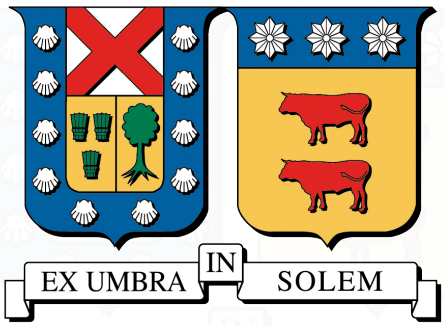
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES DEL HOLLIN EN UNA LLAMA LAMINAR DE COMBUSTIBLE DE AVIACION JET-A1 SIN PREMEZCLAR

VINCENZO LUCIANO ROSATI OPAZO

TÉSIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA INDUSTRIAL
Y AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

PROFESOR GUÍA	:	Dr. ANDRÉS H. FUENTES CASTILLO
PROFESOR CORREFERENTE	:	Dr. JUAN J. CRUZ VILLANUEVA
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO	:	Dr. ANDRES AMELL

JULIO 2023

a mi familia, amigos y compañeros...

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi madre y a mi abuelo quienes me educaron para tener la libertad de elegir y me entregaron principios para aceptar mis decisiones, sin ellos estos últimos 9 años no tendrían sentido. A mis hermanas quienes desde sus intereses encontraron el tiempo para escuchar los míos y soñar a mi lado. Sin el amor de mi familia, soporte económico y emocional todo hubiese sido extremadamente difícil. A mis dos grandes amigos quienes aceptan mis delirios y particularidades (y comparten también) ayudándome a liberar los pesos que cargo en el camino que he decido recorrer. Nicolás te agradezco por apoyar mis proyectos y mis metas desde tu vereda mostrándome que la vida es más que el mundo estructurado que creo tener, y Mario estos últimos 3 años hubiesen perdido gracia de no tenerte cerca, gracias por darme la libertad de verbalizar mis intereses intelectuales y discutir los menos de ellos.

Quiero agradecer además a mis grandes colegas Fernando Ebensperger, Vicente Castro, Mijail Littin y Claudio Barrera, las temporadas bajo el yugo de una dinámica difusa y comandas desenfrenadas nos han dado una experiencia que con los años acordamos respetar y aceptar. Agradecer también a Mathias Reveco, un gran compañero y amigo en este proceso de quien admiro su gran dedicación y simpleza, y a Amanda García con quien compartí muchos momentos al inicio de mi magíster y fuera de él como ayudante, alguien que me recuerda que muchas veces uno debe simplemente leer un libro que te gusta y seguir adelante. Solo tengo buenas sensaciones, y me alegro por cada paso y logro que alcanzan, deseo que el futuro nos de la alegría que merece haber compartido este tiempo desde donde sea que se encuentren. A mis compañeros de magíster, a quienes de alguna manera termine mirando con anhelo por las grandes capacidades que comparten y poseen, fue curioso encontrarme en medio de varias generaciones de las cuales fui ayudante, sin duda ese rol educativo, en mayor o menor medida, me alentaron a estudiar más para poder estar preparado. Espero esta tesis les sirva.

Por último, quiero agradecer a mis profesores, a Juan José Cruz (Juanjo) quién en su forma de vivir, sus experiencias y visión me enseñaron casi la totalidad de lo que puedo decir aprendí en estos años, me he quedado con más solo que la teoría y deseo que el nivel de trabajo que has mostrado logre sentar las bases de mi doctorado. A Felipe Escudero, con quien he compartido las conversaciones más satisfactorias a la hora del café, más allá de tu inteligencia, la pasión que traes contigo siempre me inspira, agradezco por mostrarme el mundo del data science, aunque sea superficialmente, trabajaré en ello para ver lo que se trae el futuro. A Rodrigo Demarco, agradezco sus iniciativas, conversaciones, y la oportunidad de presentar en el simposio del mediterráneo. Y a Andrés Fuentes, por quién me encuentro escribiendo, sin duda el profesor que llamó mi atención, las clases más entretenidas que he tenido y quién con su invitación a la ayudantía terminó por conseguir uno de sus llamados *padawan* (tradición que se ha perdido), quiero admitir mis disparidades y desalientos, pero no puedo dejar de aceptar el hecho que en este punto, *todo lo vivido y lo bailado, no me lo quita nadie*, sin duda las oportunidades y experiencias que he tenido en el EC^2G han marcado el rumbo de mi carrera académica.

Quisiera terminar con una frase que me gusta, y que apareció como una inspiración viendo la película “El viento se levanta” de Hayao Miyazaki.

“El viento se levanta, hay que intentar vivir”. Paul Valéry

RESUMEN EJECUTIVO

Se generó una llama no premezclada de flujo laminar canónico utilizando un Jet A-1/aire. El combustible de aviación fue vaporizado y transportado por metano, alimentando un quemador de tipo Gülder. El oxidante de coflujo empleado fue aire normal a una fracción molar de oxígeno del 21 %. Los experimentos se llevaron a cabo para cuantificar las propiedades del hollín, empleando mediciones avanzadas no intrusivas de atenuación y emisión de múltiples longitudes de onda en la línea de visión. De hecho, la metodología experimental permitió evaluar sistemáticamente propiedades del hollín espacialmente resueltas como: temperatura, madurez, función de absorción, porcentaje de compuestos orgánicos y grafíticos, fracción de volumen y flujo radiativo de calor.

Se observó que la distribución de la temperatura del hollín era similar a la de los combustibles alquenos y alcanos. De hecho, en posiciones radiales y axiales más altas, la temperatura aumenta, alcanzando un máximo de 1950 K. Se observó que el nivel de madurez era mayor (mayor cantidad de contenido grafítico) en las regiones de alta temperatura del hollín, lo que sugiere una relación entre la temperatura y el proceso de maduración. Además, las partículas de hollín maduras se encuentran en la parte superior de la llama, cerca de la zona de la línea central y en las proximidades de los wings de la llama. Como era de esperar, la madurez tuvo un efecto sobre la función de absorción, que resultó variar de 0,2 a 0,37 cuando el porcentaje de compuestos grafíticos cambia de aproximadamente 60 % a 80 % (valores medios). Los últimos resultados influyen en la fracción de volumen de hollín. En efecto, la variación espacial de la función de absorción, induce grandes diferencias en la fracción volumétrica de hollín recuperada, alrededor de 1 ppm para los valores máximos, en comparación con la utilización de un valor constante suponiendo que las partículas están completamente maduras. Por último, estas observaciones influyen en gran medida en el flujo de calor radiativo liberado por la llama, lo que subraya la importancia de tener en cuenta la madurez para el diagnóstico experimental del hollín.

Palabras clave: Jet A-1, LOSA, fracción en volumen de hollín, madurez del hollín, emisión del hollín.

ABSTRACT

A canonical laminar coflow non-premixed flame was generated using a Jet A-1/air. The aviation fuel was vaporized and carried by methane, supplying a Gülder type burner. The coflow oxidizer employed was normal air at 21 % oxygen molar fraction. The experiments were conducted to quantify soot properties, employing advanced non-intrusive laser-based multi-wavelength line-of-sight attenuation and emission measurements. Indeed, the experimental methodology systematically allowed to evaluate spatially-resolved soot properties as: temperature, maturity, absorption function, percentage of organic and graphitic compounds, volume fraction and heat radiative flux.

The soot temperature distribution was found to be similar to alkenes and alkanes fuels. In fact, at higher radial and axial positions, the temperature increases, reaching a maximum of 1950 K. The level of maturity was found to be larger (increased amount of graphitic contents) in high soot temperature regions, suggesting a relationship between temperature and the maturation process. Also, mature soot particles are found on the top of the flame, close to the centerline zone and in the vicinity of the flame wings. As expected, the maturity had an effect on the absorption function, which was found to vary from 0.2 to 0.37 when the percentage of graphitic compounds changes from approximately 60 % to 80 % (mean values). The last findings influence the soot volume fraction. Indeed, the spatial variation of the absorption function, induces large differences on the retrieved soot volume fraction, around 1 ppm for the maximum values, as compared to use a constant value assuming that particles are completely mature. Finally, these observations influence largely the radiative heat flux released by the flame, emphasizing the importance of taking into account the maturity for soot experimental diagnostics.

Keywords: Jet A-1, LOSA, soot volume fraction, soot maturity, soot emission.

Índice de Contenidos

1. Introducción **1**
1.1. Objetivos . . . 3
1.1.1. Objetivo General . . . 3
1.1.2. Objetivos Específicos . . . 3

2. Revisión Bibliográfica **4**
2.1. Conclusiones parciales e ideas iniciales . . . 4

3. Marco teórico **7**
3.1. Combustión . . . 7
3.2. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes . . . 9
3.3. Llama de difusión laminar . . . 11
3.4. Hollín . . . 12
3.4.1. Proceso de formación del hollín . . . 13
3.4.1.1. Pirólisis . . . 14
3.4.1.2. Germinación (nucleación) . . . 14
3.4.1.3. Crecimiento superficial . . . 16
3.4.1.4. Coalescencia (coagulación) . . . 16
3.4.1.5. Aglomeración . . . 17
3.4.2. Proceso de oxidación del hollín . . . 17
3.4.3. Interacción entre el hollín y la luz . . . 17
3.5. Métodos y técnicas experimentales . . . 19
3.5.1. Deconvolución y Onion-Peeling . . . 20
3.5.2. Regularización de Tikhonov . . . 23
3.6. Propiedades del Hollín . . . 24
3.6.1. Fracción en volumen de hollín . . . 24
3.6.2. Fracción en volumen de hollín integrada . . . 27
3.6.3. Temperatura de hollín . . . 27
3.6.3.1. Emisión en base a colores . . . 28
3.6.4. Cálculo del error para la fracción en volumen y la temperatura . . . 31
3.6.5. Madurez del Hollín . . . 33
3.6.6. Radiación térmica del hollín resuelta espacialmente . . . 34
3.7. Calibración Óptica . . . 36
3.7.1. La ciencia de la esfera de integración . . . 36
3.7.2. Intercambio radiativo dentro de una caja esférica . . . 36
3.7.3. Ecuación de radiancia para la esfera de integración . . . 38
3.7.4. Calibración Experimental LOSA . . . 39
3.7.5. Calibración Experimental PMT's . . . 41
3.7.6. Procedimiento de calibración . . . 42
3.7.7. Calibración del Espectrómetro . . . 43

4. Aparato experimental **45**
4.1. Composición del combustible y configuración el quemador . . . 45
4.2. Configuración experimental . . . 46

5. Resultados **48**
5.1. Resolución espacial para las propiedades del hollín . . . 48
5.2. Perfiles locales . . . 50

6. Discusiones y conclusiones **53**
6.1. Análisis General 53
6.2. Análisis del Error 55
6.3. Conclusión 56
6.3.1. Trabajo Futuro 58

Bibliografía **60**

Índice de Tablas

2.1. Resumen de trabajos donde se utilizan llamas de difusión laminar de combustibles de aviación y las diversas técnicas ópticas aplicadas. 4

4.1. Análisis cromatográfico del combustible comercial Jet A-1 estudiado con GC-FID. . . . 45

Índice de Figuras

1.1. Transporte aéreo (línea azul) y emisiones de CO_2 (linea roja). Fuente: World Bank 2020a y 2020b. 1

3.1. Esquematización de las emisiones a través del uso diario de los combustibles y como afecta al cambio climático. Fuente: Bond et al. [1]. 10
3.2. Llama Laminar. Fuente: Gülder et al. [2] 12
3.3. Llama Turbulenta. Fuente: Hu et al [3] 12
3.4. Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso. Fuente: Michelsen et al.[4] 13
3.5. Imágenes TEM de muestreos de partículas de hollín a lo largo del centerline para una llama de JET A-1 con referencias de las zonas del proceso de formación del hollín. Fuente: Kholghy et al. [5] 15
3.6. Diagrama ilustrativo de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín. 18
3.7. (a) Evaluación de la distribución del coeficiente de absorción espectral en una llama axisimetrica, y (b) discretización del dominio del problema. Fuente: Daun 2006 et al.[6] 22
3.8. Variación del coeficiente de absorción. Fuente: Jérôme Yon 26
3.9. Geometría de una sección transversal en una llama axisimétrica. Fuente: L.H. Liu et al [7] 30
3.10. Relación entre el coeficiente de madurez β y las funciones de absorpción E(m) a 532 y 810 nm y el contenido de material orgánico en las partículas de hollín expresado en porcentaje volumétrico. 34
3.11. Síntesis del procesamiento 35
3.12. Configuración geométrica para la determinación del factor de visión entre dos superficies. Fuente: Labsphere 36
3.13. Referencia geométrica de dos superficies diferenciales al interior de una esfera. Fuente: Labsphere. 37
3.14. Representación del ingreso de un flujo radiativo a una esfera. Fuente: Labsphere 38
3.15. Radiancias espectrales como función de la longitud de onda a 3000 K desde la esfera de integración iluminada por una lámpara de tungsteno halógena (línea solida) y un cuerpo negro ideal (línea punteada) 40

4.1. Setup experimental utilizado para mediciones de absorción/emisión a diferentes longitudes de onda, en un combustible vaporizado (1) quemador, (2) acquisición de datos, (3) controlador LED, (4) manguera principal calentada, (5) fuente LED, (6) esfera de integración , (7) VDM (Bronkhorst SW-100), (8) photodiodo, (9) generador de pulsos, (10) lentes acromáticos, (11) rueda de filtros, (12) cámara EMCCD, (13) controlador de flujo másico térmico y (14) motor lineal paso a paso. 46
4.2. Setup experimental utilizado para calibraciones radiométricas. Fuente: EC^2G. 47

5.1. Campos de (a) temperatura del hollín, (b) índice de madurez del hollín, (c) fracción orgánica y (d) fracción madura de una llama de difusión de Jet A-1 dopada con metano. 49
5.2. Campos de (a) función de absorción, (b) fracción en volumen de hollín y (c) divergencia del flujo de calor radiativo de una llama de difusión de Jet A-1 dopada con metano. . . 50
5.3. Propiedades del hollín recuperadas en función del HAB: (a) temperatura del hollín, (b) índice de madurez del hollín, (c) función de absorción del hollín, (d) fracción volumétrica del hollín, (e) divergencia del flujo de calor radiativo liberado por el hollín y (f) fracción volumétrica del hollín integrada radialmente y tasas de producción de hollín. El wing de la llama corresponde a la trayectoria donde se encuentra $f_{s,max}$ en cada HAB. 51

6.1. Función de densidad de probabilidad construida para cada propiedad del hollín para los cambos bidimensionales de toda la llama. El símbolo rojo representa el valor medio obtenido para cada propiedad. 54
6.2. Campos de error relativo de a) temperatura del hollín, b) coeficiente de madurez, c) función de absorpción, d) fracción en volumne de hollín y e) divergencia del flujo de calor radiativo de una llama de difusión obtenidos mediante un proceso de montecarlo. . 56

1 Introducción

El sector de la aviación es una de las fuentes de gases de efecto invernadero que ha crecido rápidamente en las últimas décadas. De hecho, las turbinas de avión tienen un impacto considerable en el cambio climático mediante la liberación de material particulado a la atmósfera, como partículas de hollín a altas altitudes o en algunos casos contaminantes como NO_x o CO. Lo anterior tiene un impacto significativo cuando este tipo de emisiones se prolongan en el tiempo modificando significativamente las condiciones ambientales llegando a afectar el clima [8, 9]. En los últimos 20 años se ha presenciado un crecimiento acelerado en el transporte de pasajeros por año. Solo en el año 2020, más de 4000 millones de pasajeros viajaron en vuelos domésticos o internacionales, como se observa en la Fig. 1.1. Al mismo tiempo las emisiones de dióxido de carbono tuvieron un incremento notorio en relación al sector de la aviación, identificándolo como una de las fuentes de gases de efecto invernadero(GEI) o más impactante en la contribución global a esta problemática, considerando que el dióxido de carbono no se clasifica como un contaminante, pero sí como un aporte directo a los GEI. Lo anterior puede ser que pese al afán de reducir las emisiones generadas por cada avión a través de fomentar e incrementar la inversión en el desarrollo de alternativas que sean sustentables y menos contaminantes, como el uso de combustibles mezclados con proporciones de hidrógeno, o 100 % hidrógeno, el número de aviones en tránsito aumenta a un ritmo superior que los avances que puede brindar la ciencia para las necesidades actuales, prácticamente vertiginoso.

