigación entorno a este tipo de quemadores a sido escasa a diferencia de las investigaciones de llamas de difusión laminar normal.

3.3.1. Estudios experimentales

Uno de los primeros en mencionar las llama de difusión laminar inversa fue Friend et al. [105] en su estudio en 1922, pero fueron Burke y Schumman [106] los primeros en mostrar resultados experimentales, en donde midieron la altura de una llama inversa de monóxido de carbono. En 1955 Arthur y Napier [107], midieron los perfiles de temperatura axiales y los compararon con los perfiles de NDF. Luego, otras investigaciones fueron realizadas [108, 109] sin mayores detalles respecto a la estructura de la llama. En 1984, Wu et al [110] realizó un trabajo experimental de los perfiles de temperatura y composición de especies estables para llamas de difusión inversa de metano.

Blevins et al. [111] estudió la hipótesis de que el hollín que sale de una llama de difusión inversa es similar en estructura química y morfológica a las partículas precursoras del hollín y al hollín que sale de llamas poco ventiladas (*under smoke-point*). La investigación la realizó mediante muestras de hollín de llamas de etileno, que fueron analizadas utilizando TEM, para la relación carbono-hidrógeno se uso análisis elemental, para fracción orgánica se uso análisis térmico-óptico, y para ver el contenido de hidrocarburo aromático policíclico (PAH) utilizo espectrometría de masas por micro-sonda láser y cromotografía de gases. Los resultados experimentales obtenidos, respaldan la hipótesis presentada.

Macko et al. [112] investigo las concentraciones de hollín, realizando mediciones de extinción en una IDF. Encontraron que las magnitudes de las cantidades de hollín en estas llamas son aproximadamente un orden de magnitud menores que en llamas de difusión normal. Esto se debe a que el hollín que se forma en las IDF se mueven hacia zonas externas, en donde hay menores temperaturas, por lo que no se expondría a las altas temperaturas necesarias para crecer.

Mikofski et al. utilizaron llamas de difusión laminar inversa de etileno y metano con distintos flujos de aire, para analizar la estructura [113] y la altura de estas llamas [5]. En la primera investigación de estructura, estudiaron la temperatura y las concentraciones de hollín, PAH y $OH*$ para poder entender los mecanismos de formación de hollín en las llamas inversa, encontrando que los mecanismos son similares a los encontrados en estudios previos en la literatura de llama normal.

Años después, Jung et al. [38] estudiaron los efectos del enriquecimiento con oxígeno en llamas de difusión inversa, para lo cual aumentaron la composición del oxidante desde 21 a 40 % de oxígeno. Estudiaron la altura de la zona de reacción de la llama, la temperatura de la llama y cualitativamente las zonas de existencia de PAH y de hollín. Además, a través del estudio de muestras de hollín obtuvieron la razón entre carbono e hidrógeno (ratio C/H) para evaluar su grado de carbonización. En su investigación encontraron, que la altura de la zona de reacción disminuye levemente al ir aumentando el índice de oxígeno. La temperatura del hollín se mantuvo entre 2000 - 2200 K bajo la altura de la zona de reacción de llama, sobre esta altura, la temperatura del hollín se mantuvo sobre los 1600 K. Respecto al grado de carbonización, encontraron que aumenta al aumentar el tiempo de residencia con cada OI.

Escudero et al. [16], estudiaron el efecto del índice de oxígeno en llamas de difusión laminar inversas de etileno, variando el OI de 21 a 37 %. La influencia del OI lo midieron en términos de la altura de la llama, fracción en volumen de hollín. temperatura del hollín y fracción radiante. De sus resultados, encontraron que el aumento del OI intensifica la fracción en volumen de hollín debido a las altas temperaturas y los ratios de formación de hollín. Tanto la cantidad de hollín local como la integrada aumentando con el OI, al igual que la fracción radiante. Además, encontraron que la altura de la zona luminosa de la llama aumenta con el OI, mientras que la altura de la zona de reacción disminuye (ver fig. 3.3) y los tiempos de residencia de ambas zonas tienden a disminuir.

Una de las últimas investigaciones experimentales que se han hecho de llama inversa, fue la realizada por Lim et al. [44] en la cual generaron partículas de hollín con diversos contenidos de carbono orgánico. Utilizaron un conjunto de láseres de diodo de varias longitudes de onda y una fuente de luz blanca para medir la extinción de la luz en un amplio rango de longitudes de onda (450 - 850 nm), y el logaritmo de la relación de intensidad luminosa en función de la inversa de las distintas longitudes de onda.

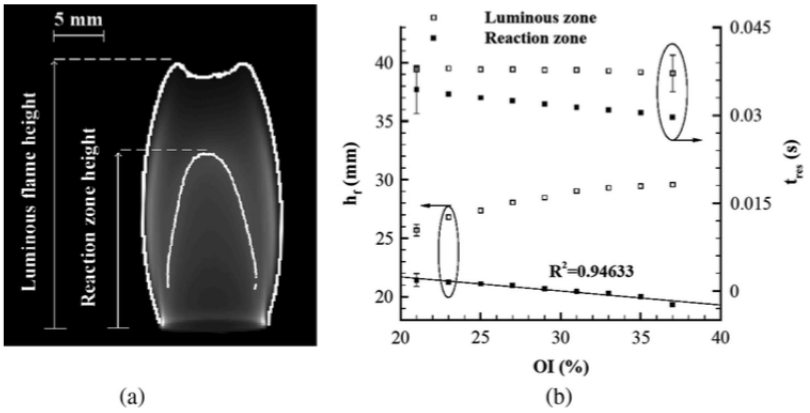


Figura 3.3: (a) Imagen visible obtenida de las emisiones de CH^* para OI = 37 %. (b) Altura de llama visible y zona de reacción (eje izquierdo) y tiempos de residencia (eje derecho) en función del OI. Fuente: [16]

3.3.1.1. Estudios de morfología del hollín

Como se explico en el capitulo anterior, el hollín pasa por varios procesos de formación y oxidación dentro de las llamas, estos procesos serán determinantes en el tamaño, morfología y composición química de las partículas de hollín emitidas. Diversos estudios se pueden encontrar en la literatura, mayoritariamente enfocadas en llamas de difusión normal que en llamas de difusión laminar inversa.

Estudios han obtenido que la temperatura decae más rápidamente en las regiones ricas en combustible, especialmente a mayor altura de la llama; es por esto que se esperaría que las tasas de formación de PAH y hollín sean mas bajas que en las NDF debido a que las altas temperaturas y la estequiometria rica se produce en áreas menores. Por otro lado, que el gradiente de temperatura sea más pronunciado en el lado del combustible de los IDF mejora el transporte termoforético del hollín existente en las regiones más ricas, lo que podría actuar para compensar el efecto de la temperatura sobre el crecimiento de partículas de hollín. Globalmente, la formación de hollín y la radiación térmica en los NDF difieren de los IDF en que el hollín formado bajo en un NDF se transporta hacia la zona de oxidación de alta temperatura en la parte superior de la llama. Por el contrario, en la parte superior de una IDF, el hollín se transporta lejos de la zona de reacción, junto con los productos de la combustión [63].

Respecto a la morfología del hollín en llamas de difusión laminar inversa, no se encontraron, hasta la fecha, investigaciones respecto a número de partículas primarias, radio de giro, dimensión fractal y pre-factor.

Algunos estudios de IDF han incluido dentro de su investigación la obtención del diámetro de partícula principal mediante el método de muestreo termoforético y posterior análisis TEM (ver tabla 3.4). Blevins et al. [111] fueron los primeros en mostrar imágenes TEM de llama de difusión laminar inversa, obteniendo los diámetros mostrados en la Tabla 3.4. Este estudio de imágenes TEM fue mas cualitativo respecto a

como se ven los agregados y partículas de hollín, encontrando componentes translúcidos y otros opacos al ver las imágenes. Similar fue lo realizado por Jung et al. [38] que hizo un análisis mas descriptivo de las imágenes TEM obtenidas, encontrando hollín mas joven, que mostró que contiene grandes grupos de partículas debido a la condensación de los PAH, y maduro, el cual forma agregados de hollín con partículas mas pequeñas.

Tabla 3.4: Revisión bibliográfica de diámetro de partículas de llamas de difusión inversa.

Autores	Año	Fuente	HAB (mm)	d_p (nm)
Blevins et al. [111]	2002	$C_2H_4/aire$ difusión	15	30 - 60
Jung et al. [38]	2012	C_2H_4 difusión $C/H = 1.78$	escape de la llama	30 - 60
Jung et al. [38]	2012	C_2H_4 difusión $C/H = 2.22$	escape de la llama	100 - 400
Ghazi et al. [114]	2013	CH_4 difusión ratio 0.57 - 0.67	[14]	16.5 - 38.04
Velasquez et al. [115]	2013	C_6H_{14} difusión	13/60	103.2/ 26.4
Velasquez et al. [115]	2013	Combustible sustituto difusión	5/ 60	34.3/ 60
Lu et al. [116]	2015	$C_2H_4/aire$ difusión	2 - 52	10 - 30

Ghazi et al. [114], dentro de su investigación de llama de difusión laminar inversa de metano, tomó muestras de hollín, obteniendo como conclusión que el diámetro de las partículas primarias tiende a aumentar, al aumentar el tamaño del agregado. Lu et al. [116], también obtuvo imágenes TEM pero para llamas de etileno, a diferentes HAB obteniendo los resultados mostrados en la tabla 3.4. También observó que el cambio de estructura de las partículas de hollín es similar a los resultados de otros estudios, en la etapa inicial de formación de hollín la pirólisis del combustible se produce primero en el entorno de alta temperatura, luego los enlaces de las moléculas de los reactantes se rompen y los átomos o grupos de moléculas se reorganizan, lo que provoca la generación de gases precursores y su nucleación hacia partículas iniciales. Luego, estas partículas iniciales van colisionando y condensándose, uniéndose y formando agregados, mientras que el tamaño de las partículas se va haciendo mas pequeño, lo cual se puede explicar por los efectos de carbonización y oxidación en las regiones de alta temperatura.

3.3.2. Estudios numéricos

Uno de los primeros estudios numéricos en llamas de difusión inversa, fue el realizado por Makel et al. [117] en el cual estudió la formación de hollín para llamas de etileno de forma experimental y numérica. Las mediciones de temperatura y fracción de hollín que realizaron las compararon con predicciones numéricas usando un modelo de formación de hollín aplicado previamente a las llamas de difusión normales. Las comparaciones de las predicciones y los datos experimentales mostraron concordancia, por lo que su modelo predice de forma razonable varias características de la llama inversa, tales como la longitud de la llama y la evolución del perfil de la fracción en volumen de hollín.

Kaplan y Kaisalanath [118] realizaron simulaciones numéricas directas para observar los efectos

[14] 500 mm después de la dilución de partículas.

de la variación del cociente de velocidad entre aire y combustible para NDFs y luego compararon con una IDF con las mismas velocidades de aire y combustible. Encontraron que, con las mismas condiciones, una IDF produce mucho menos hollín que una NDF debido a que la tasa de crecimiento de superficie del hollín es menor porque la temperatura y las condiciones estequiometricas son desfavorables para la formación del hollín. Además, las llamas inversas liberan hollín debido a que el crecimiento de superficie continúa después que la oxidación termina, al contrario que en llamas normales donde se encontró que ambos procesos terminan aproximadamente al mismo tiempo. Por último, encontraron que en términos de las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de combustión, en ambos tipos de llama no hay diferencia y las simulaciones computacionales se realizaron de la misma forma en ambos casos.

Stelzner et al. [119], realizaron un estudio experimental y numérico en un IDF con oxigeno puro y CH_4/CO_2 diluido. Encontrando que en zonas cercanas al quemador se debe considerar el efecto Soret, mientras que aguas abajo es importante la auto-absorción para las especies radiantes, especialmente a bajas tasas de disipación escalar.

