

2021-08

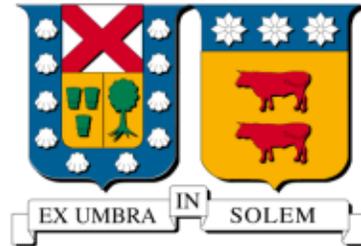
MUESTREO Y ANALISIS DE MATERIAL PARTICULADO DIESEL MEDIANTE TERMOFORESIS Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIO

ORDOÑEZ CAMPOS, ALAN GABRIEL

<https://hdl.handle.net/11673/50689>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO-CHILE



MUESTREO Y ANÁLISIS DE MATERIAL
PARTICULADO DIÉSEL MEDIANTE
TERMOFORESIS Y MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

ALAN GABRIEL ORDÓÑEZ CAMPOS

TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL GRADO DE:
MAGISTER EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA
Y AL TÍTULO DE:
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PROFESOR GUÍA: PhD. MAURICIO OSSES ALVARADO
PROFESOR CO-REFERENTE: PhD. GERMÁN AMADOR DÍAZ
PROFESOR CO-REFERENTE: MSc. SEBASTIÁN TOLVETT CARO

AGOSTO - 2021



UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

TITULO DE LA TESIS: “MUESTREO Y ANÁLISIS DE MATERIAL PARTICULADO DIÉSEL MEDIANTE TERMOFORESIS Y MICROSTOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN”

AUTOR: Alan Ordóñez Campos

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

Dr. Mauricio Osses Alvarado

.....

Dr. Germán Amador Díaz

.....

Mag. Ing. Sebastián Tolvett Caro

.....

Valparaíso, Chile. Agosto de 2021

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mi familia por estar siempre presentes, dándome apoyo incondicional cuando lo he necesitado. Gracias por su paciencia y fe en mí, que es lo que me ha motivado a crecer tanto en lo personal como en lo académico. Agradecer también a mi círculo de amigos en los que me he apoyado siempre, por sus consejos, compañía y buenos ratos que hicieron muy llevadera mi presencia en la universidad.

De manera especial le quiero dar las gracias a mi profesor guía Mauricio Osses, quien siempre tuvo la disposición de ofrecerme ayuda cuando lo necesitaba, me mantuvo motivado en los momentos más difíciles, me guió y aconsejó de la mejor manera posible y siempre con una alegría en su cara. Gracias por ser una excelente persona y siempre sacar lo mejor de mí.

Finalmente quiero agradecer al Dr. John Agudelo por enseñarme tanto durante mi estadía en Colombia, junto con el estudiante de maestría Cristian Ávila, quienes generosamente me entregaron un lugar en su equipo para llevar cabo mi investigación. En general a todo el grupo GIMEL en su línea de máquinas térmicas de la Universidad de Antioquia por facilitarme las instalaciones y equipos con los que trabajé, además de ser un excelente grupo de personas que me recibieron muy bien, haciendo muy cálida mi estancia allí.

Este trabajo de investigación ha sido posible gracias al financiamiento ofrecido por el proyecto FONDEF ID18|10297 y al proyecto PMI InES - Estadía de especialización en el extranjero FMS 1402-GOP93, los que hicieron posible mi viaje a Colombia. Agradezco también al programa de iniciación e innovación científica (PIIC) de la Universidad Técnica Federico Santa María y a las becas de manutención UTFSM por el apoyo financiero entregado durante mi estadía en el programa.

Resumen

El material particulado (PM) diésel ha sido muy estudiado debido a los efectos negativos que produce en la salud y medioambiente. Dentro de estos estudios, la caracterización físico-química del PM cobra gran relevancia para entender los métodos de formación y mitigación de este contaminante. El presente trabajo desarrolla una metodología para llevar a cabo un estudio estructural del PM mediante el método de captura por termoforesis desde el motor diésel y su posterior análisis en un microscopio electrónico de transmisión (HR-TEM). Además, se construye una sonda termoforética en la UTFSM para poder realizar la caracterización morfológica y nanoestructural de PM diésel en Chile.

Para lograr el primer objetivo se captura material particulado proveniente de un motor diésel EURO IV Isuzu 4JA1 para dos condiciones de operación (media y alta carga) y con dos tipos de mezclas de biocombustibles de palma (B10 y B100). El material particulado es capturado por medio de una sonda termoforética en grillas formvar carbon y posteriormente analizadas en un HR-TEM. Las micrografías obtenidas son procesadas digitalmente mediante los programas ImageJ® y Matlab®.

Se realizan 12 mediciones en total con la sonda termoforética, las que son llevadas al HR-TEM y generando así un banco de 59 micrografías. Luego del post-procesamiento de imágenes, se tiene que los tamaños de partículas de los aglomerados siguen una distribución normal con promedio de $27,79 \pm 6,81$ [nm] para modo de media carga y B100 y de $26,57 \pm 6,59$ [nm] para alta carga y B100. La dimensión fractal varía en el rango 1.70-1.85 [-] para todas las condiciones de operación. El número de partículas aumenta casi un 120 % cuando se usa B100 en vez de B10 para modo de media, y en un 179 % para alta carga. Los parámetros nanoestructurales medidos fueron en promedio $0,474 \pm 0,063$ [nm] para la separación interplanar, $1,050 \pm 0,503$ [nm] para el largo de *fringes* y $1,114 \pm 0,062$ [-] para la tortuosidad.

Se capturó material particulado en grillas mediante una sonda termoforética, el cual es posteriormente analizado en un HR-TEM. Respecto a los parámetros morfológicos, se compararon la distribución de tamaño de partícula y la dimensión fractal con el trabajo de otros autores para validar la metodología de esta investigación, obteniendo valores esperables para las condiciones de operación empleadas. En cuanto a los parámetros nanoestructurales, se comparan el largo de *fringes*, la distancia de separación interplanar y la tortuosidad de los *fringes*, resultando en distribuciones similares a las obtenidas.

Abstract

Diesel particulate matter (PM) emissions have been extensively studied due to the negative impacts they cause on health and the environment. Within these studies, the characterization of physical and chemical properties of PM becomes highly relevant to understand methods of formation and mitigation of this contaminant. The present work develops a methodology to perform a structural study of the PM through the method of capture by thermophoresis from the diesel engine and its subsequent analysis in a high resolution transmission electron microscope (HR-TEM). Also, a thermophoretic probe was built in the UTFSM to be able to perform morphological and nanostructural characterization of diesel PM in Chile.

To achieve the first goal, particulate matter from a EURO IV Isuzu 4JA1 diesel engine is captured for two operating conditions (medium and high load) and with two types of palm biofuel blends (B10 and B100). The particulate matter is captured by a thermophoretic probe in formvar carbon 200 mesh grids and subsequently analyzed in a HR-TEM. The obtained micrographs are digitally processed using the ImageJ® and Matlab® softwares.

A total of 12 measurements are made with the thermophoretic probe, that are analyzed at HR-TEM and thus a bank of 59 micrographs is generated. After the image post-processing, the particle sizes of the agglomerates obtained follow a normal distribution with an average of $27,79 \pm 6,81$ [nm] for medium load mode and B100 and $26,57 \pm 6,59$ [nm] for high load and B100. The fractal dimension varies in the range 1.70-1.85 [-] for all operating conditions, being slightly higher when working with B100 biofuel. The number of particles increases by almost 120 % when B100 is used instead of B10 for medium mode, and by 179 % for high load. The measured nanostructural parameters were on average $0,474 \pm 0,063$ [nm] for interplanar separation, $1,050 \pm 0,503$ [nm] for the length of *fringes* and $1,114 \pm 0,062$ [-] for the tortuosity.

It was possible to capture the particulate material in grids using the thermophoretic probe, which are subsequently analyzed in a HR-TEM. Regarding the morphological parameters, the particle size distribution and the fractal dimension were compared with the work of other authors to validate the methodology of this research, obtaining expected values for the operating conditions used. As for the nanostructural parameters, the length of *fringes*, the interplanar separation and the tortuosity of the *fringes* are compared, resulting in distributions similar to those obtained.

Lista de términos

ASA: Superficie activa de contacto

CO: Monóxido de carbono

CVS: Muestreo a volumen constante

DPF: Filtro de partículas diésel

EPA: Agencia de protección medioambiental

EDS: Espectroscopía por energía dispersiva

EELS: Espectroscopía por energía perdida de electrones

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

HC: Hidrocarburos

HR-TEM: Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución

NO_x: Óxidos de nitrógeno

PM: Material particulado

PAH: Hidrocarburos poliaromáticos

PFD: Dilución a flujo parcial

ROI: Región de interés

SMPS: Analizador de tamaños de partículas

TGA: Análisis termogravimétrico

XRD: Difracción por rayos X

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Índice general

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Glosario	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	ix
Introducción	1
Hipótesis	4
Objetivos	4
1 Estado del arte	5
1.1 Antecedentes sobre material particulado diésel	5
1.1.1 Composición de material particulado diésel	6
1.1.2 Formación de PM	7
1.2 Métodos de muestreo y captura de PM	10
1.3 Colección termoforética	14
1.4 Métodos de análisis de PM	17

1.5	HR-TEM	20
1.5.1	Principio de funcionamiento	20
1.5.2	Análisis de Nanoestructura de PM	25
1.5.3	Reactividad de PM	29
2	Metodología	31
2.1	Configuración experimental	31
2.2	Condiciones de operación	33
2.3	Sistema de muestreo	34
2.4	HR-TEM	36
2.5	Post análisis de micrografías	37
3	Diseño y utilización sonda termoforética	38
3.1	Sonda termoforética	38
3.2	Muestras obtenidas	42
4	Resultados análisis estructural	45
4.1	Procesamiento de micrografías	46
4.2	Post-procesamiento de micrografías	49
4.2.1	Morfología de PM	49
4.2.2	Nanoestructura de PM	55
	Referencias	68

Lista de figuras

1.1	Distribución de tamaño de material particulado. Adaptado de Kittelson [20].	6
1.2	Esquema de modos de crecimiento del material particulado. Adaptado de Eastwood [5].	7
1.3	Esquema conceptual de formación de material particulado. Adaptado de Pugmire [26].	11
1.4	Esquema de un túnel de dilución. Adaptado de Eastwood [5].	12
1.5	Esquema conceptual de un TEM. Adaptado de <i>JEOL 2000FX Handbook</i> .	20
1.6	Esquema de señales generadas por el impacto de electrones sobre una muestra. Adaptado de Williams [55].	22
1.7	Tipos de aglomerados de PM	23
1.8	Estructura cristalina del grafito. Adaptado de Marsh [74].	25
1.9	Secuencia de microestructura de las esférulas. a) Anillos hexagonales de C. b) Plaqueta. c) Cristalitos. d) Cristalitos apilados. e) Esférulas. Adaptado de Eastwood [5].	26
1.10	Parámetros que definen la nanoestructura. Adaptado de Gaddam et al. [75].	27
1.11	Tipos de nanoestructura del PM. Adaptado de Lapuerta et al. [76]. . . .	28
2.1	Esquema de la configuración experimental. Adaptado de Ávila [84]. . . .	32
2.2	Motor Cummins ISF.	33
2.3	Sonda termoforética utilizada.	35
2.4	(a) Esquema de una grilla de Formvar Carbon. (b) Grilla y su contenedor.	35
2.5	HR-TEM FEI Tecnai	36

2.6	Metodología post-análisis micrografías obtenidas por HR-TEM [70].	37
3.1	Esquema conceptual de la construcción de la sonda termoforética.	39
3.2	Actuador neumático SMC C85 empleado.	40
3.3	Diseño del portagrillas TEM.	40
3.4	Portagrillas TEM que sirve de extensión al vástago del actuador.	41
3.5	Sistema de entrada al tubo de escape.	41
3.6	Vistas de la sonda termoforética en su caja contenedora.	41
3.7	Distintos aumentos de micrografías	43
3.8	Micrografías obtenidas para cada condición de operación.	44
4.1	Procesamiento aglomerado de partículas tipo cadena.	46
4.2	Procesamiento aglomerados de partículas tipo racimo.	47
4.3	Procesamiento partículas primarias.	48
4.4	Distribución de partículas para Modos de media y alta para combustible B100.	50
4.5	Distribución de tamaño de partículas según otros autores.	51
4.6	Partículas primarias por condición de operación	52
4.7	Dimensión fractal de los aglomerados para cada modo de operación con los distintos combustibles.	53
4.8	Gráficos de dimensión fractal de aglomerados según otros autores.	54
4.9	Distancia interplanar para las distintas condiciones de operación.	56
4.10	Distancia interplanar, Zhang et al. [92].	57
4.11	Largo de <i>fringes</i> para las distintas condiciones de operación.	58
4.12	Largo de <i>fringe</i> , Xu et al. [48].	59
4.13	Tortuosidad para las distintas condiciones de operación.	60
4.14	Tortuosidad, Xu et al. [48].	61

Lista de tablas

1.1	Régimen de comportamiento	14
1.2	Dispositivos termoforéticos diseñados para estudiar PM.	16
2.1	Características del motor Cummins ISF.	32
2.2	Distintas condiciones de operación del motor.	33
2.3	Propiedades de los combustibles.	34
3.1	Cantidad de micrografías obtenidas	42
4.1	Datos de distribución de tamaño de partículas primarias.	50
4.2	Número de partículas primarias por aglomerado.	52
4.3	Dimensión fractal de los aglomerados.	53
4.4	Datos de distancia de separación interplanar.	57
4.5	Datos de distancia de largo de fringes.	58
4.6	Datos de tortuosidad de fringes.	60

Introducción

El material particulado (PM por sus siglas en inglés) junto con el NOx son las principales emisiones de los motores diésel. La emisión de PM diésel en particular ha sido muy estudiada a lo largo de los años debido a su impacto tanto a la salud de las personas como al medioambiente. El PM, especialmente el de tamaño menor a 2.5 [nm], está ligado a enfermedades respiratorias cuando es inhalado, a enfermedades cardiovasculares y al desarrollo de cáncer de pulmón [1, 2]. En cuanto a su daño medioambiental, el PM provoca la acidificación de océanos y ríos cuando es trasladado grandes distancias por el viento y contribuye al derretimiento de polos cuando es depositado en hielo y nieve ya que disminuye el albedo superficial [3].

Desde 1992 la legislación chilena ha regulado las normas de emisión para el material particulado proveniente de vehículos diésel, en donde se establecen límites de emisión en [g/km] para el material particulado diésel, CO, HC y NOx, y ha ido modificándose para mejorar los estándares de calidad de aire que afectan a los chilenos, pasando a controlar desde el 2012 también el número de partículas emitidas, aunque aún no se regula sobre tamaño de partícula [4]. La actual legislación exige a los vehículos livianos de pasajeros estar regulados bajo la norma Euro V para modelos posteriores a 2013/2014 y a partir de Septiembre de 2020 se exigirá la norma Euro VI, mejorando aún más los estándares de emisión tanto de NOx como de material particulado para motores diésel.

Dentro de los avances tecnológicos en medidas de mitigación para emisiones diésel existen los reductores catalíticos para regular el NOx y los filtros de partículas diésel (DPF por sus siglas en inglés) para reducir el material particulado que sale de los tubos

de escape. Los DPF tienen la función de eliminar el material particulado que queda atrapado en estos dispositivos mediante un proceso de oxidación que ocurre cuando existe cierta caída de presión en el DPF, lo que provoca un aumento de temperatura que quema el material capturado, proceso conocido como regeneración. La eficiencia de un DPF se mide en base a su capacidad de regeneración y se mejora con técnicas que permitan aumentar la temperatura del dispositivo para que ocurra la oxidación (regeneración activa) o disminuir la temperatura de oxidación del material particulado mediante catalizadores (regeneración pasiva).

En la combustión dentro del motor existen ambos tipos de flama: de premezcla y de difusión, y por ende el hollín generado tanto por flama como por motores diésel comparte la misma naturaleza por lo cual es posible utilizar técnicas de análisis y de captura para ambos modos de formación [5, 6]. Entre los análisis que se pueden realizar, se encuentran: químicos, de composición, de reactividad, morfológicos, entre otros. En este aspecto, los estudios de su morfología y nanoestructura permiten entender mecanismos complejos de formación y oxidación de estas partículas, ya que está ligado a la capacidad de regeneración de los filtros de partículas, dando paso así a elaborar medidas de mitigación junto a nuevas tecnologías [7-13]. La caracterización estructural del material particulado también es de suma importancia para explicar la formación y composición de aerosoles atmosféricos y su impacto en el cambio climático [14, 15].

El método tradicional para estudiar la composición del material particulado diésel consiste en primero preparar los substratos que retendrán el material particulado, luego atrapar las partículas de PM en dicho substrato mediante un muestreo desde el tubo de escape, para finalmente extraerlo y realizar el análisis químico correspondiente. En general, lo que varía principalmente según los tipos de vehículos y condiciones de medición es el muestreo del PM, ya que las técnicas de análisis químico ya están estandarizadas [16]. El muestreo del material particulado involucra un proceso de dilución y enfriamiento del gas de escape, en donde en el cual a pesar de mantener la masa de PM constante, existe un aumento de tamaño de las partículas y de su concentración dependiendo de la razón de dilución y enfriamiento [17]. Además, cuando se mide el PM con instrumentos

comerciales, se usa un diámetro aerodinámico proveniente de una aproximación de que las partículas tienen una geometría esférica, lo cual no es necesariamente cierto ya que las unidades básicas que componen los aglomerados de material particulado, partículas primarias denominadas esférulas, poseen distintas formas y tamaños no uniformes afectando en los resultados de los análisis, sobretodo de la morfología [18]. Como resultado de combinar los tamaños de las partículas primarias y de los agregados asumiendo esfericidad por parte de técnicas de mediciones basadas en movilidad, se puede llevar a dificultades para caracterizar la actual física que hay detrás del material particulado. El hecho de recolectar el material particulado a estudiar en sustratos, por medio de filtración, por deposición inercial o por deposición electrostática, también provoca efectos negativos tales como fragmentación o deformación de la partícula cuando ésta impacta en la superficie, lo que se reduce utilizando métodos de colección con bajas velocidades de deposición, del orden de 10 [cm/s] [19].

Existe un método de captura basado en un mecanismo de transporte de termoforesis tanto para capturar material particulado proveniente de motores diésel como para el de flamas de difusión, el cual gracias a su baja velocidad de deposición puede ser usado para capturar el material particulado sin dañar la muestra, lo que permitiría realizar un estudio más fidedigno en cuando a morfología y nanoestructura. La manera de realizar el análisis al PM capturado termofóricamente que ha sido más ampliamente usada es a través de la técnica de microscopía electrónica por transmisión de alta resolución (HR-TEM), que gracias a su capacidad de análisis para resoluciones del orden nanométrico lo hace ideales para ver en detalle la microestructura interna del PM, así como estudiar las formas fractales y tamaños de los aglomerados de material particulado diésel. Con todas estas herramientas entonces es posible realizar una caracterización del PM que permita entender los fenómenos que provocan tanto la reducción de tamaño de partícula como el aumento del número de partículas, para así perfeccionar los dispositivos de mitigación antes de que el PM salga a la atmósfera.

Hipótesis

El método de captura de material particulado por termoforesis no produce daños por impacto de las partículas, lo que permite estudiar su morfología y nanoestructura mediante HRTEM.

Objetivos

Objetivo principal

El objetivo principal de la tesis es desarrollar una metodología que permita analizar en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) la morfología y nanoestructura del material particulado diésel (PM) capturado desde un motor diésel a través de un dispositivo termoforético.

Objetivos específicos

Como objetivos específicos, se tienen:

- Diseñar y utilizar una sonda termoforética para muestreo de PM en motores diésel.
- Analizar PM obtenido mediante muestreo termoforético utilizando técnicas de microscopía electrónica de alta resolución.
- Estudiar los parámetros morfológicos de distribución de tamaño de partícula, número de partículas y dimensión fractal de los aglomerados.
- Estudiar los parámetros nanoestructurales de largo de fringe, distancia de separación interplanar y tortuosidad de las partículas primarias.

Capítulo 1

Estado del arte

1.1 Antecedentes sobre material particulado diésel

En un motor diésel, el combustible es ingresado al motor por medio de un atomizador a la cámara con aire comprimido, donde se logra el autoencendido con presiones que van desde los 30 hasta los 90 [bar] y temperaturas finales de 600–900 [°C]. Debido a que la atomización no es perfecta, queda combustible sin quemar debido a la combustión incompleta de la mezcla heterogénea, lo que se traduce en material carbonáceo o *soot* suspendido en el gas de escape. La distribución de estas partículas se encuentra dividido en tres modos de crecimiento [20]:

Modo de nucleación

En este modo se incluye más del 90% del total del número de partículas, pero debido a su pequeño tamaño (<50 [nm]) son las que menos aportan en masa al total de PM. Se encuentra compuesto en su mayoría por condensados volátiles (hidrocarburos, ácido sulfúrico) y contiene muy poco material sólido. El modo de nucleación depende de la tecnología de combustión y los dispositivos post-tratamiento, así como el método de muestreo utilizado.

Modo de acumulación

Sus diámetros van desde los 50 a 500 [nm] y se encuentra formado por sólidos como carbono inorgánico y cenizas metálicas, así como también condensados e hidrocarburos pesados.

Modo grueso

Poseen un diámetro mayor a 1 [μm] y se encuentra formado por deposición y arrastre de material particulado perteneciente al modo de acumulación que se había alojado en las paredes del cilindro y las superficies del sistema de escape.

En la Fig. 1.1 se observan estos modos de crecimiento, así como cuánto es su aporte en masa y número al total de material particulado, mientras que en la Fig. 1.2 se muestran esquemáticamente dichos modos.