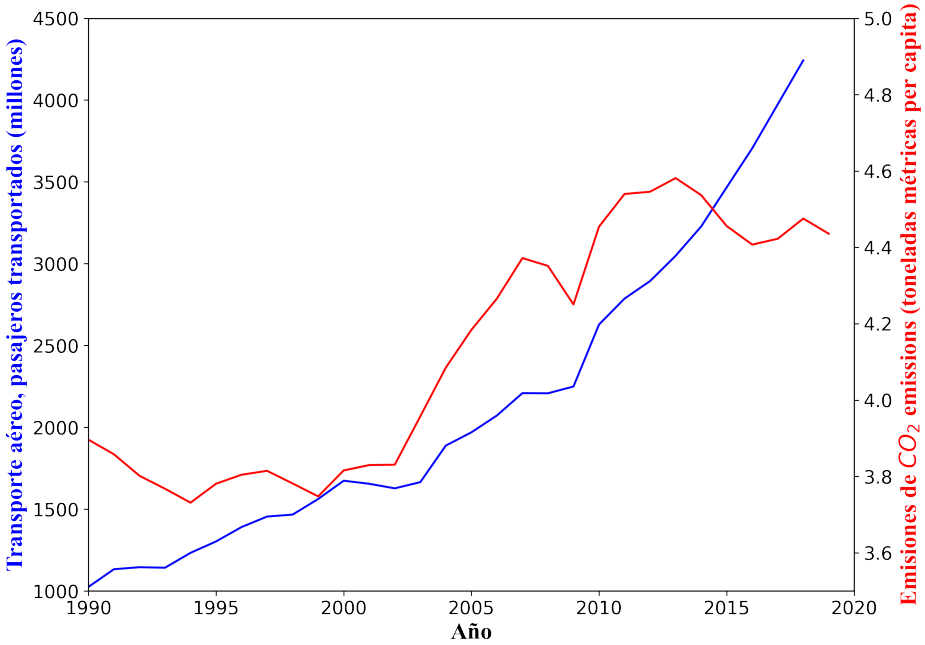


Figura 1.1: Transporte aéreo (línea azul) y emisiones de CO_2 (linea roja). Fuente: World Bank 2020a y 2020b.

En el contexto general de la combustión, es deseable asegurar la oxidación del hollín en sistemas de combustión en orden de reducir las emisiones mientras se maximiza la taza de calor liberado desde las llamas de combustión, tomando en cuenta que este mecanismo es principalmente radiativo y se explica sobre un 60 % por la presencia de partículas sólidas como las del mismo hollín. Con la intención de analizar y entender el impacto es preciso utilizar quemadores de laboratorio o a escala, tipo Gülder o Santoro por ejemplo, para entender los procesos involucrados en un nivel elemental. La formación de hollín de una llama involucra procesos físico-químicos que son complejos y competitivos y que aún no son completamente comprendidos, aún más en combustibles tan complejos y pesados como los Jet fuels. Para reducir la complejidad del estudio de estos combustibles, combustibles surrogados que emulan su comportamiento son usualmente empleados principalmente para reducir los mecanismos químicos involucrados y lograr simulaciones más livianas en el ámbito del costo computacional. Tomando en cuenta lo anterior, en la literatura encontramos ejemplos de evaluación de propiedades del hollín para surrogados y el Jet Fuel, en específico tenemos el caso realizado por Witkowski et al. [10], mostrando que el combustible surrogado tiene significativamente menor fracción en volumen de hollín (f_s) que el combustible real lo que levanta un conjunto de datos para ser aplicados en las simulaciones numéricas. Por lo tanto, se debe tener especial cuidado cuando se evalúa la propensión del hollín en combustibles reales usando los resultados obtenidos a partir de combustibles subrogados. Algunos trabajos han sido llevados a cabo respecto a las mediciones de fracción en volumen de hollín producido por combustibles jets en llamas de difusión [11, 12], pero algunos de ellos han reportado la temperatura de hollín (T_s), flujo de calor radiativo local y nivel de madurez para complementar el análisis [13, 14]. La temperatura y la radiación térmica son parámetros clave en los procesos de la combustión como el control de la formación de hollín y la tasa de calor liberado, respectivamente, además se constituyen como buenos indicadores de la eficiencia de la combustión. El nivel de madurez de una partícula de hollín es también un parámetro importante en la caracterización de las partículas de hollín. Esta propiedad puede ser relacionada a la composición química de las partículas y toxicidad, y tiene un gran impacto sobre las propiedades ópticas del hollín. Según el conocimiento del autor de esta tesis, no hay estudios que reporten la distribución bidimensional de la fracción en volumen de hollín, temperatura. radiación térmica y nivel de madurez del hollín producido en llamas de combustible de aviación. Para proveer más conocimientos de estos combustibles bajo condiciones bien controladas, un estudio experimental fue conducido para investigar la distribución bidimensional de T_s, f_s, la divergencia del flujo de calor radiativo ($\nabla \cdot \dot{q}_R$) y madurez del hollín de una llama laminar no premezclada de un combustible comercial Jet A-1. La dependencia espectral de la función de absorción del función de absorción del hollín se evaluó mediante mediciones no intrusivas de extinción de luz/emisión de llama en múltiples longitudes de onda. La distribución bidimensional de las propiedades ópticas del hollín permitieron determinar la madurez del hollín al interior de la llama tomando la validación llevada a cabo por J.Yon y su equipo [15]. Los resultados reportados aquí proporcionan información valiosa para comprender el proceso de formación del hollín, crucial para validar los modelos numéricos en materia de los procesos fisicoquímicos involucrados.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Analizar la propensión del hollín en una llama de Jet A-1 en el marco del proyecto NSFC190009 *"Revealing Soot Chemistry Evolution in the Combustion of Biofuels for Jet Applications"*.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Realizar la revisión bibliográfica sobre combustibles Jet en el área experimental en el marco del proyecto NSFC190009 *"Revealing Soot Chemistry Evolution in the Combustion of Biofuels for Jet Applications"*.
- Medir la concentración de hollín en una llama de Jet A-1 a condiciones específicas.
- Medir la temperatura de las partículas de hollín en una llama de Jet A-1 a condiciones específicas.
- Medir la radiación emitida por una llama de Jet A-1 a condiciones específicas.
- Analizar el impacto de la *madurez* de las partículas de hollín en las mediciones de concentración del hollín y evaluar las modificaciones en sus propiedades ópticas.
- Generar un set de datos comparable para realizar simulaciones numéricas coherentes.
- Crear un procedimiento de calibración radiométrica con la esfera de integración utilizando el software HelioSense.

2 | Revisión Bibliográfica

En el presente capítulo se recopilan las referencias más importantes, a criterio del autor de esta tesis, que involucran una serie de técnicas experimentales que permiten complementar y desarrollar el estudio sobre la formación del hollín en llamas sin premezclar en configuraciones coflujo de combustibles de aviación o relativos al entendimiento fundamental del comportamiento de las partículas en combustibles gaseosos o líquidos. Cabe mencionar que dentro de estas referencias se encuentran trabajos que van más allá de la evidencia experimental y centran su estudio en el ámbito numérico desarrollando teoría sobre los mecanismos de formación, con la profunda intención de comprender y simular el comportamiento de cadenas de hidrocarburos tan complejas como las de Jet A-1 y otras similares. Para comenzar se entrega una tabla 2.1 en la que se hace referencia a los autores principales, año de publicación, combustibles, técnicas utilizadas y propiedades medidas.

Tabla 2.1: Resumen de trabajos donde se utilizan llamas de difusión laminar de combustibles de aviación y las diversas técnicas ópticas aplicadas.

Autores	Año	Combustible	Técnica aplicada	Propiedad medida
Dagaut et al. [16]	2007	Jet A-1/RME mixture	GC-DIF, GC-TCD	Concentraciones y temperatura
Saffaripour et al. [17]	2011	Jet A-1, FSJF, FT-SPK, SPK + naphthenic, SPK + hexanol	LOSA, GC-DIF, GC-TCD	f_s, T, composición
Saffaripour et al. [18]	2013	69 %$C_{10}H_{22}$, 20 %C_9H_{12}, 11 %C_9H_{18}	LOSA	Estructura de la llama.
Kholghy et al. [19]	2013	Jet A-1	AFM, TEM, LOSA, TSPD	f_s, D_p, T_s y $n\rho$
Saffaripour et al. [14]	2014	69 %$C_{10}H_{22}$, 20 %C_9H_{12}, 11 %C_9H_{18}[1]	LIF	f_s, D_p y $n\rho$.
Escudero et al. [20]	2016	C_2H_4	LOSA and Two-color pyrometry	f_s, T_s
Zhang et al. [21]	2016	$n-C_{12}H_{26}$, $n-C_9H_{12}$	Laser Extinction (LE) y Two-angle elastic light scaterring (ELS)	f_s, D_p y $n\rho$
Zhang et al. [22]	2017	$n-C_{12}H_{26}$, $n-C_9H_{12}$	Laser Extinction (LE) y Two-angle elastic light scaterring (ELS)	f_s, D_p y $n\rho$
Yon et al. [15]	2021	C_2H_4	LOSA	f_s, T_s, Madurez, E(m)

2.1. Conclusiones parciales e ideas iniciales

Se dividen las conclusiones en 3 ejes, el primero relacionado al combustible considerando derivados y/o mezclas, el segundo relacionado a las técnicas utilizadas, y el tercero relacionado al concepto de madurez a desarrollar en esta tesis.

Combustible

- Relativo al combustible parece absolutamente relevante mantener temperaturas altas en los setup experimentales para evitar la condensación de los combustibles que en condiciones ambientes se encuentran en estado líquido. Esta temperatura debe ser tal, que más allá de generar la vaporización de los combutibles, cuidando el punto de ignición, deben *asegurar* la replicabilidad y repetibilidad de las mediciones.
- En combustibles líquidos, que han sido vaporizados para poder generar llamas laminares, se ha encontrado la tendencia de que la concentración de las partículas de hollín se da en el centro de la llama. Probablemente propiciado por la cantidad de compuestos aromáticos presentes que se

generan de la reducción de especies como el n-decano o el n-dodecano, además de las especies presentes en los combustibles tipo Jet. También, se tienen nociones sobre que a lo largo del centerline, la química combustible de los aromáticos es más fuerte y propicia la incepción o nascimiento del hollín, así como el crecimiento superficial al ser el proceso subsecuente.

- La adición de propilbenceno puede potencialmente acelerar la formación del hollín al proveer más caminos para el proceso de formación. Además, se tiene evidencia de que la adición de esta especie incrementa la fracción volumétrica de hollín.
- Está demostrado que los niveles de concentración de hollín en llamas son proporcionales a las concentraciones de benceno, pero no a los niveles de acetileno. Por lo tanto, solo los modelos de incepción basados en aromáticos pueden capturar las diferencias en la formación del hollín para los combustibles jet.
- Cuando se mezcla un combustible jet con un compuesto como el hexanol la concentración de hollín decrece a nivel global. Lo anterior, se explica por la presencia de oxígeno en el combustible.
- Combustibles como el propilbenceno no requieren una descomposición completa para la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos como es el caso del n-dodecano o n-decano, lo cual propia las rutas de formación. Además, a temperaturas relativamente más bajas (entre los 1500 y 1700 K), las moléculas aromáticas del combustible no se fragmentan, pero retienen en su superficie o cercano a ellas estructuras aromáticas que propician la formación del hollín.

Técnicas

- Las técnicas que utilizan TEM o cromatografía de gases complementan enormemente la comprensión de la formación y oxidación de hollín. La primera porque permite tomar muestras a diferentes alturas y tener percepciones sobre la estructura de los aglomerados, como del diámetro de las partículas lo cual tiene una conexión directa con los procesos de oxidación con los cuales está conectada el proceso de madurez de las partículas de hollín. La segunda técnica, permite poder conocer el consumo de las especies, como también la reducción de las mismas, esto sin duda tiene un aporte a las simulaciones numéricas que es fenomenal si se complementa con la información que se puede obtener a partir de LOSA y/o MAE.
- Tomando en cuenta el control de temperatura para evitar la condensación, se han presentado una consideración para poder verificar la efectividad de esa medida. Dicha consideración hace referencia a que si no hay presencia de hidrocarburos ligeros, CO y CO_2 a la salida de la boquilla del quemador implica que el combustible no ha crackeado (o condensado) en el vaporizador o la línea caliente.
- Una característica importante al momento de seleccionar técnicas para observar y cuantificar el grado de madurez de las partículas es el contraste de la débil eficcacia de absorción de las partículas dado que los materiales orgánicos tiene una alta eficacia de dispersión y pueden ser detectadas de manera simple por mediciones de extinción de la luz, donde las técnicas de incandescencia inducida fallan.

- La contribución de la dispersión a las mediciones de extinción es significativamente relevante con longitudes de la luz decrecientes y no son despreciables en longitudes de onda relativamente cortas por debajo de los 800 nm.

Madurez

- Tomando la definición de Michelsen et al. [4] se tiene que: "El nivel de madurez de las partículas de hollín describen cuanto han evolucionado hasta convertirse en una partícula de tipo grafítico". Con esto se hace referencia al grado de componentes orgánicos y grafíticos que se pueden encontrar en una partícula de hollín.
- Tomando en cuenta el enfoque de compuestos orgánicos y grafítos es posible deducir que a menores niveles de madurez, o alta presencia de orgánicos, la partícula está compuesta de carbón amorfo.
- Usualmente para expresiones de temperatura del hollín obtenida en base a pirometría de dos colores se tiene que uno de los principales supuestos que comúnmente es utilizado hace referencia a la independencia espectral de la función de absorción. Este supuesto se cree válido para partículas de hollín maduras, es decir, con valores de la función de absorción cercanos a 0,37 , en particular para longitudes de onda largas (sobre los valores del rango visible y el infrarrojo cercano).
- Se tienen nociones de que el proceso de oxidación tiende a transformar las partículas grafíticas en partículas amorfas lo que genera un efecto sobre la función de absorción minimizando su valor y afectando débilmente en su dependencia espectral (al menos dentro de los rangos conocidos o los propuestos por diversos autores).
- Sin embargo, tomando en cuenta la presencia de componentes orgánicos , el grado de grafiticación (desde amorfos a partículas de tipo grafito) no se ve que afecte la dependencia espectral de la función de absorción.
- Los niveles más bajos de madurez son encontrados en la parte baja de la llama, esto es debido a la presencia de partículas nacientes, mientras que el nivel más alto suele estar posicionado hacia la parte superior de la llama. Considerando que los fenómenos del proceso de formación del hollín ocurren en simultáneo, el tiempo de residencia guía a que el mayor nivel de madurez sea coherente con las mayores alturas dentro de la llama.

3 | Marco teórico

3.1. Combustión

La combustión, el fuego y las llamas han sido observadas y discutidas desde los tiempos más remotos de la humanidad. Sus usos se han implementado desde hace aproximadamente un millón de años [23] y cada civilización ha tenido su propia interpretación. Por ejemplo, los griegos interpretaban la combustión en términos de doctrinas filosóficas, una de las cuales planteaba que todos los cuerpos combustibles contenían un cierto "principio inflamable"que era liberado cuando el cuerpo era quemado para reaccionar con el aire. Además, la teoría del flogisto, formulaba en el siglo XVII una generalización del concepto. Trataba al principio inflamable como una cualidad meramente metafísica lo que eventualmente se concibió como una sustancia material con peso y, en ocasiones, con peso negativo. La insuficiencia de la teoría del flogisto no se puso de manifiesto hasta finales del siglo XVIII, cuando se mostró incapaz de explicar una serie de nuevos hechos sobre la combustión que se observaban por primera vez como resultado de la creciente precisión de los experimentos de laboratorio.