Uno de los estudios numéricos mas recientes, es el realizado por Demarco et al. [120], donde estudio llamas de difusión laminar inversas de etileno para ver el efecto de la variación de OI entre 17 y 35 % en la altura de la llama, producción de hollín, temperatura local y las pérdidas radiativas. El incremento del OI, implico llamas un poco mas pequeñas, que presentaron mayores temperaturas, un aumento en la producción de hollín, reducción acelerada en el crecimiento del hollín y en la energía irradiada. Este comportamiento se produce debido a la intensificación de la temperatura producida por el aumento en la cantidad de oxígeno disponible para reaccionar. Por otro lado, las simulaciones realizadas predicen de buena manera el comportamiento al variar el OI, pero a mayores OI surgen algunas discrepancias.

3.4. Nano-estructura del hollín

En los últimos años, se han comenzado a realizar estudios respecto a la nano-estructura del hollín mediante análisis de TEM de alta resolución (HRTEM) [121, 122, 17, 123, 37]. La nano-estructura del hollín, se refiere a la estructura interna, la cual ha sido considerada como invariante con las condiciones de combustión para cualquier mecanismo propuesto. Sin embardo, estudios experimentales han demostrado que el hollín puede tener notables diferencias en su nano-estructura dependiendo de las condiciones experimentales[123, 124]. Por lo tanto, al igual que la morfología, el estudio de la estructura del hollín a escala nanométrica puede ser útil para investigar su mecanismo de formación, identificar fuentes de contaminación por hollín y prever la reactividad del hollín en la atmósfera y en contacto con tejidos biológicos.

Vander Wal et al. [124] estudiaron el hollín generado en las llamas de difusión alimentadas por mecha de un diesel comercial y biodiesel. Encontraron que las partículas de hollín producidas por diferentes combustibles tienen nanoestructuras distintas. El hollín en la llama de biodiesel tiene una estructura más

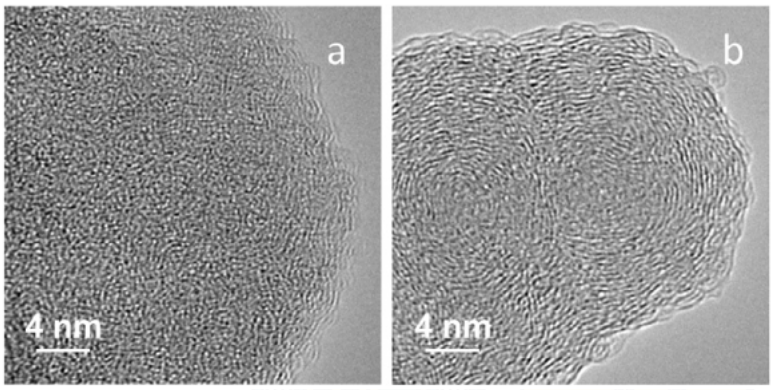


Figura 3.4: Imagen de HRTEM de hollín a) naciente y b) maduro de etileno. Fuente: [17]

similar a la de una cebolla en comparación con la llama de diesel. Alfé et al. [123] investigaron el efecto de la estructura del combustible en la nano-estructura del hollín a partir de una llama de pre-mezcla. Sus resultados mostraron que el hollín producido por parafinas y compuestos aromáticos cíclicos tienen una estructura mas organizada que las parafinas y el etileno.

Apicella et al. [17] aplicaron HRTEM para el análisis de franja en hollín obtenido a lo largo del eje del quemador, para llamas de pre-mezcla de benceno y etileno. Encontraron que el porcentaje de franjas con alta tortuosidad y el porcentaje de franjas casi rectas disminuyo y aumento, respectivamente, a lo largo de la región de formación de hollín.

4 | Metodología

4.1. Metodología experimental

La toma de muestras se realizó en una llama de difusión laminar axisimetrica inversa, que se generó utilizando un quemador inverso [5, 111, 112]. El quemador inverso usado consiste en 3 tubos concéntricos con diámetros 1, 3 y 6.4 *cm* para las secciones de oxidante, combustible y nitrógeno, respectivamente. Los combustibles utilizados para las llamas fueron etileno (C_2H_4) y propano (C_3H_8), mientras que el oxidante que se uso fue una mezcla de oxígeno y nitrógeno, la cual fue variando para estudiar la variación del índice de oxígeno entre 21 y 33 %. Como se explico en la sección 2.3.2, los quemadores inverso necesitan que fluya un gas inerte en el anillo exterior para que no se produzcan dobles llamas en los bordes de la llama, para lo cual se utilizó nitrógeno (N_2). Para controlar los flujos de combustible, oxidante y gas inerte que entran al quemador, se tienen cuatro controladores térmicos de flujo másico *Brooks instrument*. La posición del quemador se ajusta con los motores lineales y se utilizó una cámara CCD para calibrar los parámetros de operación del dispositivo utilizado para la realización del muestreo termoforético. Un esquema de la configuración experimental usada se presenta en la figura 4.1.

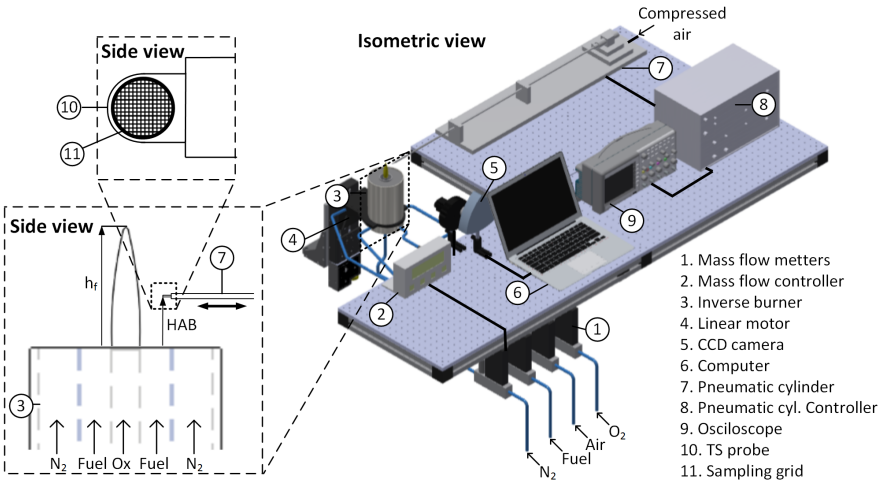


Figura 4.1: Montaje experimental.

4.1.1. Muestreo termoforético

Para la toma de muestras de hollín de la llama, se utilizan unas grillas circulares de cobre recubiertas con carbono de 3 *mm* de diámetro, marca *TED PELLA* modelo 01844-F con mallado de 400 por 400. Esta grilla es introducida en un porta-muestra de acero inoxidable para que permanezca de forma vertical. Para introducir el porta-muestra dentro de la llama, se realiza un movimiento horizontal usando un cilindro neumático controlado eléctricamente para un tiempo de residencia aproximado de 25 *ms* para todas las condiciones. Este intervalo de tiempo se estableció para ser lo suficientemente corto como para evitar la superposición potencial de agregados y ser lo suficientemente largos como para reunir una cantidad adecuada de agregados de hollín para el análisis de imágenes TEM [27, 35], que requiere un número relativamente grande de muestras para lograr resultados estadísticamente significativos. Este procedimiento se realizó para diferentes HAB (10, 20 y 30 *mm*) y diferentes OI para llamas en estado *above smoke-point* para ambos combustibles utilizados.

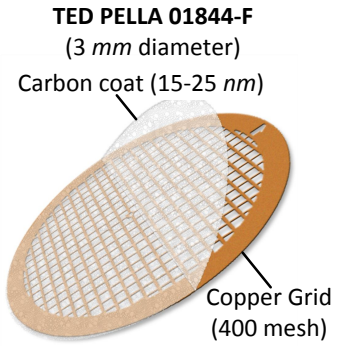


Figura 4.2: Grilla de carbono.

Una vez que se realizan las muestras de hollín, las grillas son examinados utilizando un TEM (ver sección 2.4.3.2.) para generar las imágenes necesarias para el estudio morfológico de los agregados de hollín recolectados. Los zoom de las imágenes TEM varían de 870X a 8300X.

4.2. Procesamiento de imágenes

Para la obtención de los distintos parámetros de los agregados y partículas, se realizó un procesamiento de imágenes que consiste en dos códigos en *MATLAB*, uno para la determinación del diámetro de partículas que es complementado con un código en *ImageJ* para el tratamiento de imágenes y el otro para la obtención de los parámetros geométricos de los agregados y densidades relativas.

Cabe señalar que la metodología utilizada para el procesamiento de imágenes fue utilizado previamente para el estudio de morfología de agregados de hollín de llamas de difusión laminar normal de etileno, propano

y butano, donde los resultados fueron validados con estudios previos de la literatura.

4.2.1. Diámetro partícula primaria promedio

Para la obtención del diámetro de partícula primaria promedio se utilizó el método de Bescond et al. [9] que se inspiró en el trabajo de Dumouchel et al. [125] que utiliza el método de mapeo de distancia Euclidiana (EDM) para describir la morfología del proceso de atomización de la inyección de diésel desde la boquilla del inyector al pulverizador.

La primera parte del proceso de obtención del diámetro se realizó en el programa de procesamiento de imágenes *ImageJ*. Para cada imagen TEM (fig. 4.3a)), lo primero que se debe realizar es quitar el ruido que tienen las imágenes con las distintas herramientas de atenuación de este, que vienen incorporadas en el programa. Una vez que se tiene la imagen sin ruido, se le aplica *threshold* [15], que es un método de segmentación de imagen, esto se realiza para obtener una imagen binaria (fig. 4.3b)). Luego, se le aplica el método de mapeo de distancia euclidiana el cual permite determinar, para cada pixel de los agregados, la menor distancia al borde expresado en unidades de pixel, lo cual se representa con un nivel de gris en la imagen (fig. 4.3c)). Mientras mayor sea la distancia desde un pixel del agregado al fondo mas claro será su tono de gris. La aplicación de *EDM*, sirve para la obtención de k_{max}, que será la distancia máxima que se encuentre al aplicar el método, en otras palabras será la distancia del pixel del agregado mas alejado del fondo de la TEM.

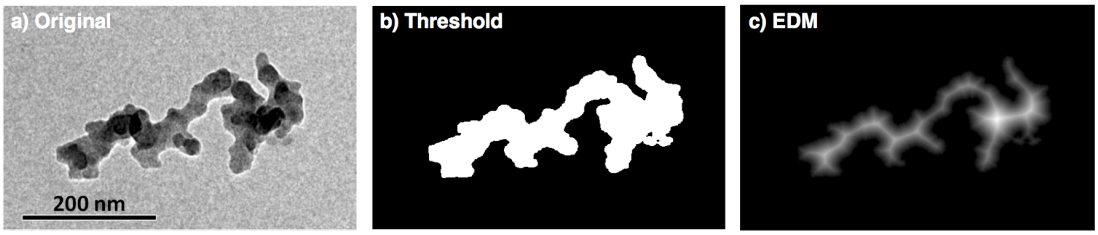


Figura 4.3: Tratamiento de imagen, para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$.

Ahora que se tiene el k_{max}, se comienza a realizar un proceso iterativo (k) (fig. 4.4), desde $k = 1$ a $k = k_{max}$. Primero, se aplica nuevamente *threshold* pero a un nivel k, en la imagen *EDM*, obteniéndose una imagen erosionada. Luego, se invierten los colores de la imagen para poder aplicar nuevamente *EDM*, pero esta vez se realiza sobre el fondo de la imagen. Todo este proceso iterativo es equivalente a una operación de apertura morfológica [126] en la cual con un elemento estructural circular con un punto de anclaje en el centro, tiene como objetivo que se vayan eliminando las estructuras que tengan escala menor a $2k + 1$ en unidades de pixel. En la figura 4.4, se puede ver como a medida que van aumentando la iteraciones, va

[15] En español conocido como método del valor umbral

aumentando el k, por lo que aumenta el tamaño del elemento estructural, lo que finalmente implica una menor área final, ya que es mayor el área que se va eliminando.