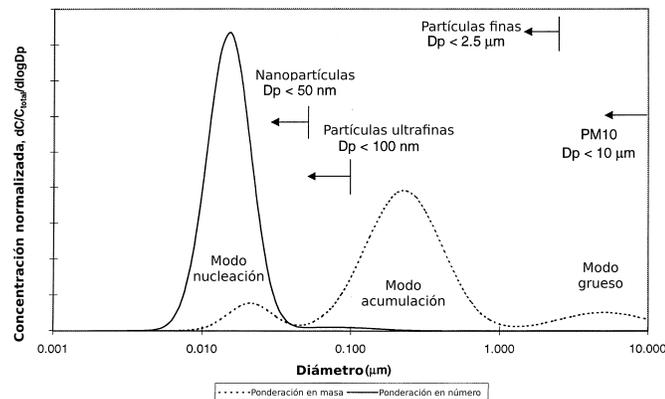


Figura 1.1. Distribución de tamaño de material particulado. Adaptado de Kittelson [20].

1.1.1 Composición de material particulado diésel

El PM se encuentra formado principalmente por cenizas y material sólido carbonáceo altamente aglomerado, y por material orgánico volátil y partículas sulfatadas. El material sólido del PM se compone en su mayoría por carbono elemental o carbono inorgánico. Las cenizas se producen a partir de los componentes del lubricante, desechos provenientes del aire de la mezcla, metales originados por el desgaste de materiales y desechos inorgánicos presentes en el combustible.

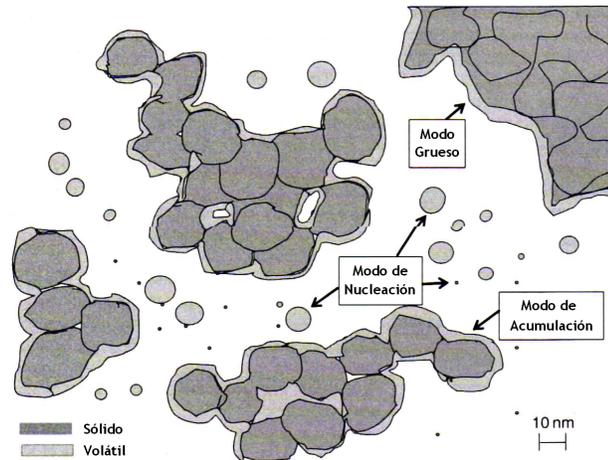


Figura 1.2. Esquema de modos de crecimiento del material particulado. Adaptado de Eastwood [5].

La fracción orgánica soluble corresponde a partículas atomizadas de combustible que no participaron en la combustión (combustible sin quemar) y se forma a partir de hidrocarburos absorbidos en la superficie de los átomos de carbono. La cantidad de la fracción orgánica soluble depende en gran medida de las condiciones de operación del motor y su temperatura, habiendo una mayor presencia a bajas cargas.

Las partículas sulfatadas provienen de componentes que tienen azufre como el lubricante o el combustible, las cuales se obtienen a partir de una hidrólisis del SO_3 a ácido sulfúrico H_2SO_4 .

1.1.2 Formación de PM

El material particulado es formado debido a la combustión incompleta de las grandes gotas de combustible pobremente vaporizadas. A pesar de que hay ciertas discrepancias en cuanto al proceso exacto de formación, los modelos existentes se pueden dividir en 3 grupos: empírico, detallado y fenomenológico. Los primeros apuntan a las correlaciones entre la emisión de PM y las condiciones del sistema y de combustión (tipo de combustible, composición, estructura de la cámara de combustión). La segunda categoría se enfoca en describir la formación por medio de una detallada lista de reacciones químicas.

Finalmente, los modelos fenomenológicos describen la formación del PM en procesos globales, tanto físicos como químicos, con sus respectivas ecuaciones, siendo esta última categoría la más usada para la modelación del PM [21]. El proceso general de formación se muestra en la Fig. 1.3 y comienza con una condición de pirólisis a alta temperatura de gotas de combustible. Se puede dividir en 4 etapas: formación de moléculas precursoras, nucleación de partículas, crecimiento de superficie y aglomeración, existiendo en paralelo a estas etapas una oxidación de partículas y de especies gaseosas [22].

Formación de moléculas precursoras

En un ambiente con déficit de oxígeno existirá combustión incompleta, lo que dará origen a los precursores de formación del PM, los cuales son principalmente hidrocarburos poliaromáticos (PAH por sus siglas en inglés). Los combustibles ricos en hidrocarburos aromáticos aumentan las emisiones de PM debido a su facilidad de condensación a PAH, y los hidrocarburos alifáticos apoyan el mecanismo de crecimiento vía consecutivas adiciones de acetilenos. El proceso de crecimiento desde pequeñas moléculas, tales como benceno, a grandes PAH, involucra la adición de pequeñas unidades como acetileno C_2H_2 o moléculas de C_2 y C_3 , a los radicales de PAH mediante un proceso conocido como HACA (H - Abstracción - C_2H_2 - Adición) [23].

Nucleación

Este paso es el menos entendido en la formación de PM debido a dificultades experimentales [24]. El proceso parte con las moléculas de PAH más grandes formadas anteriormente que van creciendo para iniciarse un proceso de nucleación, el cual es la transición de especies en fase gaseosa a material sólido a partir de un proceso de condensación, en donde el material pasa de estado molecular a un sistema de partículas. Cuando el PAH crece hasta llegar a un tamaño de pireno o mayor, los PAH se condensan entre sí después de una colisión y crean grupos, los cuales crecen a través de los mismos mecanismos de crecimiento de PAH o coagulan para formar grupos más grandes,

mientras que las especies de PAH individuales incrementan su tamaño vía reacciones químicas de crecimiento molecular. Otro elemento que se considera como precursor del PM aparte de los PAH es el modo de nucleación del ácido sulfúrico, el cual actúa como sitio de nucleación para la fracción orgánica soluble del PM. Estas partículas luego van creciendo mediante absorción dentro del ácido sulfúrico [20].

Crecimiento de superficie

Consecuentemente, durante el fin de la nucleación ocurre el proceso de crecimiento de superficie debido al aumento de masa de las partículas de *soot* que sucede por adición de moléculas en fase gaseosa. El crecimiento de superficie de las partículas de *soot* es una fase bien definida que sigue una pauta análoga a la del mecanismo seguido en la etapa de nucleación, donde en la etapa de abstracción de los átomos de hidrógenos crea superficies activas en el *soot* y luego se adicionan las especies de hidrocarburos en fase gaseosa a dichas superficies. Este crecimiento puede ocurrir incluso a temperaturas más bajas que las requeridas para la homogénea nucleación de partículas de *soot*. Esta etapa de formación es un proceso que afecta la masa del material particulado formado, mientras que mantiene intacto el número de partículas final.

Coagulación

Mientras que la masa del material particulado está determinada por las reacciones de superficie, el tamaño final de las partículas del aglomerado, así como su morfología, está gobernado por la coagulación de partícula-partícula, la cual es el proceso de colisión entre un par de partículas debido a su movimiento Browniano, formando partículas más grandes y aglomerados de partículas. El primer caso corresponde a crecimiento por coalescencia, mientras que el segundo se denomina aglomeración. En la coalescencia, la colisión entre partículas crea una nueva partícula esférica y requiere tiempo y cierta temperatura para efectuarse. El proceso de aglomeración es la colisión de partículas formando una estructura fractal cuya geometría dependerá de la forma en que se den

dichas colisiones, pasando a formar un aglomerado tipo cadena o tipo racimo, las que son características del material particulado y se conforman por partículas primarias denominadas esférulas [25]. La transición desde la coalescencia de partículas al crecimiento fractal no es bien entendida aún, pero se tiene claro que el proceso de agregación no es posterior a la nucleación, sino que ocurren simultáneamente [22].

Oxidación

El proceso de formación de material particulado compite en todo momento con el proceso heterogéneo de la oxidación, tanto en la superficie de las partículas de *soot* ya formadas, como en las moléculas en fase gaseosa. Este proceso disminuye la masa de los PAHs y del *soot* a través de la formación de CO y CO₂. Los principales reactantes son OH, O y O₂, siendo el OH y O₂ los reactantes presentes en mayor cantidad en condiciones ricas y pobres en combustible, respectivamente.

1.2 Métodos de muestreo y captura de PM

Hay que considerar que las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las mediciones están intrínsecamente ligadas a las características de las partículas que se están midiendo, por lo que las partículas están definidas bajo los términos del método de medición. Por esto, es importante que la toda la metodología de captura, medición y análisis sea en base a algún método que interactúe lo menos posible con la morfología, microestructura, composición y demás parámetros que definen al material particulado.

Los principales métodos de muestreo de PM actualmente son muestreo en sistemas de dilución y sistemas de acondicionado [27]. Los muestreos por dilución tratan de imitar en un laboratorio las condiciones en las que los gases de escape se comportan en la atmósfera mediante una dilución de los gases de escape y su posterior enfriamiento lo que elimina los condensados volátiles (ver Fig. 1.4). Un apropiado túnel de dilución evita la condensación de los compuestos volátiles de los gases de escape y disminuyen la

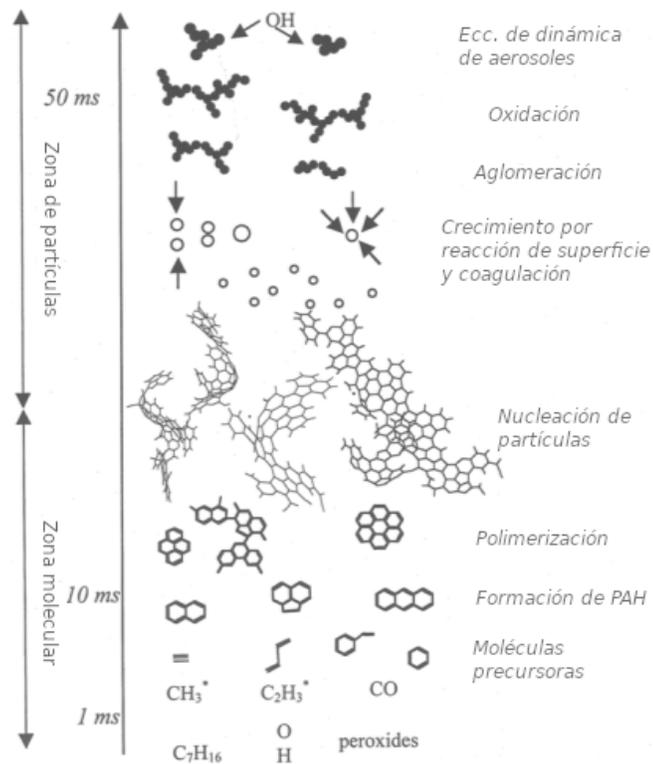


Figura 1.3. Esquema conceptual de formación de material particulado. Adaptado de Pugmire [26].

concentración de PM que se captura ya que los sensores de aerosoles están diseñados para medir niveles de concentración bastante bajos. En la dilución, se conserva la distribución del tamaño de partícula cuando la muestra se enfría en el túnel, permitiendo una medición en frío sin afectar dicha distribución.

El más común de los sistemas de dilución son los túneles de dilución, los que pueden ser muestreos a volumen constante (*Consant Volume Samplig* o CVS) de flujo completo, en donde se diluye todo el gas de escape para luego aplicar un balance de masa para medir concentraciones de material particulado y gases de escape sobre una muestra proporcional. En este tipo de muestreo, se conduce el vehículo en un ciclo de conducción transiente, lo que lleva a que exista una razón de dilución (entre aire versus gas de escape) variable.

Otro muestreo por dilución es el sistema proporcional de dilución de flujo parcial

(*Proportional Partial Flow Dilution System* o PFD), el cual se creó como alternativa a usar un túnel de dilución por su complicación respecto al tamaño y costo. En PFD se mantienen los flujos proporcionales tanto en los gases de escape como en el aire de dilución durante las pruebas incluidas en los tests transientes y en general se tiene una buena aproximación respecto a CVS [28]. Los PFD ocupan multietapas y solo se toma una parte de los gases de escape para luego diluirla.

Normalmente el muestreo por dilución es utilizado para realizar la medición másica del material particulado coleccionando el material particulado en un filtro, los que generalmente son cerámicos y de fibra de vidrio que pueden estar o no recubiertos con un material inerte, dependiendo del análisis posterior que se realizará a la muestra. Según el protocolo US EPA [29] la temperatura de dilución dentro del túnel debe ser 47 ± 5 [°C] Pueden capturar alrededor de 4 [µg] de material antes de saturarse, pero para ciertos análisis de trazas, existen sofisticados filtros que pueden llegar a capturar 20–50 [µg] de material particulado [30].

Entre los factores que afectan las mediciones de masa de material particulado, está que los motores de hoy en día son de bajas emisiones, por lo que es necesario solo capturar una pequeña cantidad de material particulado (~ 10 [µg]), lo cual implica que las condiciones de pesaje deben ser muy controladas en cuanto a humedad, temperatura y duración del acondicionamiento, siendo necesario utilizar instrumentos de pesaje con una resolución de 0.1 [µg] [31]. Los túneles de dilución tienen la característica de producir un aumento de tamaño de las partículas y de su concentración dependiendo de la razón de dilución y enfriamiento [17, 32].

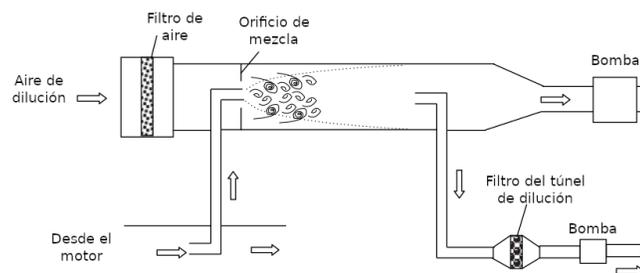


Figura 1.4. Esquema de un túnel de dilución. Adaptado de Eastwood [5].

Por otro lado, están los sistemas de acondicionamiento los cuales se caracterizan por medir la parte sólida de partículas finas (PM_{2.5}), evaporando, absorbiendo y oxidando la parte semi-volátil del material particulado. Entre estos métodos se encuentran los tubos de evaporación los cuales se calientan sobre 250 [°C] para evaporar partículas semi-volátiles y es usada en la regulación Europea para medir la concentración del número total de partículas sólidas (*Solid Particle Number* o SPN), la cual también requiere una pre-dilución. Otro método que pertenece a los sistemas de acondicionados son los termo-separadores (*thermodenuder*), en los cuales se hace pasar una muestra calentada a cierta temperatura por una sección sin calentar que posee material absorbente, generalmente carbón activo, que captura el material volátil, permitiendo menores *ratios* de dilución que con la técnica de evaporación. Dadas las bajas temperaturas de difusión, este método permite separar la parte gaseosa más que los aerosoles del gas de escape, existiendo también una pérdida termoforética debido a la diferencias de temperatura. Finalmente, el último de los métodos de sistemas de acondicionamiento es el extractor catalítico, el cual utiliza un catalizador para oxidar hidrocarburos volátiles y sulfatos y los elimina del gas de escape, no permitiendo un proceso de renucleación o recondensación.

Existen instrumentos comerciales que permiten la medición de diversos parámetros del material particulado, como los *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) y los *Electrical aerosol analyzer* (EAA). El problema con dichas mediciones es que realizan suposiciones sobre la esfericidad de las partículas (en el caso del SMPS) y miden solo su diámetro aerodinámico lo cual no representa la física que poseen las partículas primarias ya que poseen una geometría fractal y no esférica, afectando en los resultados de los análisis sobretodo de la morfología [18]. Otro dispositivo de medición de son los impactadores en cascada, los cuales dañan los aglomerados al colisionar por los distintos filtros en los que es coleccionado. Como resultado de combinar los tamaños de las partículas primarias y de los agregados asumiendo esfericidad por parte de técnicas de mediciones basadas en movilidad, se puede llevar a dificultades para caracterizar la actual física que hay detrás del material particulado. El hecho de recolectar el material particulado en sustratos, por medio de filtración, por deposición inercial o por deposición electrostática, también provoca efectos negativos tales como fragmentación o deformación de la

partícula cuando ésta impacta en la superficie, lo que se reduce utilizando métodos de colección con bajas velocidades de deposición, del orden de 10 [cm/s] [19].

1.3 Colección termoforética

La termoforesis es un mecanismo de transporte que está gobernado por el gradiente de temperatura. El régimen bajo el cual actúa este fenómeno está dado por el camino libre medio λ del gas, y se define como la distancia promedio que recorren las partículas de gas antes de que colisionen con otras moléculas de gas y sirve para caracterizar la naturaleza del gas de suspensión con respecto a las partículas de aerosol. La relación entre los dos largos característicos λ y el tamaño de la partícula D_p da lugar a un número adimensional que se conoce como número de Knudsen, definido como:

$$\text{Kn} = \frac{2\lambda}{D_p}$$

Dependiendo del valor que toma Kn, se tienen los siguientes regímenes:

Tabla 1.1. Régimen de comportamiento

Número de Knudsen	Régimen	Descripción
$\text{Kn} \gg 1$	Cinético	Colisiones discretas entre moléculas y partículas
$\text{Kn} \approx 1$	Transición	Características de régimen cinético y continuo
$\text{Kn} \ll 1$	Continuo	El gas circundante actúa como fluido

El camino libre medio λ tiene gran importancia también en la formación de los aglomerados de material particulado dentro del motor. Cuando este parámetro es mayor al tamaño del aglomerado, el crecimiento será balístico y las esférulas irán aglomerándose en las regiones más internas generando geometrías en forma de racimos. En el caso de que λ sea menor que el tamaño del aglomerado, el crecimiento será limitado por la difusión, y las esférulas se irán posicionando en las regiones exteriores formando aglomerados tipo cadena [33]. Cuando se está en el régimen cinético, la termoforesis es independiente del tamaño de la partícula, mientras que para $D_p \gg \lambda$ se considera el gradiente que

existe al interior de la partícula, por lo que se deben tomar en cuenta más variables a la hora de calcular las fuerzas y velocidades termoforéticas a las que están expuestas las partículas. Tomando en cuenta que λ para el aire es aproximadamente 65.1 [nm] en condiciones estándar de presión y temperatura ($P = 1013$ [hPa] y $T = 298$ [K]), además de que λ va disminuyendo a medida que se trabaja en un motor con mayores cargas [34], y considerando también que las partículas primarias de hollín se encuentran en el rango $D_p < 50$ [nm], esto lleva a pensar que el muestreo por termoforesis es una excelente alternativa para poder captar los gases de escape debido a que la velocidad de deposición es controlada y reducida, a diferencia de como ocurriría con otros mecanismos de transporte como difusión y precipitación electrostática, lo que también implica que el material particulado que se capture presente menor daño y alteraciones.

En la ciencia, el fenómeno de termoforesis ha sido ampliamente usado en diversas aplicaciones como en el caso de la biotecnología a través de la termoforesis a microescala (*MST* por sus siglas en inglés), el cual permite estudiar y analizar biomoléculas moviéndolas a lo largo de un gradiente de temperatura y es utilizada tanto en industria farmacéutica como en laboratorios de investigación del cáncer [35]. También, otro campo de interés respecto a la termoforesis ha sido en el campo de la nanofluídica para estudiar la dinámica de comportamiento de fluidos a través de canales en la nanoescala, en donde la termoforesis entra en juego con fuerzas como la tensión superficial del líquido y la capilaridad [36]. Otro uso de este fenómeno ha sido para diseñar un sensor de hollín por parte de la Universidad de Linköping [37].

Respecto al uso relacionado el material particulado, se han diseñado una serie de dispositivos que usan este fenómeno para la captura de PM tanto para motores diesel como para llamas de difusión, de los cuales los principales se muestran en la Tabla 1.2. Uno de los primeros dispositivos termoforéticos fue diseñado por Dobbins & Megardis [38] para realizar un análisis morfológico del hollín en flamas de difusión, seguido por Köylü et al. [39] para los mismos fines. Leschowski et al. [40] y Vargas [41] fueron los primeros en diseñar una sonda para muestreo termoforético en cámaras de alta presión, siendo la primera basada en un mecanismo neumático mientras que la segunda se basó en utilizar

un disco rotatorio con múltiples sondas.

Tabla 1.2. Dispositivos termoforéticos diseñados para estudiar PM.

Autor	Aplicación	Año
Dobbins & Megardis	Diffusion flames	1987
Köylü et al.	Diffusion flames	1992
Lee et al.	Diesel engine	2001
Tripiana	Diesel engine	2003
Leschowski et al.	High-Pressure Combustion Chamber	2014
Kook et al.	In-cylinder diesel engine	2013
Vargas	High-Pressure Combustion Chamber	2016

El uso de una sonda termoforética para capturar material particulado también provee el beneficio de que el PM es capturado en una superficie fría para que actúe la termoforesis, implicando también que esta superficie congele las reacciones heterogéneas de las partículas ya capturadas, lo que inhibe cambios en la morfología del PM luego de que este se ha adherido a la sonda [38]. Lee et al. [33], del Argonne National Laboratory, fueron los primeros en introducir el mecanismo de muestreo termoforético en aplicaciones para motores de combustión interna, utilizándolo para un estudio morfológico del material particulado diésel en conjunto con un microscopio electrónico de transmisión. Al tiempo después, Tripiana [42], de la Universidad de Castilla de la Mancha, construyó un dispositivo de captura termoforético mediante la activación de un cilindro neumático, recolectando el PM en grillas para ser posteriormente analizadas en TEM. Zhang & Kook [43] diseñaron un sistema de muestreo termoforético que se instaló dentro del cilindro de combustión con el objetivo de medir la evolución del PM en cada parte del proceso, desde su formación hasta la salida del gas de escape.

Finalmente, remarcar que la captura de material particulado mediante termoforesis implica que no existirá dilución de aire como en otros métodos de captura que requieren acondicionamiento, por lo que tampoco existirá el fenómeno de renucleación; no se requiere un proceso de post tratamiento para los sucesivos análisis a realizar, ya que las grillas con las muestras son llevadas y analizadas directamente en el HR-TEM una vez capturado el PM; y, finalmente, existe una mínima interferencia en el flujo de los gases de escape ya que el tiempo de residencia de la sonda es muy bajo, minimizando así las

alteraciones a las reacciones físico-químicas del hollín.