La historia experimental de la combustión abarca una serie de episodios, tales como que en 1620 el filósofo natural inglés Sir Francis Bacon observó que la llama de una vela tiene una estructura casi al mismo tiempo que Robert Fludd, un místico inglés, describió un experimento sobre la combustión en un recipiente cerrado en el que determinó que se consumía una cantidad de aire. Por otro lado, un físico alemán, Otto Von Guericke, utilizando una bomba de aire, que había inventado en 1650, demostró que una vela no ardía en un recipiente del que se había bombeado el aire. Rober Hooke sugirió por su parte en 1665 que el aire tenía un componente activo que, al calentarse, se combinaba con sustancias combustibles, dando lugar a la llama. Otra idea atribuía la alta temperatura de la llama al rápido movimiento de las partículas activas del aire, y se supo que el azufre mezclado con el nitre puede arder en ausencia de aire (el nitre es un compuesto de oxígeno que libera oxígeno al azufre).

El químico francés Antoine-Laurent Lavoisier planteó la primera aproximación a la verdadera naturaleza de la combustión, descubrió en 1772 que los productos del azufre o el fósforo quemados, en efecto sus cenizas, masaban más que las sustancias iniciales, y postuló que el aumento de masa se debía a que se habían combinado con el aire. Curiosamente, ya se sabía que los metales transformados por el calor en cenizas pesaban menos que las cenizas metálicas, pero la teoría era que en ciertos casos el flogisto en los metales tenía un peso negativo y, al escapar durante la combustión, dejaba las cenizas del metal más pesadas de lo que habían sido con el flogisto en ellas. Posteriormente, Lavoisier llegó a la síntesis de que el aire “fijo” que se había combinado con el azufre era idéntico a un gas obtenido por el químico inglés Joseph Priestly al calentar la ceniza metálica del mercurio, es decir, que se podía hacer que las “cenizas” obtenidas al quemar el mercurio liberarán el gas con el que se había combinado el metal. Este gas era también idéntico al descrito por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele como una fracción activa del aire que mantenía la combustión. A este gas Lavoisier lo llamó ***Oxígeno***.

Pese a estos planteamientos y suposiciones, la teoría materialista de la combustión no poseía de un concepto claro de la energía y, por tanto, del rol fundamental que las consideraciones energéticas desempeñan en una explicación precisa de la combustión. Fueron los experimentos del químico inglés, de origen estadounidense, Sir Benjamin Thompson con el calor en 1798 los que revelaron la evidencia del concepto de calor como movimiento de partículas. El desarrollo de una teoría cinética de los gases, basada en la hipótesis de que el calor es el resultado del movimiento de las moléculas y los átomos, de la termodinámica y de la termoquímica, todo ello en el siglo XIX, acabó por dilucidar los aspectos energéticos de la combustión.

Es a partir de la anterior que se puede concebir la combustión, salvo en raras excepciones, como un proceso químico complejo que implica muchos pasos que dependen de las propiedades de la sustancia combustible. Es importante comprender que se inicia por factores externos como el calor, la luz y las chispas. La reacción se produce cuando la mezcla de combustibles alcanza la temperatura de ignición, y la supera. Esta a su vez se propaga desde la fuente de ignición a la capa adyacente de la mezcla de gases, al mismo tiempo, cada punto de la capa en llamas sirve como fuente de ignición para la siguiente capa adyacente, y así sucesivamente. La combustión termina cuando se alcanza el equilibrio entre las energías térmicas totales de los productos. La gran parte de las reacciones se da por terminada cuando se alcanza lo que se denomina equilibrio térmico, es decir, cuando la energía de los reactivos es igual a la de los productos. Cabe destacar que el tipo de reacciones que se suceden se caracterizan por ser exotérmicas.

La complejidad del mecanismo de reacción de la combustión y la rápida variación de las temperaturas y concentraciones en la mezcla hacen difícil y a menudo imposible derivar una ecuación que sea útil para predecir los fenómenos de combustión en amplios rangos de temperatura y concentración. En su lugar, se utilizan expresiones empíricas derivadas de condiciones de reacción específicas. Usualmente un punto común de estudio es a partir de las relaciones estequiométricas las cuales presentan una estructura como la siguiente:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{3.1}$$

La expresión anterior hace alusión a la combustión completa del Metano con el oxígeno, dando como resultado dos productos los cuales se generan a partir de una suma de varios balances intermedios que ocurren en un tiempo ínfimo, suponiendo un suministro de aire suficiente. Como se puede notar el dióxido de carbono (CO_2) es producto de la combustión del metano, y muchos otros hidrocarburos, es nocivo para la salud humana y el medio ambiente, y es al cual en parte se le ha atribuido el cambio climático. Tomando en cuenta lo anterior y comprendiendo que al día de hoy acerca del 80 % de la energía suministrada en el mundo está abastecida por algún proceso que involucre combustión [24], es un fenómeno que es necesario estudiar para entender cada vez más su comportamiento, beneficios y contras.

3.2. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes

Las emisiones de los procesos de combustión tienen una gran influencia en la calidad del aire, el medio ambiente, el clima y la salud. Causan preocupación por la grave contaminación del aire en las ciudades y las contribuciones al dióxido de carbono antropogénico. Hoy, más del 80 % del consumo mundial de energía primaria depende de los portadores de energía fósil [25].

Las partículas de hollín liberadas de muchos sistemas de combustión, como el horno y el motor interno, han causado muchos problemas ambientales y podrían causar un gran daño a la salud humana. Frente a las regulaciones cada vez más duras de emisión de hollín, muchos investigadores comenzaron a centrarse en las investigaciones destinadas a reducir la producción de hollín, incluida la búsqueda de algunas alternativas para reemplazar los combustibles fósiles tradicionales. Los biocombustibles oxigenados como los alcoholes, ésteres y éteres han atraído cada vez más atenciones como sustitutos de los combustibles convencionales debido a su potencial para reducir la emisión de hollín y gases de efecto invernadero.

Después de muchos años de estudio, la epidemiología de la exposición humana a partículas en el ambiente ha establecido claramente una correlación estadísticamente significativa entre los niveles de partículas finas y los efectos sobre la salud. Los estudios se han llevado a cabo en varios países y los resultados han demostrado consistentemente un impacto significativo en la salud humana que es atribuible a las partículas ambientales. Además de los problemas respiratorios agudos ya conocidos, las partículas ambientales pueden exacerbar los problemas de salud subyacentes, como la insuficiencia cardíaca congestiva. El impacto en la salud de la exposición a $PM_{2.5}$ y partículas ultrafinas (menos de 100 nm) puede manifestarse en una variedad de síntomas que incluyen una reducción de la variabilidad del ritmo cardíaco. Otros problemas de salud pueden causar una mayor susceptibilidad a partículas finas; La diabetes ha sido recientemente implicada como uno de estos factores. Los efectos a más largo plazo pueden incluir cáncer de pulmón. Existe una correlación significativa entre las muertes por cáncer de pulmón y por causas cardiopulmonares, y la exposición a $PM_{2.5}$ [26].

Los combustibles fósiles representan más del 80,3 % de la energía primaria consumida en el mundo, y el 57,7 % de esa cantidad se utiliza en el sector del transporte [1]. De esta manera, es posible concluir que los combustibles fósiles son responsables de la emisión de una cantidad significativa de contaminantes en la atmósfera, incluidos los gases de efecto invernadero (GEI). El uso intensivo y poco eficiente de combustibles fósiles para suplir las necesidades energéticas de los humanos durante el siglo pasado redujo sus reservas considerablemente, lo que resultó en el pronóstico de su agotamiento en las próximas décadas. Este fenómeno, conocido como *Peak-Oil* [25], probablemente se caracterizará por la reducción en la producción mundial de petróleo que comenzó en el 2010 en casi todo el mundo. Esta situación está causando una tendencia al alza en el aumento en los precios, conflictos belicosos, lo que hace que algunos gobiernos se preocupen considerablemente por asegurar su seguridad energética. Existe una opinión unánime que dice que la era de la energía barata se ha ido.

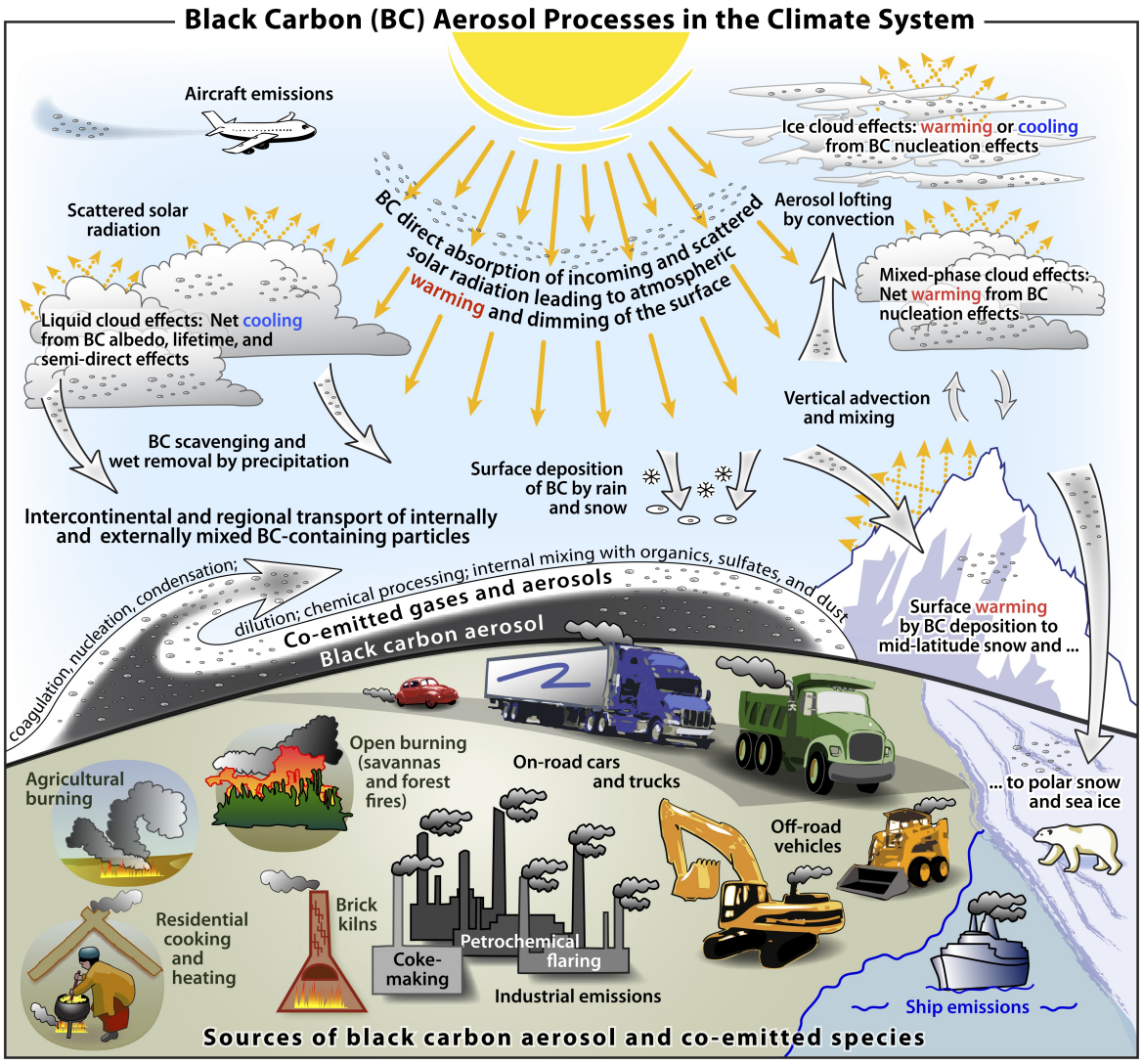


Figura 3.1: Esquematización de las emisiones a través del uso diario de los combustibles y como afecta al cambio climático. Fuente: Bond et al. [1].

Los cambios climáticos, como resultado del calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO_2) producido durante la quema de combustibles fósiles, han causado cambios significativos en los ecosistemas y han provocado casi 150.000 muertes adicionales cada año. El aumento constante de la temperatura promedio de la Tierra amenaza a millones de de seres vivos con el creciente riesgo de hambre, inundaciones, escasez de agua, sequías y enfermedades como la malaria. Es sin duda uno de los principales desafíos y de las crisis más importantes que enfrentan las generaciones actuales ya que establece un precedente hacia la prosperidad de la vida en el planeta.

3.3. Llama de difusión laminar

Existen variados procesos de combustión en los cuales el combustible y el oxidante se encuentran inicialmente separados, ya sea por naturaleza o por algún diseño práctico, como por ejemplo un conjunto de pallets en llamas, la llama de un vela o el caso de un motor diesel. Esto corresponde a una configuración sin premezcla para la producción de una llama, la cual puede dividirse en tres zonas de acuerdo con Law [27]: una zona rica en combustible, una zona rica en oxidante y una zona de reacción, separando las dos anteriores. Para que la combustión pueda existir o surgir, es fundamental que los reactantes se junten gracias a algún mecanismo de transporte ya que sin presencia del oxígeno el proceso no existe.

La difusión como fenómeno corresponde al transporte de masa producido por los gradientes de concentración, y controla en gran parte el proceso de combustión de este tipo de llamas, por sobre otros fenómenos de transporte como gradientes de momento o de temperatura, y por tanto juega un rol fundamental. Debido a esto, este tipo de llama es convencionalmente denominada de difusión [28]. Producto de que el combustible y el oxidante son transportados a enfrentarse entre ellos, estos son calentados para eventualmente mezclarse dentro de la zona reactiva. En el caso que la temperatura es lo suficientemente alta para las condiciones de mezcla de combustible y oxidante, ocurre la reacción química de la combustión.

La reacción entre ambos ocurre rápidamente, sin embargo también lo hace a una tasa finita, y como la zona de reacción tiene un espesor también finito, una reacción completa no puede ser alcanzada, y por tanto pequeñas cantidades de combustible y oxidante se filtran a través de la zona de reacción. A pesar de aquello, es útil asumir que la reacción ocurre infinitamente rápido y por ello se encuentra limitado a una delgada zona de reacción, mientras que combustible y oxidante se encuentran confinados a sus respectivas zonas de suministro, sin que se produzcan filtraciones. La Figura 3.2 muestra una llama de difusión sobre un quemador Santoro, en donde a través de una ranura central el flujo de combustible es transportado, mientras que por las ranuras exteriores existe un flujo de oxidante, permitiendo ver claramente las distintas zonas de la reacción y generar una llama de co-flujo laminar. La Figura 3.5 corresponde a un esquema de las diferentes zonas de la llama de difusión.

Por otra parte, estas llamas pueden ser clasificadas según la velocidad de inyección de combustible. Si son lo suficientemente pequeñas para que su numero de Reynolds sea laminar, corresponde a una llama de difusión laminar, por el contrario se clasifica como llama de difusión turbulenta. Las llamas de difusión laminar tienen como gran ventaja que son geométricamente estables(como en la Figura 3.2), permitiendo un mejor estudio de estas, Sin embargo, gran parte de los procesos prácticos de combustión tienen características turbulentas 3.3, incrementando la complejidad en el estudio físico-químico [29, 30]. Estas llamas turbulentas son frecuentemente estudiadas a partir de los resultados obtenidos en llamas laminares, integrando el concepto de flameset [31]. Sin embargo, no está claro que los mecanismos de reacción y las propiedades físicas se mantengan entre un tipo de llama y el otro, generando un vacío entre ambos enfoques.

Figura 3.2: Llama Laminar. Fuente: Gülder et al. [2]

Figura 3.3: Llama Turbulenta. Fuente: Hu et al [3]

3.4. Hollín

Uno de los principales contaminantes generados en el proceso de la combustión corresponde al hollín, este puede generar severos daños al sistema respiratorio de las personas [32], así como destruir funcionalidad de los equipos industriales y sin duda perjudicar la calidad del aire e incluso el clima en un periodo extenso. Por lo anterior, revierte un gran interés en la comunidad científica el caracterizarlo. Por otra parte, el hollín irradia energía intensamente a altas temperaturas, y por tanto puede ser deseable para ciertos usos como calderas o fundiciones. Las partículas de hollín se componen principalmente por carbono, y se producen durante un proceso de combustión incompleto a alta temperatura.