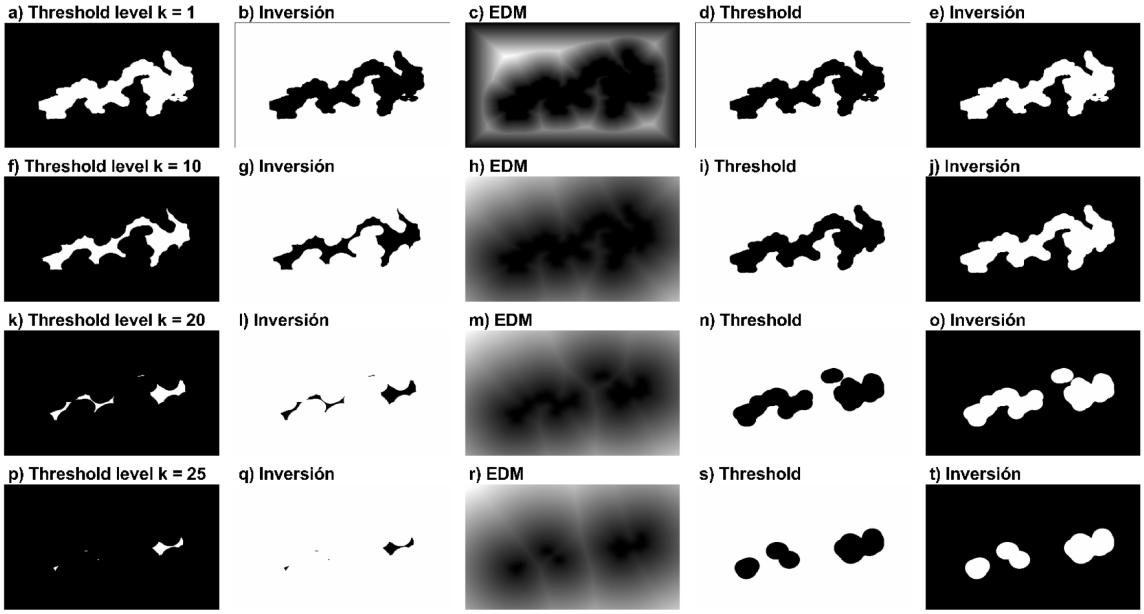


Figura 4.4: Iteración del proceso de apertura morfológica, para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30$ mm.

Luego, se comienza el *Euclidian Distance Mapping Surface-Based Scale (EDM-SBS)* análisis que consiste en estudiar la dependencia del área resultante de las imágenes obtenidas del proceso anterior con el diámetro D del elemento estructural.

$$d = \frac{2k+1}{R} \quad ; \quad S = \frac{N_{pixel}}{R^2} \tag{4.1}$$

donde R es la resolución de la imagen analizada, d es el diámetro de las partículas en nm, N_{pixel} es el la cantidad de pixeles blancos que quedan en la imagen al final de cada iteración y S sería el área de pixeles blancos que quedan en nm.

Para una mejor descripción estadística morfológica, la función S se acumula en un set de n imágenes de agregados y se normaliza en $d = 0$. En la figura 4.4b) se muestra un gráfica con la curva normalizada. Bescond et al. [9] encontró que una curva de Sigmoid se superpone en la curva del gráfico EDM-SBS cuando se define la abscisa de forma adecuada, en este caso $X = (ln(d) - ln(d_{p,geo}))/ln(\sigma_{p,geo})$ ya que como se comentará mas adelante, al realizar la validación manual se encontró una distribución lognormal de las partículas. Además, se puede ver que para $S(d)/S(0) > 0.2$ la superposición es mas precisa, ya que en las partes mas bajas de la curva se mas probable encontrar estructuras grandes a que partículas primarias.

Luego, como la curva EDM-SBS se asemeja a una Sigmoid, esta se puede ajustar por la siguiente ecuación analítica

$$\frac{S(d)}{S(0)} = \left(1 + \exp\left(\frac{\frac{ln(d)-ln(d_{p,geo})}{ln(\sigma_{p,geo})} - \beta}{\omega}\right)\right)^{-1} \tag{4.2}$$

Donde $d_{p,geo}$ es el diámetro de partícula primaria encontrado por la optimización, β y ω son parámetros que se obtienen de la calibración de la curva.

4.2.1.1. Calibración EDM-SBS

Para la calibración de los parámetros de la ecuación 4.2, se midieron de forma manual mas de 100 diámetros de partículas para una llama de etileno $OI = 25\ \%$ $HAB = 30\ mm$. En la figura 4.5a) se muestran los resultados obtenidos de las mediciones, se puede ver que tiene distribución lognormal y se encontró un diámetro geométrico promedio de 24.0 y un sigma geométrico de 1.32. A partir de estos resultados es posible calibrar la ecuación 4.2 realizando el proceso inverso, haciendo una optimización de mínimos cuadrados donde esta vez los valores que estamos buscando son β y ω, obteniéndose los valores de 2.86 y 0.81, respectivamente.

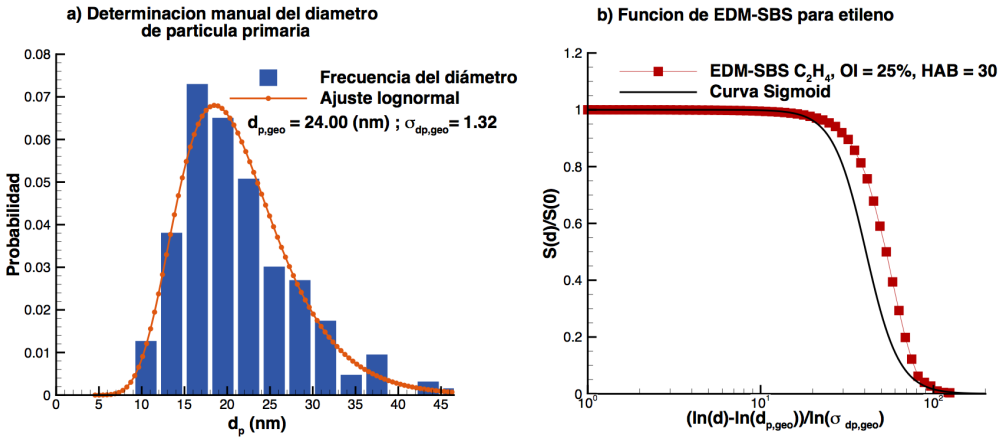


Figura 4.5: Calibración de la curva sigmoid, en etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$.

El mismo procedimiento se realizó para propano, ya que no necesariamente son los mismos valores debido a la variación que puede haber en la morfología de las partículas. Se utilizaron las TEMs de la llama de propano $OI = 25\ \%$, $HAB = 20\ mm$ para la calibración, obteniendo valores muy cercanos a los encontrados por Bescond et al. [9], por lo que se utilizaron sus valores $\beta = 1.9$ y $\omega = 0.8$.

Una vez que se tienen los valores de los parámetros de la función Sigmoid lognormal a la cual se hará el ajuste de la curva EDM-SBS, se procede a obtener el diámetro y desviación geométrica, mediante una optimización por mínimos cuadrados.

4.2.2. Coeficiente de overlapping

Como se menciono en el capitulo 2, para obtener el coeficiente de *overlapping* proyectado mediante el método de Brasil et al. [82] se deben realizar mediciones de forma manual. Para cada combustible y todas sus condiciones, se analizaron las imágenes TEMs en busca de pares de partículas que estuvieran evidentemente en *overlapping*, fijándose que no hubiera variación de intensidades, y se midió, de forma manual, sus respectivos diámetros y distancia de los centros de ambas partículas.

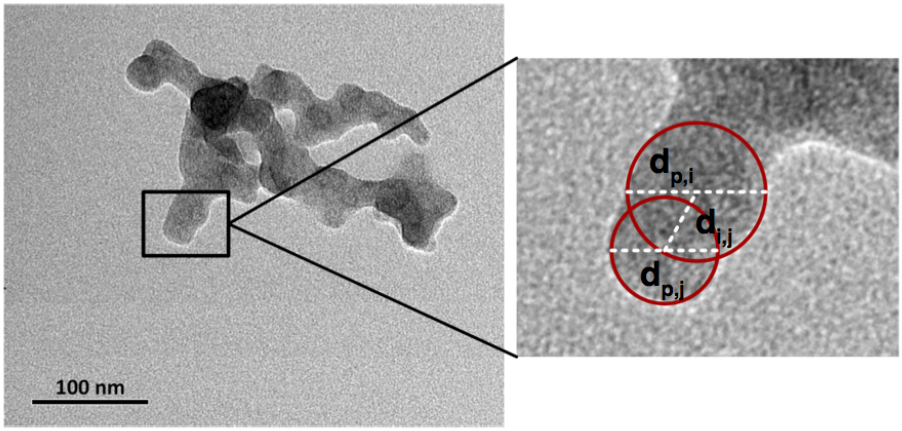


Figura 4.6: Determinación de los parámetros del coeficiente de overlapping proyectado para una imagen TEM de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$.

Para cada par de partículas se calcula el promedio de los diámetros ($\overline{d}_p = (d_{p,i} + d_{p,j})/2$), el cual luego es utilizado para el calculo del coeficiente de *overlapping* proyectado 2.12.

$$C_{over,p} = \frac{(\overline{d}_p - d_{i,j})}{\overline{d}_p} \tag{4.3}$$

Donde $d_{i,j}$ es la distancia al centro de ambas partículas. Para cada condición se obtiene un promedio del $C_{over,p}$, que corresponde al promedio de los pares de partículas en *overlapping* medidos.

4.2.3. Número de partículas primarias

Para la obtención del número de partículas primarias en los agregados (N), se utiliza el método de densidad óptica relativa propuesta por Tian et al. [11] y corregido por Moran et al. [92] para incorporar el efecto del *overlapping* de partículas y la polidispersidad de estas, mediante la ecuación 2.30.

Como se explico en el capitulo 2, este método se basa en los distintos tonos de grises que se pueden encontrar en una imagen TEM. En la imagen 4.7a), se puede ver que el fondo de la imagen tiene un tono gris casi constante que corresponde a la grilla de carbono en donde se toma la muestra, la intensidad del

gris dependerá del espesor de dicha grilla. Además, se puede observar con un gris mas oscuro las partículas primarias, en las zonas que se encuentran mas oscuras aun dentro de los agregados es debido a que las partículas se encuentran una sobre la otra, lo cual no implica *overlapping* necesariamente ya que cuando ocurre esto no se ve un cambio en la intensidad.

Para la obtención del área proyectada del agregado, la densidad óptica relativa del agregado y de una partícula principal, para el cálculo del número de partículas, se comienza por realizar el tratamiento de imagen a las TEMs (ver fig. 4.7).

1. Se reduce el ruido de las imágenes.
2. Se convierte la imagen de escala de grises a binaria, utilizando un valor de *threshold* determinado por el método de Otsu.
3. Luego, se realiza un proceso de dilatación de la imagen para evitar la división de los agregados debido a la conversión a binaria.
4. Después, se hace un proceso de erosión de la imagen, con el fin de conservar el área proyectada invariante.
5. Para evitar la adquisición de información errónea y a medias, se procede a eliminar, de la adquisición de información, los agregados que se encuentran en contacto con el borde de la imagen.
6. Se comienza un proceso de segmentación de la imagen para poder determinar la posición de cada uno de los pixeles que se encuentran dentro del agregado y así obtener el área del agregado A_a, mediante la función **regionprops**. Una vez que se tienen las coordenadas, se pueden obtener los valores de la distribución de intensidades de los pixeles en los agregados y del fondo de la imagen a partir de los valores de escala de grises de la fig. 4.7a).