1.4 Métodos de análisis de PM

Existen diversos métodos que permiten analizar el material particulado, los cuales se pueden dividir en análisis estructural, químico y térmico. Dentro del primer grupo se encuentran el HR-TEM, difracción de rayos X, Raman, EELS, los cuales permiten estudiar la estructura del material particulado. De las técnicas de análisis químico se tienen FTIR, XPS y EDS. Finalmente, las técnicas de análisis térmico existentes se encuentra el TGA.

La técnica de análisis de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) estudia la microestructura de los materiales comparando la longitud de onda de los rayos X con distancia interatómica de sus estructuras cristalinas, lo cual se refleja en un espectro de difracción de los rayos X con la muestra. A partir de este espectro se puede obtener información acerca de la distancia de separación interplanar y la anchura de dichos planos.

El microscopio electrónico de transmisión sirve para analizar las muestras haciéndolas pasar un haz de electrones para generar imágenes bidimensionales. Esto permite obtener parámetros como diámetros de partículas que componen el aglomerado, número de partículas primarias que lo componen y su geometría. Cuando se utiliza un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución se permite estudiar la nanoestructura de las muestras, pudiéndose obtener de las imágenes los parámetros característicos que definen la nanoestructura: distancia de separación interplanar, largo de capas gráficas y tortuosidad (grado de ondulación de las capas).

La espectroscopía Raman es una técnica que permite obtener información estructural de las muestras. Se hace incidir una luz monocromática láser sobre la muestra para posteriormente estudiar la luz dispersada por esta, lo cual da información del grado de ordenamiento de las capas gráficas para el caso del material particulado diésel, el

cual es comparado con el grafito como referencia, así como también puede obtenerse información sobre la cantidad de carbono amorfo presente en la muestra. Varios autores han utilizado este método para evaluar el efecto del modo de operación del motor sobre la nanoestructura, obteniéndose como tendencia general que al aumentar el grado de carga del motor aumenta el grado de ordenamiento de la microestructura interna [10, 44-46] y, por tanto, el material particulado sería menos reactivo.

La espectroscopía por pérdida de electrones (EELS por sus siglas en inglés) es utilizada para estudiar la estructura atómica de la muestra a través de la medición de la pérdida de energía de un haz de electrones de baja intensidad que impacta la muestra. Es una técnica que no ha sido ampliamente desarrollada para estudiar el material particulado, pero los resultados obtenidos son concordantes con otros análisis como XRD.

En cuanto a las técnicas de análisis químico, se encuentra la espectroscopía infrarroja, la cual estudia la interacción entre la muestra con la radiación infrarroja. La más utilizada de este tipo es la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés). Lo más complicado de esta técnica es la preparación de la muestra, la cual debe ser molida cuidadosamente para que la radiación infrarroja sea distribuida uniformemente a través de la muestra.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es utilizada para detectar los elementos químicos presentes en una muestra gracias al efecto fotoeléctrico resultante de irradiar con rayos X suaves una superficie. Con esta técnica se obtiene un espectro en donde cada banda representa un grupo funcional y ha sido utilizada para estudiar la presencia de grupos oxigenados en el material particulado. Yehliu et al. [7] no encontraron una relación entre la reactividad del *soot* y los grupos oxigenados presentes en la superficie de este, aunque se contradice con la conclusión obtenida por Song et al. [9] empleando otras técnicas.

El otro método de espectroscopía utilizado para estudiar la estructura química de las muestras es el la espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés),

el cual consiste en impactar con un haz de electrones al material a estudiar para luego analizar el espectro de energía dispersada en forma de rayos X, provenientes de los saltos de electrones en los distintos orbitales de la muestra producto del impacto. Con esto es posible obtener la composición elemental de las muestras.

Finalmente, dentro de las técnicas de análisis térmico, la más utilizada corresponde a la termogravimetría que consiste en medir la pérdida de masa de una muestra a medida que se calienta en un horno. Esta técnica es utilizada para determinar la fracción orgánica volátil contenida en el material particulado diésel y para determinar su grado de reactividad. Varios autores coinciden que un aumento de la carga del motor está relacionado con un hollín menos reactivo [47-49]. También, se ha estudiado el efecto de los combustibles en la reactividad del material particulado generado mostrando que el material particulado diésel generado por biocombustibles en general es más reactivo que el diésel convencional, tal como sugieren diversos autores [7, 50].

Existen otros métodos de caracterización pero se han descrito los más usados en la bibliografía para estudiar el material particulado diésel. Para esta investigación, el énfasis es puesto en los métodos de análisis estructural, particularmente el microscopio electrónico de transmisión, el cual se profundiza en la próxima sección. A pesar de que la técnica de XRD sirve para obtener parámetros estructurales, el HR-TEM ha demostrado ser capaz de estudiar con muy semejante alcance los mismos parámetros para el caso de la microestructura interna del material particulado [51]. Las diferencias encontradas al utilizar ambos métodos se deben principalmente a que en el XRD los paquetes gráfficos generan un pico un poco mayor en el caso del largo de capa interplanar, llevando a sobreestimar los valores entregados [7, 52, 53], mientras que Sharma et al. [54] señala que las diferencias se deben a que la curvatura de los paquetes gráfficos no es considerada en el XRD. Sin embargo, cabe mencionar que el HR-TEM tiene sus incertidumbres debido a que se analizan aglomerados 3D en una micrografía bidimensional.

1.5 HR-TEM

1.5.1 Principio de funcionamiento

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (*HR-TEM* por sus siglas en inglés) permite visualizar a nivel de nanoescala posicionándose como uno de los principales métodos de caracterización de materiales. El esquema de funcionamiento se muestra en la Fig. 1.5. A través de un haz de electrones que es enfocado gracias a lentes condensadores magnéticos, los que cambian el campo eléctrico para redirigir el haz, se atraviesa la muestra que se quiere estudiar. Las condiciones de operación de este microscopio exigen vacío (<0.01 [Pa]) para prevenir la dispersión de los electrones debido a las moléculas de aire, y la muestra debe ser suficientemente delgada (100 [nm]) para que pueda ser atravesada por el el haz de electrones, pudiendo llegar a resoluciones del orden de 0.001 [μm].

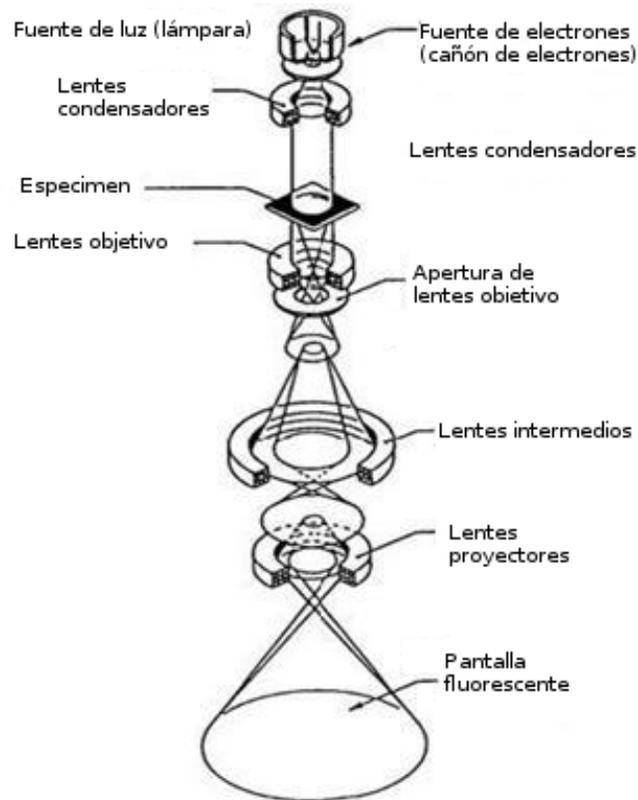


Figura 1.5. Esquema conceptual de un TEM. Adaptado de *JEOL 2000FX Handbook*.

El haz es generado a partir de un cañón de electrones y pasa a través de los primeros lentes condensadores que se encargan de controlar el tamaño del haz y la intensidad con la que atravesará la muestra o espécimen. Luego, el lente objetivo enfocará la imagen transmitida con ayuda de la apertura del lente objetivo, el que limitará los electrones provenientes de la difracción. Finalmente, esta imagen pasa por los lentes siguientes, intermedios y proyectores, para amplificar la imagen y mostrarla en la pantalla.

Al interactuar los electrones con la muestra en forma de radiación ionizante, se genera una serie de señales secundarias que se muestran en la Fig. 1.6. Estas pueden ser elásticas o inelásticas. Las primeras se relacionan con los patrones de difracción y formación de imágenes, mientras que las segundas se relacionan con la formación de rayos X y efectos “*Auger*” y permiten obtener información química de la muestra. La difracción de electrones es controlada por la estructura cristalina de la muestra y se utiliza para generar contraste en las imágenes por medio de la dispersión elástica. Con los lentes objetivos es posible capturar los patrones de difracción, y con la apertura de estos lentes se puede seleccionar qué señales bloquear y cuáles no. Con esto se pueden formar dos modos de imágenes:

Imagen de campo brillante

Se forma con los electrones transmitidos a través de la muestra seleccionando el haz central y bloqueando el resto de señales.

Imagen de campo oscuro

Solo se estudian los electrones difractados de la muestra bloqueando las señales que no pertenezcan a la difracción de electrones.

Análisis de Morfología de PM

A nivel de aglomerados se estudia la sobreposición de las esférulas, su interconexión y su esfericidad. Estudiar la morfología es fundamental para determinar propiedades ópticas y de transporte del material particulado ya que están relacionadas al tiempo de

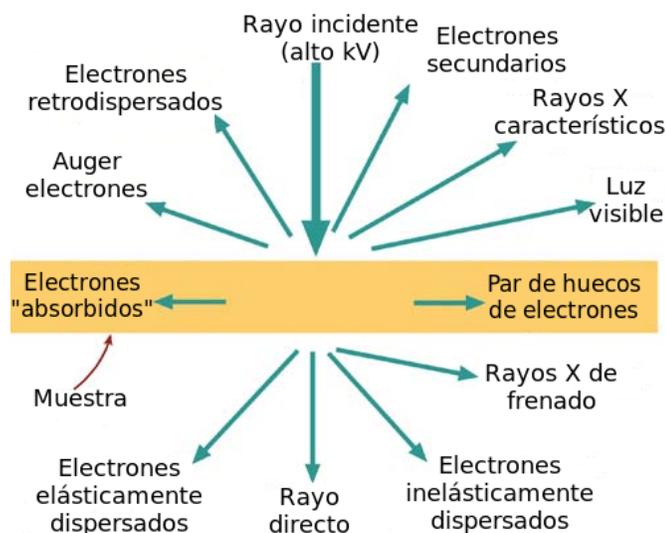


Figura 1.6. Esquema de señales generadas por el impacto de electrones sobre una muestra. Adaptado de Williams [55].

residencia de las partículas en la atmósfera, su reactividad y los niveles de balance de radiación y visibilidad en la atmósfera [18]. Los pioneros en realizar estudios sobre la morfología del material particulado fueron Medalia et al. [56], seguido por Samson et al. [57] y Megaridis & Dobbins [58] para el hollín proveniente de flamas de difusión, y Lee et al. [33] junto con Mathis et al. [59] para motores diésel.

Las esférulas son la unidad primaria de los aglomerados de material particulado y son formadas en el proceso de nucleación. Son las responsables de la microestructura por capas, la cual puede ser más cristalina o amorfa dependiendo de las condiciones de operación y combustible utilizado. Los aglomerados de material particulado pueden tener forma tipo cadena o tipo racimo (ver Fig. 1.7) y se forman a través de la aglomeración bajo cierta geometría que se puede describir con una relación conocida como *ley fractal* (eq. 1.1) que relaciona el número de partículas que componen el aglomerado con el radio de giro del mismo, el cual corresponde a la media cuadrática de las distancias de cada partícula primaria al eje de rotación del aglomerado. El valor que puede tomar la dimensión fractal es entre 1 para geometrías lineales rectas y 3 para geometrías esféricas. El cálculo de la dimensión fractal es importante de obtener dado que gracias a este se puede estudiar la densidad de los aglomerados y la dinámica de crecimiento [60]. También

está relacionado con la tasa de oxidación del material particulado, ya que cuanto más compactos sean los aglomerados (forma de racimo), menor es la accesibilidad del oxígeno y por ende menor es la reactividad.

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (1.1)$$

donde:

N = número de partículas primarias

k_f = prefactor fractal

R_g = radio de giro del aglomerado

d_p = diámetro de partícula

D_f = dimensión fractal del aglomerado

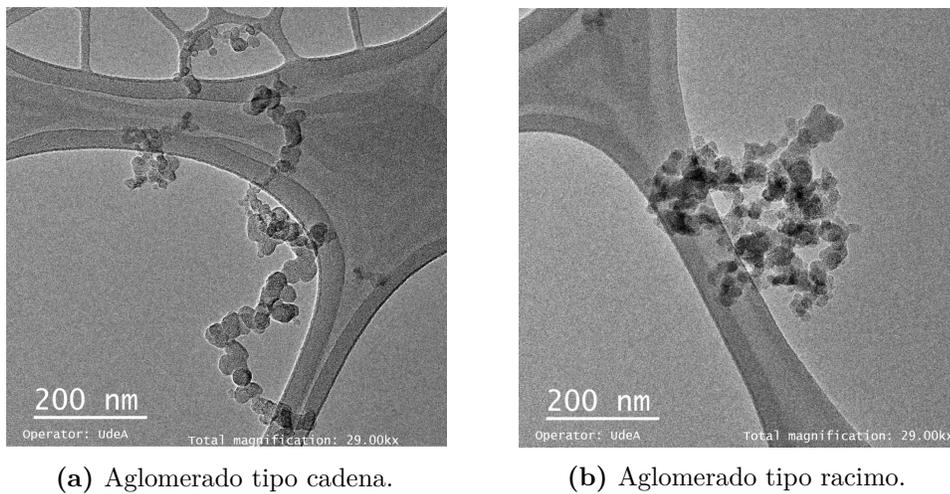


Figura 1.7. Tipos de aglomerados de PM

Al examinar las partículas a través de micrografías se debe tener cuidado de que efectivamente se trate de una sola partícula y no aglomeraciones dependiendo si el método de captura permite que se depositen varias partículas en un mismo sitio. Esto se puede reducir usando bajos tiempos de exposición de la muestra. Los estudios actuales aún no son concluyentes respecto a la pregunta de si la fractalidad es en sí misma una

función del tamaño de partícula [5]. Lee et al. [61] concluye en su trabajo que el PM generado por motores diésel en general tiene una estructura más de tipo cadena, aunque a mayores velocidades y temperatura del motor se tienen más formas de racimos, lo que está asociado a mayores valores de dimensión fractal. Los estudios realizados por Ruiz et al. [47], Ye et al. [44] y Lapuerta et al. [62] también reflejan el análisis anterior, aunque la variación no puede considerarse significativa. Por otro lado, Zhu et al. [45] y Lee et al. [63] no encontraron ninguna variación de la dimensión fractal al variar la carga del motor. Dichas diferencias en los resultados obtenidos puede deberse a los diferentes métodos con que fue capturado el material particulado.

Para el caso del tipo de combustible utilizado, no existe una tendencia clara entre el uso de biocombustibles y la dimensión fractal de los aglomerados. En el estudio realizado por Ye et al. [44] no se encontró ninguna diferencia significativa al variar el combustible, mientras que Agudelo et al. [64] encontraron que se obtiene un menor valor de dimensión fractal para cuando se trabaja con biodiésel proveniente de aceites vegetales.

El tamaño de las partículas primarias que componen el aglomerado de PM varía de acuerdo al combustible utilizado y a las tecnologías y condiciones de operación del motor [65-68]. Numerosos estudios han mostrado que existe una relación entre el grado de carga del motor y el diámetro promedio de las partículas primarias de los aglomerados, siendo menor para altas cargas debido principalmente a las altas temperaturas obtenidas en el cilindro del motor, acompañado de una mayor reactividad [45, 48, 63, 69]. Cadrazco et al. [70] encontraron que mayor velocidad del motor, existe menor tamaño de partícula debido al menor tiempo de residencia dentro del cilindro, lo que inhibe el crecimiento de superficie.

Respecto al tipo de combustible, varios estudios han mostrado que al utilizar biocombustible se obtienen partículas primarias con un diámetro menor en relación al diésel convencional [10, 71, 72], lo que es atribuido a que el oxígeno presente en el biocombustible inhibe la formación de precursores de material particulado y reduce el tamaño partículas primarias [73].

1.5.2 Análisis de Nanoestructura de PM

La nanoestructura es clave para determinar el comportamiento del material a macro-escala. Dado que el material particulado presenta un núcleo carbonoso, su nanoestructura tendrá características similares al grafito, el cual es un alótropo del carbono que posee una estructura cristalina ordenada en forma de capas de grafeno (ver Fig. 1.8), las que se componen de carbonos que están unidos tridiagonalmente a otros 3 átomos de carbono mediante enlaces covalentes fuertes (enlaces σ) y forman anillos de 6 átomos de carbono. En el caso del PM, las capas bidimensionales se van apilando por medio de enlaces débiles de van der Waals (enlaces π) en forma paralela para formar plaquetas centradas en las caras, que a su vez se apilan formando cristalitas que se sitúan en planos paralelos a la superficie de las partículas. La secuencia de estructuras que conforman el material particulado diésel se muestra en la Fig. 1.9.

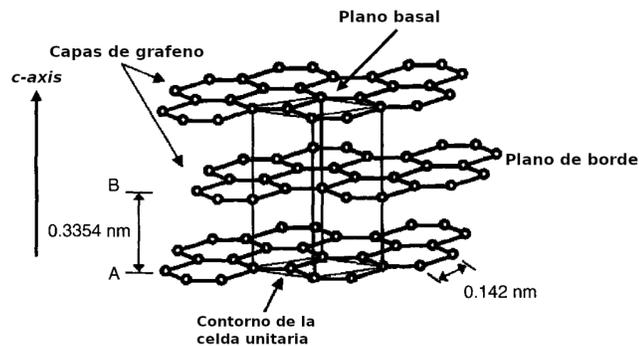


Figura 1.8. Estructura cristalina del grafito. Adaptado de Marsh [74].

A diferencia del grafito, el PM posee defectos de borde, anillos no hexagonales y presencia de grupos oxigenados debido a las diferencias en composición entre éste y el grafito. Lo anterior altera el ordenamiento interno entre los cristalitas, y por esto es que al comparar el PM respecto al grafito se pueden obtener resultados en cuanto a grado de orden de la nanoestructura, la que puede ser más similar al grafito (estructura grafítica) o más desordenada (estructura amorfa).

Los parámetros que definen la nanoestructura son la distancia interplanar (d_{002}), el largo de las capas de láminas de grafeno (L_a) y el grado de ondulación o curvatura

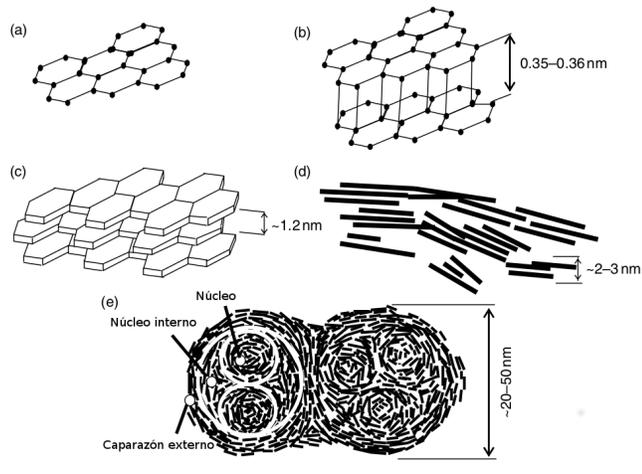


Figura 1.9. Secuencia de microestructura de las esférulas. a) Anillos hexagonales de C. b) Plaqueta. c) Cristalitos. d) Cristalitos apilados. e) Esférulas. Adaptado de Eastwood [5].

de dichas capas (T_f); dichos parámetros son mostrados en la Fig. 1.10. Cuando se observan los planos de capas de carbono (cristalitos) desde un microscopio electrónico de transmisión, estos son vistos como pequeñas franjas o *fringes*. La obtención de los parámetros de la nanoestructura a partir de micrografías debe cumplir ciertos criterios: poseer una distancia interplanar d_{002} menor a 0.6 [nm], ya que más allá de este valor las fuerzas de Van der Waals son despreciables; que la distancia interplanar también sea mayor a 0.3354 [nm], que es la menor distancia de separación posible entre dos planos basales correspondiente a dos capas de grafito; y finalmente, un largo de *fringe* mayor a 0.483 [nm], correspondiente al largo de dos anillos aromáticos. Con estas restricciones se descartan los parámetros no realistas obtenidos debido a la sobreposición de partículas primarias o asociados al método para procesar digitalmente la micrografía.

En la Fig. 1.11 se pueden ver los tipos de nanoestructura que posee el PM; entre ellos se encuentran las tipo capas de cebolla (*onion-like*) (Fig. 1.11a); las turbostráticas en donde las láminas de grafeno se apilan formando cortos *stacks* denominados cristalitos (Fig. 1.11b); las turbostráticas puras (Fig. 1.11c); y el caso en donde se forman subestructuras internas con su propio núcleo (Fig. 1.11d).