La formación de hollín es un proceso complejo ampliamente estudiado, pero no resuelto. Según el trabajo de Kholghy et al. [19], se asume que su formación comienza cuando la pirólisis de un combustible forma precursores del hollín. Luego, se da paso a una fase de formación (en inglés, *inception*), que corresponde a la aparición de los primeros aglomerados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en ingles). Estos aglomerados pasan por un proceso de nucleación, para dar paso a la formación de partículas de carbono orgánico de nivel nanoscópico. Estas partículas corresponden al hollín naciente, las cuales aumentan su tamaño mediante el crecimiento superficial gracias a las reacciones químicas propiciadas por la temperatura, así como también la condensación de PAH´s, para finalmente sumar los efectos de la coagulación y la coalescencia. Debido a las altas temperaturas, estas partículas tienden a ser agregados de partículas primarias sólidas y esféricas. Finalmente, los aglomerados de partículas de hollín pierden masa y tamaño durante los procesos de oxidación y fragmentación.

Cuando ocurre un proceso de combustión incompleta de hidrocarburos en fase gaseosa (pirólisis), como resultado aparece una partícula de núcleo carbonoso, la que en la literatura científica suele llamarse hollín (*soot* en inglés). El carbono es el elemento principal responsable de toda la vida orgánica en la tierra. También es la principal fuente de energía (combustible fósil) que alimenta nuestra tecnología moderna. Lenta, pero constantemente, estamos comenzando a aprovechar todo el potencial de este

elemento simple, mas vital. Con los avances contemporáneos en la ciencia moderna, ahora tenemos acceso a potentes técnicas de imagen y caracterización que permiten la visualización de la materia en su nivel más fundamental. Las nanoestructuras de carbono tienen un dominio masivo de aplicaciones que corresponden a sus propiedades polifacéticas. Estos nanomateriales exóticos a base de carbono exhiben propiedades físicas y químicas sin precedentes, como por ejemplo: baja densidad, densidad de corriente mayor al cobre, conductor isotrópico, transparencia óptica y semi-absorción química [33]. Esto puede atribuirse a la presencia de niveles discretos de energía y disposición estructural que son posibles a escala nanométrica. Sin embargo, el proceso de síntesis de tales nanomateriales es complejo y costoso. Por lo tanto, la economía de producción y escalamiento debe abordarse antes de que se puedan desarrollar productos competitivos. Esto implica encontrar fuentes de carbono más baratas y mejores junto con rutas de síntesis que permitan la producción a gran escala de las morfologías deseadas. A este respecto, las fuentes tradicionales de carbono incluyen grafito refinado o carbono amorfo, que se producen comercialmente. Sin embargo, esta forma de carbono es costosa debido al alto grado de pureza y procesamiento requerido. Las partículas de carbono negro (residual) generadas durante el encendido de las velas, conocidas como hollín, son un contaminante conocido. Por ejemplo para el caso del diésel, su núcleo está principalmente compuesto por carbono el que también puede contener trazas de otros elementos, como el hidrógeno, oxígeno y una fracción orgánica soluble (SOF), la cual incluye hidrocarburos y elementos aromáticos sin quemarse [34, 35, 36]. Por lo que dependiendo de la características del combustible empleado, es que varía la composición del hollín, en cuanto a contenido en carbono, estructura y morfología. En base a lo anterior se introduce un concepto llamado *madurez*, y que es empleado para describir el porcentaje de gráfito en una partícula de hollín. Este concepto será abordado más adelante, pero quedan como referencia algunos trabajamos como los de Kholghy et al. [5] que buscan modelar el grado de la madurez del hollín, mientras que existen otros trabajos relacionados a comprender experimentalmente este fenómeno y que serán citados más adelante.

3.4.1. Proceso de formación del hollín

Los procesos de formación, crecimiento y oxidación de las partículas de hollín en las llamas de difusión involucran una interacción de procesos químico-físicos, los cuales pueden observarse en la Fig 3.4 y que se encuentran descritos a continuación.

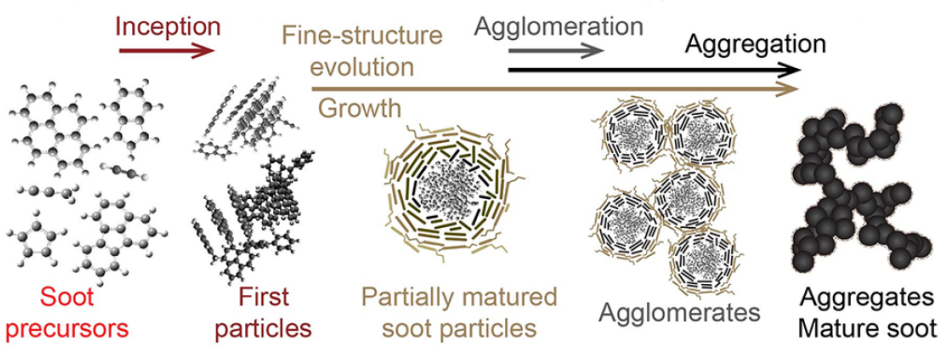


Figura 3.4: Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso. Fuente: Michelsen et al.[4]

El entendimiento de los procesos asociados a la concepción del hollín no solo son importantes desde el área científica, sino que hay un especial interés también en las diferentes aplicaciones en los sistemas de combustión y de ingeniería. Un ejemplo serían los sistemas de propulsión, los cuales ante una excesiva producción de hollín y de radiación se generan efectos adversos, especialmente en la cámara de combustión y elementos asociados a los fluidos de escape. Además está estudiado que la emisiones de hollín que tienen las turbinas y motores de combustión interna, son unos de los principales contaminantes asociados al efecto invernadero [37, 38, 39, 40].

Para el caso de la vela, el combustible sólido pasa a líquido y sube por la mecha por capilaridad, el cual es transformado a productos gaseosos y sólidos (hollín) a través de seis procesos: pirólisis, germinación (nucleación), coalescencia, crecimiento superficial, aglomeración, y finalmente, la oxidación. Estos procesos ocurren en diferentes zonas en la llama, las cuales pueden observarse en la Fig. 3.5.

3.4.1.1. Pirólisis

Es un proceso físico-químico generalmente endotérmico en el cual elementos y compuestos, como los hidrocarburos, alteran su estructura física y composición química ante la presencia de temperaturas elevadas, lo cual lo hace dependiente de la temperatura. Este proceso es acompañado de una baja tasa de oxidación, a pesar de una gran presencia de elementos oxidantes [41]. La pirólisis tiene como producto algunas especies que pueden considerarse precursores de hollín, donde la formación de estos precursores puede considerarse como la parte más importante en la formación del hollín. Todos los combustibles pasan por la etapa de la pirólisis, donde producen los mismos productos en esencia: hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), hidrocarburos no saturados y poliacetilenos, donde se encuentra especialmente el acetileno (C_2H_2). Algunos de los precursores más importantes de los cuales se tiene registro son: acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), metano (CH_4), propileno (C_3H_6) y el benceno (C_6H_6) [42].

La tasa de oxidación del combustible y la tasa de pirólisis del mismo, son una competencia para la formación de precursores la cual es dependiente de la temperatura, teniendo la primera un mayor incremento a una variación positiva de la temperatura. Esto podría explicar por qué en las llamas de difusión se produce más hollín cuando se produce un incremento en la temperatura.

3.4.1.2. Germinación (nucleación)

Luego de la pirólisis, a través de los reactantes en estado gaseoso se produce la germinación de partículas primarias de hollín. En la literatura se reconocen las partículas más pequeñas en un rango de 1,5 - 2 nm, bajo el nombre de núcleo [43]. El proceso de germinación es la adición de cadenas moleculares cortas a cadenas más largas, donde la temperatura para que esto ocurra varía entre los 1300 y 1600 K. Los núcleos no cuentan con una masa significativa, pero contribuyen enormemente a la formación del hollín, pues es a través de la deposición de cadenas que se va produciendo el aumento de masa de las partículas. Este proceso tiene por nombre crecimiento superficial. Como se puede ver en la Fig. 3.5, la nucleación está limitada a la zona entre la pirólisis y la zona de crecimiento.

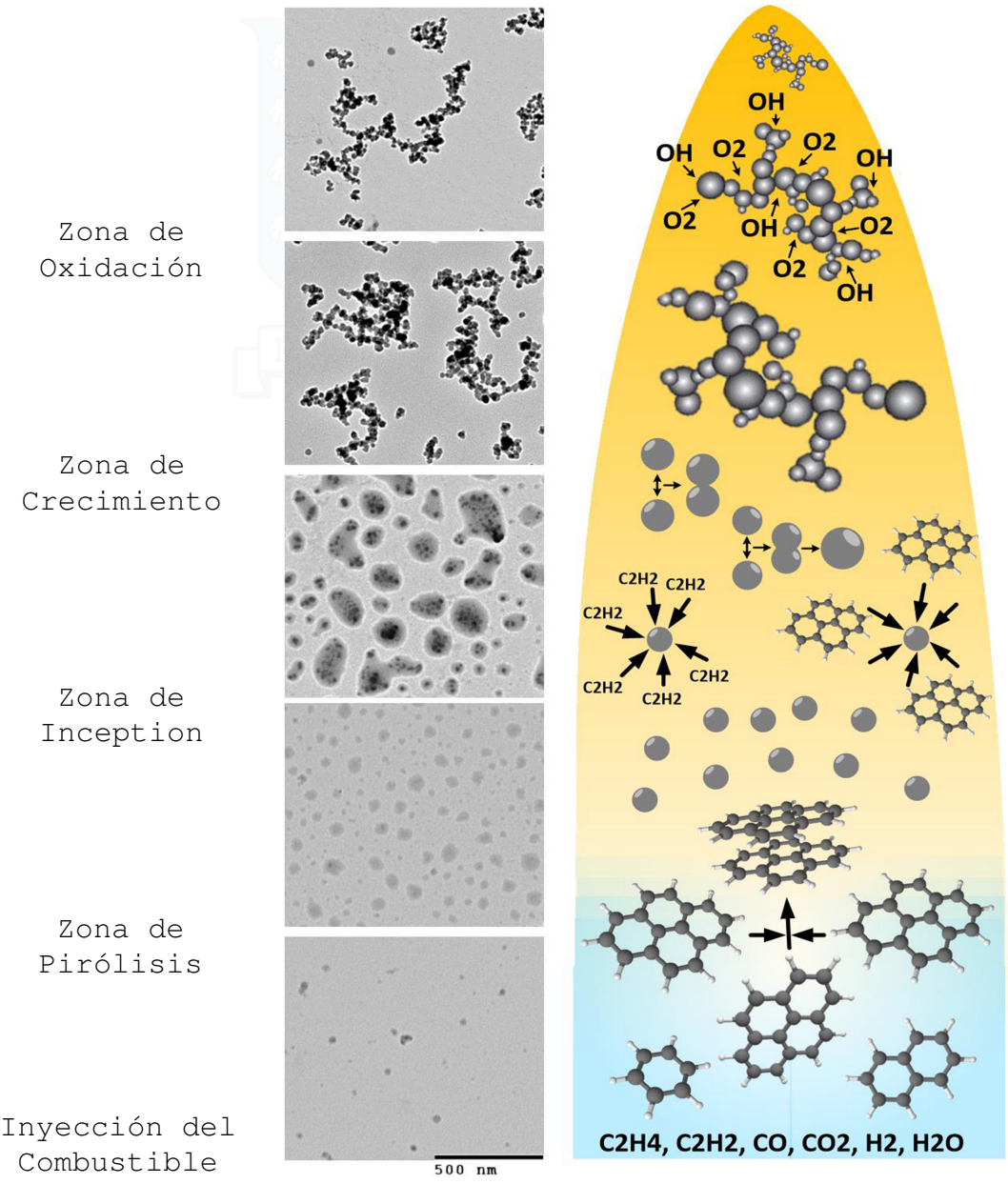


Figura 3.5: Imágenes TEM de muestreos de partículas de hollín a lo largo del centerline para una llama de JET A-1 con referencias de las zonas del proceso de formación del hollín. Fuente: Kholghy et al. [5]

3.4.1.3. Crecimiento superficial

El decantamiento y adición de cadenas moleculares por sobre la superficie de los núcleos de las partículas formadas en el proceso de nucleación, tiene por nombre crecimiento superficial. Debido a que la zona de germinación es estrecha (véase la Fig. 3.5), se puede decir que este proceso ocurre de forma simultánea al crecimiento superficial. Debido a las altas temperaturas la superficie de las partículas se encuentran calientes, lo que facilita la deposición de los hidrocarburos en estado gaseoso (En su mayoría C_2H_2) aumentando la masa de las partículas, permaneciendo casi invariante el número de ellas. Este crecimiento es sostenido mientras se aleja de la zona de reacción primaria y pasa por zonas más frías menos reactivas, aun donde la concentración de cadenas de hidrocarburos están bajo el límite de nucleación [41]. El tiempo de permanencia de la partícula en la zona de crecimiento superficial tiene una relación proporcional a la masa final (o en la fracción volumétrica f_v), debido a que es en esta zona donde está la mayor tasa de crecimiento. La mayor tasa de crecimiento la tienen las partículas más pequeñas, debido a que poseen mayor número de radicales reactivos [43].

3.4.1.4. Coalescencia (coagulación)

La etapa de coalescencia o coagulación se refiere al proceso en el que las partículas incipientes de hollín o los núcleos de hollín crecen al unirse con otras partículas de hollín en la fase de gas. Esto ocurre cuando estas partículas de hollín están presentes en concentraciones suficientemente altas y tienen suficiente energía cinética para colisionar y adherirse entre sí, formando agregados más grandes.

Esta etapa es un fenómeno común en la dinámica de partículas, y la tasa a la cual ocurre puede ser afectada por varios factores, incluyendo el tamaño de las partículas, la densidad de las partículas en el medio, la temperatura y la presión.

En el contexto de la formación de hollín, la coagulación es particularmente relevante porque puede afectar tanto la cantidad de hollín producido como la distribución del tamaño de las partículas de hollín. Este es un proceso que toma lugar solo para partículas relativamente pequeñas, las cuales son caracterizadas por altas tazas de crecimiento, hasta diámetros cercanos a 10 nm en sistemas de premezcla de baja presión. [44, 45].

Considerando que el proceso de coagulación es esencialmente un proceso de adhesión o “pegado” entre partículas primarias, la tasa a la cuál ocurre puede ser calculada con relativa dificultad [46]. Para lo anterior se consideran ciertos supuestos acorde a las características para el sucedo:

1. Las partículas de hollín son pequeñas en comparación al gas circundante.
2. Cada colisión de dos partículas da como resultado a la coagulación.
3. Todas las partículas son esféricas.

Se considera que el primer supuesto es válido para partículas pequeñas o de densidades bajas de forma que el diámetro de las partcículas es mucho menor que el del medio, esto se satisface en llamas de baja presión para todo el proceso de coagulación, pero sufre fallas cuando se trabaja con llamas de alta presión [47]. Respecto al segundo supuesto existen escenarios que se han ido resolviendo

en el último tiempo y que podrían guiar al proceso de formación a etapas intermedias en donde el crecimiento superficial actúa sobre partículas parcialmente coaguladas

3.4.1.5. Aglomeración

La aglomeración del hollín toma lugar en una etapa tardía de la formación del hollín, debido a la falta de los procesos de crecimiento superficial, o coagulación que no son posibles. Consecuentemente, agregados estructurados abiertos son formados, conteniendo un número de partículas primarias que ronda entre las 30 y 1800 (se consideran como estructuras esféricas) las cuales son caracterizadas por una distribución de tamaño log-normal [48]. Una relación entre el número primario de partículas N y el largo máximo L de los agregados puede ser derivado a partir de $N = k_f\dot{(}L/3d_p)^{D_f}$, donde k_f es un prefactor fractal constante, d_p el diámetro de partícula primario, y D_f una dimensión fractal con un valor cercano a 1.8 [49]. Este proceso tiende a formar ramificaciones de partículas primarias de hollín.