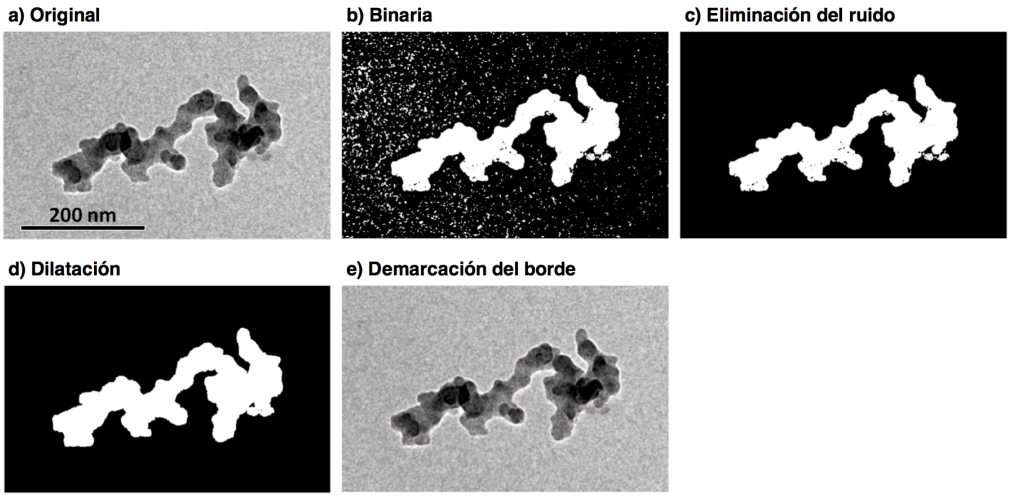


Figura 4.7: Tratamiento de imagen realizado para realizar el método ROD. Para la imagen TEM (a) de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$.

Una vez que se tienen las intensidades, se puede obtener la densidad óptica relativa promedio del agregado $\overline{D_{rel}}$, calculando el promedio de los valores de las intensidades para cada agregado de la imagen y dividiéndolo por el valor de la intensidad del fondo. Para el caso de la densidad óptica relativa de la partícula de referencia $\overline{D_{rel,ref}}$, se utiliza el valor de intensidad máxima y al igual que en el caso anterior se divide por la intensidad del fondo de la imagen.

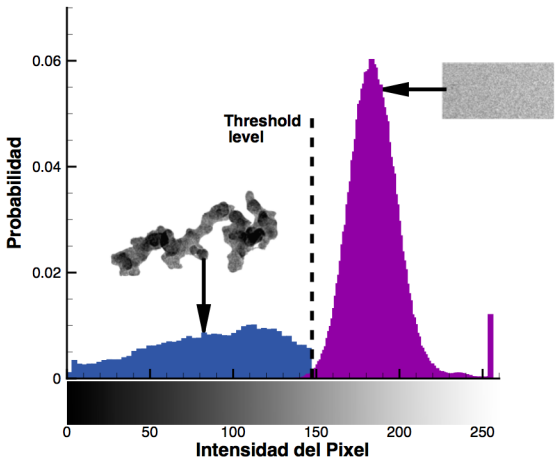


Figura 4.8: Distribución de la intensidad de los pixeles para la imagen TEM de la fig. 4.7a) de etileno $OI = 25$, $HAB = 30\ mm$.

Luego A_{ref}, se calcula como el área de una partícula circular con el diámetro geométrico promedio obtenido del método de Bescond et al. [9], al igual que $\overline{r}_{geo}$ y $\sigma_{p,geo}$. A partir de todos estos datos, obtenidos es posible calcular el número de partículas primarias reemplazando los valores correspondientes en la ecuación 2.30 obtenida por Moran et al. [92].

4.2.4. Radio de giro

El radio de giro se obtuvo utilizando el método de Brasil et al. [82] en el cual mediante estudios numéricos obtuvo la relación:

$$\frac{L}{2R_g} = 1.50 \pm 0.05 \tag{4.4}$$

Para agregados numéricos con $D_f = 1.78$, $k_f = 1.5 - 3.1$ y es independiente el número de partículas primarias en el agregado. L es el largo máximo del agregado el cual se obtuvo utilizando el mismo procedimiento de tratamiento de imagen de la sección anterior, donde con la imagen binaria fig. 4.7 d), se obtiene los valores extremos del agregado mediante la función **regionprops**, obteniéndose L, reemplazando en la ecuación 4.4 se obtiene R_g.

Oh y Sorensen [10], en su investigación determinaron que la ecuación 4.4 depende del D_f, a través de la siguiente relación,

$$\frac{L}{2R_g} = \left(\frac{(D_f + 2)}{D_f}\right)^{1/2} \tag{4.5}$$

La desviación de los D_f obtenidos en este estudio implican solo una variación menor al 10 % de la relación L/R_g.

4.2.5. Parámetros fractales

Una vez que se tienen los distintos componentes de la morfología de los agregados y partículas de hollín, se puede calcular la dimensión fractal mediante un ajuste por mínimos-cuadrados de $\log(N) - \log(L/\overline{d}_{p,geo})$. Del ajuste se obtiene la dimensión fractal (D_f) de la pendiente de la recta y el pre-factor de L ($\log(k_L)$) que corresponde al intercepto. Al realizar este procedimiento, se utilizan valores de $N > 3$, para que no hayan desviaciones, ya que se consideran como agregados solo si están compuestos de esta cantidad de partículas primarias, de otro modo son muy pequeños.

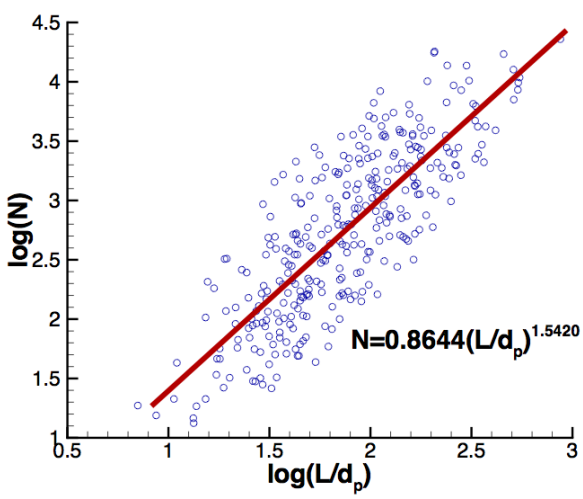


Figura 4.9: Ajuste lineal para la obtención de los parámetros fractales D_f y k_L, para la condición C_2H_4 OI = 25 % HAB = 30 *mm*.

Luego, el pre-factor fractal (k_f), se obtiene a partir de la ecuación propuesta por [30]:

$$k_f = k_L \left(\frac{D_f + 2}{D_f}\right)^{D_f/2}. \tag{4.6}$$

5 | Resultados

5.1. Validación

Como se menciono en la capítulo del Estado del arte, no existen en la literatura estudios respecto a la morfología del hollín en llama inversa, solo existen algunos estudios con técnicas TEM en los cuales se midió diámetro de partícula.

Lu et al. en su estudio de caracterización y formación de nano-partículas de hollín para una llama de difusión laminar inversa de etileno/aire, estudio muestras de hollín a diferentes alturas sobre la llama tomadas a 5.5 *mm* del centro de la llama. Respecto a su estudio de diámetro de partículas (ver Tabla 5.1), para HAB entre 22 y 52 *mm* encontró partículas que miden entre 10 y 20 *nm*, lo cual es concordante con los promedios encontrados en este estudio para alturas HAB = 20 y 30 *mm*.

Tabla 5.1: Validación de la metodología propuesta para una llama de C_2H_4 en OI = 21 %.

Autores	Año	Fuente	HAB (*mm*)	d_p (*nm*)
Lu et al. [116]	2015	$C_2H_4/aire$ difusión	22 - 52	10.0-20.0
Este estudio	2018	$C_2H_4/aire$ difusión	20	13.4
Este estudio	2018	$C_2H_4/aire$ difusión	30	15.6

Además, se puede realizó una validación del diámetro geométrico obtenido mediante el método de EDM-SBS [9] comparando los resultados obtenidos con los diámetros obtenidos manualmente para el calculo del coeficiente de *overlapping* y la calibración del método EDM-SBS. Para la realización de esta validación, se utilizaron las condiciones en las cuales se tuvieran más de 200 mediciones manuales de diámetros de partículas primarias, para cada combustible y OI. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2. De los resultados obtenidos, se puede ver que el método automático utilizado subestima en hasta un 16 % el diámetro de partícula promedio respecto al obtenido de forma manual. Mientras que la desviación geométrica la sobrestima en hasta un 13 %, por lo que los valores obtenidos son bastante cercanos a los obtenidos mediante el método de medición manual.

Tabla 5.2: Validación método automático utilizado para la obtención del diámetro de partículas promedio y sigma geométrico, comparación con diámetros obtenidos de forma manual.

Combustible	OI (%)	HAB (mm)	Automático $\overline{d}_{p,geo}$ (nm)	Automático $\sigma_{d_{p,geo}}$	Manual $\overline{d}_{p,geo}$ (nm)	Manual $\sigma_{d_{p,geo}}$
C_2H_4	21	20	13.4	1.3	16.1	1.2
C_2H_4	25	30	24.2	1.3	24.6	1.5
C_2H_4	29	30	17.4	1.3	22.5	1.2
C_2H_4	33	30	19.7	1.3	22.8	1.2
C_3H_8	29	30	20.9	1.3	21.7	1.2
C_3H_8	33	20	17.2	1.3	18.6	1.2

5.2. Llama de difusión laminar inversa de etileno

De los resultados obtenidos para el etileno, se puede observar que el tamaño de las partículas primarias aumenta al aumentar la altura en donde se tomó la muestra TEM para OI = 21, 25 y 33 %, ver Fig. 5.1. Respecto a la evolución del diámetro con el OI, no hay una tendencia clara ya que para HAB = 30 *mm*, el diámetro aumenta, luego disminuye y luego vuelve a aumentar al ir de OI 21 a 33 %. Las partículas primarias más grandes se encuentran para OI = 25 %, HAB = 30 *mm*, mientras que las mas pequeñas en OI = 33 % HAB = 10 *mm*. La dispersión de las partículas se mueve entre 1.21 - 1.80, para las condiciones de etileno estudiadas. Se puede ver que para el caso de C_2H_4, OI = 25 % la dispersión aumenta con la altura a la cual se toma la muestra de hollín.

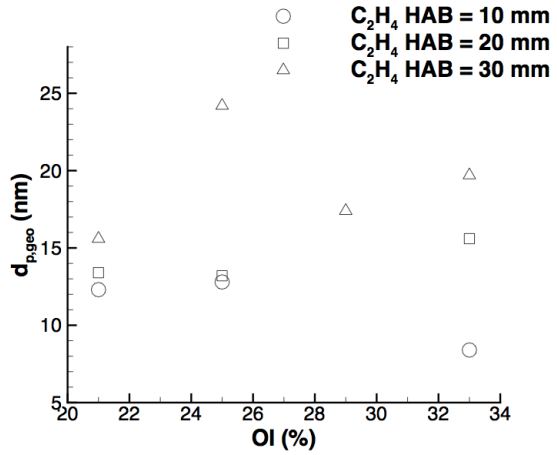


Figura 5.1: Diámetro de partícula geométrico promedio obtenido para C_2H_4, mediante la utilización del método de EDM-SBS [9] en función del índice de oxígeno.

El coeficiente de *overlapping* proyectado, varía entre 0.17 - 0.30. El mayor sobre-posicionamiento de partículas se encuentra en OI = 33 %, para la muestra tomada mas cercana a la punta de llama. Para llamas con OI = 33 %, el coeficiente de *overlapping* aumenta de 25 a 30 %, al aumentar la altura a la cual se toma la

muestra de hollín.

Tabla 5.3: Resultados para llamas de C_2H_4.