En la literatura se ha estudiado la relación entre los parámetros que definen la

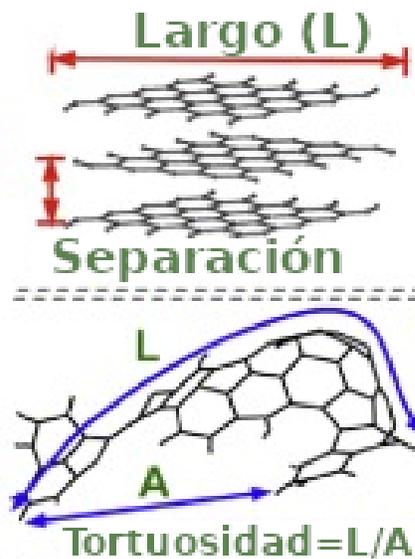


Figura 1.10. Parámetros que definen la nanoestructura. Adaptado de Gaddam et al. [75].

nanoestructura y su relación con características del hollín y modos de operación del motor. Según Belenkov [77], la separación interplanar d_{002} se relaciona con la reactividad que presenta el PM producto de la energía de enlace entre las capas, lo que implica que a menor distancia de separación existe una mayor fuerza de enlace y por ende menos propensa a reaccionar a la oxidación. La investigación de Quan et al. [78] y de Li et al. [79] sugiere que la distancia interplanar y la tortuosidad son indicadores del grado de grafitización de las partículas, el cual es mayor cuando la nanoestructura posee capas de grafeno largas y rectas con una menor distancia de separación interplanar d_{002} , y presenta menor grado de grafitización cuando hay menor tortuosidad T_f junto a capas de grafeno cortas y con mayor distancia de separación.

Respecto al modo de operación del motor, Ruiz et. al [47] estudiaron la relación entre el grado de carga (sin variar las revoluciones) del motor y la nanoestructura del material particulado generado, encontrando que a mayor grado de carga, existe una menor separación interplanar, mientras que no se encontraron diferencias en cuanto al largo de las capas. Xu et al. [48] encontraron que a medida que se trabaja con menores cargas los largos de las capas gráficas aumentan mientras que la tortuosidad disminuye.

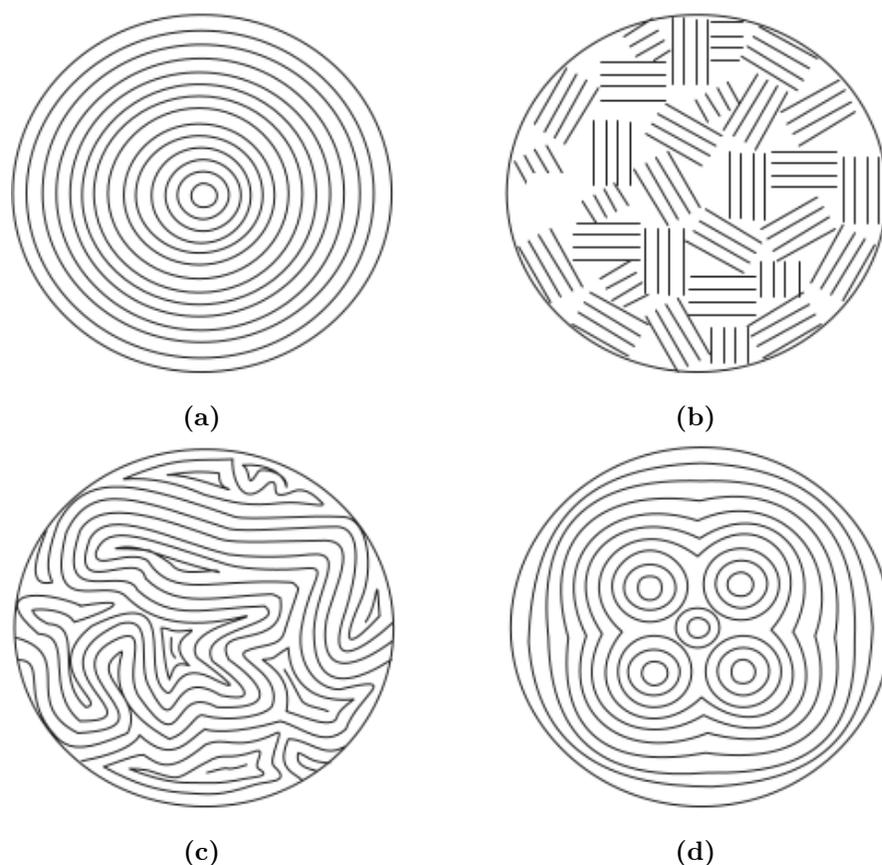


Figura 1.11. Tipos de nanoestructura del PM. Adaptado de Lapuerta et al. [76].

Yehliu et al. [7] estudiaron la relación entre el combustible utilizado y condiciones de motor tales como temperatura y velocidad, encontrando que se obtenía una mayor tortuosidad para el caso del biodiésel junto con una menor distancia interplanar. Wei et. al [80] estudiaron la relación entre nanoestructura y tipo de combustible utilizado, encontrando que las partículas generadas por el uso de combustibles con mayor cantidad de biodiésel poseen estructuras internas más desordenadas con menor grado de grafitización, lo que se ve representado por un largo de capas de grafeno (L_a) más pequeño, una mayor tortuosidad (T_f) y una mayor distancia de separación interplanar (d_{002}). La explicación de esto es que debido a la mayor cantidad de oxígeno en el biodiésel, se promueve la oxidación de las partículas formadas restringiendo así el crecimiento de superficie en el proceso de formación del PM. Además, la presencia de oxígeno limita la conversión de moléculas del combustible en precursores del material particulado, desacelerando el

proceso de nucleación y limitando aún más el proceso de crecimiento de superficie.

1.5.3 Reactividad de PM

La reactividad del PM indica la capacidad de oxidación que posee y es importante estudiarla debido a que los filtros de partículas (*DPF*) tienen una mayor eficiencia cuando el material particulado es más reactivo a la oxidación, lo que quiere decir que es más fácil quemar las partículas atrapadas en el dispositivo dentro del proceso conocido como regeneración.

A pesar de que no es posible estudiar directamente la reactividad en el HR-TEM, hay estudios que analizan la relación entre ésta y los parámetros estructurales del PM. Es sabido que la oxidación del grafito procede anisotrópicamente, es decir, que la reactividad de los átomos de carbono del plano basal es mucho menor que las de los átomos de carbono en los sitios de borde [81]. Por lo anterior, la tasa de oxidación del PM depende del grado de orden de la nanoestructura de las partículas primarias. Una estructura interna más desordenada o amorfa está relacionada con un aumento en la oxidación del PM debido a que el grado de grafitización menor implica una mayor cantidad de área superficie activa (*ASA* por sus siglas en inglés). Esta área se relaciona con la presencia de sitios activos para la reacción de oxígeno, los cuales corresponden a átomos de carbono en los bordes de las capas de grafeno. Por otro lado, un mayor grado de grafitización implica mayor cantidad de sitios estables, los cuales son menos reactivos y corresponden a los átomos de carbono que están en la superficie del plano basal [82, 83]. Esto se complementa con el hecho de que las distancias interplanares mayores dan facilidad a los átomos de oxígeno a moverse a los sitios de borde reactivos, lo cual mejora la tasa de oxidación. Es así como menores diámetros de plano basal (largos de *fringes* L_a) y mayores tortuosidades (T_f) incrementan los carbonos accesibles en los sitios de borde, conllevando a que exista una alta tasa de oxidación.

Cadrazco et al. [70] realizaron un estudio físico químico del material particulado diésel utilizando distintos tipos de biocombustibles y modos de operación, obteniendo

que a menor tamaño de PM hay mayor reactividad debido a que la exposición al oxígeno aumenta por el incremento de área específica de contacto (ASA). Yehliu et al. [7] realizaron una investigación donde estudiaban la reactividad del PM mediante TGA y un análisis de la nanoestructura mediante HR-TEM y XRD, observando que una microestructura con largos de fringes menores se caracterizaban por tener un mayor *ratio* de oxidación. La reactividad también depende del tipo de combustible a utilizar dado que el material particulado generado a partir de combustibles ricos en compuestos aromáticos se oxidan a menores temperaturas que los producidos por combustible bajo en aromáticos, y es por esto que el PM generado por biodiésel posee una mayor reactividad que el generado por combustible diésel convencional [7, 80].

Capítulo 2

Metodología

Para poder caracterizar el material particulado diésel se realizan dos procesos, el primero es la captura por medio de un dispositivo termoforético y el segundo es el análisis en HR-TEM y procesamiento de imágenes. La metodología desarrollada está basada en el trabajo desarrollado por Ávila [84], el cual consistió en estudiar las diferencias entre los métodos de recolección de termoforesis, trampa de partículas, minitúnel de dilución y bomba de vacío. En el presente trabajo se muestra toda la metodología que se llevó a cabo en cuanto a la captura termoforética de partículas y su análisis en HR-TEM, así como también las mejoras y recomendaciones obtenidas por la experiencia.

2.1 Configuración experimental

El esquema de la configuración experimental se puede ver en la Fig. 2.1. El motor utilizado (ver Fig. 2.2) corresponde a un motor Euro IV de inyección directa Cummins ISF 2.8L cuyas características se muestran en la Tabla 2.1. Este motor es acoplado a un dinamómetro Schenck E90 y controlado por medio del sistema de adquisición de datos LabView®, el cual permite controlar la velocidad y carga del motor. Se midió la presión dentro de los cilindros a través de un transductor piezoeléctrico de presión (Kistler 6056A & 5011B). Con un codificador rotativo (Heidenhain ROD 426) se midió la velocidad

de giro del cigüeñal y la posición instantánea del pistón. El flujo de aire del motor fue medido directamente desde la unidad de control de motor, mientras que el consumo de combustible se calculó por medio de una balanza analítica (Shimadzu AUW120D). Una sonda termoforética es posicionada en el tubo de escape para capturar muestras de material particulado diésel. Para más detalles sobre la metodología experimental utilizada, ver trabajo de Ávila [84].

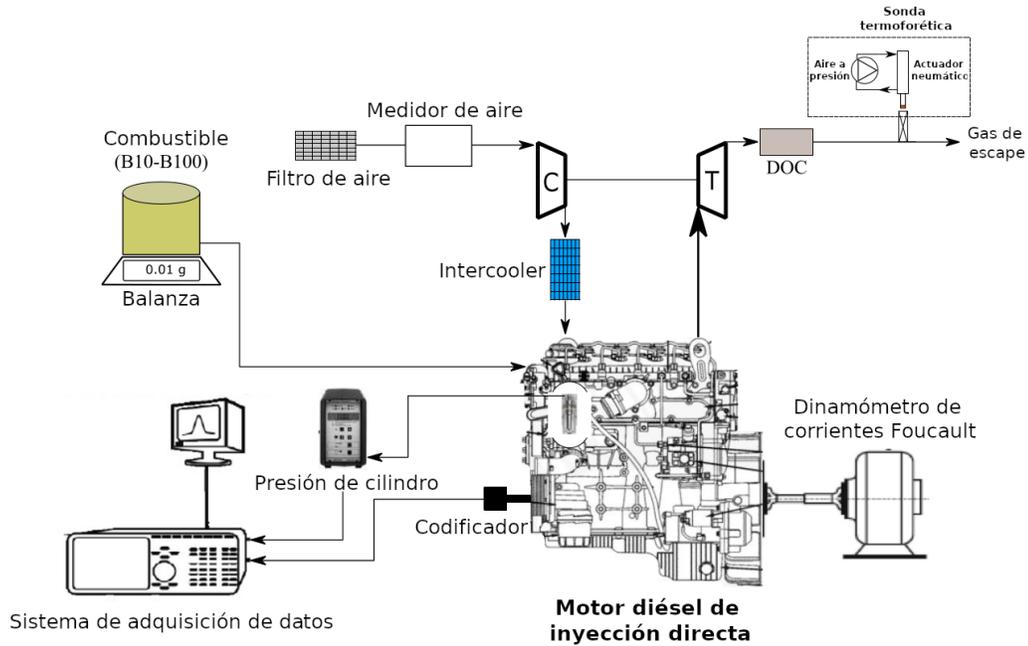


Figura 2.1. Esquema de la configuración experimental. Adaptado de Ávila [84].

Tabla 2.1. Características del motor Cummins ISF.

Configuración	4 cilindros en línea
Cilindrada	2.8 [L]
Diámetro cilindro	94 [mm]
Carrera	100 [mm]
Potencia máxima	120 [kW] a 3600 [rpm]
Torque máximo	360 [Nm] a 1800 [rpm]
Razón de compresión	17.5



Figura 2.2. Motor Cummins ISF.

2.2 Condiciones de operación

Para la obtención de las muestras termoforéticas se trabaja con dos condiciones de operación del motor, una para media carga y otro para alta carga (ver Tabla 2.2), las cuales se denominarán modo “media” y modo “alta” en el resto de este documento. Estos modos de operación se seleccionaron a partir del ciclo de conducción del procedimiento WLTP (*World Harmonized Light-duty Vehicle Test Procedure*), basándose tanto en lo representativo que son para las condiciones de conducción urbana, como en la estabilidad y repetibilidad que presentan en el banco de pruebas.

Tabla 2.2. Distintas condiciones de operación del motor.

Modo	Media	Alta
Velocidad del motor	2200 [rpm]	2800 [rpm]
Torque	90 [Nm]	80 [Nm]

Para cada modo de carga del motor, se trabaja con dos tipos de combustibles, los cuales corresponden a diésel convencional con 10% de biodiésel de palma y a biodiésel puro de palma, los cuales se denominarán desde ahora como B10 y B100, respectivamente. Las propiedades de los combustibles utilizados son mostradas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Propiedades de los combustibles.

Combustible	B10	B100
Peso molecular [g/mol]	211.508	282.921
Poder calorífico inferior [kJ/kg]	42.119	37.329
Densidad a 15°C [kg/m ³]	860.87	874.8
Índice de cetano [-]	47.9	69.0
Viscosidad cinemática a 40°C [mm ² /s]	-	4.657
Contenido de oxígeno [%wt]	1.13	11.31

2.3 Sistema de muestreo

Uno de los objetivos iniciales de esta investigación era el diseñar y utilizar una sonda termoforética para realizar la captura de PM. Debido a una demora en los tiempos de fabricación de dicha sonda, no fue posible utilizarla para la realización de los experimentos mostrados en este trabajo y por esto el dispositivo termoforético que se utilizó para capturar el material particulado diésel fue el construido por Ávila [84]. El diseño y construcción de la sonda termoforética que responde al primer objetivo específico se describe en el Capítulo 3.

El dispositivo utilizado (ver Fig. 2.3) consta de un actuador neumático con un sistema de porta muestra en donde se coloca la grilla para el TEM. Este mecanismo es controlado por PLC vía activación manual y en él se puede configurar el tiempo de residencia del porta muestra dentro del tubo de escape. Esta sonda se posiciona en una zona del tubo de escape en donde los gases de salida no superen los 300 [°C] y se programa un tiempo de residencia que debe rondar los 20–500 [ms] para no saturar la grilla [18, 79, 85, 86]. Para todas las capturas realizadas se utilizó un tiempo de residencia de 200 [ms], ya que con tiempos menores no fue posible detectar aglomerados de material particulado en una primera instancia. La inserción del portamuestras de la sonda termoforética al tubo de escape del motor debe ser puesta de tal manera que la grilla quede en posición paralela al flujo de gases de escape para que se capture el material particulado mediante termoforesis, ya que si se introduce de manera transversal, el PM recolectado por la grilla será mediante el mecanismo de impactación inercial, lo que provoca efectos indeseados como saturación de la grilla y deformaciones de los aglomerados producto del impacto.

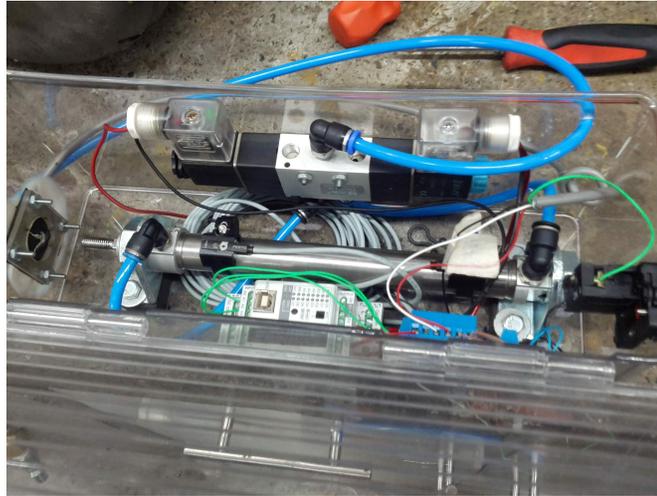
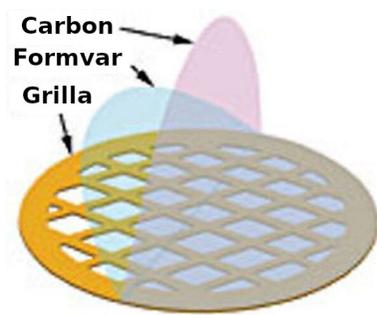


Figura 2.3. Sonda termoforética utilizada.

Las grillas que se utilizaron en el porta muestra corresponden a *Formvar Carbon* de 200 *mesh* (ver Fig. 2.4), las cuales consta de una grilla de cobre revestidas con *formvar* y estabilizadas por una película de carbono, y es donde quedan atrapado el material particulado proveniente del tubo de escape por medio de termoforesis. La manipulación de estas grillas se realiza en todo momento con pinzas especiales para TEM. Para realizar una captura más eficiente es necesario maximizar la diferencia de temperatura entre el porta muestras y los gases de escape dejando enfriar a temperatura ambiente el porta muestra de la sonda antes de una nueva inserción. Para cada medición se utilizó una grilla diferente, las cuales se almacenan en su caja contenedora antiestática (ver Fig. 2.4) para luego ser llevadas al HR-TEM.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Esquema de una grilla de Formvar Carbon. (b) Grilla y su contenedor.

2.4 HR-TEM

Una vez capturadas las muestras, se analizan en un microscopio electrónico de alta resolución FEI Tecnai G2-F20 (ver Fig. 2.5) operando a un voltaje de 200 [kV]. Se trabajó con 4 magnificaciones: la primera de $9.9k\times$ utilizada para encontrar sitios con mayor concentración de aglomerados, la segunda de $29k\times$ utilizada para obtener micrografías de aglomerados aislados, y finalmente un aumento de $490k$ y $590k\times$ correspondientes a aumentos de alta resolución y utilizado para estudiar partículas primarias y su nanoestructura. Con esta configuración fue posible obtener un banco de imágenes de 59 micrografías, correspondiente a los distintos modos de operación y combustible.



Figura 2.5. HR-TEM FEI Tecnai

2.5 Post análisis de micrografías

Las micrografías obtenidas en el HR-TEM se analizaron utilizando el programa de procesamiento de imágenes de código abierto ImageJ®. Este programa permite estudiar tanto los aglomerados como las partículas primarias. Las micrografías seleccionadas deben tener la mayor cantidad de partículas definidas posibles para luego proceder a la limpieza de imagen.

En el caso de los aglomerados, se elimina el fondo y se crea una región de interés (*ROI* por sus siglas en inglés) para cada partícula del aglomerado. Con la herramienta *ROI manager* de ImageJ® se obtienen las mediciones de los diámetros de partículas y el área superficial. Todos estos datos son ingresados al programa FRAKTAL desarrollado en Matlab® que entrega la dimensión fractal, prefactor fractal y radio de giro, que son necesarios para la caracterización morfológica del aglomerado [87].

Para el caso de análisis de las partículas primarias, es necesario limpiar el fondo de la micrografía y eskeletonizar la imagen para poder trabajar con los *fringes* de las partículas primarias. Para eskeletonizar la imagen, se siguen las siguientes operaciones en el programa ImageJ®, basado en la metodología seguida por Botero et al. [86] y por Cadrazco et. al [70], la cual es mostrada en la Fig. 2.6.

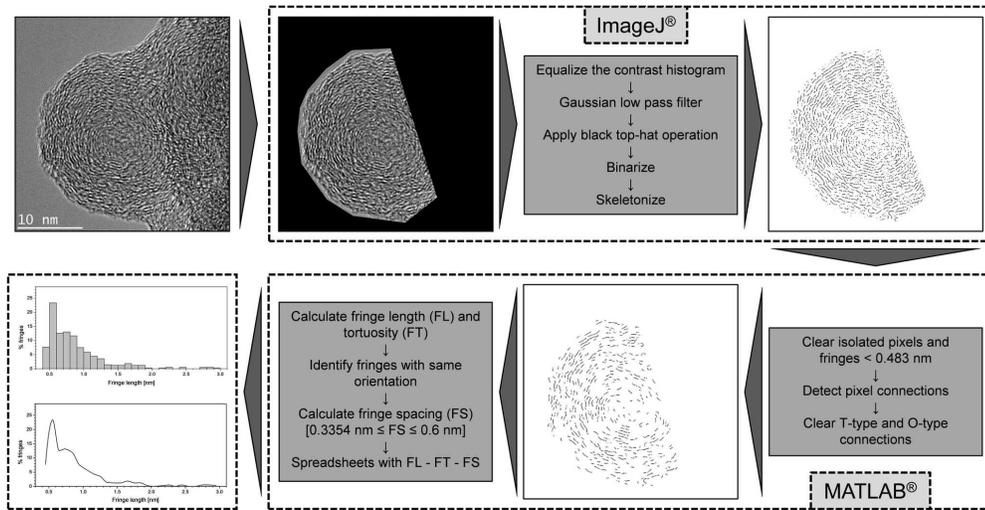


Figura 2.6. Metodología post-análisis micrografías obtenidas por HR-TEM [70].

Capítulo 3

Diseño y utilización sonda termoforética

Las sondas termoforéticas se emplean en la captura de material particulado proveniente de motores diésel, y con esto luego realizar una caracterización física del PM empleando la metodología descrita en este trabajo. En la sección 3.1 se muestra el diseño y características de la sonda fabricada. Luego, en la sección 3.2 se presenta la cantidad de datos obtenidos a partir del muestreo termoforético realizado en la Universidad de Antioquia, los que corresponden a las dos condiciones de operación de motor trabajadas (modo alta y modo media) y para cada combustible utilizado (B10 y B100), y se muestran también las micrografías al analizar dichas muestras en el HR-TEM.