3.4.2. Proceso de oxidación del hollín

Desde un punto de vista estequiométrico se define la oxidación como la conversión del carbono desde los hidrocarburos (reactantes), hacia los productos de la combustión. Es un proceso heterogéneo que ocurre en la superficie de las partículas, y que simultáneamente sucede en todas las etapas de la formación del hollín (véase la Fig. 3.5), donde las especies oxidantes más reactivas dependen del proceso y estado de la mezcla. Se sabe que a temperaturas por sobre los 1300 K ocurre la oxidación de las partículas [50], teniendo una inusual resistencia a este proceso comparadas a otras estructuras carbónicas, debido a la estructura turbostática que posee la partícula esférica de hollín. Este efecto es sugerido por Smith [51] debido a la similar estructura molecular entre el hollín y el grafito pirolítico.

La oxidación de las pequeñas partículas se considera un proceso de dos etapas: (1) el oxígeno ataca químicamente la superficie de la partícula, es decir, lo absorbe; (2) oxígeno se libera de forma gaseosa desde la superficie, el cual ha reaccionado con parte de del combustible, generado productos de la combustión [50]. Finalmente, Bartok y Sarofim [43] indican que probablemente el radical OH es la especie oxidante en condiciones de mezcla rica y estequimétrica, mientras que para mezclas pobres el hollín se oxida por OH, como por O_2.

3.4.3. Interacción entre el hollín y la luz

El tamaño de la partícula de hollín se puede determinar con técnica de dispersión de luz o con microscopía [39], pero recientemente la incandescencia inducida por láser (LII por su sigla en inglés) también cumple con el mismo objetivo. La nanoestructura del hollín es importante debido a que las características pueden depender de su morfología, y las cuales dependen a la vez de sus condiciones de formación y del tipo de combustible del cual se originaron.

En general cuando la partícula de hollín absorbe energía de un haz láser, su temperatura incrementa. El fenómeno puede modelarse como la Fig. 3.6. Una onda electromagnética (como la luz)

puede ser absorbida o sufrir dispersión [40], la cual puede ser debido principalmente por tres fenómenos dependientes:

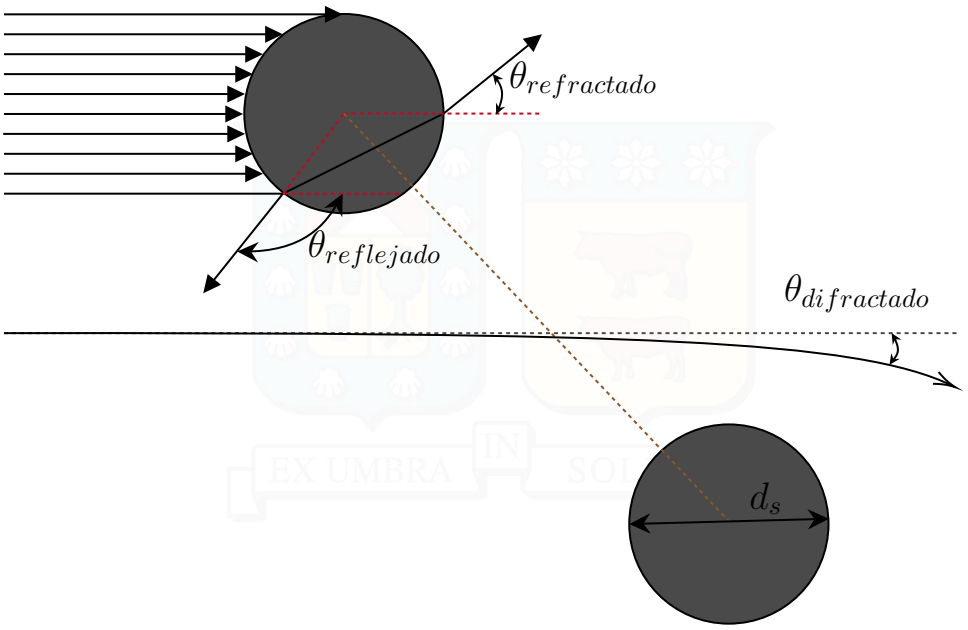


Figura 3.6: Diagrama ilustrativo de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín.

- **Refracción en una partícula:** La onda penetra en el hollín, donde sufre una absorción parcial, y la parte que no es absorbida sale desde la partícula con un ángulo $\theta_{\text{refractado}}$.
- **Reflexión en una partícula:** La onda es reflejada desde la superficie de la partícula de hollín con un ángulo $\theta_{\text{reflejado}}$.
- **Difracción:** La onda no interactúa con la partícula, pero su dirección de propagación es alterada debido a los campos magnéticos de las mismas, con un ángulo $\theta_{\text{difractado}}$.

Por otro lado, cuando la partícula no está afectada por la presencia de las partículas de hollín que las rodean, se conoce como dispersión independiente. Así las propiedades de una nube de partículas primarias de diámetro $d_s = 2r_p$, que interactúa con un haz de luz con longitud de onda λ, son controlados por tres parámetros adimensionales independientes [40]:

- Índice de refracción ($m = \bar{n} - i\bar{k}$), donde $\bar{n}$ y $\bar{k}$ son respectivamente la parte real e imaginaria del índice de refracción.
- Tamaño relativo: $x = \frac{\pi d_s}{\lambda}$.
- Razón entre la distancia de la separación entre las partículas (c_1) y la longitud de onda: $L_p = \frac{c_1}{\lambda}$.

Los efectos de la dispersión dependientes pueden ser despreciados para una razón de $L_p > 0,5$, mientras que para determinar una dispersión independiente, basta satisfacer que $L_p \gg 1$. Para el caso del hollín, se trata de un problema de dispersión independiente, por lo que solo se requiere el índice de refracción (m) y el tamaño relativo, para caracterizar una nube de partículas.

3.5. Métodos y técnicas experimentales

La técnica LOSA (Light of Sight Attenuation) y la técnica MAE (Modulated Absorption and Emission) son dos técnicas utilizadas en la investigación de la combustión. Ambas técnicas son útiles para medir la concentración de especies químicas y la temperatura en las llamas, lo que permite un mejor entendimiento de los procesos de combustión.

La técnica LOSA se basa en la atenuación de la luz a medida que pasa a través de una llama. La luz que atraviesa la llama se atenúa debido a la absorción y la dispersión de la luz por parte de las especies químicas en la llama. Esta atenuación puede ser medida mediante un fotómetro situado al otro lado de la llama, lo que proporciona información sobre la concentración de especies químicas en la llama. Esta técnica se utiliza comúnmente para medir la concentración de radicales OH y CH en la llama, ya que estos radicales son importantes para la combustión y la formación de contaminantes atmosféricos.

Por otro lado, la técnica MAE se basa en la emisión y absorción de luz por parte de las especies químicas en la llama. En esta técnica, se utiliza un láser de diodo modulado para producir una señal de luz que se emite a través de la llama. La señal emitida se absorbe por las especies químicas en la llama, lo que produce una señal de absorción modulada. La señal de absorción modulada se detecta utilizando un fotodetector, lo que proporciona información sobre la concentración de especies químicas en la llama. La técnica MAE se utiliza comúnmente para medir la concentración de especies químicas como CO, CO2, H2O y NOx en la llama.

Ambas técnicas tienen sus propias ventajas y desventajas. La técnica LOSA es útil para medir la concentración de radicales OH y CH, que son importantes para la combustión y la formación de contaminantes atmosféricos. Sin embargo, la técnica LOSA puede ser difícil de aplicar en llamas turbulentas, ya que la atenuación de la luz puede ser afectada por la turbulencia dificultando la integración de las propiedades ópticas en una línea de visión que es difícil de establecer. Por otro lado, la técnica MAE es útil para medir la concentración de especies químicas como CO, CO2, H2O y NOx en la llama, pero puede ser afectada por la presencia de otras especies químicas que absorben la luz emitida por el láser de diodo.

En general, ambas técnicas son útiles para medir la concentración de especies químicas y la temperatura en las llamas, lo que permite un mejor entendimiento de los procesos de combustión. Además, ambas técnicas se pueden utilizar para investigar los efectos de diferentes variables en la combustión, como la composición de la mezcla de combustible y la velocidad de la llama. La combinación de estas técnicas con otras técnicas de medición, como la espectroscopía y la termometría, puede proporcionar una comprensión más completa de los procesos de combustión y ayudar en el desarrollo de tecnologías más eficientes y limpias.

3.5.1. Deconvolución y Onion-Peeling

La deconvolución es un procedimiento matemático que se utiliza principalmente en el procesamiento de señales e imágenes para revertir los efectos de la convolución. En términos más generales, la deconvolución se refiere a la inversión de los efectos de cualquier sistema que se puede modelar en términos de una operación de convolución. Entendemos por convolución a aquel proceso que suaviza una señal o imagen, mezclando los valores de cada punto con los valores de los puntos vecinos. El proceso de deconvolución, entonces, busca restaurar la señal original a partir de la señal convolucionada, es decir, trata de deshacer el efecto del suavizado para recuperar la información original.

Existen varios métodos de deconvolución, que pueden clasificarse en tres tipos principales: deconvolución temporal, deconvolución espacial y deconvolución espectral. El primero se utiliza en el procesamiento de señales de tiempo, como las señales de audio. Este tipo de deconvolución deshace los efectos del suavizado temporal, recuperando la forma de onda original a partir de la señal suavizada. El segundo se utiliza principalmente en el procesamiento de imágenes. En este caso, la deconvolución deshace los efectos del suavizado espacial, recuperando la imagen original a partir de la imagen suavizada. Y el tercero se utiliza en el procesamiento de señales de frecuencia, como las señales de espectroscopía. Este tipo de deconvolución deshace los efectos del suavizado en el dominio de la frecuencia, recuperando el espectro original a partir del espectro suavizado.

Uno de los principales desafíos en la deconvolución es el problema de la regularización. El problema es que la deconvolución es un problema matemáticamente mal condicionado: pequeñas variaciones en la señal convolucionada pueden producir grandes variaciones en la señal deconvolucionada. Esto hace que la deconvolución sea un problema inestable y difícil de resolver de manera precisa.

Aquí es donde entra en juego la regularización de Tikhonov. Este método, también conocido como regularización de Ridge, es una técnica que permite resolver problemas de deconvolución mal condicionados de manera más robusta y estable. El principio básico de la regularización de Tikhonov es introducir un término de penalización en el problema de deconvolución que limita la magnitud de la solución. El método resuelve este problema minimizando una función objetivo que incluye dos términos: el término de error de deconvolución y el término de regularización. El término de error de deconvolución mide la discrepancia entre la señal deconvolucionada y la señal convolucionada, mientras que el término de regularización penaliza las soluciones de alta magnitud.

En la práctica, la regularización de Tikhonov puede ser muy efectiva para resolver problemas de deconvolución en una variedad de aplicaciones. Al limitar la magnitud de la solución, puede ayudar a reducir el ruido y las variaciones en la señal deconvolucionada, resultando en una recuperación más precisa y estable de la señal original. Así, la regularización juega un papel crucial. Además de las aplicaciones generales en el procesamiento de señales e imágenes, la deconvolución también se utiliza en técnicas específicas, como la atenuación de la línea de visión (Line of Sight attenuation-LOSA) y la absorción/emisión modulada (Modulated Absorption/Emission-MAE), específicamente en el ejercicio de obtener la emisión y el coeficiente de absorción en una llama tal como es tratada en esta tesis.

En el contexto de LOSA, la deconvolución se utiliza para corregir los efectos adversos que pueden ocurrir en las comunicaciones inalámbricas debido a la obstrucción de la señal directa entre un

transmisor y un receptor. Estos efectos pueden incluir la dispersión y el desvanecimiento de la señal. La deconvolución se aplica para estimar y eliminar la respuesta al impulso del canal de comunicación, lo que permite mejorar la calidad de la señal obteniendo la transmisividad de la luz al ser ”obstruida“ por las párticulas de hollín.

En el caso de MAE, la deconvolución se utiliza para extraer información valiosa en técnicas espectroscópicas tales como la espectroscopía de emisión modulada (EM), en este caso la deconvolución se utiliza para recuperar la señal original de emisión que está modulada debido a la respuesta del sistema óptico. Al aplicar la deconvolución, es posible eliminar los efectos no deseados y obtener la información específica de la señal de emisión.

En resumen, la deconvolución es un proceso fundamental en el procesamiento de señales e imágenes el cual resultar en un proceso computacionalmente intensivo, y que requiere de algoritmos eficientes para su implementación permitiendo revertir los efectos de la convolución y recuperar la información original. Su aplicación abarca diversas áreas, desde el procesamiento de señales de tiempo y de imágenes, hasta técnicas más específicas como la atenuación de la línea de visión y la absorción/emisión modulada. Además, la regularización de Tikhonov juega un papel crucial al abordar los desafíos de la deconvolución mal condicionada, permitiendo obtener soluciones más estables y precisas. En definitiva, la deconvolución y sus aplicaciones son un tema amplio y relevante en el campo del procesamiento de señales y la investigación científica. A continuación se plasma los elementos, métodos y acercamientos que se han considerado en este trabajo.

Tal como se mencionaba anteriormente la señal que se obtiene mediante las mediciones de laboratorio, usualmente con cámaras EMCCD o similares, se encuentra convolucionada al considerar la adición de la extinción de la luz producida por la onda al travesar toda la llama, y tomando en cuenta que se desea la información en un corte transversal a ese recorrido es necesario aplicar un procesamiento de deconvolución. Si se asume el supuesto una geometría axisimétrica, las propiedades del coeficiente de extinción a través de la llama se pueden expresar en términos del radio r para cualquier altura mediante la ecuación de Abel [52]:

$$-ln(\tau_\lambda) = 2\int_y^R \frac{f(r)r}{\sqrt{r^2-y^2}}dr \tag{3.2}$$

En donde R es el radio máximo de la llama, y considera la orientación radial y $f(r)$ corresponde a la fración en volumen de hollín en una región u anillo. Los conceptos relacionados a la fracción de hollín y el coeficiente de extinción se desarrollan en la sección siguiente.

Para abordar este problema se utiliza un método propuesto por Daun et al. [6], conocido como *Onion-Peeling*, haciendo su referencia a las capas de una cebolla, y con el cual se realiza una discretización de la solución de la ecuación de Abel 3.2 dividiendo la llama en secciones anulares tal como se puede apreciar en la figura 3.7.