OI (%)	HAB (mm)	$\overline{d}_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{d_{p,geo}}$	$C_{ov,p}$	$\overline{R}_{g,geo}$ (nm)	$\sigma_{R_{g,geo}}$	$\overline{N}_{geo}$	D_f	k_f
21	10	12.3	1.8	0.23	55.4	1.9	139.1	2.17 ± 0.10	0.96 ± 0.60
21	20	13.4	1.3	0.21	24.0	1.5	11.6	1.32 ± 0.10	2.28 ± 0.40
21	30	15.6	1.3	0.28	23.2	1.5	9.0	1.18 ± 0.20	2.78 ± 0.50
25	10	12.8	1.2	0.15	20.1	1.5	9.8	1.19 ± 0.20	2.70 ± 0.50
25	20	13.2	1.3	0.29	30.7	1.6	17.5	1.44 ± 0.10	2.12 ± 0.40
25	30	24.2	1.3	0.27	52.3	1.5	16.1	1.54 ± 0.05	1.64 ± 0.20
29	30	17.4	1.3	0.29	39.3	1.7	20.1	1.70 ± 0.10	1.62 ± 0.40
33	10	8.4	1.5	0.25	27.3	1.9	37.7	1.54 ± 0.05	2.14 ± 0.20
33	20	15.6	1.3	0.28	48.2	1.7	27.0	1.41 ± 0.10	2.40 ± 0.40
33	30	19.7	1.3	0.30	58.3	1.6	30.9	1.74 ± 0.07	1.31 ± 0.30

El radio de giro, del agregado disminuye con la HAB para OI = 21 %, caso contrario ocurre para llamas en OI = 25 y 33 % . Se puede ver que los agregados, disminuyen de tamaño si se comparan los $R_{g,geo}$ de OI=21 %, HAB = 10 mm, con los de OI = 29 y 33 %.

El número de partículas por agregado disminuye al aumentar la altura de la toma de muestras para OI = 21 %. Se puede ver que para esta misma condición, se tiene un en promedio agregados con muchas partículas, para HAB = 10 mm, lo cual se puede ver en la TEM correspondiente a esta condición (ver fig. 5.2). Para las condiciones restantes, los agregados estudiados son pequeños teniendo un número de partículas promedio entre 9.8 - 37.7. Para OI = 25 % los agregados tienen en promedio una menor cantidad de partículas que las llamas de OI = 33 % estudiadas.

La dimensión fractal (ver fig. 5.2) disminuye con el aumento de la HAB, para OI = 21 %, mientras que para OI = 25 % ocurre lo contrario. Para muestras de hollín tomadas a la altura de 30 mm, se puede ver que la dimensión fractal aumenta al ir incrementando el OI. El pre-factor fractal se comporta de manera contraria a la dimensión fractal, para OI = 21 y 25 %.

En la figura 5.2, se puede ver los cambios en la morfología de los agregados con las diferentes condiciones estudiadas. A mayor D_f (OI=21 % HAB= 10 mm), se puede ver como se va compactando el agregado en comparación con las otras imágenes TEM. Para valor de D_f entre 1.50 y 1.74, se ven agregados que no están compactos, son alargados y con partículas agregándose en sus extremidades.

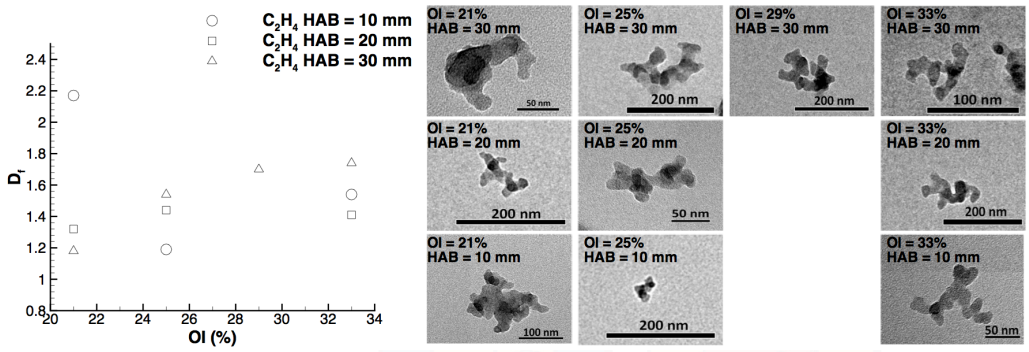


Figura 5.2: Gráfico de la dimensión fractal obtenida para C_2H_4 en función del OI. En el lado derecho de la figura, se muestran las TEM obtenidas para las distintas condiciones estudiadas.

Cabe señalar que respecto a las condiciones de etileno OI = 29 %, HAB = 10 y 20 *mm*, no se pudieron obtener resultados debido a que no eran estadísticamente significativos, la cantidad de imágenes y agregados obtenidos era muy reducida. En cuanto a los resultados obtenidos, se determinó que D_f y k_f tiene un 95 % de nivel de confianza.

5.3. Llama de difusión laminar inversa de propano

Las partículas primarias de llamas de propano estudiadas, tienden a hacerse mas grandes a medida que van subiendo a través de la llama, ver fig. 5.3. Además, se puede observar que para altura de toma de muestra de 20 *mm* sobre el quemador, las partículas aumentan su tamaño de OI = 29 a 33 %, mientras que para altura 30 *mm* disminuye levemente el tamaño en 0.3 *nm*. La dispersión de las partículas, para estas condiciones es casi constante moviéndose en el rango 1.25 - 1.28.

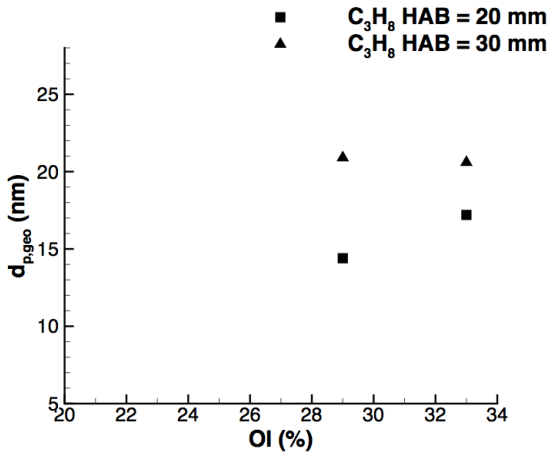


Figura 5.3: Diámetro de partícula geométrico promedio obtenido para C_3H_8, mediante la utilización del método de EDM-SBS [9] en función del índice de oxígeno.

El coeficiente de *overlapping* proyectado de las partículas primarias de propano, permanece casi

constante en alrededor de 30 %, para OI = 29 %. Para la condición de OI = 33 %, el coeficiente disminuye al aumentar la altura de la toma de muestra de hollín en la llama.

De los resultados obtenidos, se puede ver que para agregados de hollín de llamas de propano el radio de giro aumenta al aumentar la altura sobre el quemador. Para el caso de OI mas alto, el aumento del tamaño es en menor medida que para OI = 29 %. La desviación del tamaño de los agregados se mantiene casi constante, rondando en 1.5.

Tabla 5.4: Resultados para llamas de C_3H_8.

OI (%)	HAB (mm)	$\overline{d}_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{d_{p,geo}}$	$C_{ov,p}$	$\overline{R}_{g,geo}$ (nm)	$\sigma_{R_{g,geo}}$	$\overline{N}_{geo}$	D_f	k_f
29	20	14.4	1.3	0.30	23.3	1.6	10.1	1.24 ± 0.10	2.53 ± 0.30
29	30	20.9	1.2	0.31	35.0	1.5	8.0	1.22 ± 0.10	1.92 ± 0.30
33	20	17.2	1.3	0.36	38.2	1.5	13.4	1.60 ± 0.10	1.31 ± 0.30
33	30	20.6	1.3	0.30	39.7	1.6	10.4	1.36 ± 0.10	1.78 ± 0.30

Respecto al número de partículas en el agregado, se puede ver que para las condiciones estudiadas, los agregados no son mas bien pequeños, compuestos de pocas partículas. Para ambos OI, el número de partículas disminuye a una mayor altura sobre la llama. Además, para una misma altura sobre el quemador, el N tienda a aumentar con el índice de oxígeno.

La figura 5.4, muestra la dimensión fractal en función del índice de oxigeno, en donde se puede ver que al aumentar la altura de la toma de muestra, el D_f disminuye. En el caso de OI = 29 %, la disminución del D_f es mínimo y de solo 0.02, mientras que para OI = 33 % la diferencia es mayor. Para HAB = 20 mm, la dimensión aumenta al aumentar el OI, lo mismo ocurre para la altura de la toma de muestra de 30 mm sobre el quemador. En la figura 5.4, se puede ver que para D_f cercanos a 1.2, los agregados son pequeños y no hay partículas que se estén agregando en sus extremidades.

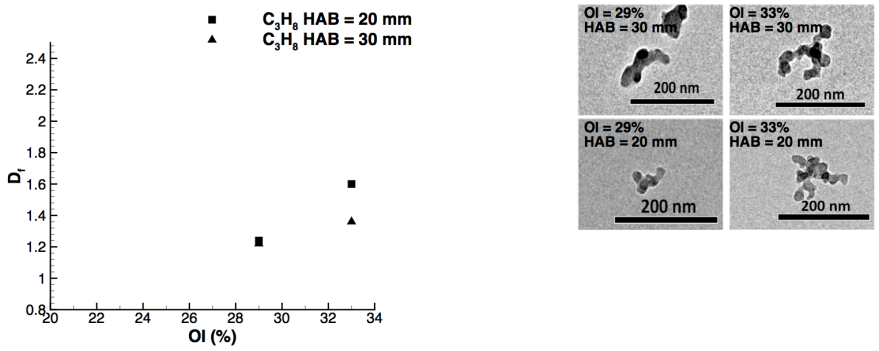


Figura 5.4: Gráfico de la dimensión fractal obtenida para C_3H_8 en función del OI. En el lado derecho de la figura, se muestran las TEM obtenidas para las distintas condiciones estudiadas.

El pre-factor fractal, aumenta con la altura para OI = 21 %, mientras que ocurre lo contrario para OI = 25 %.

Cabe señalar que respecto a las condiciones de propano OI = 21 y 25 % HAB = 10, 20 y 30 *mm* y OI = 29 y 33 %, HAB = 10 *mm* no se pudieron obtener resultados debido a que no eran estadísticamente significativos, la cantidad de imágenes y agregados obtenidos era muy reducida. Además, la calidad de las imágenes no eran óptimas para el procesamiento de las imágenes, debido a las dificultades que implica la técnica de muestreo termoforético. En cuanto a los resultados obtenidos, se determinó que D_f y k_f tiene un 95 % de nivel de confianza.

5.4. Comparación llama de difusión laminar inversa de etileno vs propano

Respecto a los tamaños de partículas primarias, se puede ver para ambos combustibles son partículas mas bien pequeñas, estando en el rango 14 - 21 *nm* para las mismas condiciones de OI y HAB. La dispersión de las partículas primarias es de 1.3 para ambas combustibles bajo las mismas condiciones, la dispersión disminuye solo para el caso de OI = 29 % HAB = 30 *mm*.

El tamaño de los agregados para el caso del etileno, es mayor que para el propano llegando a ser de 58 *nm* de radio promedio para OI = 33 % HAB = 30 *mm*. El menor tamaño del propano, también se ve reflejado en la menor cantidad de partículas por agregado, que se mueve entre 8 y 13 partículas para las condiciones estudiadas. Mientras que para el etileno el número de partículas es superior a 20 para las mismas condiciones que el propano.

La dimensión fractal del propano es menor que el etileno, llegando solo a 1.60, lo cual se ve reflejado en las imágenes TEM donde se ve que los agregados son más cercanos a una linea, sin mayor agregación de partículas por los lados. A diferencia del etileno, que llega a tener D_f = 1.74, y se puede ver la diferencia en la forma de agregación de las partículas (ver fig. 5.2).

5.5. Comparación llama inversa vs llama normal

A continuación se realizará una comparación de los resultados obtenidos para las llamas de difusión laminar inversa de etileno en condición *above smoke-point*, con los obtenidos para llamas de difusión laminar normal en la misma condición en otra investigación. Cabe señalar que para obtener los resultados de llama normal se utilizó la misma metodología de procesamiento de imágenes.

En la tabla 5.5, se pueden ver los resultados obtenidos para llamas de difusión laminar inversa y

normales. Se puede ver que ambos casos el diámetro de partículas se distribuye de forma *lognormal*. Además, los diámetros de partículas promedio de las muestras de hollín obtenidas de llamas de difusión inversa (8.4 - 24.2 *mm*), son menores que las muestras de llamas normales (17.30 - 32.02 *mm*). La dispersión de las partículas en la llama inversa, tienda a ser constante para los distintos OI y alturas de la toma de muestras, mientras que en la llama normal existen mayor variabilidad y mayor polidispersidad de las partículas. A diferencia de la llama inversa, en la llama normal la mayor dispersión de partículas se encuentra en un OI bajo (21 %).