3.1 Sonda termoforética

Esta investigación se hizo en conjunto con el trabajo de memoria de título “*Diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema de muestreo termoforético para partículas en el escape de motor diésel*” a nombre de Jorge Kurten [88]. En este trabajo de memoria se diseña y construye una sonda termoforética basándose en la experiencia de los dispositivos construidos en la Universidad de Castilla de La Mancha y en la Universidad

de Antioquia, introduciendo mejoras a este dispositivo y habilitando la posibilidad de realizar muestreos de material particulado diésel a través de termoforesis en Chile.

Gracias a la experiencia obtenida en la pasantía al respecto de la colección termoforética mediante la sonda construida por Ávila [84], se apoyó en el diseño de Jorge Kurten mediante la entrega del código fuente del PLC que permite definir los tiempos de residencia de la sonda; la configuración geométrica de entrada del sistema portamuestra en el tubo de escape; así como también con la calibración de la sonda una vez construida.

En este diseño (ver Fig. 3.1) se contemplaron los elementos básicos que debe poseer dicha sonda, los cuales corresponden a un actuador neumático, una electroválvula, un pulsador, y el sistema portagrillas TEM. Esta sonda es activada mediante un programador lógico programable (*PLC* por sus siglas en inglés) con el que se puede controlar tiempo de residencia y mantener estados del actuador.

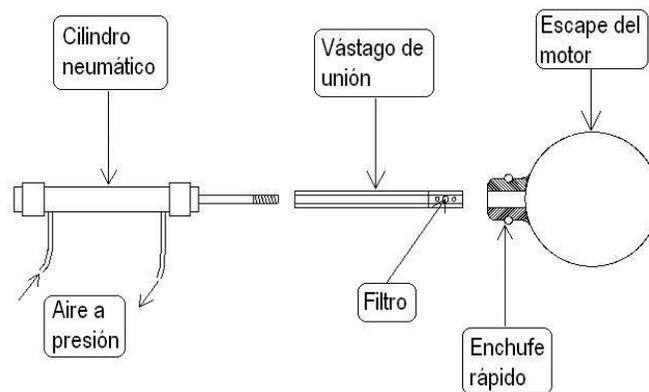


Figura 3.1. Esquema conceptual de la construcción de la sonda termoforética.

El actuador que se utilizó para esta sonda corresponde a uno SMC neumático de doble efecto, de 200 [mm] de carrera (ver Fig. 3.2). Al vástago de este actuador se le acopla el sistema portagrillas, el cual fue diseñado (ver Fig. 3.3) según especificaciones del actuador utilizado. Este acoplado se enrosca al vástago y posee una sujeción donde se instalarán las grillas TEM, las cuales pueden ser retiradas fácilmente con las pinzas apropiadas para las grillas gracias a una muesca que presenta el portagrillas. El resultado del portagrillas ya construido es mostrado en la Fig. 3.4.



Figura 3.2. Actuador neumático SMC C85 empleado.



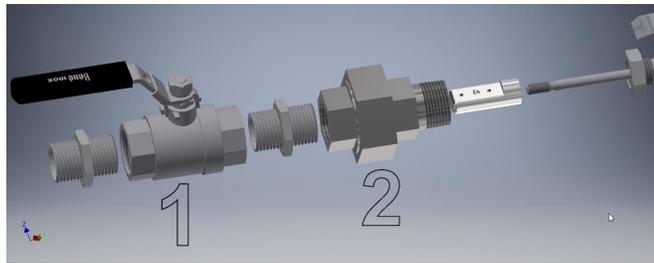
Figura 3.3. Diseño del portagrillas TEM.

Esta sonda termoforética debe ser capaz de introducir la grilla TEM al flujo de gases en el tubo de escape. Para esto, se diseña un sistema de entrada al tubo de escape (ver Fig. 3.5a), que consiste en una válvula que va unida a dicho tubo y una unión americana, lo que permite enroscar la sonda termoforética a dicha entrada para obtener una colección más precisa. Este sistema ya construido es mostrado en la Fig. 3.5b.

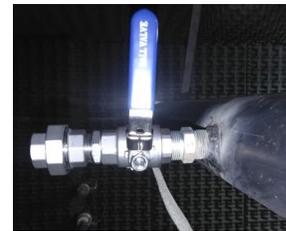
Finalmente, el dispositivo terminado es almacenado en una caja contenedora que facilita el orden y transporte de la sonda (ver Fig. 3.6), entregando la posibilidad de una rápida instalación y puesta en marcha. Esta sonda es fácilmente programable a través del PLC, controlando tiempos de residencia y tiempos en que demora en salir/entrar el actuador neumático, lo que permite realizar una serie de estudios variando los tiempos de exposición de la grilla y cómo afecta en la generación de muestras de material particulado diésel.



Figura 3.4. Portagrillas TEM que sirve de extensión al vástago del actuador.

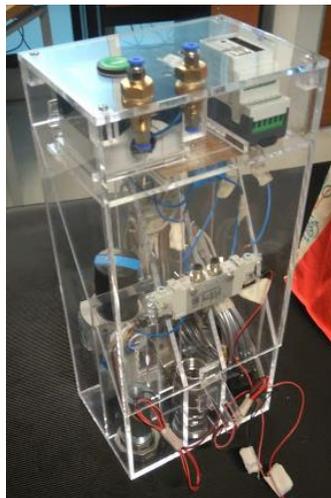


(a) Diseño de sistema.

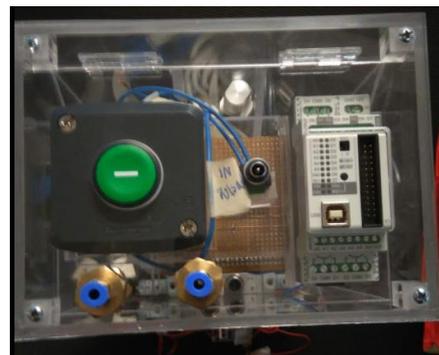


(b) Sistema ya soldado al tubo de escape.

Figura 3.5. Sistema de entrada al tubo de escape.



(a) Vista frontal



(b) Vista superior

Figura 3.6. Vistas de la sonda termoforética en su caja contenedora.

Como se explicó en la metodología, no fue posible utilizar esta sonda para obtener las muestras estudiadas en este trabajo debido a una demora en los tiempos de fabricación. Sin embargo, deja abierta la posibilidad de realizar futuros estudios en Chile que empleen la metodología de captura termoforética de material particulado en motores diésel para un posterior análisis en HR-TEM.

3.2 Muestras obtenidas

Por cada condición de operación, se realizan 3 repeticiones de muestreo. Considerando las 4 condiciones distintas con las que se trabajó, entonces se obtienen en total 12 grillas que son llevadas a analizar al HR-TEM. La cantidad total de micrografías obtenidas se muestra en la Tabla 3.1, en las que se incluyen también las micrografías obtenidas por los otros métodos de captura con los que se trabajó. Para los efectos de esta investigación, solo se centrará en los resultados obtenidos por el método de captura termoforético, dejando en total un banco de imágenes de 59 micrografías.

Tabla 3.1. Cantidad de micrografías obtenidas

	Media (2200 rpm, 90 Nm)		Alta (2800 rpm, 80 Nm)	
	B10	B100	B10	B100
Trampa partículas	9	-	-	-
Bomba de vacío	8	-	-	-
Minitunel dilución	4	-	-	-
Termoforesis	11	27	14	7

Cuando son analizadas las grillas en el HR-TEM primero se busca observar las zonas donde existen, en menor o mayor cantidad, acumulaciones de partículas para tener un panorama general de dónde tomar las micrografías. Para lograrlo, se trabajó con una magnificación de $9.9k\times$ que permitía una resolución de $1\text{ }\mu\text{m}$. Este análisis general permite identificar qué áreas de la grilla se puede estudiar con mayor detenimiento para obtener la mejor calidad de imágenes tanto de aglomerados como de partículas primarias. Como se observa en la Fig. 3.7a los aglomerados son atrapados por el recubrimiento de la grilla y pueden ser tipo cadena o tipo racimo. Las micrografías de estos aglomerados son obtenidas trabajando con una magnificación de $29k\times$ con una resolución de 200 [nm] (ver Fig. 3.7b). Finalmente, las partículas primarias son observadas con una resolución de $10\text{ a }20\text{ [nm]}$ con una magnificación de $590k$ y $490k\times$, respectivamente (Fig. 3.7c y Fig. 3.7d).

Para el caso de las micrografías de partículas primarias, el operador del HR-TEM debe tener especial cuidado de no exponer la muestra a tiempos muy prolongados, pues

cuando se analizaba una partícula primaria en el HR-TEM por aproximadamente más de 5 minutos, la imagen vista desde la pantalla comenzaba a vibrar debido a la interacción del haz de electrones con la muestra, además que puede ocurrir una volatilización de ciertos compuestos presentes en el material particulado alterando la física de los aglomerados.

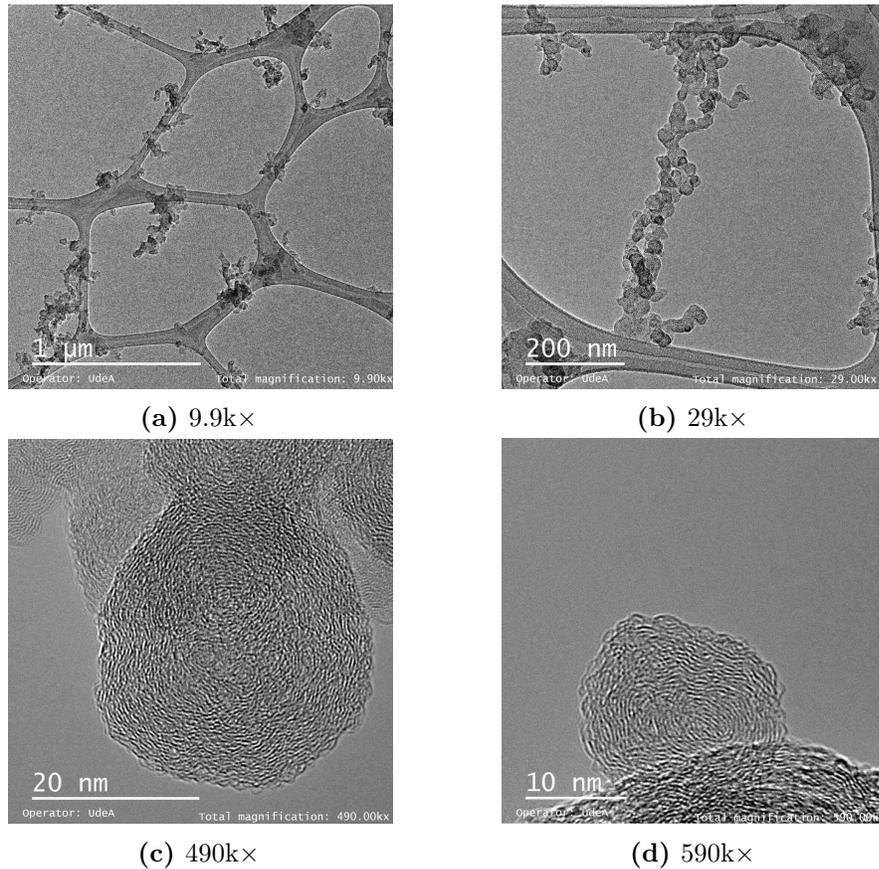


Figura 3.7. Distintos aumentos de micrografías

En la Fig. 3.8 se muestran las micrografías obtenidas con los distintos aumentos por cada condición de operación, las cuales están listas para ser procesadas y obtener una caracterización morfológica y de microestructura. Entre todas las micrografías obtenidas existieron muchas de las cuales no fue posible realizar un análisis, lo cual fue debido a falta de nitidez de las imágenes sobretodo en las primeras experiencias en el HR-TEM.

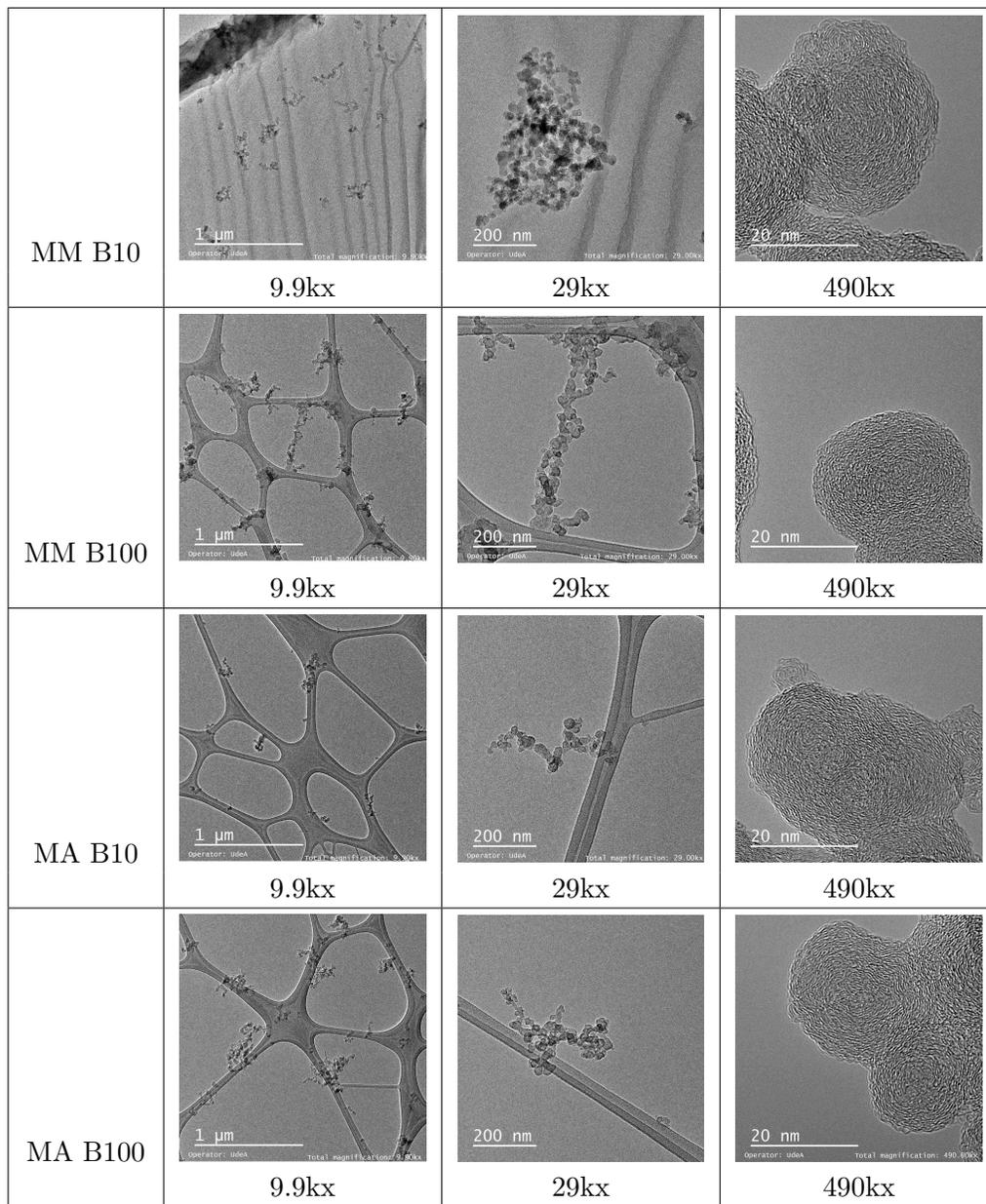


Figura 3.8. Micrografías obtenidas para cada condición de operación.

Con la obtención de estas micrografías se cumple parte del segundo objetivo de analizar PM capturado mediante muestreo termoforético utilizando técnicas de microscopía electrónica de alta resolución. Se generó un banco de 59 imágenes que luego deben ser procesadas para así obtener los parámetros morfológicos y nanoestructurales que permiten la caracterización física del PM.

Capítulo 4

Resultados análisis estructural

El enfoque de este capítulo es demostrar la validez experimental de la metodología para la captura termoforética y su posterior análisis estructural, más allá de enfocarse en los parámetros específicos que se obtienen a partir de dicho análisis. En la sección 4.1 se muestra el procesamiento de las micrografías a través del programa ImageJ® y Matlab® tanto para obtener los parámetros morfológicos de tamaño de partícula, número de partículas y dimensión fractal del aglomerado, como los parámetros microestructurales de las partículas primarias como largo de capa grafitica, distancia de separación interplanar y tortuosidad de los *fringes*, relacionándose así con el segundo objetivo específico de esta tesis que busca realizar un análisis de micrografías de material particulado diésel obtenidas a partir de un HR-TEM.

Los resultados obtenidos a partir del procesamiento de micrografías anterior son graficados y presentados en la sección 4.2. Estos resultados son separados en dos subsecciones, la primera para los resultados del análisis morfológico, y la segunda para los resultados del análisis nanoestructural. De esta manera se abarcan los dos últimos objetivos específicos de esta tesis, relacionados con el estudio de los parámetros estructurales asociados a la morfología y la nanoestructura del material particulado diésel, respectivamente.

4.1 Procesamiento de micrografías

Luego de haber capturado muestras de material particulado en las grillas mediante termoforesis y ser llevado al HR-TEM, es necesario realizar el análisis estructural de estas muestras, lo cual se hace mediante el análisis de imágenes para las micrografías obtenidas. Utilizando el software ImageJ® se aíslan los aglomerados de la micrografías obtenidas para proceder a realizar su caracterización física. A modo de ejemplo, se muestra este procedimiento en la Fig. 4.1 para un aglomerado tipo cadena.

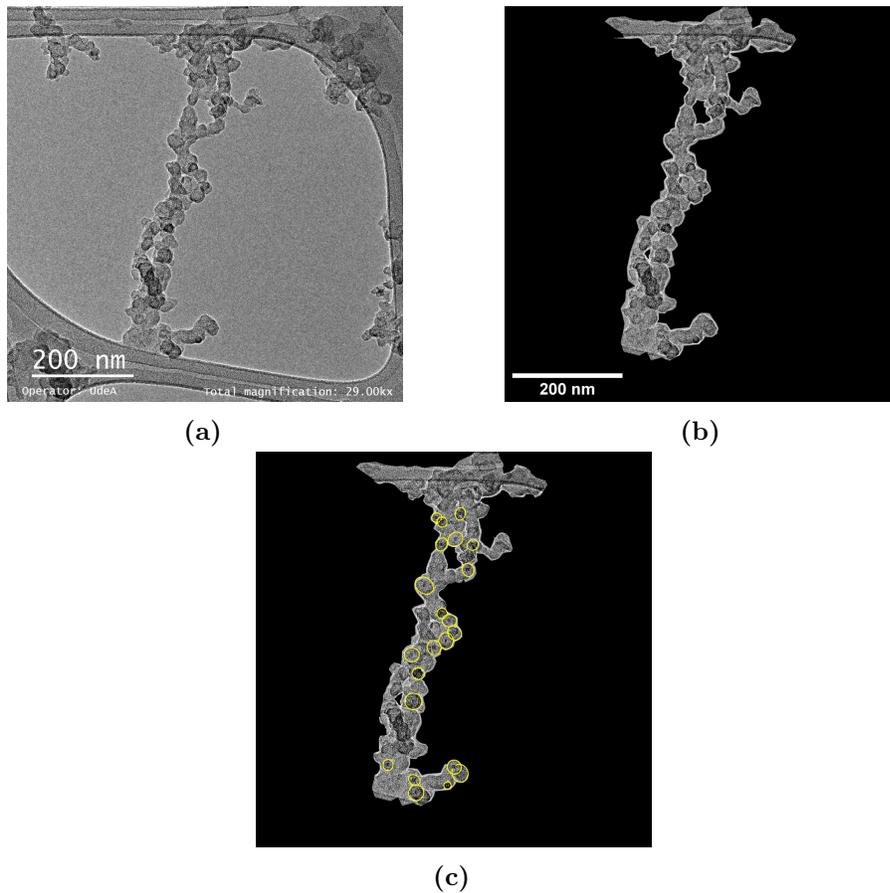


Figura 4.1. Procesamiento aglomerado de partículas tipo cadena.

En la Fig. 4.1a se observa la micrografía de un aglomerado capturado en el recubrimiento de *formvar* de la grilla. En la Fig. 4.1b se elimina el fondo de la imagen, quedando solamente el aglomerado de material particulado. Finalmente, en la Fig. 4.1c se muestra la contabilización de las partículas primarias que componen el aglomerado.

Se cuentan solamente aquellas partículas primarias claramente definidas, proceso que se hace manualmente mediante la herramienta ROI (*region of interest*) de ImageJ®. Esto permite generar una base de datos necesarios que son ingresados al programa FRACTAL, para poder obtener tanto el número de partículas como la dimensión fractal de cada aglomerado.

Por otro lado, en la Fig. 4.2 se muestra cómo se aplica el mismo procedimiento para un aglomerado tipo racimo. Este procedimiento se aplica para las 59 micrografías obtenidas para las distintas condiciones de operación.