El método considera la división de la llama en N anillos concéntricos de ancho $\Delta r = R/(N-1/2)$. Luego, denotando como P_i como a la propiedad conocida, en este caso $-ln(\tau_\lambda)$ a una distancia i desde el centro de la llama y tomando el eje central de referencia, con transmitancia espectral constante, se

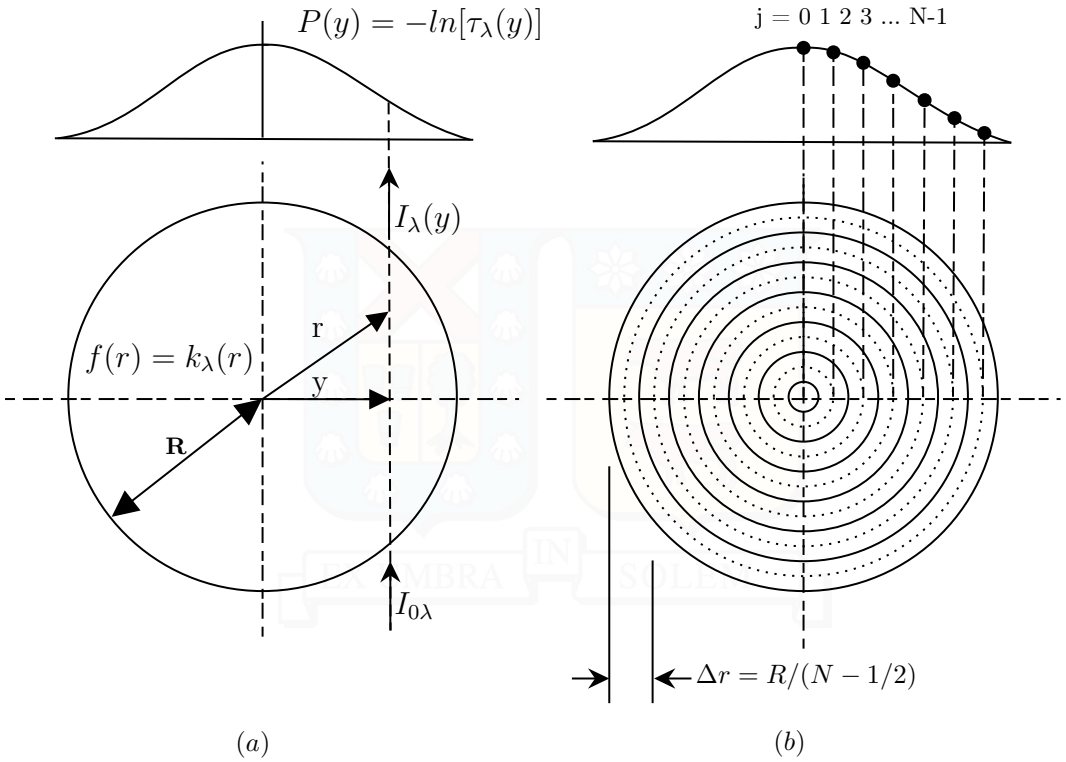


Figura 3.7: (a) Evaluación de la distribución del coeficiente de absorción espectral en una llama axisimetrica, y (b) discretización del dominio del problema. Fuente: Daun 2006 et al.[6]

puede reformular la ecuación 3.2 en su forma discreta de la siguiente manera:

$$P_i = 2\sum_{j=i}^{N-1} K_\lambda(r_j) \int_{\substack{r_j-\Delta r/2, j>i \\ r_i, j=i}}^{r_j+\Delta r/2} \frac{r}{\sqrt{r^2 - y_i^2}} dr, \tag{3.3}$$

donde $y_i = i\Delta r$, $r_j = j\Delta r$, $P_i = P(y_i)$ y $K_\lambda(r_j)$ es el coeficiente de absorción en el anillo ubicado en r_j. Producto de la discretización el problema se puede reescribir de forma matricial, y puede ser resuelto de manera *sencilla* por sustitución hacia atrás aprovechando su forma de matriz triangular.

$$A_{OP}x = b \tag{3.4}$$

En donde x corresponde a las variables incógnitas, con $x^T = \left\{K_{\lambda(r_j)}, j = 0, 1, \cdots, N-1\right\}$, mientras que b representa a los datos proyectados, es decir, $b^T = \{P_i, i = 0, 1, \cdots, N-1\}$. Finalmente, la matriz A_{OP} es una matriz triangular superior dado al carácter puramente geométrico que presenta desde la axisimetría, representando el largo de los anillos concéntricos, y por tanto viede dada por:

$$A_{OP} = \begin{cases} 0 & , \ i < j \\ 2\Delta r[(j+1/2)^2 - i^2]^{1/2} & , \ i = j \\ 2\Delta r[((j+1/2)^2 - i^2)^{1/2} & \\ -((j-1/2)^2 - i^2)^{1/2}] & , \ i < j \end{cases}$$

3.5.2. Regularización de Tikhonov

La deconvolución se concibe como un problema que se encuentra mal planteado (o ill-posed), es decir, no cumple con alguno de los siguientes criterios [53]:

- El problema tiene solución.
- El problema tiene solución única.
- El comportamiento de la solución del problema cambia continuamente acorde a las condiciones iniciales.

Usualmente los problemas que requieren de la inversión de una matriz se encuentran mal planteados, ya que los resultados finales son altamente sensibles a los valores iniciales incumpliendo el tercer criterio listado anteriormente. Por lo demás, si se busca una solución numérica al problema mal planteado se puede incurrir en una inestabilidad numérica debido a la presición finita y limitada con la que cuentan las máquinas de procesamiento. Son todos estos factores que contribuyen a que el error incremente y se propague hacia el resultado final.

Una forma para sortear este tipo de dificultades es utilizando técnicas de regularización, tal como se mencionaba anteriormente. Lo anterior se logra presentando problemas bien planteados que se asemejen al problema original (que se encuentra mal planteado) con la intención de llegar a la misma solución considerando un pequeño residual. Para este caso la regularación de Tikhonov propone un problema de mínimos cuadrados para generar una soluc
'in que puede expresarse según:

$$\text{mín}\left\{\|Ax-b\|_2^2+\alpha\|Lx\|_2^2\right\} \tag{3.5}$$

En donde Lx son las diferencias de primer orden, y L es una matriz de orden $(N\times N+1)$, definida como:

$$L=\begin{bmatrix}1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0\\ 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 & 0\\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1\end{bmatrix} \tag{3.6}$$

El factor de regularización α permite establecer el grado de suavizamiento de la curva resultante en el proceso de deconvolución tomando en cuenta el costo de alejar la solución regularizada de la solución original. El costo que relaciona la precisión de la solución y el nivel de suavizamiento aplicado se puede expresar mediante la Curva L. Esta curva se obtiene graficando $\log\|Ax_\alpha-b\|_2^2$ v/s $\log\|Lx_\alpha\|_2^2$. El α a utilizar será aquel en donde la curvatura sea máxima. Dicha curvatura máxima se calcula a través de la siguiente expresión:

$$k_\alpha=\frac{\rho_\alpha^{'}\eta_\alpha^{''}-\rho_\alpha^{''}\eta_\alpha^{'}}{[(\rho_\alpha^{'})^2+(\eta_\alpha^{'})^2]^{3/2}} \tag{3.7}$$

Donde $\rho_\alpha=\log(\|Ax_\alpha-b\|_2^2)$ y $\eta_\alpha=\log(\|Lx_\alpha\|_2^2)$. Lo que se busca es que α permita un equilibrio entre suavizar lo necesario como para reducir las perturbaciones, pero no tanto como para distanciarse de la solución real. En definitiva, para resolver el problema se plantea el siguiente arreglo matricial:

- $A_{Tik} = (A^T A + \alpha L^T L)$
- $b_{Tik} = A^T b$

Los cuales son utilizados para resolver por sustitución hacia atrás el problema:

$$A_{Tik} x^* = b_{Tik} \tag{3.8}$$

En donde x^* corresponde al vector de la solución regularizada.

3.6. Propiedades del Hollín

3.6.1. Fracción en volumen de hollín

La fracción en volumen de hollín (f_s) expresa una forma de medida de la cantidad de hollín existente en una llama, y puede ser expresada como [54]:

$$f_s = \frac{V_s}{V} \tag{3.9}$$

en donde V_s corresponde al volumen que ocupan las partículas de hollín en la llama de volumen V(considerado como la totalidad del volumen de las especies involucradas ya sean estas oxidante y combustibles). Esta medida reviste una gran importancia ya que no solo permite conocer la cantidad de hollín en una llama, sino que también la ubicación de las partículas dentro de esta. Lo anterior permite conocer las zonas en donde predominan los procesos de formación del hollín así como la nucleación o crecimiento exponencial para finalmente la zona de mayor oxidación del hollín.

Existen diversas técnicas documentadas para medir la fracción en volumen de hollín de forma no intrusiva, como el diagnóstico con incandescencia inducida por láser (LII, del inglés Laser Induced Incandescense) [55], o la técnica de extinción de luz. Esta última técnica fue implementada en este trabajo, y consiste en medir la atenuación de la luz al atravesar las partículas de hollín en toda la llama [56]. Las partículas de hollín al ser sometidas a la luz de un rayo láser de baja energía, generan un fenómeno de extinción de luz, el cual se compone principalmente de la suma de dos efectos, tal como se puede ver en la Figura 2.5 3.6:

- **Absorción:** transformación de energía electromagnética a otras formas
- **Dispersión:** separación de ondas electromagnéticas en otras direcciones.

Segun la Ley de Bouger-Lamber-Beer [57], la intensidad incidente I_0 de una onda electromagnética monocromática, es decir, que actúa a una longitud de onda única y constante, se ve atenuada por el medio que atraviesa según la siguiente expresión:

$$I = I_0 exp\left(-\int_0^L K_{ext} ds\right) \tag{3.10}$$

para la cual I corresponde a la intensidad de la onda detectada tras atraviesa un medio de camino óptico de longitud L, y K_{ext} corresponde al coeficiente de extinción de las partículas. Luego, se puede llegar a la fracción en volumen de hollín siguiendo el procedimiento descrito en [58, 59]. En primer lugar, el coeficiente de extinción viene dado por:

$$K_{ext} = \frac{\pi}{4} C_n \int_0^\infty Q_{ext}(D) N(D) D^2 dD \tag{3.11}$$

en donde C_n corresponde al número de densidad de partículas, D corresponde al diámetro de partícula, N(D) a la distribución de tamaño de partículas y Q_{ext} corresponde a la eficiencia de extinción de las partículas. La eficiencia de la extinción corresponde a su vez a la suma de las eficiencias de absorción(Q_{abs}) y de dispersión (Q_{disp}), y viene dada por:

$$Q_{ext} = \underbrace{4xIm\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)}_{Q_{abs}} + \underbrace{\frac{8}{3}x^4 Re\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)}_{Q_{disp}} \tag{3.12}$$

En la ecuación 3.12, m corresponde al índice refractivo complejo del hollín, y x=($\frac{\pi D}{\lambda}$). Si se considera que la luz monocromática tiene una longitud de onda λ considerablemente mas grande que el diámetro de partículas, x $\ll$1, y por tanto Q_{disp} se vuelve despreciable con respecto Q_{abs}. Luego, combinando las ecuaciones 3.10,3.11 y 3.12 se tiene:

$$I = I_0 exp\left(-\pi^2 \frac{L}{\lambda} Im\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) C_n \int_0^\infty N(D) D^2 dD\right) \tag{3.13}$$

Además, la fracción en volumen de hollín $f_s$se relaciona con C_n de la siguiente forma:

$$f_s = \frac{\pi}{6} C_n \int_0^\infty N(D) D^3 dD \tag{3.14}$$

La transmitancia espectral τ, correspondiente a la razón entre I e I_0, puede ser expresada reordenando la ecuación 3.10 del siguiente modo:

$$-ln(\tau) = \int_0^L K_{ext} ds \tag{3.15}$$

Finalmente, reemplazando 3.14 en 3.13, utilizando 3.15, considerando que K_{ext} es constante a lo largo del camino óptico[2] y despejando f_s se obtiene:

$$f_s = \frac{\lambda}{6\pi E(m)} \frac{-ln(\tau)}{L} \tag{3.16}$$

En donde $E(m)$ es una función del índice refractivo complejo m del hollín y viene dado por la ecuación

[2]Supuesto que en principio es erróneo para una llama axisimétrica, pero que busca ser remediado con la absorción modulada.

3.17.

$$E(m) = Im\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) = \frac{6nk}{(n^2-k^2+2)^2+(2nk)^2} \tag{3.17}$$

Se debe notar que la determinación de m es complicada , y diversos autores proponen diferentes aproximaciones. El trabajo más utilizado en la literatura corresponde al realizado por Chang y Charalampopoulos [60]. En su trabajo, el índice refractivo complejo de las partículas de hollín corresponde a: m= n-ik, el cual tiene una parte real n y una parte imaginaria k. Finalmente, dada una longitud de onda fija λ, los valores de n y k vienen dados por:

$$n_\lambda = 1,811 + 0,1263ln(\lambda) + 0,027(ln(\lambda))^2 + 0,0417(ln(\lambda))^3 \tag{3.18}$$

$$k_\lambda = 0,5821 + 0,1213(ln(\lambda)) + 0,2309(ln(\lambda))^2 - 0,01(ln(\lambda))^3 \tag{3.19}$$

Una forma alternativa de presentar la ecuación 3.17, común en la literatura, es considerar al coeficiente de absorción en una determinada longitud de onda como C_λ= 6πE(m). Además, se suele expresar la fracción en volumen de hollín en función del coeficiente de extinción en una longitud de onda k_λ, tal como se presenta a continuación:

$$f_s = \frac{\lambda K_\lambda}{C_\lambda} \tag{3.20}$$

Los últimos conocimientos sobre dispersión de la luz en partículas de hollín [15, 61] han permitido determinar valores, a distintas longitudes de ondas, para la función de absorción lo que permite considerar una variación en los campos bidimensionales levantados al considerar la madurez del hollín en las distintas regiones de una llama. Siempre y cuando este análisis sea integrado en el procesamiento de la mediciones.

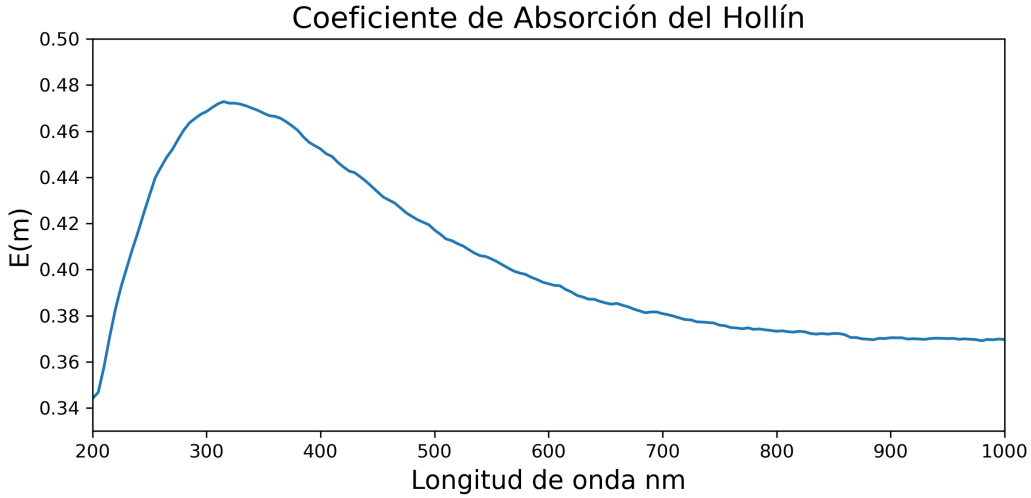


Figura 3.8: Variación del coeficiente de absorción. Fuente: Jérôme Yon

3.6.2. Fracción en volumen de hollín integrada

La caractística axisimétrica de una llama de difusión nos permite extrapolar otro tipo de propiedades como la *fracción en volumen de hollín integrada*, esta propiedad permite evaluar la producción global de hollín en una llama. En principio, la forma para determinarla es integrando la producción de hollín a una altura determinada lo que permite dilusidar la evolución de la cantidad de hollín en distintos niveles. A continuación se presenta la fracción en volumen de hollín integrada β a una altura z determinada:

$$\beta(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^R f_s(r) r dr d\theta \tag{3.21}$$

Además, si ahora se consideran los valores obtenidos de la integración radial a distintas alturas, y se integran para la altura de la llama se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \int_0^{z_{max}} \beta(z) dz \tag{3.22}$$

Con esta última ecuación es posible determinar la producción total de hollín en un instante dado lo que se conoce como *carga de hollín* Γ(soot loading en inglés). Esta propiedad nos entrega información relevante en caso de buscar comparar diferentes combustibles en aplicaciones industriales, o en usos de calefacción domésticos, autores como J.J. Cruz et al [62] o F. Cepeda et al. [63] hacen uso de este tipo de expresiones.

3.6.3. Temperatura de hollín

La temperatura es una de las principales características en un proceso de combustión y tiene relevancia sobre las variables de mayor interés. Está ampliamente probado que la temperatura gobierna o influye en la mayoría de las reacciones químicas en una llama, desde las que controlan la fomración de contaminantes hasta aquellas que se relacionan con la liberación de energía. Tomando un ejemplo, en los procesos industriales la temperatura constituye uno de los criterios de selección para los materiales a utilizar, así como los aparatos y las duraciones que se programarán.

En combustión podemos encontrar el concepto teórico de *temperatura adiabática de llama* el cual corresponde a la temperatura de equilibrio en un proceso adiabático (sin pérdidas de calor) e isobárico (a igual presión), y que se caracteriza por entregar la máxima temperatura alcanzable por una llama dada una cierta mezcla de combustible o reactante [27]. Usualmente se estima que una llama presenta un equilibrio térmico con las partículas de hollín, supuesto que es bastante *fuerte*. A opinión del autor de esta tesis el equilibrio térmico de las partículas podría entenderse de manera local identificando pequeños volúmenes de control, pero en términos experimentales resulta extremadamente complicado poder identificar la temperatura de la llama y de las partículas de hollín como iguales sin tomar conciencia de las diferencias que se puedan presentar.