Respecto al tamaño de los agregados, se observa el mismo comportamiento que el diámetro de partícula, los radios de giro son menores para la llama inversa que para la normal. El agregado de mayor tamaño promedio en llama inversa es de 48.2 *nm* en OI = 33 %, mientras que el de menor tamaño promedio para llama normal es de 41.9 *nm* en OI = 23 %. Al igual que los parámetros analizados anteriormente el número de partículas promedio de los agregados es menor para la llama inversa, encontrándose de 9 a 38 partículas. Por el otro lado, para la llama normal se encuentran entre 16 - 57 partículas en promedio por agregado. Esto último corrobora el hecho de que los agregados en llamas inversas tienden a ser de un tamaño más pequeño.

Tabla 5.5: Comparación resultados obtenidos de la llama de difusión laminar de etileno inversa con los de normal.

	Llama inversa					Llama normal				
OI	HAB (mm)	$d_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{d_{p,geo}}$	$\overline{R}_{g,geo}$ (nm)	$\overline{N}_{geo}$	HAB (mm)	$d_{p,geo}$ (nm)	$\sigma_{d_{p,geo}}$	$\overline{R}_{g,geo}$ (nm)	$\overline{N}_{geo}$
21	20 - 30	13.4 - 15.6	1.3	23.2 - 24,0	9 - 12	27	21.86	1.62	67.1	50
23	-	-	-	-	-	27	23.08	1.55	41.9	16
25	20 - 30	13.3 - 24.2	1.3	30.7 - 52,3	16 - 17	27	20.64	1.43	52.2	27
27	-	-	-	-	-	27	27.83	1.26	75.8	19
29	30	17.4	1.3	39.3	20	27	32.02	1.28	104.7	26
31	-	-	-	-	-	14	20.95	1.45	55.5	29
33	10 - 20	8.4 - 15.6	1.3 - 1.5	27.3 - 48.2	27 - 38	14	19.99	1.45	77.4	71
35	-	-	-	-	-	14	17.30	1.40	66.6	57

La tabla 5.6 muestra los parámetros fractales obtenidos de llamas de difusión laminar inversa de etileno y de llamas de difusión laminar normal para su respectiva comparación. Como se analizó en la sección anterior, la dimensión fractal aumenta hasta OI = 29 % y luego decrece en OI = 33 %, mientras que para llamas normales se aprecia un comportamiento contrario, la dimensión fractal disminuye hasta OI = 29 % y luego aumenta para después disminuir de nuevo en OI = 35 %. Por lo que, OI = 29 % podría ser un punto de quiebre en ambas condiciones. El pre-factor fractal es menor para llamas de difusión laminar inversas, pero no se tiene un comportamiento claro para ambas llamas estudiadas.

Tabla 5.6: Comparación parámetros fractales de la llama de difusión laminar de etileno inversa con los de normal.

OI	Llama inversa			Llama normal		
	HAB (mm)	D_f	k_f	HAB (mm)	D_f	k_f
21	20 - 30	1.18 - 1.32	2.29 - 2.79	27	1.85	1.56
23	-	-	-	27	1.81	1.45
25	20 - 30	1.45 - 1.54	1.64 - 2.12	27	1.67	1.73
27	-	-	-	27	1.68	1.09
29	30	1.70	1.62	27	1.58	1.31
31	-	-	-	14	1.79	1.36
33	10 - 20	1.41 - 1.54	2.15 - 2.40	14	1.81	1.66
35	-	-	-	14	1.79	1.39

5.6. Análisis de sensibilidad

Para realizar los diferentes análisis de sensibilidad se utilizó como caso base las muestras de hollín de etileno en OI = 25 %, HAB = 30 mm.

5.6.1. Sensibilidad al *cut-off* del número de partículas del agregado

En la literatura respecto a morfología de hollín, se han tomado distintos *cut-off* para el número de partículas que realmente conforman un agregado, para utilizarlo en la determinación de los parámetros fractales.

El gráfico de la figura 5.5 muestra en que porcentaje van cambiando los parámetros al ir cambiando el *cut-off* del número de partículas del agregado de 0 a 8 partículas. Como se puede ver, cuando el corte se encuentra entre 0 y 4, la dimensión fractal varía entre 1.42 - 1.60, lo cual equivale a menos de un 6 % respecto al caso base (*cut-off* = N > 3), que es de k_f = 1.5. En el caso del prefactor fractal, varía hasta un 19 % para valores de N entre 0 y 4.

Cuando se utiliza un *cut-off* mayor a 4, la variación respecto al caso base comienza a aumentar hasta llegar a 28 % para el caso del D_f y 146 % para el k_f, que equivalen a 1.07 y 4.33 respectivamente. Se puede ver que en la zona donde los parámetros se ven afectados en menor proporción es entre N = 0 - 4.

Del análisis de sensibilidad respecto al *cut-off* de las partículas primarias también se puede concluir que el pre-factor fractal es mucho mas sensible ante variaciones del N, que la dimensión fractal.

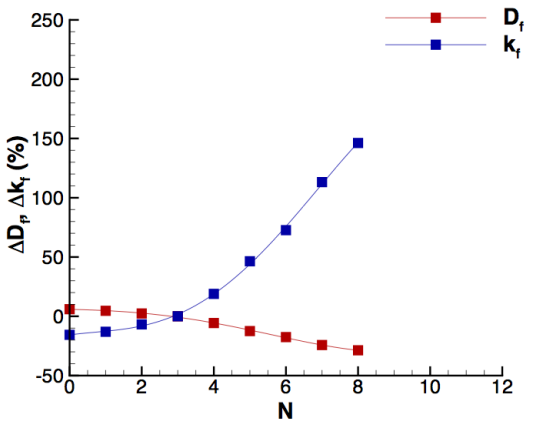


Figura 5.5: Sensibilidad de los parámetros fractales al variar el *cut-off* del N.

5.6.2. Sensibilidad a la densidad relativa de referencia

A continuación, se analizará la sensibilidad a la densidad relativa de la partícula de referencia, al variar este valor entre -40 y 40 % respecto a su valor original.

El gráfico 5.6(a), muestra en que proporción se ve afectado el número de partículas primarias promedio de los agregados. Se puede ver que a medida que se va disminuyendo la densidad relativa de referencia, el porcentaje en el cual varía el *N* va aumentando. Lo contrario ocurre al ir aumentando la densidad relativa.

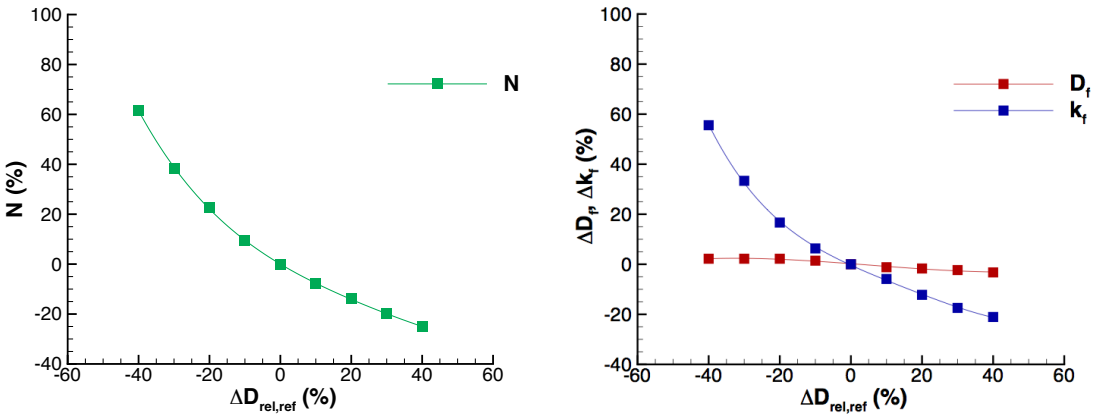


Figura 5.6: Sensibilidad a la densidad relativa de referencia de (a) número de partículas promedio en los agregados y (b) de los parámetros fractales.

Respecto a como se ven afectados los parámetros fractales (fig. 5.6(b)), se puede observar que la dimensión fractal no se ve tan afectado ante variaciones de la densidad relativa de referencia, llegando a

variar en un 3.3 % respecto al valor base. Por el otro lado, el pre-factor fractal muestra ser muy sensible ante variaciones de la $D_{rel,ref}$.

Cabe señalar, que se realizó el mismo análisis para la densidad relativa del agregado, en donde se encontró que la sensibilidad del N y los parámetros fractales a este parámetro es menor que para la densidad relativa de la partícula de referencia.

5.6.3. Sensibilidad al diámetro de partículas primarias

El diámetro de partículas primarias promedio, es un parámetro importante debido a que permite el cálculo del número de partículas primarias en un agregado y de los parámetros fractales.

El gráfico 5.7(a), muestra la variación porcentual del N, al variar el diámetro de partícula promedio base entre -40 y 40 %. Se puede ver que a menores diámetros la variación del N va aumentando llegando a 164 %, mientras que a menores diámetros la variación es menor llegando a 41 %. Cabe señalar que el impacto de las variaciones del diámetro promedio son altas, debido a que para el calculo del N, se utiliza d_p para la obtención del area promedio de las partículas (A_{ref}).

Respecto a los parametros fractales (gráfico 5.7(b)), se puede ver que la dimensión fractal no es muy sensible a variaciones del diámetro de partícula promedio, llegando a variar en un 13.7 %. Por el otro lado, el pre-factor fractal, se ve que es más sensible variando hasta un 22.3 %.

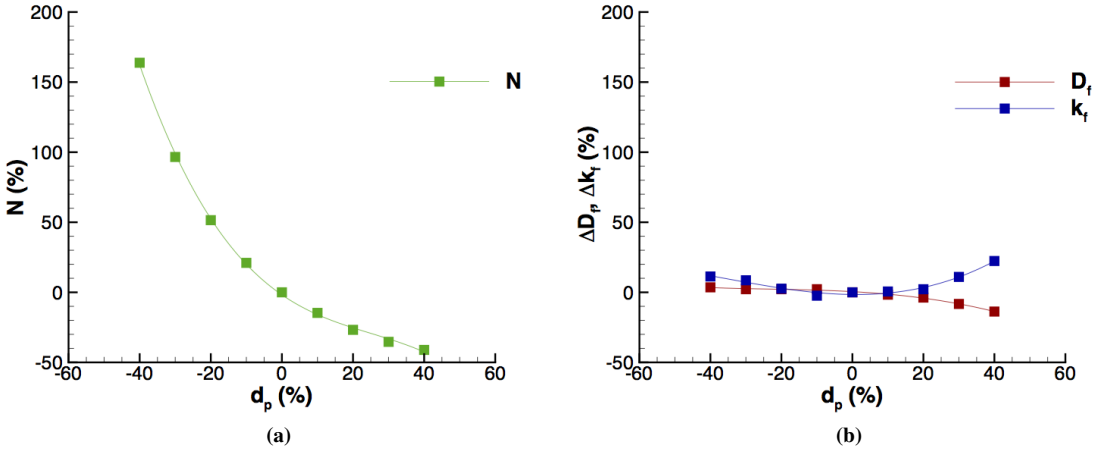


Figura 5.7: Sensibilidad al diámetro de partículas promedio de (a) número de partículas promedio en los agregados y (b) de los parámetros fractales.

Se realizó el mismo análisis respecto a la desviación geométrica del diámetro de partículas encontrándose que el número de partículas primarias variara de forma lineal hasta un 106 % ante variaciones de $\sigma_{d_{p,geo}}$ entre -40 y 40 %. En cuanto a la dimensión fractal y pre-factor fractal se pudo ver que son altamente sensible a la desviación, llegando a variar hasta en un 85 % y 100 %, respectivamente.