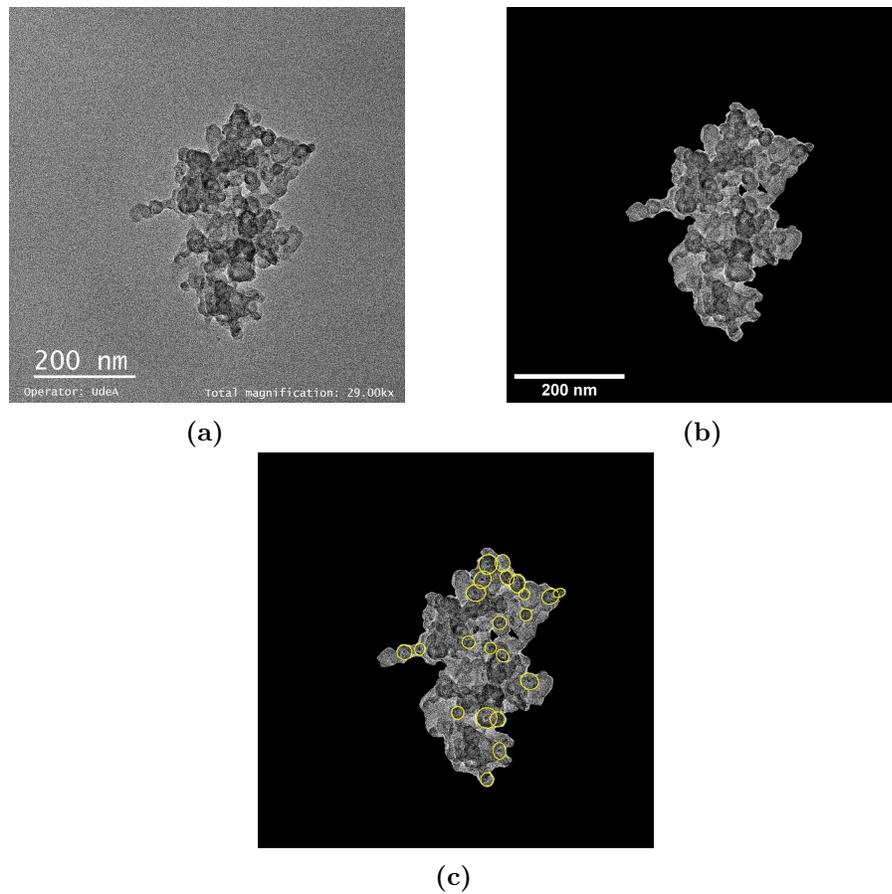


Figura 4.2. Procesamiento aglomerados de partículas tipo racimo.

Para el caso de las partículas primarias, el tratamiento de imágenes es realizado tanto con el software ImageJ® como con el programa en Matlab® basado en el proce-

dimiento mostrado por Botero et al. [86]. Así, se identifican de forma clara los *fringes* válidos para estudio y se pueden obtener los parámetros característicos asociados a la nanoestructura (largo de *fringes*, distancia interplanar, tortuosidad). El procedimiento de estas micrografías se muestra en la Fig. 4.3.

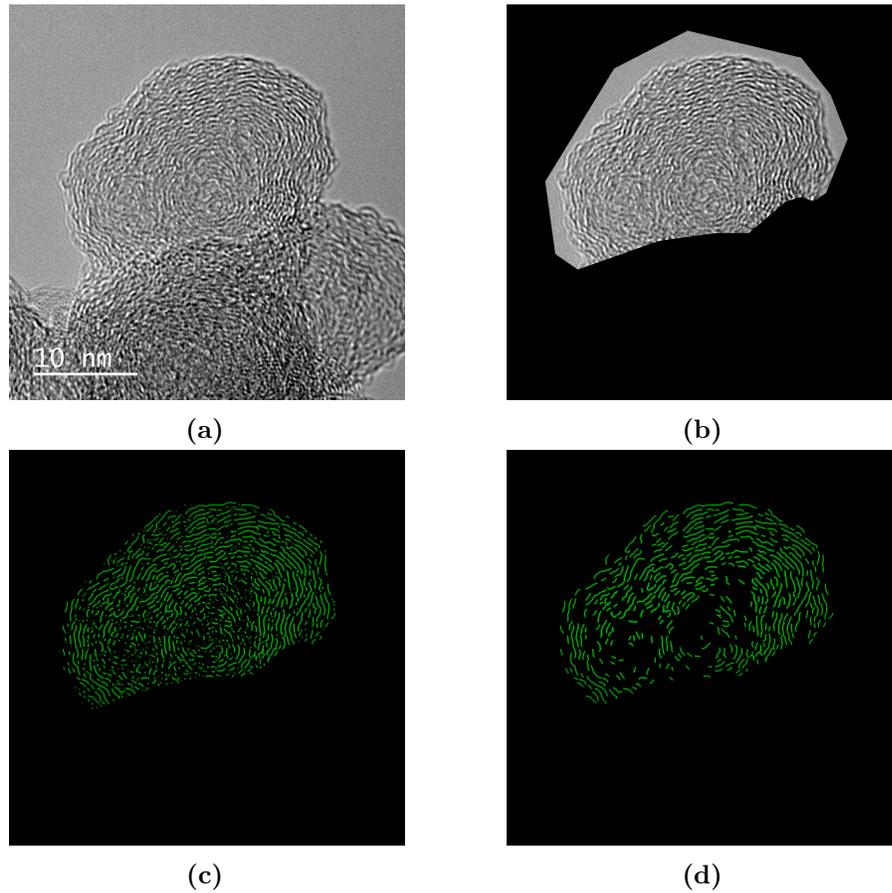


Figura 4.3. Procesamiento partículas primarias.

La primera imagen (Fig. 4.3a) corresponde a una micrografía obtenida con el modo de alta resolución del HR-TEM en donde se identifican un par de partículas primarias. En la Fig. 4.3b se selecciona la sección más representativa de una partícula primaria. Luego, en la siguiente figura (Fig. 4.3c) se aplican los filtros de imagen y esqueletonización que se describe en el apartado de Metodología, para así mostrar claramente los *fringes* de la partícula primaria. Finalmente, en la Fig. 4.3d se muestra la imagen después de eliminar los *fringes* que no cumplen con las condiciones necesarias (separación interplanar d_{002}

mayor a 0.335 [nm] y menor que 0.600 [nm], así como los *fringes* de un largo menor a 0.483 [nm]) dado que corresponden a valores que no representan la realidad y son descartados mediante un algoritmo elaborado en Matlab®.

La realización del procesamiento de imágenes siguiendo estas pautas resulta en un rápido análisis de microestructura de partículas primarias, pero en el caso de los aglomerados, el proceso es más demandante de tiempo ya que requiere primero identificar cada partícula individualmente. Además, con una mejoría en la técnica de operación del HR-TEM sería posible obtener imágenes más nítidas y así generar un banco de imágenes de aglomerados con partículas primarias bien definidas, lo que agilizaría el proceso de selección de partículas mediante ImageJ®, por lo que es importante que el HR-TEM sea operado por una persona muy experimentada.

Con esto entonces se cumple el segundo objetivo de esta tesis, el cual se refiere a realizar el análisis de PM obtenido mediante muestreo termoforético utilizando un HR-TEM, resultando así en la obtención y procesamiento de 59 micrografías para las distintas condiciones de operación, determinando así parámetros morfológicos y nanoestructurales que se pasan a estudiar en la siguiente sección.

4.2 Post-procesamiento de micrografías

4.2.1 Morfología de PM

Los resultados mostrados en esta sección corresponden a la medición de parámetros estructurales de los aglomerados de material particulado, obteniéndose las gráficas de distribución de tamaño de partícula, el número de partículas por aglomerado, y la dimensión fractal de los aglomerados. Se estudian las diferencias de los gráficos para las distintas condiciones de operación y luego, para validar la metodología empleada, se comparan con otras gráficas obtenidas en la literatura.

Distribución de partículas

En los gráficos de la Fig. 4.4 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas para el combustible B100, tanto para modo media y modo alta, mientras que los datos de interés son resumidos en la Tabla 4.1. Se trabaja solamente con los datos del combustible B100 porque fue en donde se pudo identificar manualmente una mayor cantidad de partículas primarias mediante ImageJ®, 137 para el caso de modo media y 143 para modo alta. En el caso del combustible B10, la cantidad de partículas identificadas fue de 37 y 80 para los modos de media y alta, respectivamente, siendo muy baja para poder realizar un análisis estadístico.

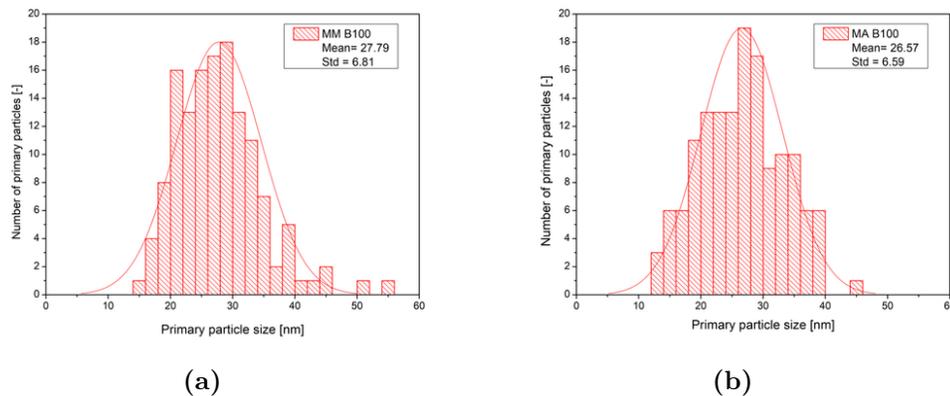


Figura 4.4. Distribución de partículas para Modos de media y alta para combustible B100.

Tabla 4.1. Datos de distribución de tamaño de partículas primarias.

Modo	Combustible	Diámetro de partículas (\bar{x}) [nm]	Std (σ) [nm]
MM	B100	27.79	6.81
MA	B100	26.57	6.59

Se observa que la distribución de tamaño de partícula para ambos modos de operación sigue una distribución normal con un promedio de tamaño mayor para el caso de media y menor en el caso de alta. Esta tendencia de un menor tamaño de partícula a mayor carga se ha encontrado en otros estudios, y puede deberse a que a mayores cargas en el motor, el material particulado está sometido a mayores temperaturas antes de salir por el tubo de escape, lo que facilitaría la oxidación de las partículas debido al aumento del área

superficial de contacto [33, 76]. Dicha oxidación provocaría entonces una disminución en el diámetro primario de las partículas primarias.

En la Fig. 4.5 se muestran gráficos de distribución de tamaño de partícula obtenidos por otros autores, para así comparar con lo obtenido en esta investigación.

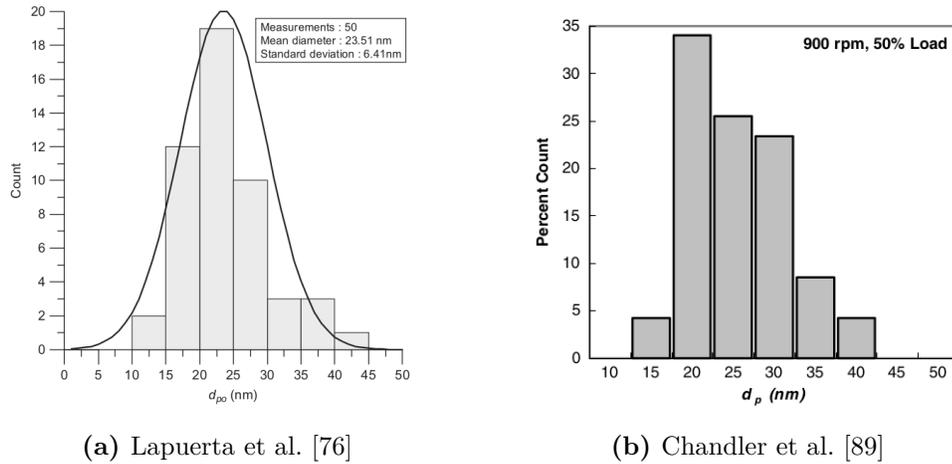


Figura 4.5. Distribución de tamaño de partículas según otros autores.

En ambos trabajos mostrados en la figura anterior se capturó material particulado diésel mediante termoforesis y se usaron distintas condiciones de operación. Para el gráfico de la Fig. 4.5a se analizaron las muestras obtenidas por un motor diésel (Nissan YD22) de inyección directa de 4 cilindros con una cilindrada de 2.2 L con una velocidad de motor de 1525 rpm y un torque de 45.4 N m. Para el caso del gráfico mostrado en la Fig. 4.5b, se obtuvieron las muestras a través de un motor diésel (John Deere 6059t) de 6 cilindros con 5.9 L de cilindrada para una condición de operación de 900 rpm con una carga del motor de 50 %. En general se observa que los tamaños de partículas primarias siguen una distribución normal en torno a un tamaño promedio que es del orden de 23.5 y 26 [nm], respectivamente. Con esto se puede decir la metodología aplicada en esta tesis generó resultados de tamaño de partícula esperables en cuanto al tipo de distribución y orden de magnitud.

Número de partículas

El número de partículas primarias de los aglomerados es obtenido mediante el programa FRAKTAL [87]. El promedio del número de partículas entre todos los aglomerados para cada condición de operación se refleja en la Fig. 4.6 y la Tabla 4.2. En el gráfico se muestra el promedio de número de partículas por aglomerado para cada condición de operación y su respectiva desviación estándar ($\pm\sigma$).

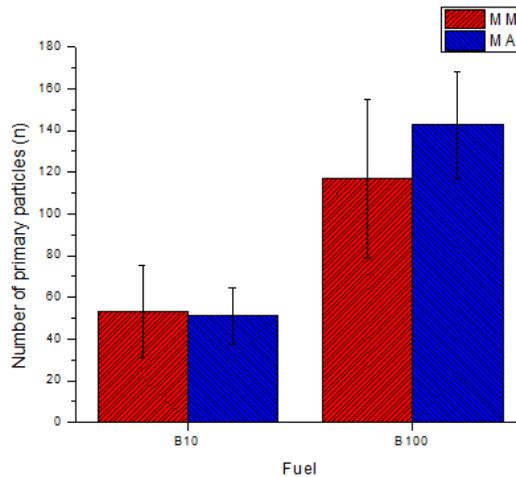


Figura 4.6. Partículas primarias por condición de operación

Tabla 4.2. Número de partículas primarias por aglomerado.

Modo	Combustible	N partículas $[\bar{x}]$	Std $[\sigma]$
MM	B10	53.36	22.15
MM	B100	116.81	37.97
MA	B10	51.071	13.45
MA	B100	142.56	25.56

Se observa que cuando se trabaja con el combustible B100, se obtiene un mayor número de partículas que cuando se usa B10, tanto para el modo media y alta. En ambos casos aumenta tanto el número de partículas promedio pero también su variabilidad, es decir que existen aglomerados que poseen un mayor rango de número de partículas cuando se trabaja con B100 en ambos modos de operación. El aumento del promedio de número de partículas es de un 119% para el modo media y de un 179% en la condición

modo alta. Esto es debido a que el combustible B100 posee una mayor cantidad de oxígeno, promoviendo el proceso de oxidación de las partículas formadas y limitando la conversión de moléculas del combustible en precursores del material particulado, desacelerando el proceso de nucleación y limitando aún más el proceso de crecimiento de superficie, generando por tanto una mayor cantidad de partículas de menor tamaño, lo que concuerda con otros estudios al respecto [44, 62, 80].

Dimensión fractal

La dimensión fractal de los aglomerados se muestra en los gráficos de caja de la Fig. 4.7. En la Fig. 4.7a se muestra el gráfico para el modo media y en la Fig. 4.7b para el modo alta, mientras que los datos de las gráficas se presentan en la Tabla 4.3.

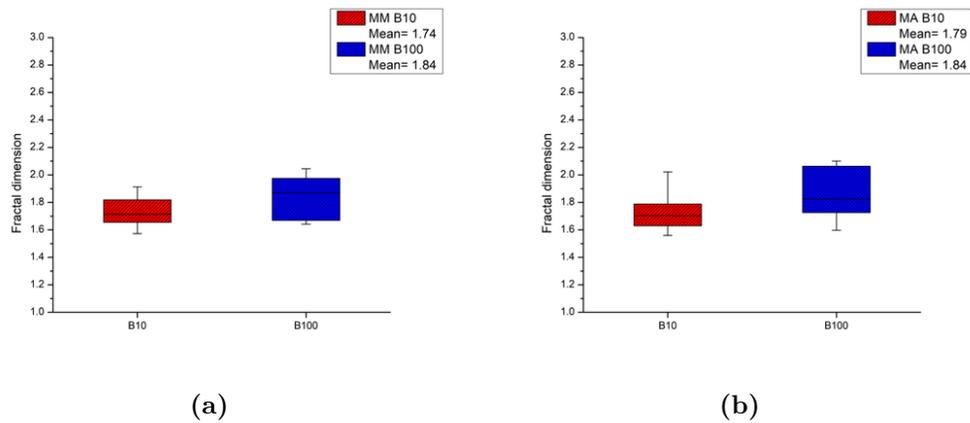


Figura 4.7. Dimensión fractal de los aglomerados para cada modo de operación con los distintos combustibles.

Tabla 4.3. Dimensión fractal de los aglomerados.

Modo	Combustible	Dimensión fractal $[\bar{x}]$	Std $[\sigma]$
MM	B10	1.74	0.16
MM	B100	1.84	0.20
MA	B10	1.79	0.23
MA	B100	1.84	0.25

Se obtiene una mayor dimensión fractal promedio para ambos modos de operación cuando se trabaja con combustible B100. En todas las condiciones de operación se tiene

que la dimensión fractal es del orden 1.70-1.85 promedio, lo que sugiere que la mayoría de aglomerados poseen una geometría intermedia entre tipo cadena (*chain-like*) y racimo (*cluster*). Sin embargo, no se observó que a mayor velocidad del motor exista una mayor tendencia a formación de aglomerados tipo racimo como lo sugieren ciertos estudios [61, 90]. Sin embargo, el estudio realizado por Neer et al. no encontró en su investigación una relación entre la dimensión fractal y las velocidades de operación del motor [18]. Esto lo atribuía a que el muestreo fue realizado por medio de una sonda termoforética, a diferencia de los otros estudios los cuales utilizaron técnicas de medición basadas en la movilidad y encontraron una fuerte dependencia entre las condiciones de operación del motor y la dimensión fractal.

En la Fig. 4.8a y en la Fig. 4.8b se muestran gráficos de dimensión fractal realizados por otros autores para compararlos con los obtenidos en este trabajo.

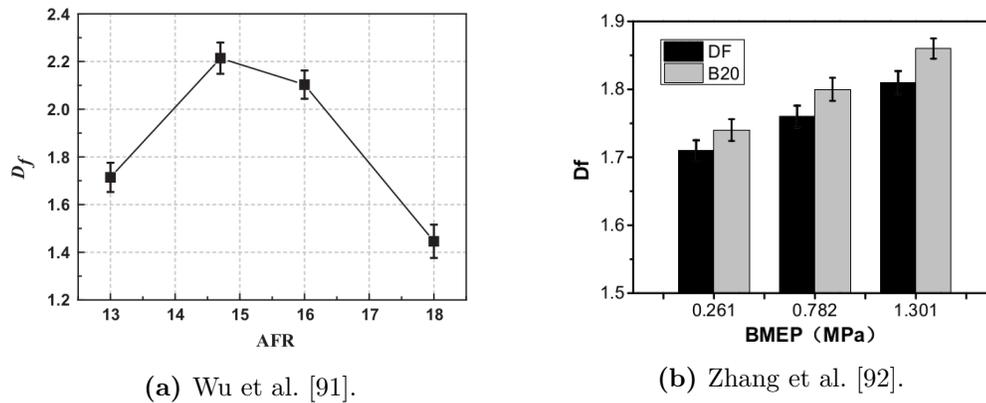


Figura 4.8. Gráficos de dimensión fractal de aglomerados según otros autores.

En el primer gráfico (Fig. 4.8a) se estudia cómo varía la dimensión fractal de los aglomerados cuando se trabaja con distintas relaciones de aite combustible con una velocidad de operación de 2000 rpm para un motor de inyección directa con encendido por chispa. Por otro lado, en el gráfico mostrado en la Fig. 4.8b se muestra la dimensión fractal de los aglomerados y su dependencia de la de presión media efectiva al freno (BMPE por sus siglas en inglés), para combustible diésel convencional y para biodiésel B20, para un motor diésel de inyección directa de 4 cilindros con una cilindrada de 2.7 L con una velocidad de operación de 1600 rpm y un 20, 60 y 100 % de carga del motor.

En ambos trabajos mostrados en figura anterior se capturó material particulado diésel mediante un túnel de dilución mientras que cada uno estudiaba el comportamiento de la dimensión fractal para distintas condiciones de operación. En general se observa que la dimensión fractal de los aglomerados se mueve en el rango de 1.41-2.21 [-] y varía según la condición de operación. Si se ven los resultados encontrados en esta tesis respecto a la dimensión fractal, se puede notar que estos encajan dentro del orden de magnitud esperable por la literatura.

La caracterización morfológica del material particulado obtenida por medio de la metodología acá presentada, entregó valores acorde a la literatura en cuanto a la distribución de tamaño de partícula y el número de partículas primarias. Cabe mencionar que debido a las mismas diferencias entre los estudios realizados en la literatura sobre la dimensión fractal de los aglomerados, es necesario seguir realizando pruebas usando distintas variables para lograr establecer una relación adecuada entre ellas.

4.2.2 Nanoestructura de PM

En esta sección se muestran los resultados correspondientes a la medición de los parámetros nanoestructurales de las partículas primarias que componen el material particulado, obteniéndose gráficas para la distancia interplanar, el largo de *fringe* y la tortuosidad. Estos resultados son graficados para las distintas condiciones de operación utilizadas en la investigación y luego son comparadas con otras gráficas vistas en la literatura para así validar la metodología aplicada en este trabajo.

Distancia interplanar

La distribución de distancias de separación interplanar d_{002} de las partículas primarias para las distintas condiciones de operación se muestra en la Fig. 4.9 y los datos son presentados en la Tabla 4.4. Para lograr estos resultados se analizaron 21 micrografías de nanopartículas entre todas las condiciones trabajadas.