Existe una variedad limitada de técnicas experimentales tanto intrusivas como no intrusivas

para medir la temperatura de una llama, y su elección dependerá de las condiciones y los recursos que se posean. Dentro de las técnicas que se encuentran se puede identificar la medición de temperatura con termocuplas [64], o utilizando interfereometría [65, 66]. En este trabajo, se utiliza una técnica de emisión espontánea para obtener la temperatura de las partículas de hollín producidas en una llama.

Considerando lo anterior, y con la intención de medir la temperatura de las partículas de hollín se identifican dos métodos y/o técnicas principales para dicha tarea, métodos de un color, o de dos colores de emisión para capturar la radiación emitida por las partículas de hollín a una determinada longitud de onda (λ) y asociar dicha emisión a la temperatura que se desea caracterizar. Por una parte, el primer método a un solo color, resulta experimentalmente menos complejo, pero requiere necesariamente un proceso de calibración previa de los instrumentos involucrados, ejemplo de ello son los trabajos de Peter B. Huhn et al, y David R. Snelling et al. [67, 68]. Por otra parte, el método a dos colores captura la emisión espontánea de manera simultanea a dos longitudes de onda diferentes permitiendo generar un ratio entre las señales obtenidas, usualmente este método no requiere de una calibración radiométrica ya que el ratio entre las señales contempla los mismo parámetros geométricos, algunos ejemplos son [69, 70, 71].

3.6.3.1. Emisión en base a colores

La pirometría de un color o de dos colores, o emisión en colores, se fundamenta en la posibilidad de inferir la temperatura de las partículas de hollín mediante la atenuación que estas generan en presencia de una determinada fuente de luz, considerando además como información la fracción en volumen de hollín. La intensidad de radiación de emisión y absorción I_λ de una llama a través de un camino óptico se puede describir, tomando como referencia el trabajo de Jenkins y Hanson [70] como la siguiente ecuación:

$$\frac{dI_\lambda}{dl} + k_{a,\lambda}(l)I_\lambda = J_\lambda(l) \tag{3.23}$$

donde $J_\lambda = k_{a,\lambda}(r)I_\lambda^{bb}$ representa la emisión de una llama considerando la función de Planck para obtener o describir la intensidad radiativa de cuerpo negro I_λ^{bb}, dada por:

$$I_\lambda^{bb}(T) = \frac{C_1}{\lambda^5(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1)} \tag{3.24}$$

Se identifica a $C_1 = 3,742 \cdot 10^{-16} Wm2$ y $C_2 = 1,4385 \cdot 10^{-2} mK$ como las constantes de la Ley de Planck, y T como la temperatura del cuerpo(en este caso las partículas de hollín). La solución de la ecuación 3.23 para una determinada posición respecto al centro y de una llama axisimétrica, corresponde a:

$$I_\lambda(y) = \int_{l_0(y)}^{l_1(y)} I_\lambda^{bb} K_\lambda(l) \exp\left(-\int_{l_0(y)}^{l_1(y)} K_\lambda(l^{'})dl^{'}\right) dl \tag{3.25}$$

Los términos $l_0(y)$ y $l_1(y)$ corresponden a dos referencias espaciales para el principio y el fin del camino óptico, respectivamente. Tomando como referencia a L.H. Liu et al. [7], la geometría de una sección transversal de una llama axisimétrica puede ser discretizada por N anillos concéntricos, como se puede observar en la figura 3.9. Considerando que el radio de la llama es R, cada elemento radial viene dado por $r = \sqrt{l^2 + y^2}$, y por lo tanto el inicio y el final de estos elementos en una posición cualquiera

pueden ser expresados como:

$$x_0(y) = \ -\sqrt{R^2 - y^2} \quad x_1(y) = \ \sqrt{R^2 - y^2} \tag{3.26}$$

En base a lo anterior, la ecuación 3.25 puede ser expresada como:

$$I_\lambda(y) = \int_{l_0(y)}^{l_1(y)} I_\lambda^{bb} k_{a,\lambda}(\sqrt{l^2 + y^2}) \exp\left(-\int_{l_0(y)}^{l_1(y)} k_{a,\lambda}(\sqrt{l'^2 + y^2}) dl'\right) dl \tag{3.27}$$

luego, la ecuación 3.27 puede ser discretizada como:

$$I_\lambda(y) = \sum_{i=1}^{N} I_\lambda^{bb} k_{a,\lambda}(\sqrt{l_i^2 + y^2}) \exp\left(-\sum_{m=i+1}^{N} k_{a,\lambda}(\sqrt{l_m^2 + y^2})\Delta x\right)\Delta x \tag{3.28}$$

El coeficiente de absorción K_λ puede ser obtenido siguiendo el procedimiento entregado en la sección 3.6.1 mediante la resolución de la ecuación 3.15 en conjunto con los campos de transmisividad y la resolución del campo bidimensional de la fracción en volumen de hollín. Cabe mencionar que al ser una propiedad física del hollín no cambia con las diferentes longitudes de onda, y por tanto es independiente de λ. Además, la emisión de cuerpo negro se considera constante en cada anillo discretizado, y solo depende de la temperatura como incógnita. La discretización en su forma expandida, considerando a $P_j(y)$ como la señal detectada en un punto j cualquiera en el eje de referencia tomado desde el centro de la llama toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} P_j(y_j) = &\sum_{i=j+1}^{N} \left(I_i^{bb} \left[1 - \exp\left(-K_i \Delta l_{i,j}\right)\right] \exp\left[-\sum_{m=j}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} - \sum_{m=j+1}^{N} K_m \Delta l_{l,j}\right]\right) + \\ &\sum_{i=j}^{N} \left(I_i^{bb} \left[1 - \exp\left(-K_i \Delta l_{i,j}\right)\right] \exp\left[-\sum_{m=i+1}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j}\right]\right) \end{aligned} \tag{3.29}$$

En esta expresión se identifica a K_i como el coeficiente de absorción ($k_{a,\lambda}$) en el anillo i-ésimo, mientras que K_m considera el efecto de auto absorción con el segmento discretizado anterior. De esta manera se obtienen las siguientes relaciones geométricas:

$$\begin{aligned} r_j &= (j - 0,5)\Delta r \\ y_j &= (j - 1)\Delta r \\ \Delta r &= R/(N - 0,5) \end{aligned}$$

De manera análoga al proceso de obtención de la fracción en volumen de hollín, o el método de deconvolución, esta expresión se puede escribir de forma matricial $A_{OP}x = b$, donde $x = \left[I_1^{bb}, I_2^{bb}, \cdots, I_N^{bb}\right]^T$,

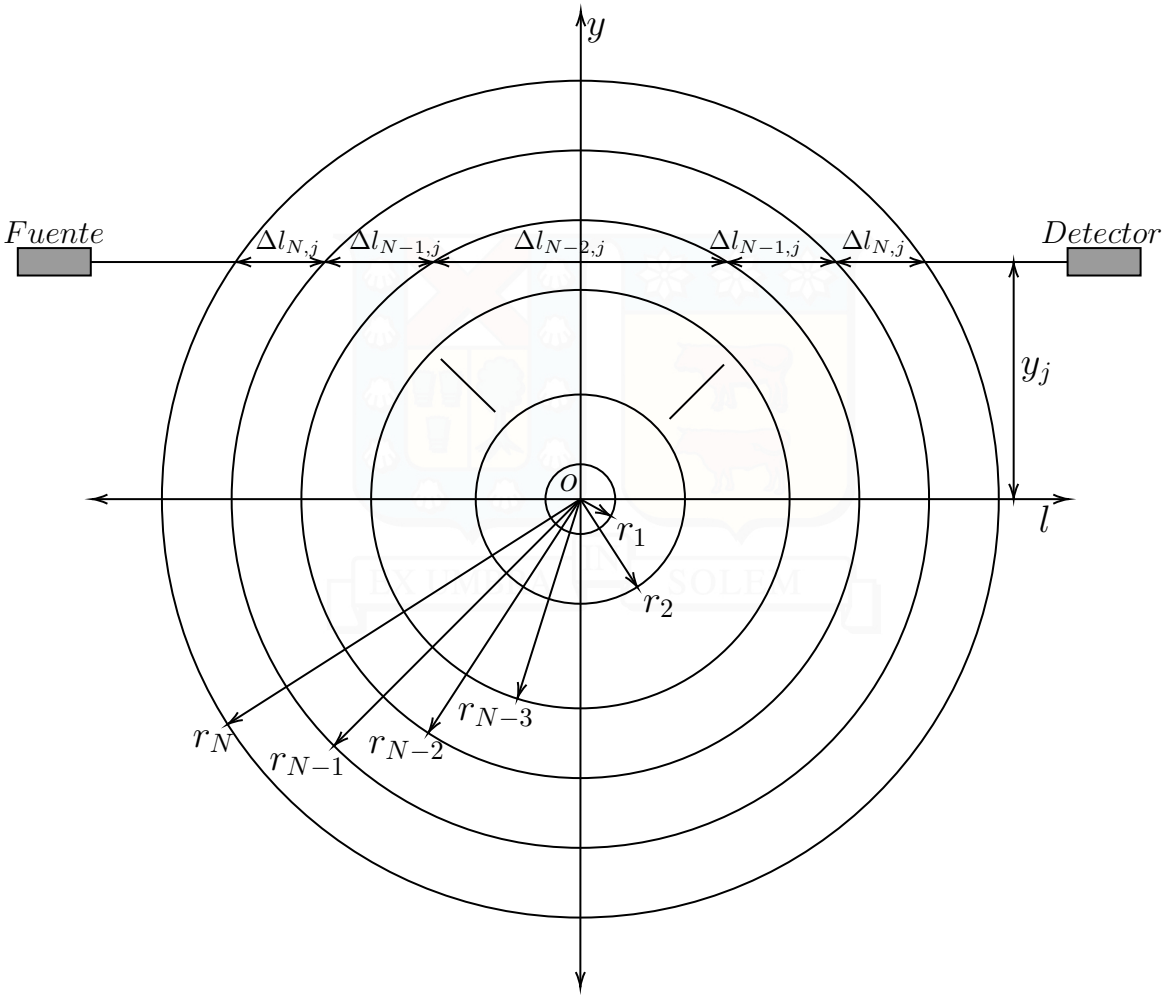


Figura 3.9: Geometría de una sección transversal en una llama axisimétrica. Fuente: L.H. Liu et al [7]

.

y $b = [P_1, P_2, \cdots, P_N]^T$ y A_{OP} queda expresada de la siguiente forma:

$$A_{OP} = \begin{cases} 0 & , \ i < j \\ [1 - \exp -K_i \Delta l_{i,j}] \exp\left(-\sum_{m=i+1}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j}\right) & , \ i = j \\ [1 - \exp -K_i \Delta l_{i,j}] \left\{ exp\left[-\sum_{m=j}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} - \sum_{m=j+1}^{N} K_m \Delta l_{m,j}\right] \right. & \\ \left. + \exp\left[-\sum_{m=i+1}^{N} K_m \Delta l_{m,j}\right] \right\} & , \ i < j \end{cases}$$

Resolviendo el sistema mediante el método de eliminación de Gauss-Jordan debido a la presencia de matrices inversas se puede obtener la temperatura a una longitud de onda siguiendo la referencia del trabajo de L.H. Liu et al [7] (El autor de esta tesis guía a leer el artículo para conocer a mayor profundidad la formulación directa del problema, así como las comparaciones y detalles):

$$T_m = \frac{C_2}{\lambda} \left[\ln\left(\frac{2C_1}{I_{bb}\lambda^5 + 1} \right) \right]^{-1} \tag{3.30}$$

De esta manera queda demostrada la forma de obtener la temperatura del hollín desde un enfoque directo tomando el procedimiento de L.H. Liu et al para su desarrollo y las consideraciones geométricas apropiadas. Sin embargo, entendidos los conceptos que se esconden detrás de la expresión 3.30 podemos comprender que la temperatura del hollín es determinada mediante la resolución de la ecuación de la Ley de Planck utilizando los campos radiales de la emisión de la llama (J_λ) y el coeficiente de absorción del hollín($k_{a,\lambda}$), los cuales son medidos a 810 nm. Esta longitud de onda es preferida para minimizar el efecto de dispersión de la luz de las partículas de hollín [15]. Para obtener $k_{a,\lambda}$, el campo de transmisividad es obtenido substrayendo las imágenes de la llama con el LED encendido y con el LED apagado (sin iluminación de fondo). El $k_{a,\lambda}$ y los campos de J_λ son recuperados aplicando una deconvolución espacial haciendo uso de un enfoque 'onion-peeling' y la regularización de Tikhonov [72, 6], mencionado en la sección de deconvolución. Es considerando todo lo anterior y tomando en cuenta la calibración de pirometría de un color que la expresión queda finalmente como:

$$T_s = \left[-\frac{k_b \lambda}{hc} ln \left(\frac{\lambda^5 J_\lambda}{2hc^2 \gamma k_{a,\lambda}} \right) \right]^{-1} \tag{3.31}$$

En donde γ corresponde al factor de calibración explicado en la sección 3.7, c es la velocidad de la luz y k_b y h son las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente. Cabe mencionar que esta expresión toma la simplificación de la Ley de Planck con $exp(C_2/\lambda T) \gg 1$.

Por último, cabe mencionar que en caso de no tener conocimiento de un factor de calibración γ una de las mejores opciones para poder capturar la temperatura de las partículas de hollín es la pirometría de dos colores, en donde la metodología de MAE resulta ser exactamente igual, pero considerando un ratio entre dos longitudes de onda, siguiendo las referencias de Jenkins y Hanson [73], la expresión para la temperatura en base a dos colores es la siguiente:

$$T_s(r) = \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left(\frac{I^{bb}_{\lambda_1}(r)}{I^{bb}_{\lambda_2}(r)} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}^5 \right) \right)}$$

3.6.4. Cálculo del error para la fracción en volumen y la temperatura

Las mediciones experimentales están sujetas a una serie de errores que pueden ser cometidos por los operadores en el ejercicio de tomar una medición, o incluso ser considerados a partir de los aparatos utilizados, esta fuente de error puede ser obtenida seguún J.R. Taylor [74] como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la incertidumbre asociada a cada variable. Por ello determinar el error requiere identificar aquellas variables que podrían originarlo, en el caso de la fracción en volumen de hollín, la incertidumbre en estas mediciones experimentales fue determinada en base a los trabajos de Fuentes et al. [75] y Liu et al. [76]. Tomando en cuenta lo anterior, la incertidumbre de la ecuación (3.20) se configura como la suma de tres factores, como se muestra a continuación:

$$\delta f_s = \left| \frac{\partial f_s}{\partial k_\lambda} \right| \delta k_\lambda + \left| \frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda} \right| \delta C_\lambda + \left| \frac{\delta f_s}{\delta \lambda} \right| \delta \lambda \tag{3.32}$$

En esta ecuación el primer término representa la incertidumbre en las mediciones de extinción y su comportamiento se presenta como la ecuación (3.33), en donde δI y δI_0 se obtienen o calculan como la desviación estándar en un conjunto de imágenes experimentales en base al procedimiento de la técnica LOSA. El segundo término hace referencia a la incertidumbre con respecto a la función de absorción [60], y viene dada por la ecuación (3.34). Por último, el tercer término representa la incertidumbre con respecto a la longitud de onda medida, esta está dada por el *FWHM* de los diferentes filtros utilizados(para esta tesis se considerando los filtros de 500 nm, 532 nm , 660 nm y 810 nm), y se calcula como la ecuación (3.35).

$$\left|\frac{\partial f_s}{\partial k_\lambda}\right| \delta k_\lambda = \left|\frac{\lambda}{C_\lambda}\frac{k_{ext}}{\ln\left(I_0/I\right)}\right| \left(\frac{\delta I}{I} + \frac{\delta I_0}{I_0}\right) \tag{3.33}$$

$$\left|\frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda}\right| \delta C_\lambda = \left|\frac{-k_{ext}\lambda}{C_\lambda^2}\sqrt{\left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial n}\delta n\right)^2 + \left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial k}\delta k\right)^2}\right| \tag{3.34}$$

$$\left|\frac{\partial f_s}{\partial \lambda}\right| \delta\lambda = \left|\frac{k_{ext}}{C_\lambda}\right| \delta\lambda \tag{3.35}$$