6 | Conclusiones y trabajo futuro

Se utilizaron imágenes TEM de muestras de hollín obtenidas de la línea central de llamas de difusión laminar inversa de etileno y propano a diferentes alturas sobre el quemador, para ver el efecto de la variación del índice de oxigeno entre 21 y 33 % en la morfología del hollín. Se obtuvo el diámetro geométrico promedio de partícula primaria,coeficiente de *overlapping* proyectado, el número de partículas primarias promedio en un agregado, el radio de giro, dimensión fractal y pre-factor fractal para todas las condiciones estudiadas de cada combustible.

Debido a las complejidades que implica la técnica de muestreo termoforético, algunas condiciones de toma de muestras no se pudieron estudiar debido a la calidad y cantidad de imágenes y agregados que se obtuvieron. La metodología de procesamiento de imágenes para la obtención de diámetro de partícula primaria fue validada para una condición de etileno por un estudio de la literatura. Además, se validaron los resultados mediante la comparación con datos obtenidos de forma manual, encontrando una variación máxima de 16 %.

Se pudieron obtener las siguientes conclusiones respecto a los resultados:

1. Para llamas de difusión laminar inversa de etileno, el diámetro de partículas primarias promedio aumenta, al ir aumentando la altura de la toma de muestra, para las condiciones estudiadas. Lo mismo se pudo observar para las llamas de propano.

2. La dispersión de las partículas de hollín se mantiene casi constante para todas las condiciones, rondando entre 1.2 - 1.3 para llamas de etileno y propano.

3. No se pudo observar una tendencia respecto al coeficiente de *overlapping* proyectado. Se encontró un mayor *overlapping* de partículas en IDF de propano.

4. No se observo una tendencia clara respecto al radio de giro de los agregados. Los agregados de hollín de llamas de propano, son en promedio de menor que tamaño que los de etileno para las condiciones estudiadas.

5. Reafirmando el hecho de que los agregados de propano son más pequeños que los de etileno, se encontró que el número de partículas promedio los agregados de hollín de llamas de propano, variando

entre 8 y 14 partículas.

6. La dimensión fractal de los agregados de hollín de IDF de etileno varía entre 1.18 - 2.17, mientras que el pre-factor fractal entre 0.96 - 2.78. Mientras que en IDF de propano la D_f varía entre 1.22 - 1.60 y el k_f entre 1.31 - 2.53.

7. Se encontró que los agregados de hollín de IDF de propano para las condiciones estudiadas son menos compactas que los de etileno.

Se realizó una comparación de las los resultados obtenidos para IDF de etileno, con los de un estudio realizado previamente de TEMs de llamas de difusión normal, ambas en condición *above smoke-point*. Se pudo observar que tanto las partículas como los agregados de NDF son mas grandes que los de IDF en prácticamente el doble de tamaño. Además, las partículas de hollín de las muestras estudiadas tienen menor dispersión que las de NDF. Respecto a la dimensión fractal, se encontró que las muestras de agregados de NDF son mas compactas que las de llamas inversas.

Respecto al análisis de sensibilidad se puede concluir que la utilización del *cut-off* del número de partículas primarias $N > 3$ es el que produce menor variabilidad en los resultados.

Finalmente, los trabajos recomendados para realizar a futuro son:

- La utilización de los parámetros encontrados para la realización de agregados numéricos y así poder obtener otros parámetros de morfología como el volumen de los agregados, área proyectada promedio, área superficial, coeficiente de anisotropía, radio de movilidad, etc.
- Utilización de los parámetros de morfología para la validación de estudios numéricos.
- Utilización de la metodología de procesamiento de imágenes para otros estudios de imágenes TEM.
- Mejorar la realización de la campaña experimental, realizando la toma de muestras respecto al tiempo de residencia, en vez de respecto a HAB fijas para que sea más accesible la comparación entre las distintas condiciones estudiadas.

Bibliografía

[1] 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), 2.2

[2] R Jullien. Aggregation phenomena and fractal aggregates. *Contemporary Physics*, 28(5):477–493, 1987. (document), 1, 2.2, 2.3

[3] Li Liu, Michael I Mishchenko, and W Patrick Arnott. A study of radiative properties of fractal soot aggregates using the superposition t-matrix method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(15):2656–2663, 2008. (document), 2.2.1, 2.4

[4] Seth B Dworkin, Qingan Zhang, Murray J Thomson, Nadezhda A Slavinskaya, and Uwe Riedel. Application of an enhanced pah growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame. *Combustion and flame*, 158(9):1682–1695, 2011. (document), 2.5

[5] Mark A Mikofski, Timothy C Williams, Christopher R Shaddix, and Linda G Blevins. Flame height measurement of laminar inverse diffusion flames. *Combustion and Flame*, 146(1):63–72, 2006. (document), 2.6, 3.3.1, 4.1

[6] Francis W Sears, Mark W Zemansky, D Young, and Roger A Freedman. Física universitaria con física moderna volumen 2. undecima edición, 2005. (document), 2.7

[7] Rajan K Chakrabarty, Hans Moosmüller, W Patrick Arnott, Mark A Garro, Jay G Slowik, Eben S Cross, Jeong-Ho Han, Paul Davidovits, Timothy B Onasch, and Douglas R Worsnop. Light scattering and absorption by fractal-like carbonaceous chain aggregates: Comparison of theories and experiment. *Applied optics*, 46(28):6990–7006, 2007. (document), 2.9

[8] J.C. Morán. *Estudio numérico de la influencia de la dispersión y overlapping de partículas primarias en la morfología de agregados de nanopartículas de hollín*. PhD thesis, Departamento de Industrias, Universidad Técnica Federico Santa María, Agosto 2017. (document), 2.10

[9] A Bescond, J Yon, FX Ouf, D Ferry, D Delhaye, 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. (document), 1, 2.5.1, 2.5.1.2, 2.11, 3.2, 4.2.1, 4.2.1, 4.2.1.1, 4.2.3, 5.1, 5.1, 5.3

[10] 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. (document), 1, 2.2.1, 2.13, 2.5.2.1, 2.5.4.1, 4.2.4

[11] 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. (document), 2.5.3.2, 2.14, 2.5.3.2, 2.5.3.3, 2.5.3.3, 3.3, 4.2.3

[12] 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. (document), 2.5.4.2, 2.15, 2.5.4.2

[13] 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. (document), 2.5.5.3, 2.16

[14] 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. (document), 1, 2.4.3.2, 3.1, 3.1, 3.2, 3.3

[15] 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. (document), 2.4.2, 3.1, 3.2, 3.2.1, 3.3

[16] F Escudero, A Fuentes, R Demarco, J-L Consalvi, F Liu, JC Elicer-Cortés, and C Fernandez-Pello. Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 73:101–108, 2016. (document), 3.3.1, 3.3

[17] B Apicella, P Pré, M Alfè, A Ciajolo, V Gargiulo, C Russo, A Tregrossi, D Deldique, and JN Rouzaud. Soot nanostructure evolution in premixed flames by high resolution electron transmission microscopy (hrtem). *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1895–1902, 2015. (document), 3.4, 3.4

[18] Christopher R Shaddix and Timothy C Williams. Soot: Giver and taken of light. *American scientist*, 95(3):232, 2007. 1

[19] James Hansen, Makiko Sato, Reto Ruedy, Andrew Lacis, and Valdar Oinas. Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(18):9875–9880, 2000. 1

[20] James E Hansen and Makiko Sato. Trends of measured climate forcing agents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(26):14778–14783, 2001. 1

[21] Mark Z Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409(6821):695, 2001. 1

[22] Athanasios Valavanidis, Konstantinos Fiotakis, and Thomais Vlachogianni. 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

[23] Ahmet E Karataş and Ömer L Gülder. Soot formation in high pressure laminar diffusion flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6):818–845, 2012. 1

[24] World Health Organization. *World health statistics 2016: monitoring health for the SDGs sustainable development goals*. World Health Organization, 2016. 1

[25] Andrés Fuentes, Rodrigo Henríquez, Fatiha Nmira, Fengshan Liu, and Jean-Louis Consalvi. Experimental and numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames. *Combustion and flame*, 160(4):786–795, 2013. 1, 2.1

[26] CM Sorensen, J Cai, and N Lu. Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Applied Optics*, 31(30):6547–6557, 1992. 1

[27] RA Dobbins and CM Megaridis. Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling. *Langmuir*, 3(2):254–259, 1987. 1, 2.4.3.1, 2.4.3.1, 2.4.3.1, 2.4.3.2, 4.1.1

[28] 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, 3.2.1, 3.1

[29] 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. 1

[30] 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. 1, 2.5.3, 2.5.3.1, 2.5.3.1, 2.5.4.1, 2.5.4.2, 2.5.4.2, 2.5.4.3, 2.5.5.2, 3.3, 4.2.5

[31] 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, 2.5.1, 2.5.1.1

[32] 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. 1, 2.5.1, 2.5.1.2

[33] Kwang Chul Oh and Hyun Dong Shin. The effect of oxygen and carbon dioxide concentration on soot formation in non-premixed flames. *Fuel*, 85(5-6):615–624, 2006. 1

[34] CM Sorensen and GD Feke. The morphology of macroscopic soot. *Aerosol Science and Technology*, 25(3):328–337, 1996. 1, 3.1

[35] 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(1-2):323–333, 2000. 1, 3.2.1, 3.1, 3.3, 4.1.1

[36] 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. 1, 3.2.1, 3.1

[37] Zhongqiu Li, Liang Qiu, Xiaobei Cheng, Ying Li, and Hui Wu. The evolution of soot morphology and nanostructure in laminar diffusion flame of surrogate fuels for diesel. *Fuel*, 211:517–528, 2018. 1, 2.3, 3.3, 3.4

[38] Yongjin Jung, Kwang Chul Oh, Choongsik Bae, and Hyun Dong Shin. The effect of oxygen enrichment on incipient soot particles in inverse diffusion flames. *Fuel*, 102:199–207, 2012. 1, 3.3.1, 3.3.1.1, 3.4

[39] J Lahaye and G Prado. Morphology and internal structure of soot and carbon blacks. In *Particulate carbon*, pages 33–55. Springer, 1981. 2.1

[40] James Hansen and Larissa Nazarenko. Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2):423–428, 2004. 2.1

[41] Veerabhadran Ramanathan, Paul J Crutzen, Jos Lelieveld, AP Mitra, D Althausen, J Anderson, MO Andreae, W Cantrell, GR Cass, CE Chung, et al. Indian ocean experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great indo-asian haze. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D22):28371–28398, 2001. 2.1

[42] Surabi Menon, James Hansen, Larissa Nazarenko, and Yunfeng Luo. Climate effects of black carbon aerosols in china and india. *Science*, 297(5590):2250–2253, 2002. 2.1

[43] Sean A Twomey, M Piepgrass, and TL Wolfe. An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo. *Tellus B*, 36(5):356–366, 1984. 2.1

[44] Sangchul Lim, Taekook Ahn, Seunghoon Lee, and Sunho Park. Optical measurement of volume fraction and organic mass fraction of ultra-fine soot particles emitted from inverse diffusion flames. *Fuel*, 210:455–462, 2017. 2.1, 3.3.1

[45] Paola Pedata, Nadia Bergamasco, Andrea D'Anna, Patrizia Minutolo, Luigi Servillo, Nicola Sannolo, and Maria Luisa Balestrieri. Apoptotic and proinflammatory effect of combustion-generated organic nanoparticles in endothelial cells. *Toxicology letters*, 219(3):307–314, 2013. 2.1

[46] Jackie KW Chan, Michelle V Fanucchi, Donald S Anderson, Aamir D Abid, Christopher D Wallis, Dale A Dickinson, Benjamin M Kumfer, Ian M Kennedy, Anthony S Wexler, and Laura S Van Winkle. Susceptibility to inhaled flame-generated ultrafine soot in neonatal and adult rat lungs. *Toxicological Sciences*, 124(2):472–486, 2011. 2.1

[47] Tami C Bond and Robert W Bergstrom. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol science and technology*, 40(1):27–67, 2006. 2.1

[48] Bing Hu, Bo Yang, and Umit O Koylu. Soot measurements at the axis of an ethylene/air non-premixed turbulent jet flame. *Combustion and flame*, 134(1-2):93–106, 2003. 2.1, 3.3

[49] Andrea D'Anna. Combustion-formed nanoparticles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):593–613, 2009. 2.1.1