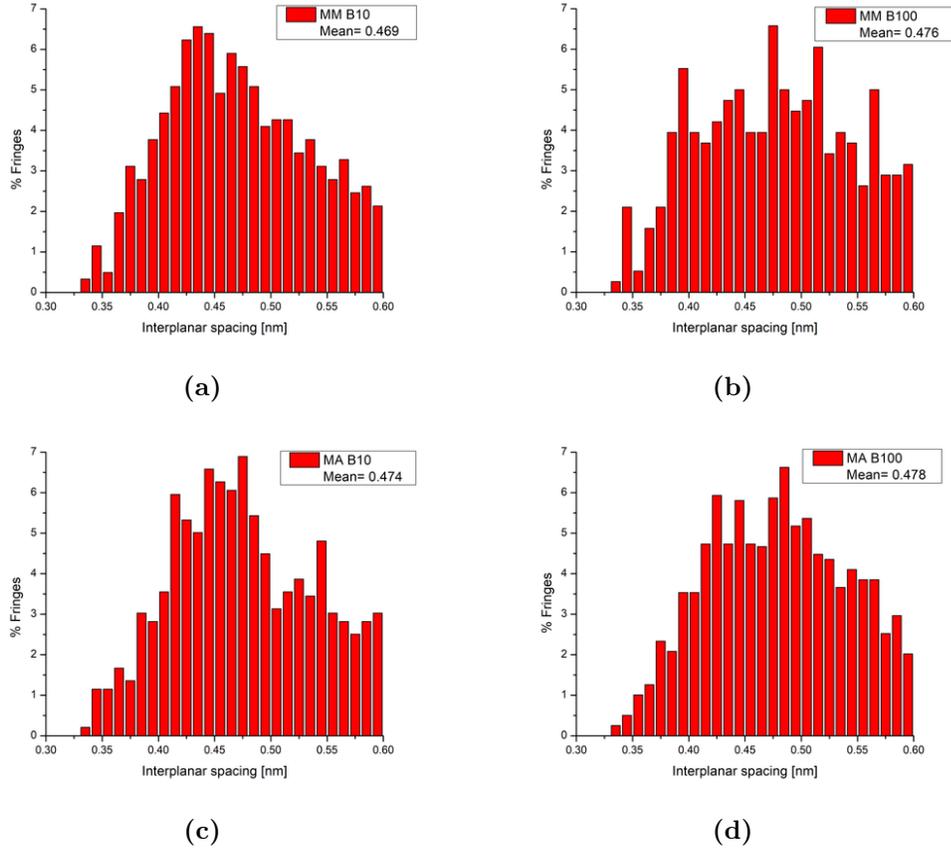


Figura 4.9. Distancia interplanar para las distintas condiciones de operación.

Como se observa en los gráficos y con los datos de la Tabla 4.4, no existen mayores diferencias cuando se trabajan con las distintas condiciones de operación. Para el caso del modo de media, hay un aumento de separación interplanar cuando se usa combustible B100 respecto al B10, pero estadísticamente es despreciable porque solo representa un incremento de un 1.3% entre los promedios para el modo media y un 0.8% para el modo alta. En el caso del modo de alta, no es notorio un cambio cuando se usa diferente combustible, a pesar de que existe ligeramente una mayor separación interplanar en el caso del combustible B100 pero no es suficiente para notar una relación entre combustible utilizado y distancia de separación interplanar.

En la Fig. 4.10 se muestran los gráficos de largo de frige obtenidos en la investigación de Zhamg et al. [92].

Tabla 4.4. Datos de distancia de separación interplanar.

Modo	Combustible	$d_{002} (\bar{x})$ [nm]	Std (σ) [nm]	Mediana [nm]
MM	B10	0.469	0.062	0.464
MM	B100	0.476	0.066	0.475
MA	B10	0.474	0.062	0.469
MA	B100	0.478	0.061	0.477

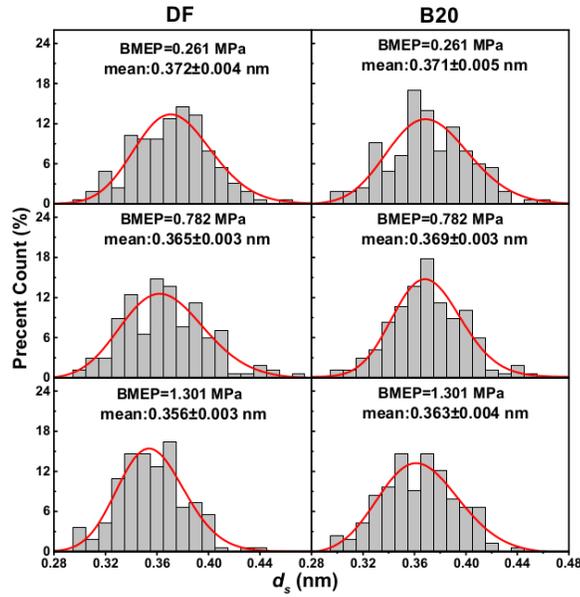


Figura 4.10. Distancia interplanar, Zhang et al. [92].

En el gráfico se estudia la relación entre la distancia de separación interplanar y el BMPE. Se trabaja con un motor diésel de inyección directa de 4 cilindros con una cilindrada de 2.7 L con una velocidad de operación fija de 1600 rpm, para un 20, 60 y 100 % de carga del motor. Se trabaja con dos tipos de combustibles, diésel convencional y biodiésel B20. En este caso la gráfica sigue una distribución normal en torno al valor promedio que varía desde 0.356 hasta 0.372 nm, mientras que en la presente tesis se obtuvieron valores promedios desde 0.469 a 0.478 nm. La diferencia entre dichas gráficas se podría deber a las condiciones que se estudiaron en cada trabajo, así como el algoritmo de análisis de imágenes utilizado.

Largo de fringes

La distribución del largo de fringe de las partículas primarias para cada una de las distintas condiciones de operación son mostradas en la Fig. 4.11 y los datos son presentados en la Tabla 4.5.

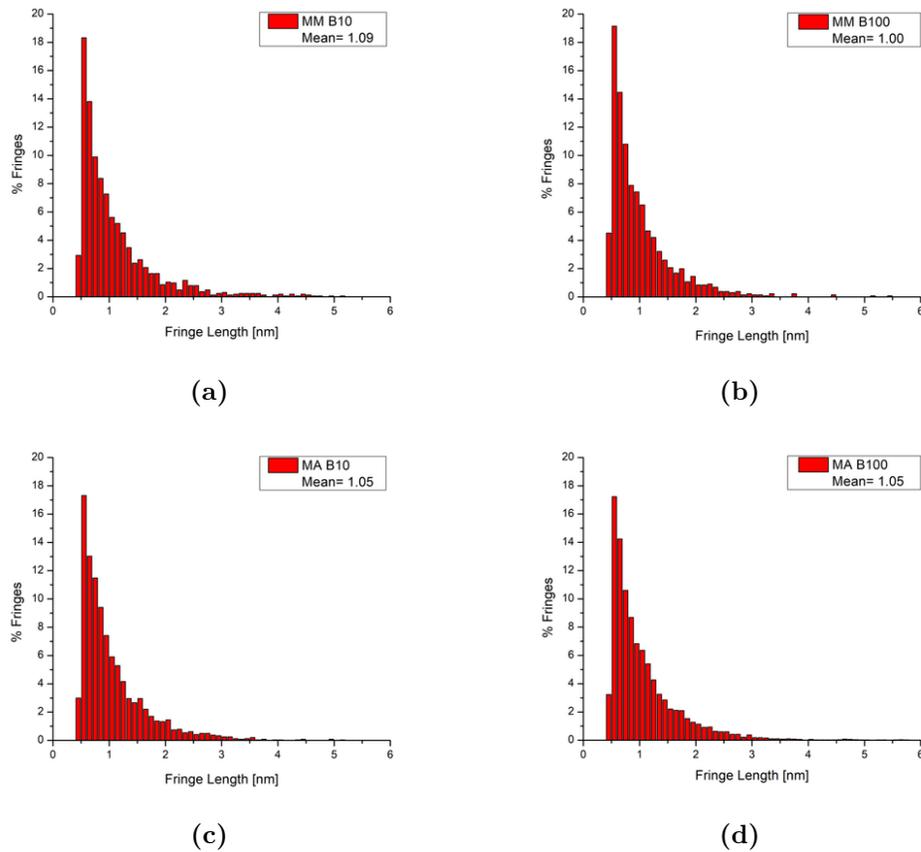


Figura 4.11. Largo de *fringes* para las distintas condiciones de operación.

Tabla 4.5. Datos de distancia de largo de fringes.

Modo	Combustible	L_a [nm]	Std (σ) [nm]	Mediana [nm]
MM	B10	1.09	0.72	0.85
MM	B100	1.00	0.57	0.80
MA	B10	1.05	0.60	0.84
MA	B100	1.05	0.62	0.85

Cuando se usa el combustible B100 se observa un aumento de un 9.3% en el promedio

del largo de *fringe* para el modo de media, aunque este aumento no es observado cuando se trata del modo de alta en donde el largo permanece casi sin variaciones. Además, no se observa una tendencia cuando se utiliza uno u otro biocombustible y por tanto no se puede establecer una relación entre largo de *fringe* y tipo de combustible utilizado.

En la Fig. 4.12 se muestran los gráficos de largo de frige obtenidos en la investigación de Xu et al. [48].

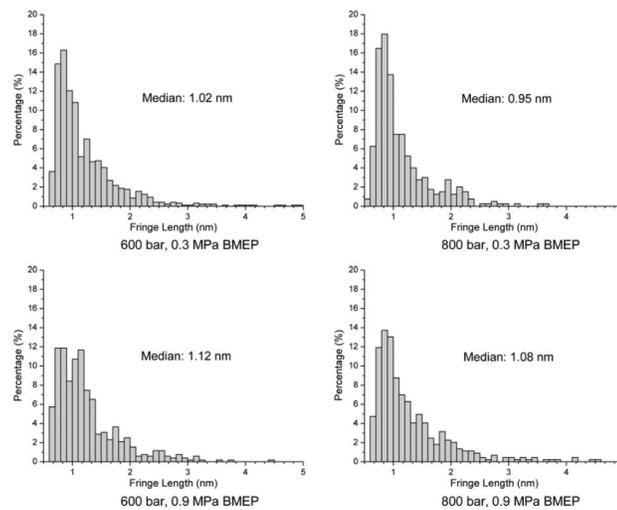


Figura 4.12. Largo de *fringe*, Xu et al. [48].

En esta gráfica se observa el comportamiento del parámetro largo de *fringe* para distintas condiciones de operación utilizadas. En ese trabajo se estudió cómo afectaba la variación de la BMEP en un motor de inyección diésel common-rail de 4 cilindros con una cilindrada de 4.75 L. Las condiciones de operación utilizadas fueron BMEP de 0.3 y 0.9 Pa, con una presión de inyección de 600 y 800 bar, a una velocidad del motor de 1450 rpm, El material particulado se capturó utilizando un túnel de dilución. Se puede observar que las gráficas presentadas en el trabajo de Xu et al. [48] se corresponde con la distribución obtenida en esta tesis, pero con valores más desplazados a la derecha. El rango de medianas para las distintas condiciones de operación estudiadas en esta tesis es de 0.80 a 0.85 nm, mientras que las del trabajo de Xu corresponden a valores entre 0.95 y 1.12 nm para las distintas condiciones. Esta diferencia podría deberse a las distintas condiciones de operación y variables estudiadas en cada trabajo, así como también la

diferencia en el método de captura de las muestras de material particulado.

Tortuosidad

La tortuosidad de los *fringes* es mostrada en los gráficos de la Fig. 4.13, mientras que los datos son presentados en la Tabla 4.6.

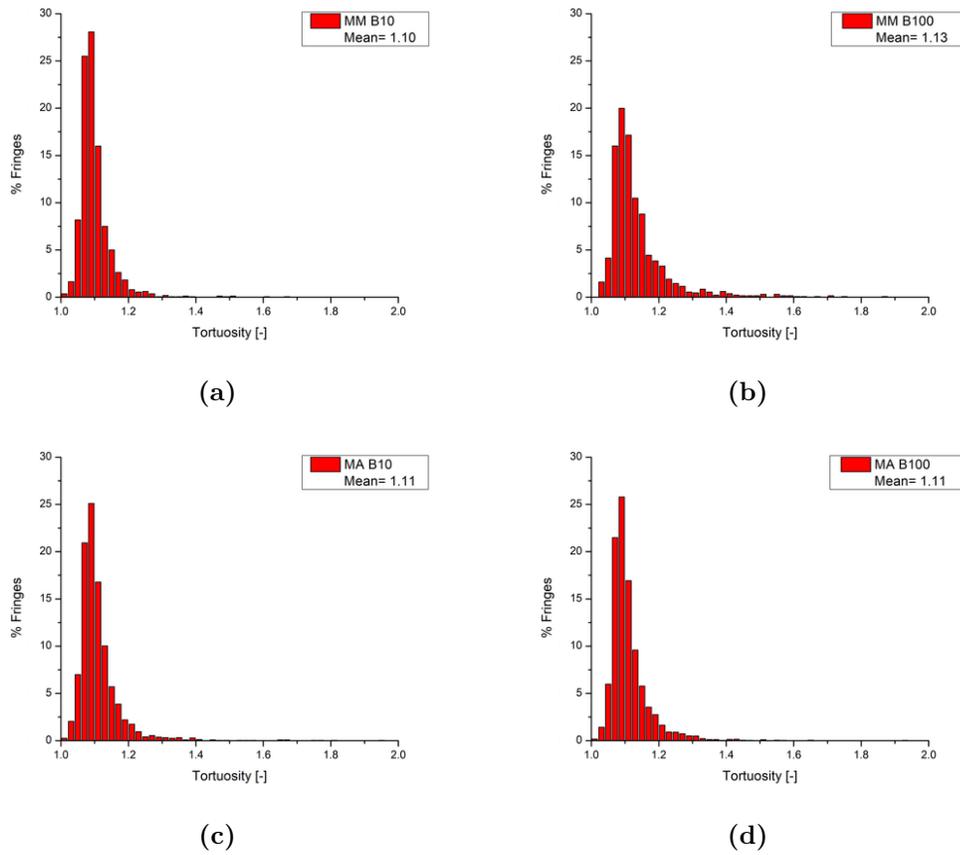


Figura 4.13. Tortuosidad para las distintas condiciones de operación.

Tabla 4.6. Datos de tortuosidad de fringes.

Modo	Combustible	$T_f(\bar{x})$ [-]	Std (σ) [-]	Mediana [-]
MM	B10	1.10	0.05	1.08
MM	B100	1.13	0.09	1.10
MA	B10	1.11	0.06	1.09
MA	B100	1.11	0.06	1.09

Se observa que en todos los casos se sigue la misma distribución, salvo en el caso del combustible B100 en el modo de media, en donde la tortuosidad no está concentrada en torno a un pico, sino que más distribuida y con un promedio mayor que en el caso de usar combustible B10 con el mismo modo de operación. Sin embargo, las variaciones de tortuosidad al utilizar biodiésel B100 con respecto al combustible B10, representa un aumento de un 3 % en el promedio de tortuosidad para el caso del modo de media y se mantiene constante en el caso del modo de alta. Por otro lado, no existen prácticamente variaciones al variar la carga del motor para ninguno de los dos combustibles.

En la Fig. 4.14 se muestran los gráficos de tortuosidad obtenidos en la investigación de Xu et. al [48].

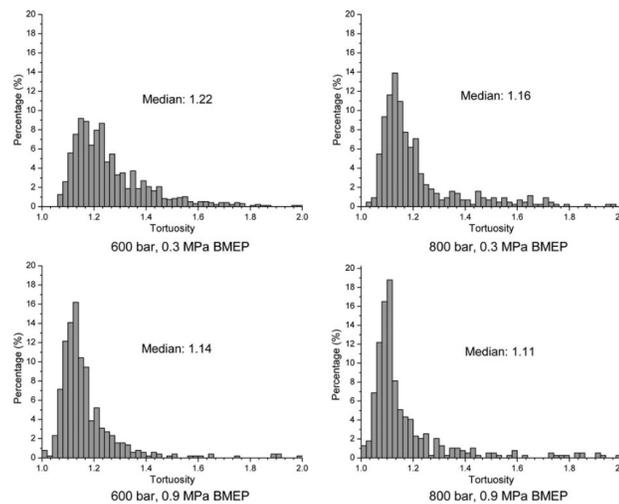


Figura 4.14. Tortuosidad, Xu et al. [48].

En las gráficas se puede ver que la tortuosidad, al igual que el largo de *fringe*, sigue una distribución similar entre el trabajo de Xu y la presente tesis. Las condiciones de operación para las que se obtuvieron las muestras corresponden a las mismas expresadas a modo de comparación en el caso de largo de *fringe*. Los valores de la mediana de tortuosidad van desde 1.08 a 1.10 nm, mientras que las del trabajo de Xu corresponden a valores entre 1.11 y 1.22 nm para las distintas condiciones estudiadas. Esta diferencia, al igual que en el caso anterior, podría deberse a las diferencias en las que se obtuvieron las muestras así como las condiciones de operación utilizadas.

Para los tres parámetros estudiados de la nanoestructura (separación interplanar d_{002} , largo de fringe L_a y tortuosidad T_f), no existió una diferencia mayor cuando se trabajó con las distintas condiciones de operación, salvo un leve cambio cuando se pasa de B10 a B100 en el modo de media con cada parámetro. Para todos los efectos, los valores acá obtenidos para los distintos parámetros en cada muestra están en el rango esperable según la literatura. En base a lo anterior, tanto cualitativa como cuantitativamente las diferencias son mínimas y no se puede establecer una relación directa entre el tipo de combustible usado ni con el modo de operación del motor con respecto a los parámetros de la nanoestructura del PM.

Para los tres parámetros nanoestructurales estudiados se compararon con las gráficas obtenidas por otros estudios para validar la metodología de esta investigación, mostrando que los valores y las distribuciones se manejan en el mismo orden de magnitud. Dicha similitud en el comportamiento de estos parámetros también se ve trabajos de otros autores [7, 49, 83, 93].

En cuanto a la morfología se pudo observar una relación entre las condiciones de operación y los parámetros morfológicos, los que se compararon con valores obtenidos en la literatura para los parámetros de distribución de tamaño de partícula y el de número de partículas primarias, validando la metodología de trabajo utilizada.

Conclusiones

Los métodos de muestreo más utilizados para caracterizar el material particulado involucran técnicas de dilución y enfriamiento que producen alteraciones en la naturaleza del PM afectando las mediciones de número y tamaño de partículas. La termoforesis es un mecanismo que disminuye estas alteraciones gracias a que no existe dilución, no requiere un proceso de post tratamiento de las muestras y existe una mínima interferencia en el flujo de los gases de escape dado los bajos tiempos de residencia de la sonda dentro del tubo de escape. El HR-TEM resulta ser el método de análisis estructural *ex-situ* idóneo para estudiar las muestras capturadas por termoforesis debido a que no requiere un tratamiento de las muestras para analizarlas.

Se logra generar una metodología que implica la captura de material particulado diésel en grillas a través de un dispositivo termoforético, para posteriormente analizarlo en un microscopio de transmisión electrónica de alta resolución. Con esta metodología es posible estudiar la morfología de los aglomerados que componen el material particulado y los parámetros de la nanoestructura de las partículas primarias.

Se coleccionó material particulado en grillas mediante una sonda termoforética para 4 distintas condiciones de operación que consistían en media y alta carga y combustibles B10 y B100. Las grillas de formvar-carbon utilizadas en la sonda capturaron de manera esperada los aglomerados de material particulado en el recubrimiento de *formvar*, lo cual fue observable a través de las micrografías obtenidas.

El material particulado capturado por termoforesis fue analizado en un HR-TEM, en donde se pudo observar desde el nivel de aglomerados para estudiar la morfología hasta las partículas primarias que componen el aglomerado para poder estudiar la microestructura del PM. Se logró obtener 59 distintas micrografías en total entre los diferentes modos de operación, las cuales fueron obtenidas con las siguientes magnificaciones: 9.9k \times , 29k \times , 490k \times y 590k \times .

El procesamiento digital de las micrografías permitió una caracterización del material particulado a partir de las imágenes obtenidas del HR-TEM. Para los aglomerados se obtuvieron los parámetros de distribución de tamaño de partícula, número de partículas y dimensión fractal, los cuales permiten entender los modos de crecimiento y tasas de oxidación del material particulado. A partir del análisis de micrografías de partículas primarias se obtuvieron el largo de capas grafiticas, distancia de separación interplanar y tortuosidad de *fringes*, parámetros asociados a la microestructura y que están relacionados con la reactividad del PM.

Finalmente, se construye una sonda termoforética en en la UTFSM, basada en la experiencia de la estadía en la Universidad de Antioquia, para poder realizar estudios de caracterización estructural de material particulado a motores diésel en Chile.

Conclusiones específicas

- Se debe trabajar con tiempos de residencia para la sonda termoforética del orden de 20–500 [ms] dependiendo del motor y condiciones de operación para así evitar el solapamientos de aglomerados y/o partículas dentro de la grilla y su saturación.
- A partir del análisis de HR-TEM se pueden establecer patrones respecto a la reactividad del *soot*, la cual es menor cuando mayor es la dimensión fractal, y con parámetros nanoestructurales, aumentando la reactividad cuando aumenta la distancia de separación interplanar, la tortuosidad, o cuando disminuye los largos de capa interplanar.
- Para el combustible B100 se observó un menor tamaño de partículas en el caso de

alta carga. Esto se atribuye a que a mayores cargas el material particulado está sometido a mayores temperaturas antes de salir por el tubo de escape, facilitando la oxidación de las partículas debido al aumento del área superficial de contacto.

- El número de partículas aumentó un 119 % para el modo media y de un 179 % para el modo de alta cuando se pasó de trabajar de combustible B10 a combustible B100.
- Se obtuvo una dimensión fractal mayor cuando se trabajó con combustible B100 para los dos modos de operación, coincidiendo en el valor de 1.84 [-] para ambos modos. Esto implica que los aglomerados estaban más compactos, disminuyendo por ende su reactividad.
- La dimensión fractal entre todos los modos de operación se movía en el rango 1.70-1.85 [-], lo que coincide con valores presentados en la literatura.
- El promedio de largo de fringes entre los distintos modos de operación estudiados fue de $1,050 \pm 0,503$ [nm].
- La distancia de separación interplanar media observada fue $0,474 \pm 0,063$ [nm] entre todas las partículas analizadas.
- La tortuosidad observada fue de $1,114 \pm 0,062$ [-], siguiendo una distribución normal.
- No se lograron establecer tendencias significativas en los parámetros nanoestructurales de las partículas primarias.