[50] Ian M Kennedy. Models of soot formation and oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2):95–132, 1997. 2.1.1

[51] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 23, pages 1559–1566. Elsevier, 1991. 2.1.1

[52] 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. 2.1.1

[53] Benoit B Mandelbrot. *Fractals*. Wiley Online Library, 1977. 2.2, 2.2

[54] Paul Meakin. Fractal aggregates. *Advances in Colloid and Interface science*, 28:249–331, 1987. 2.2, 2.5.3.1

[55] Dale W Schaefer. Fractal models and the structure of materials. *MRS Bulletin*, 13(2):22–27, 1988. 2.2

[56] RJ Samson, George W Mulholland, and JW Gentry. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3(2):272–281, 1987. 2.2.1, 2.2.1, 2.5.3.1, 3.1, 3.3

[57] SR Forrest and TA Witten Jr. Long-range correlations in smoke-particle aggregates. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 12(5):L109, 1979. 2.2.1, 2.4, 2.5.5.3

[58] 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. 2.2.1, 3.3

[59] Norbert Peters. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Progress in energy and combustion science*, 10(3):319–339, 1984. 2.3

[60] RJ Santoro, TT Yeh, JJ Horvath, and HG Semerjian. The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 53(2-3):89–115, 1987. 1

[61] Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Gregory J Smallwood, and OMer L GuLder. Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 7(2):301–315, 2003. 3, 4

[62] MD Smooke, CS McEnally, LD Pfefferle, RJ Hall, and MB Colket. Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar diffusion flame. *Combustion and Flame*, 117(1-2):117–139, 1999. 4

[63] Christopher R Shaddix, Timothy C Williams, Linda G Blevins, and Robert W Schefer. Flame structure of steady and pulsed sooting inverse jet diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1501–1508, 2005. 2.3.2, 3.3.1.1

[64] Iain S McLintock. The effect of various diluents on soot production in laminar ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 12(3):217–225, 1968. 2.3.3

[65] M Megaridis Constantine and A Dobbins Richard. Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non–smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 66(1-3):1–16, 1989. 2.3.4

[66] Dale W Schaefer, James E Martin, Pierre Wiltzius, and David S Cannell. Fractal geometry of colloidal aggregates. *Physical Review Letters*, 52(26):2371, 1984. 2.4

[67] Renliang Xu. *Particle characterization: light scattering methods*, volume 13. Springer Science & Business Media, 2001. 2.4.1

[68] K Saito, AS Gordon, FA Williams, and WF Stickle. A study of the early history of soot formation in various hydrocarbon diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 80(1-3):103–119, 1991. 2.4.3

[69] 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. 2.4.3.1

[70] 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. 2.4.3.2, 2.5.2.1, 3.1

[71] Jeonghoon Lee, Igor Altman, and Mansoo Choi. Design of thermophoretic probe for precise particle sampling. *Journal of Aerosol Science*, 39(5):418–431, 2008. 2.4.3.2, 3.1

[72] 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. 2.4.3.2, 3.1

[73] 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. 2.5.1, 3.2.1, 3.1

[74] Ramin Dastanpour and Steven N Rogak. Observations of a correlation between primary particle and aggregate size for soot particles. *Aerosol Science and Technology*, 48(10):1043–1049, 2014. 2.5.1

[75] 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. 2.5.1, 2.5.1.1

[76] 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. 2.5.1, 2.5.1.2

[77] Hough Paul VC. Method and means for recognizing complex patterns, December 18 1962. US Patent 3,069,654. 2.5.1.1

[78] RD Duda and PE Hart. Use ofthe hough transform to detectlinesand curvesin pictures. *Commun. ACM*, 15(1), 1972. 2.5.1.1

[79] 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):127, 2016. 2.5.1.1

[80] Per-Erik Danielsson. Euclidean distance mapping. *Computer Graphics and image processing*, 14(3):227–248, 1980. 2.5.1.2

[81] Fengshan Liu, Jérôme Yon, and Alexandre Bescond. On the radiative properties of soot aggregates–part 2: Effects of coating. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 172:134–145, 2016. 2.5.2

[82] 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. 2.5.2.1, 2.5.3, 2.5.3.1, 2.5.3.3, 2.5.4.1, 4.2.2, 4.2.4

[83] AM Brasil, Tiago L Farias, Maria da Gracia Carvalho, and UO Koylu. Numerical characterization of the morphology of aggregated particles. *Journal of Aerosol Science*, 32(4):489–508, 2001. 2.5.2.1, 2.5.2.1, 2.5.5.5

[84] 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. 2.5.2.1, 3.2.1, 3.1

[85] S Bau, O Witschger, F Gensdarmes, O Rastoix, and D Thomas. A tem-based method as an alternative to the bet method for measuring off-line the specific surface area of nanoaerosols. *Powder Technology*, 200(3):190–201, 2010. 2.5.2.1

[86] 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. 2.5.3, 2.5.3, 2.5.3

[87] Marjorie J Vold. Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension. *Journal of Colloid Science*, 18(7):684–695, 1963. 2.5.3

[88] HP Hutchison and DN Sutherland. An open-structured random solid. *Nature*, 206(4988):1036–1037, 1965. 2.5.3

[89] 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. 2.5.3

[90] CONSTANTINE M MEGARIDIS and RICHARD A DOBBINS. Morphological description of flame-generated materials. *Combustion Science and Technology*, 71(1-3):95–109, 1990. 2.5.3.1, 3.3

[91] 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. 2.5.3.2

[92] J Morán, J Cuevas, F Liu, J Yon, and A Fuentes. Influence of primary particle polydispersity and overlapping on soot morphological parameters derived from numerical tem images. *Powder Technology*, 2018. 2.5.3.3, 4.2.3, 4.2.3

[93] 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. 2.5.3.3

[94] Rajan K Chakrabarty, Hans Moosmüller, W Patrick Arnott, Mark A Garro, Guoxun Tian, Jay G Slowik, Eben S Cross, Jeong-Ho Han, Paul Davidovits, Timothy B Onasch, et al. Low fractal dimension cluster-dilute soot aggregates from a premixed flame. *Physical review letters*, 102(23):235504, 2009. 2.5.4.2

[95] JNCM 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. 2.5.4.3, 2.5.4.3

[96] 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. 2.5.5.3

[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. 3.2.1, 3.1

[98] Changlie Wey. *Soot formation in gaseous laminar diffusion flames*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 1984. 3.1

[99] CM Megaridis and RA Dobbins. Soot aerosol dynamics in a laminar ethylene diffusion flame. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 22, pages 353–362. Elsevier, 1989. 3.1

[100] 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. *Combustion and Flame*, 110(4):494–507, 1997. 3.1

[101] Jinyu Zhu, Mun Young Choi, George W Mulholland, Samuel L Manzello, Louis A Gritzo, and Jill Suo-Anttila. Measurement of visible and near-ir optical properties of soot produced from laminar flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2):2367–2374, 2002. 3.1

[102] Bing Hu and Umit Koylu. Size and morphology of soot particulates sampled from a turbulent nonpremixed acetylene flame. *Aerosol science and technology*, 38(10):1009–1018, 2004. 3.1, 3.3

[103] 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. 3.2

[104] AA Onischuk, S Di Stasio, VV Karasev, AM Baklanov, GA Makhov, AL Vlasenko, AR Sadykova, AV Shipovalov, and VN Panfilov. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame. *Journal of aerosol science*, 34(4):383–403, 2003. 3.3

[105] John Newton Friend. *The chemistry of combustion*. Gurney & Jackson, 1922. 3.3.1

[106] SP Burke and TEW Schumann. Diffusion flames. *Industrial & Engineering Chemistry*, 20(10):998–1004, 1928. 3.3.1

[107] JR Arthur and DH Napier. Formation of carbon and related materials in diffusion flames. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 5, pages 303–316. Elsevier, 1955. 3.3.1

[108] AE Weller. Investigation of gravity-fed vaporizing puddling-type burners. *Final Battelle Report to Quartermaster Reaearch and Development Command, Natick, Massachusetts*, 1968. 3.3.1

[109] HH McClure, WJ Neely, and J Elliott. Mixer-burner design for acetylene production. *CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS*, 61(8):52, 1965. 3.3.1

[110] Kuang-Tsai Wu and Robert H Essenhigh. Mapping and structure of inverse diffusion flames of methane. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 20, pages 1925–1932. Elsevier, 1985. 3.3.1

[111] Linda G Blevins, Robert A Fletcher, Bruce A Benner, Eric B Steel, and George W Mulholland. The existence of young soot in the exhaust of inverse diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(2):2325–2333, 2002. 3.3.1, 3.3.1.1, 3.4, 4.1

[112] Kevin Macko, Mark A Mikofski, Carlos Fernandez-Pello, Linda G Blevins, and Ronald W Davis. Laser extinction in laminar inverse diffusion flames. 2005. 3.3.1, 4.1

[113] Mark A Mikofski, Timothy C Williams, Christopher R Shaddix, A Carlos Fernandez-Pello, and Linda G Blevins. Structure of laminar sooting inverse diffusion flames. *Combustion and Flame*, 149(4):463–478, 2007. 3.3.1

[114] Rouzbeh Ghazi, Hugo Tjong, Arka Soewono, Steven N Rogak, and Jason S Olfert. Mass, mobility, volatility, and morphology of soot particles generated by a mckenna and inverted burner. *Aerosol Science and Technology*, 47(4):395–405, 2013. 3.4, 3.3.1.1

[115] Mauricio Velásquez, Fanor Mondragón, and Alexander Santamaría. Chemical characterization of soot precursors and soot particles produced in hexane and diesel surrogates using an inverse diffusion flame burner. *Fuel*, 104:681–690, 2013. 3.4

[116] Jianyi Lu, Xudan Ren, and Liyuan Cao. Studies on characteristics and formation of soot nanoparticles in an ethylene/air inverse diffusion flame. *Journal of Energy Engineering*, 142(3):04015041, 2015. 3.4, 3.3.1.1, 5.1

[117] DB Makel and IM Kennedy. Soot formation in laminar inverse diffusion flames. *Combustion science and technology*, 97(4-6):303–314, 1994. 3.3.2

[118] CR Kaplan and K Kailasanath. Flow-field effects on soot formation in normal and inverse methane–air diffusion flames. *Combustion and Flame*, 124(1-2):275–294, 2001. 3.3.2

[119] B Stelzner, F Hunger, S Voss, J Keller, C Hasse, and D Trimis. Experimental and numerical study of rich inverse diffusion flame structure. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1045–1055, 2013. 3.3.2

[120] Rodrigo Demarco, Jean-Louis Consalvi, and Andrés Fuentes. A calibrated soot production model for ethylene inverse diffusion flames at different oxygen indexes. *Fuel*, 212:1–11, 2018. 3.3.2

[121] Maria L Botero, Dongping Chen, Silvia González-Calera, David Jefferson, and Markus Kraft. Hrtem evaluation of soot particles produced by the non-premixed combustion of liquid fuels. *Carbon*, 96:459–473, 2016. 3.4

[122] Victor Fernandez-Alos, Justin K Watson, Randy vander Wal, and Jonathan P Mathews. Soot and char molecular representations generated directly from hrtem lattice fringe images using fringe3d. *Combustion and Flame*, 158(9):1807–1813, 2011. 3.4

[123] M Alfè, B Apicella, J-N Rouzaud, A Tregrossi, and A Ciajolo. The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames. *Combustion and Flame*, 157(10):1959–1965, 2010. 3.4, 3.4

[124] Randy L Vander Wal and Aaron J Tomasek. Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions. *Combustion and Flame*, 136(1-2):129–140, 2004. 3.4, 3.4

[125] Christophe Dumouchel, Jean Cousin, and Sebastien Grout. Analysis of two-dimensional liquid spray images: the surface-based scale distribution. *Journal of Flow Visualization and Image Processing*, 15(1), 2008. 4.2.1

[126] Jean Serra. Image analysis and mathematical morphology. vol i, and image analysis and mathematical morphology. vol ii: Theoretical advances, 1982. 4.2.1