Recomendaciones y trabajos futuros

Como no fue posible obtener tendencias claras sobretodo en el campo de la nanoestructura, se recomienda realizar estudios utilizando más modos de operación y combustibles, generando una mayor cantidad de datos con los que trabajar y entender posibles relaciones entre los distintos parámetros.

Uno de los problemas de trabajar con HR-TEM es su costo de operación por hora, por lo que es importante aprovechar cada sesión en el microscopio al máximo. Para esto, hay que asegurarse de que las grillas hayan capturado material particulado, lo que puede ser observado a grandes rasgos con una inspección en un microscopio óptico, permitiendo así saber en qué lugares de la grilla hay mayores concentraciones de partículas y dónde no, para luego analizar dichas regiones con mayor detenimiento.

La experiencia del operador del HR-TEM es fundamental para lograr imágenes con las partículas claramente identificables, puesto que es muy fácil perder nitidez con pequeños movimientos en la operación. Por tanto, hay que asegurarse de que las imágenes obtenidas en le HR-TEM están correctamente tomadas para facilitar el post-procesamiento de las micrografías, ya que en esta investigación hubieron muchas imágenes HR-TEM que no se pudieron estudiar debido a la falta de claridad de las micrografías y resultando en la generación de un banco de imágenes que no fue tan grande como lo esperado.

En este trabajo de investigación se utilizaron ciertos parámetros constantes, como el grado de solapamiento en el programa FRAKTAL y los valores de los filtros utilizados en ImageJ® y sería interesante estudiar cómo afectan estos parámetros en la obtención de gráficos con respecto a los utilizados en esta investigación. Además, otra interesante idea para futuras investigaciones es aplicar la metodología acá expuesta pero variando otras condiciones del motor, como presión de inyección, tasa de EGR y estrategias de inyección. Con esto se pueden establecer relaciones entre dichos parámetros las características estructurales del material particulado diésel generado.

Para futuros trabajos se plantea la necesidad de utilizar la sonda termoforética diseñada en la UTFSM aplicando la metodología propuesta en este trabajo, para así validar y mejorar los resultados acá obtenidos. Esto debe realizarse acompañado de un análisis estadístico en donde se analizan las diferencias entre los distintos modos de operación a utilizar y se estudie si existen relaciones entre las distintas variables.

Una innovación posible consistiría buscar la forma de reducir el tiempo dedicado a realizar el análisis morfológico del material particulado, lo cual es muy demandante porque exige identificar y seleccionar individualmente cada partícula en cada aglomerado para todas las condiciones. Esto sería posible mediante un software de tratamiento de imágenes que automatice la detección de las partículas primarias de cada aglomerado.

Finalmente, sería bueno comparar los resultados obtenidos al aplicar esta metodología junto con otros análisis como XRD o espectroscopía Raman, entendiendo el por qué de las posibles diferencias que se obtendrían. También sería interesante realizar una comparación empírica entre la utilización los sistemas de dilución y el método de captura termoforética para cuantificar las diferencias entre las condiciones de dilución y condiciones de operación del motor para ambos métodos de captura.

Referencias

- [1] U.S. EPA. *Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter*. Final Report EPA/600/R-08/139F. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- [2] Seung-Hyun Cho et al. “Comparative Toxicity of Size-Fractionated Airborne Particulate Matter Collected at Different Distances from an Urban Highway”. In: *Environmental Health Perspectives* 117.11 (2009), pp. 1682–1689.
- [3] T. C. Bond et al. “Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment: BLACK CARBON IN THE CLIMATE SYSTEM”. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118.11 (2013), pp. 5380–5552.
- [4] Decreto 211 Chile. *Normas Sobre Emisiones De Vehiculos Motorizados Livianos*. Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones, Santiago, Chile. 1991.
- [5] Peter Eastwood. *Particulate Emissions from Vehicles*. Wiley-Professional Engineering Publishing Series. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [6] Owen I. Smith. “Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 7.4 (1981), pp. 275–291.
- [7] Kuen Yehliu et al. “Impact of Fuel Formulation on the Nanostructure and Reactivity of Diesel Soot”. In: *Combustion and Flame* 159.12 (2012), pp. 3597–3606.
- [8] Randy L. Vander Wal et al. “HRTEM Study of Diesel Soot Collected from Diesel Particulate Filters”. In: *Carbon* 45.1 (2007), pp. 70–77.

- [9] Juhun Song, Mahabubul Alam, and André L. Boehman. “Impact of Alternative Fuels on Soot Properties and Dpf Regeneration”. In: *Combustion Science and Technology* 179.9 (2007), pp. 1991–2037.
- [10] Magín Lapuerta et al. “Effect of Fuel on the Soot Nanostructure and Consequences on Loading and Regeneration of Diesel Particulate Filters”. In: *Combustion and Flame* 159.2 (2012), pp. 844–853.
- [11] Anthi Liati and Panayotis Dimopoulos Eggenschwiler. “Characterization of Particulate Matter Deposited in Diesel Particulate Filters: Visual and Analytical Approach in Macro-, Micro- and Nano-Scales”. In: *Combustion and Flame* 157.9 (2010), pp. 1658–1670.
- [12] S. Bensaïd et al. “Experimental Investigation of Soot Deposition in Diesel Particulate Filters”. In: *Catalysis Today* 147 (2009), S295–S300.
- [13] Sven Lindner et al. “Impact of Engine Combustion on the Reactivity of Diesel Soot from Commercial Vehicle Engines”. In: *International Journal of Engine Research* 16.1 (2015), pp. 104–111.
- [14] W. L. Chameides. “Climate Change: Soot Takes Center Stage”. In: *Science* 297.5590 (2002), pp. 2214–2215.
- [15] S. Menon. “Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India”. In: *Science* 297.5590 (2002), pp. 2250–2253.
- [16] M. Matti Maricq. “Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review”. In: *Journal of Aerosol Science* 38.11 (2007), pp. 1079–1118.
- [17] Imad A. Khalek, David B. Kittelson, and Fred Brear. “Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigation and Theoretical Assessment”. In: SAE 2000 World Congress. 2000, pp. 2000-01–0515.
- [18] A Neer and U Koylu. “Effect of Operating Conditions on the Size, Morphology, and Concentration of Submicrometer Particulates Emitted from a Diesel Engine”. In: *Combustion and Flame* 146.1-2 (2006), pp. 142–154.

- [19] Klaus Wittmaack and Markus Strigl. “Novel Approach to Identifying Supersaturated Metastable Ambient Aerosol Particles”. In: *Environmental Science & Technology* 39.21 (2005), pp. 8177–8184.
- [20] David B Kittelson. “Engines and Nanoparticles: A Review”. In: (1998), p. 14.
- [21] Alumah Arad, Eran Sher, and Giora Enden. “Modeling Soot Formation in Diesel-Biodiesel Flames”. In: *Fuel* 206 (2017), pp. 437–452.
- [22] Michael Frenklach. “Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.11 (2002), pp. 2028–2037.
- [23] J. Xi and B.-J. Zhong. “Soot in Diesel Combustion Systems”. In: *Chemical Engineering & Technology* 29.6 (2006), pp. 665–673.
- [24] Stephen J. Harris and Anita M. Weiner. “A Picture of Soot Particle Inception”. In: *Symposium (International) on Combustion* 22.1 (1989), pp. 333–342.
- [25] Stephen J. Harris and M.Matti Maricq. “Signature Size Distributions for Diesel and Gasoline Engine Exhaust Particulate Matter”. In: *Journal of Aerosol Science* 32.6 (2001), pp. 749–764.
- [26] Ronald J. Pugmire et al. “Soot Formation Process”. In: Department of Chemical & Fuels Engineering, Department of Chemistry, 2003.
- [27] Barouch Giechaskiel et al. “Review of Motor Vehicle Particulate Emissions Sampling and Measurement: From Smoke and Filter Mass to Particle Number”. In: *Journal of Aerosol Science* 67 (2014), pp. 48–86.
- [28] Barouch Giechaskiel et al. “Accuracy of Particle Number Measurements from Partial Flow Dilution Systems”. In: (2011).
- [29] U.S. EPA. *Exhaust Gas Sampling System; Diesel-Cycle Vehicles, and Otto-Cycle Vehicles Requiring Particulate Emissions Measurements*. 40 CFR § 86.110-94 (2004).
- [30] Leena Rantanen et al. “Effect of Reformulated Diesel Fuel on Unregulated Emissions of Light Duty Vehicles”. In: 1996 SAE International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exhibition. 1996, p. 961970.

- [31] Michael Akard et al. “Comparison of an Alternative Particulate Mass Measurement with Advanced Microbalance Analysis”. In: SAE 2004 World Congress & Exhibition. 2004, pp. 2004-01–0589.
- [32] Kyeong Ook Lee et al. “Sizes, Graphitic Structures and Fractal Geometry of Light-Duty Diesel Engine Particulates”. In: (2003), p. 12.
- [33] Kyeong Ook Lee et al. “Detailed Characterization of Morphology and Dimensions of Diesel Particulates via Thermophoretic Sampling”. In: (2001), p. 10.
- [34] R Byron Bird, Warren E Stewart, and Edwin N Lightfoot. *Transport Phenomena*. Vol. 413. 1960.
- [35] Moran Jerabek-Willemsen et al. “MicroScale Thermophoresis: Interaction Analysis and Beyond”. In: *Journal of Molecular Structure* 1077 (2014), pp. 101–113.
- [36] Soumya Bandyopadhyay and Suman Chakraborty. “Thermophoretically Driven Capillary Transport of Nanofluid in a Microchannel”. In: *Advanced Powder Technology* 29.4 (2018), pp. 964–971.
- [37] Anita Lloyd Spetz and Robert Bjorklund. *Soot Sensors for Efficient Combustion and Low Emissions - SootSensII*. Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 2011. 46 pp.
- [38] Richard A. Dobbins and C. M. Megaridis. “Morphology of Flame-Generated Soot as Determined by Thermophoretic Sampling”. In: *Langmuir* 3.2 (1987), pp. 254–259.
- [39] Ü.Ö. Köylü and G.M. Faeth. “Structure of Overfire Soot in Buoyant Turbulent Diffusion Flames at Long Residence Times”. In: *Combustion and Flame* 89.2 (1992), pp. 140–156.
- [40] M. Leschowski, T. Dreier, and C. Schulz. “An Automated Thermophoretic Soot Sampling Device for Laboratory-Scale High-Pressure Flames”. In: *Review of Scientific Instruments* 85.4 (2014), p. 045103.
- [41] Alex Vargas. “Design and Development of a Thermophoretic Soot Sampling System for High-Pressure Laminar Diffusion Flames”. 2016.

- [42] E. Tripiana. “Diseño, Construcción y Puesta a Punto de Un Sistema de Muestreo Termoforético En El Escape de Un Motor Diesel de Automoción”. Universidad de Castilla - La Mancha, 2003.
- [43] Renlin Zhang and Sanghoon Kook. “Structural Evolution of Soot Particles during Diesel Combustion in a Single-Cylinder Light-Duty Engine”. In: *Combustion and Flame* 162.6 (2015), pp. 2720–2728.
- [44] Peng Ye et al. “Impact of Rail Pressure and Biodiesel Fueling on the Particulate Morphology and Soot Nanostructures from a Common-Rail Turbocharged Direct Injection Diesel Engine”. In: *International Journal of Engine Research* 17.2 (2016), pp. 193–208.
- [45] Jinyu Zhu et al. “Effects of Engine Operating Conditions on Morphology, Microstructure, and Fractal Geometry of Light-Duty Diesel Engine Particulates”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30.2 (2005), pp. 2781–2789.
- [46] Nirendra N. Mustafi, Robert R. Raine, and Bryony James. “Characterization of Exhaust Particulates from a Dual Fuel Engine by TGA, XPS, and Raman Techniques”. In: *Aerosol Science and Technology* 44.11 (2010), pp. 954–963.
- [47] Frank A. Ruiz et al. “Impact of Dual-Fuel Combustion with n-Butanol or Hydrous Ethanol on the Oxidation Reactivity and Nanostructure of Diesel Particulate Matter”. In: *Fuel* 161 (2015), pp. 18–25.
- [48] Zhen Xu et al. “Effects of Injection Pressure on Diesel Engine Particle Physico-Chemical Properties”. In: *Aerosol Science and Technology* 48.2 (2014), pp. 128–138.
- [49] Tian Lu, C. S. Cheung, and Zhen Huang. “Size Resolved Volatility, Morphology, Nanostructure, and Oxidation Characteristics of Diesel Particulate”. In: *Energy & Fuels* 26.10 (2012), pp. 6168–6176.
- [50] Carlo Beatrice et al. “Detailed Characterization of Particulate Emissions of an Automotive Catalyzed DPF Using Actual Regeneration Strategies”. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 39 (Complete 2012), pp. 45–53.

- [51] Randy L. Vander Wal. “Soot Nanostructure: Definition, Quantification and Implications”. In: SAE 2005 World Congress & Exhibition. 2005, pp. 2005-01–0964.
- [52] M.A Short and P.L Walker. “Measurement of Interlayer Spacings and Crystal Sizes in Turbostratic Carbons”. In: *Carbon* 1.1 (1963), pp. 3–9.
- [53] Gerardo D.J. Guerrero Peña et al. “Physicochemical Properties of Soot Generated from Toluene Diffusion Flames: Effects of Fuel Flow Rate”. In: *Combustion and Flame* 178 (2017), pp. 286–296.
- [54] Atul Sharma, Takashi Kyotani, and Akira Tomita. “Comparison of Structural Parameters of PF Carbon from XRD and HRTEM Techniques”. In: *Carbon* 38.14 (2000), pp. 1977–1984.
- [55] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2nd ed. New York: Springer, 2008. 4 pp.
- [56] A.I. Medalia and F.A. Heckman. “Morphology of Aggregates—II. Size and Shape Factors of Carbon Black Aggregates from Electron Microscopy”. In: *Carbon* 7.5 (1969), pp. 567–582.
- [57] R. J. Samson, George W. Mulholland, and J. W. Gentry. “Structural Analysis of Soot Agglomerates”. In: *Langmuir* 3.2 (1987), pp. 272–281.
- [58] C. M. Megaridis and Richard A. Dobbins. “Morphological Description of Flame-Generated Materials”. In: *Combustion Science and Technology* 71.1-3 (1990), pp. 95–109.
- [59] U Mathis et al. “TEM Analysis of Volatile Nanoparticles from Particle Trap Equipped Diesel and Direct-Injection Spark-Ignition Vehicles”. In: *Atmospheric Environment* 38.26 (2004), pp. 4347–4355.
- [60] Dale W. Schaefer. “Fractal Models and the Structure of Materials”. In: *MRS Bulletin* 13.02 (1988), pp. 22–27.
- [61] Kyeong Ook Lee and Jinyu Zhu. “Effects of Exhaust System Components on Particulate Morphology in a Light-Duty Diesel Engine”. In: SAE 2005 World Congress & Exhibition. 2005.

- [62] Magín Lapuerta, Rosario Ballesteros, and Francisco J Martos. “The Effect of Diesel Engine Conditions on the Size and Morphology of Soot Particles”. In: (2009), p. 16.
- [63] Kyeong O. Lee et al. “Morphological Investigation of the Microstructure, Dimensions, and Fractal Geometry of Diesel Particulates”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29.1 (2002), pp. 647–653.
- [64] John R. Agudelo, Arnaldo Álvarez, and Octavio Armas. “Impact of Crude Vegetable Oils on the Oxidation Reactivity and Nanostructure of Diesel Particulate Matter”. In: *Combustion and Flame* 161.11 (2014), pp. 2904–2915.
- [65] Kazuya Miyashita et al. “TEM Analysis of Soot Particles Sampled from Gasoline Direction Injection Engine Exhaust at Different Fuel Injection Timings”. In: *JSAE/SAE 2015 International Powertrains, Fuels & Lubricants Meeting*. 2015.
- [66] Arka Soewono and Steve Rogak. “Morphology and Microstructure of Engine-Emitted Particulates”. In: *Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting*. 2009.
- [67] Juhun Song and Kyeong O. Lee. “Fuel Property Impacts on Diesel Particulate Morphology, Nanostructures, and NO_x Emissions”. In: *SAE World Congress & Exhibition*. 2007.
- [68] Renlin Zhang, Kevin Szeto, and Sanghoon Kook. “Size Distribution and Structure of Wall-Deposited Soot Particles in an Automotive-Size Diesel Engine”. In: *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 6.3 (2013), pp. 605–614.
- [69] Ulrich Leidenberger et al. “Experimental Studies on the Influence of Diesel Engine Operating Parameters on Properties of Emitted Soot Particles”. In: *Combustion Science and Technology* 184.1 (2012), pp. 1–15.
- [70] Marlon Cadrazco, Alexander Santamaría, and John R. Agudelo. “Chemical and Nanostructural Characteristics of the Particulate Matter Produced by Renewable Diesel Fuel in an Automotive Diesel Engine”. In: *Combustion and Flame* 203 (2019), pp. 130–142.
- [71] Yu Ma, Mingming Zhu, and Dongke Zhang. “A Morphological Study of Soot from a Diesel Engine Fuelled with Diesel and Biodiesel”. In: (2012), p. 2.

- [72] Ruina Li and Zhong Wang. “Study on Status Characteristics and Oxidation Reactivity of Biodiesel Particulate Matter”. In: *Fuel* 218 (2018), pp. 218–226.
- [73] Hamid Omidvarborna, Ashok Kumar, and Dong-Shik Kim. “Variation of Diesel Soot Characteristics by Different Types and Blends of Biodiesel in a Laboratory Combustion Chamber”. In: *Science of The Total Environment* 544 (2016), pp. 450–459.
- [74] Harry Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2006. 536 pp.
- [75] Chethan K. Gaddam, Chung-Hsuan Huang, and Randy L. Vander Wal. “Quantification of Nano-Scale Carbon Structure by HRTEM and Lattice Fringe Analysis”. In: *Pattern Recognition Letters* 76 (2016), pp. 90–97.
- [76] Magín Lapuerta, Francisco J. Martos, and José M. Herreros. “Effect of Engine Operating Conditions on the Size of Primary Particles Composing Diesel Soot Agglomerates”. In: *Journal of Aerosol Science* 38.4 (2007), pp. 455–466.
- [77] Evgeny A Belenkov. “The Mechanism of Graphitization in Carbon Materials”. In: (2001), p. 6.
- [78] Ying Quan et al. “Comparison of the Morphology, Chemical Composition and Microstructure of Cryptocrystalline Graphite and Carbon Black”. In: *Applied Surface Science* 445 (2018), pp. 335–341.
- [79] Zhongqiu Li et al. “The Evolution of Soot Morphology and Nanostructure in Laminar Diffusion Flame of Surrogate Fuels for Diesel”. In: *Fuel* 211 (2018), pp. 517–528.
- [80] L. Wei, C. S. Cheung, and Z. Ning. “Influence of Waste Cooking Oil Biodiesel on the Nanostructure and Volatility of Particles Emitted by a Direct-Injection Diesel Engine”. In: *Aerosol Science and Technology* 50.9 (2016), pp. 893–905.
- [81] H. D. Allendorf and D. E. Rosner. “Comparative Studies of the Attack of Pyrolytic and Isotropic Graphite by Atomic and Molecular Oxygen at High Temperatures.” In: *AIAA Journal* 6.4 (1968), pp. 650–654.

- [82] Randy L. Vander Wal and Aaron J. Tomasek. “Soot Oxidation: Dependence upon Initial Nanostructure”. In: *Combustion and Flame* 134.1-2 (2003), pp. 1–9.
- [83] Randy L. Vander Wal and Charles J. Mueller. “Initial Investigation of Effects of Fuel Oxygenation on Nanostructure of Soot from a Direct-Injection Diesel Engine”. In: *Energy & Fuels* 20.6 (2006), pp. 2364–2369.
- [84] Cristian David Ávila. “Influence of Collection Methods on the Characteristics of Particulate Matter Emitted by an Automotive Diesel Engine”. 2019.
- [85] Mohammad Reza Kholghy et al. “Structural Effects of Biodiesel on Soot Formation in a Laminar Coflow Diffusion Flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 36.1 (2017), pp. 1321–1328.
- [86] Maria L. Botero et al. “HRTEM Evaluation of Soot Particles Produced by the Non-Premixed Combustion of Liquid Fuels”. In: *Carbon* 96 (2016), pp. 459–473.
- [87] Magín Lapuerta, Rosario Ballesteros, and Francisco J. Martos. “A Method to Determine the Fractal Dimension of Diesel Soot Agglomerates”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 303.1 (2006), pp. 149–158.
- [88] J. Kurten. “Diseño, Construcción y Puesta En Marcha de Un Sistema de Muestreo Termoforético Para Partículas En El Escape de Motor Diesel”. Universidad Técnica Federico Santa María, 2019.
- [89] Matthew F. Chandler, Yingwu Teng, and Umit O. Koylu. “Diesel Engine Particulate Emissions: A Comparison of Mobility and Microscopy Size Measurements”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31.2 (2007), pp. 2971–2979.
- [90] Hyun Gu Roh, Seuk Cheun Choi, and Chang Sik Lee. “Effects of Engine Loads on Exhaust Emissions and Particulate Matter with Morphological Characteristics in a Common Rail 4 Cylinder Diesel Engine”. In: (2010), p. 10.
- [91] Zhaoyang Wu et al. “Morphology, Fractal Dimension, Size and Nanostructure of Exhaust Particles from a Spark-Ignition Direct-Injection Engine Operating at Different Air–Fuel Ratios”. In: *Fuel* 185 (2016), pp. 709–717.

- [92] Xuyang Zhang et al. “Effects of Biodiesel Addition on the Physical Properties and Reactivity of the Exhaust Soot Particles from Diesel Engine”. In: *Energies* 13.16 (2020), p. 4206.
- [93] Masanori Sakai et al. “Nanostructure Analysis of Primary Soot Particles Directly Sampled in Diesel Spray Flame via HRTEM”. In: (2012).