De manera adicional es posible cuantificar la incertidumbre relacionada a las mediciones de temperatura del hollín (T_s) considerando el mismo enfoque utilizado para analizar la fracción en volumen de hollín, en este caso tomando en cuenta la pirometría de dos colores y dos diferentes longitudes de onda ($\lambda_1,\ \lambda_2$):

$$\delta T = \left|\frac{\partial T}{\partial \lambda_1}\right| \delta\lambda_1 + \left|\frac{\partial T}{\partial \lambda_2}\right| \delta\lambda_2 + \left|\frac{\partial T}{\partial \phi}\right| \delta\phi \tag{3.36}$$

La incertidumbre que aportan estas longitudes de ondas puede ser cuantificada o extraída por el *FWHM (Full Width at Half Maximum)*, y la incertidumbre de ϕ viene dada por la desviación estándar de cada conjunto de imágenes capturado. Cada uno de los tres términos vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$\left|\frac{\partial T}{\partial \lambda_1}\right| \delta\lambda_1 = \left|-\frac{6\lambda_2}{C_2(\lambda_1-\lambda_2)}\cdot T^2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1(\lambda_1-\lambda_2)}\cdot T^2\right| \delta\lambda_1 \tag{3.37}$$

$$\left|\frac{\partial T}{\partial \lambda_2}\right| \delta\lambda_1 = \left|-\frac{6\lambda_2}{C_2(\lambda_1-\lambda_2)}\cdot T^2 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2(\lambda_1-\lambda_2)}\cdot T^2\right| \delta\lambda_2 \tag{3.38}$$

$$\left|\frac{\partial T}{\partial \phi}\right| \delta\phi = \left|\frac{T^2}{\phi C_2\left(\frac{1}{\lambda_1}-\frac{1}{\lambda_2}\right)}\right| \delta\phi \tag{3.39}$$

Como una alternativa al procedimiento descrito anteriormente, y considerando la variabilidad de las mediciones efectuadas desde los campos de transmisividad que se pueden obtener al desarrollar la técnica LOSA, y la emisión de la llama integrada mediante la técnica MAE, se ha propuesto como una forma de análisis del error al método de Montecarlo. Para lo anterior se extrae la media y la desviación

estándar de los campos generados al partir de la información procesada anteriormente. Lego, los valores medios son perturbados haciendo uso del ruido gaussiano con media cero con la desviación estándar desde las mediciones, en orden de generar 75 muestras (pueden ser menos o más) para el análisis de Montecarlo. Con lo anterior se logra obtener campos bidimensionales de incerteza para las diferentes propiedades estudiadas.

3.6.5. Madurez del Hollín

Yon et al. [15] presenta una metodología que hace uso de la dependencia espectral de $E(m,\lambda)$ para definir el nivel de madurez de las partículas de hollín, esto a su vez puede ser relacionado a la cantidad de contenido orgánico y de grafito de una partícula, asumiendo que no hay contenido de amorfos. Las razones experimentales de $E(m,\lambda)$ pueden ser determinadas combinando la siguiente definición $J_\lambda{=}k_{a,\lambda}I^{bb}_\lambda(T_s)$ y la ecuación 3.20, para cada par de longitudes de onda detectadas (λ_i,λ_j), dadas en [15]:

$$\frac{E(m,\lambda_i)}{E(m,\lambda_j)} = \frac{J_{\lambda_j}\lambda_i I^{bb}_{\lambda_j}(T_s)}{J_{\lambda_j}\lambda_i I^{bb}_{\lambda_i}(T_s)} \tag{3.40}$$

En donde $I^{bb}_{\lambda_j}$ es la intensidad radiativa de cuerpo negro (dada por la Ley de Planck) a una longitud de onda λ_j. Por otro lado, el coeficiente de madurez de hollín β puede ser introducido para caracterizar el grado de madurez de las partículas de hollín a partir de las razones de $E(m)$ de la siguiente manera:

$$\frac{E(m,\lambda)}{E(m,\lambda_{ref})} = \left(\frac{\lambda_{ref}}{\lambda}\right)^{\beta} \tag{3.41}$$

En donde $E(m,\lambda_{ref})$ es obtenido a partir de la longitud de onda de referencia λ_{ref}. Respecto al comportamiento del coeficiente de madurez, $\beta{=}0$ significa que no hay ninguna dependencia espectral de $E(m)$ (hollín maduro), mientras que un $\beta{>}0$ indica la presencia de compuestos orgánicos en las partículas de hollín. β puede ser obtenido como el mejor ajuste que minimiza las desviaciones entre las ecuaciones 3.40 y 3.41. Además, la relación entre el β, $E(m,\lambda)$ y la cantidad de compuestos orgánicos en el hollín puede ser obtenida utilizando una ley mixta, tal como es descrito por Bescond et al. [61]. A contiuación se observa la correlación propuesta por Bescond et al. para la obtención del coeficiente de madurez:

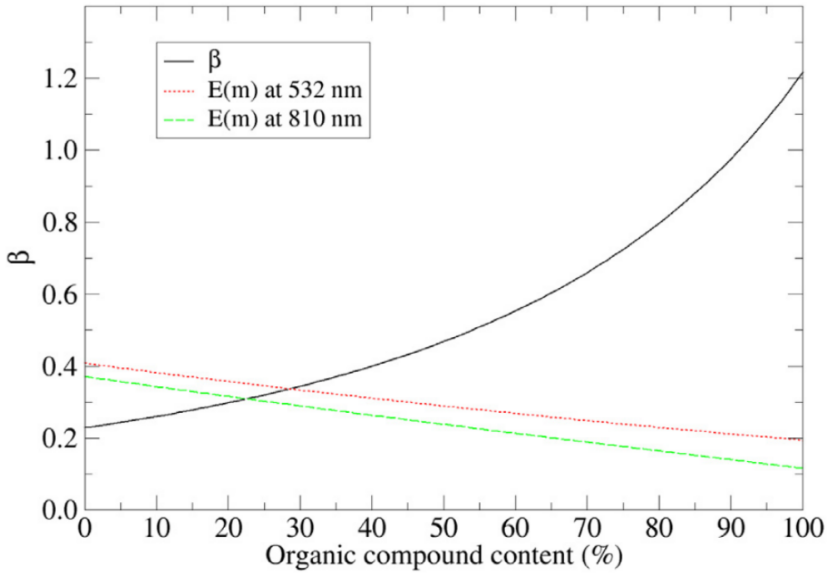


Figura 3.10: Relación entre el coeficiente de madurez β y las funciones de absorpción E(m) a 532 y 810 nm y el contenido de material orgánico en las partículas de hollín expresado en porcentaje volumétrico.

3.6.6. Radiación térmica del hollín resuelta espacialmente

Una vez que los campos de T_s y $k_{a,\lambda}$ son obtenidos por el procedimiento descrito en las secciones anteriores, estas propiedades del hollín son utilizadas como información de entrada para el calculo de los campos de $\nabla \cdot \dot{q}_R$. Para este propósito, la ecuación de transferencia radiativa (RTE en sus siglas en ingles) en medios participantes se resuelve en coordenadas cilíndricas con el método de ordenadas discretas (DOM en sus siglas en ingles) [77], tomando la ventaja de la geometría axisimétrica de la llama. La forma discreta de la RTE a una longitud de onda λ dada es:

$$\begin{aligned} -k_a I_{m,l} + k_a I^{bb} &= \frac{\mu_{m,l}}{r}\frac{\partial r I_{m,l}}{\partial r} + \xi_{m,l}\frac{\partial I_{m,l}}{\partial z} \\ &- \frac{1}{r}\left(\frac{\alpha_{m,l+1/2} I_{m,l+1/2} - \alpha_{m,l-1/2} I_{m,l-1/2}}{\omega_{m,l}}\right), \end{aligned} \tag{3.42}$$

En donde los subíndices m = [1,...,M] y l = [1,...,L(m)] corresponden al ángulo polar y azimutal, respectivamente, I es la intensidad radiativa espectral, I^{bb} es la intensidad radiativa de cuerpo negro (dada por la Ley de Planck), μ y ξ son los cosenos de dirección, r es la coordenada radial, α es la constante geométrica [78] y ω es el peso asociado a la dirección (m, l). Notar que las intensidades radiativas y el coeficiente de absorción del hollín depende de la temperatura del hollín y la fracción en volumen, respectivamente. La cuadratura T_N [79] es usada para la discretización del ángulo solido (Ω). Con las intensidades radiativas determinadas a cada longitud de onda y dirección, la divergencia resuelta espacialmente de el flujo de calor radiativo es calculada como:

$$\nabla \cdot \dot{q}_R = \int_0^\infty \left(4\pi k_{a,\lambda} I_\lambda^{bb} - k_{a,\lambda} \int_{4\pi} I_\lambda d\Omega \right) d\lambda \tag{3.43}$$

Es de esta manera que la radiación total emitida por el hollín ($\dot{Q}_R$) esta entonces calculada mediante la integración de $\nabla \cdot \dot{q}_R$ sobre todo el volumen de la llama.

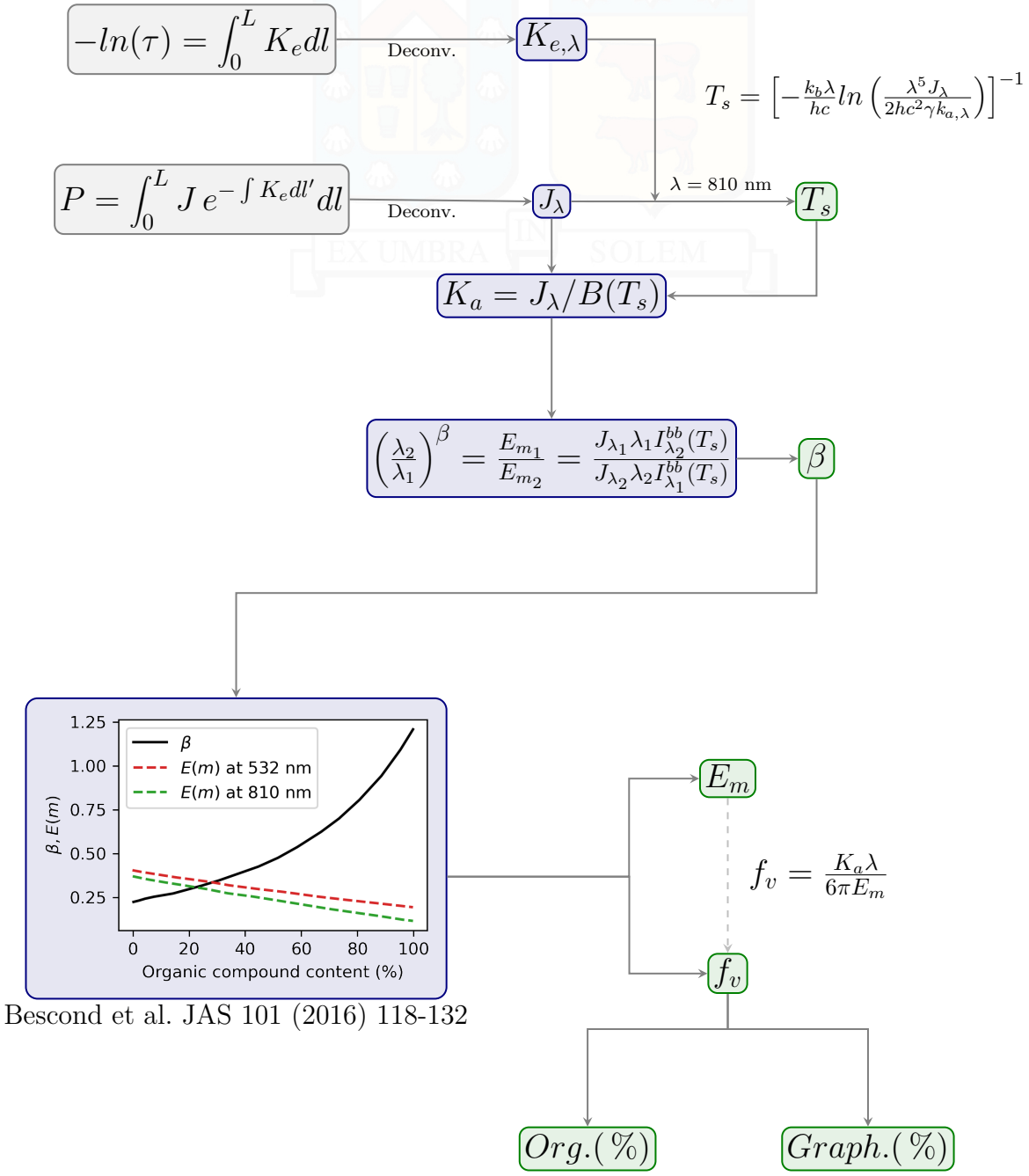


Figura 3.11: Síntesis del procesamiento

3.7. Calibración Óptica

3.7.1. La ciencia de la esfera de integración

La esfera de integración (integrating sphere en su nombre en inglés) es un simple, a menudo desentendido, dispositivo para medir la radiación óptica. La función de una esfera de integración es integrar espacialmente el flujo radiativo. Antes de que uno pueda optimizar el diseño de una esfera para una aplicación particular, es importante comprender como una esfera trabaja. El paso de la luz a través de la esfera comienza con un análisis de las superficies reflectantes difusas. Luego, la radiancia de la superficie interior de una esfera de integración es obtenida y se discuten dos parámetros de la esfera relacionados, el multiplicador de la esfera (sphere multiplier) y la reflectancia promedio. Finalmente, la constante de tiempo de una esfera integradora en relación con las aplicaciones que implican una energía radiante rápida o de corta duración de corta duración son discutidas.

3.7.2. Intercambio radiativo dentro de una caja esférica

La teoría de la esfera de integración se origina en los principios del intercambio radiativo dentro de una caja de superficies difusas. Aunque la teoría general puede ser compleja, la esfera es una solución simple para comprenderlo. Considerando el intercambio radiativo entre 2 elementos diferenciales de superficies difusas, tal como se muestra a continuación.

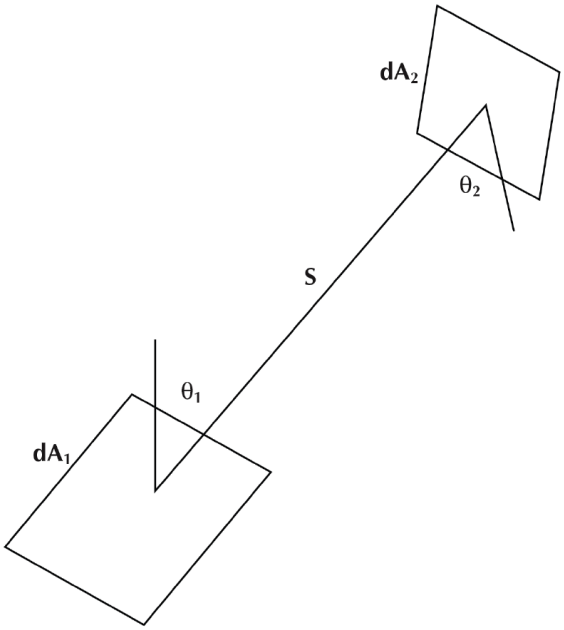


Figura 3.12: Configuración geométrica para la determinación del factor de visión entre dos superficies. Fuente: Labsphere

La fracción de energía que abandona la superficie diferencial 1 dA_1 y llega a la superficie diferencial 2 dA_2 es conocida como el factor de intercambio (o factor de forma) $dFd_1 - d_2$. Este está

dado por:

$$dF_{d1-d2} = \frac{\cos\theta_1 \cos\theta_2}{\pi S^2} dA_2 \tag{3.44}$$

En donde θ_1 y θ_2 son medidos desde las normales superficiales. Por otro lado, considere dos elementos diferenciales, dA_1 y dA_2 dentro de una superficie esférica difusa.

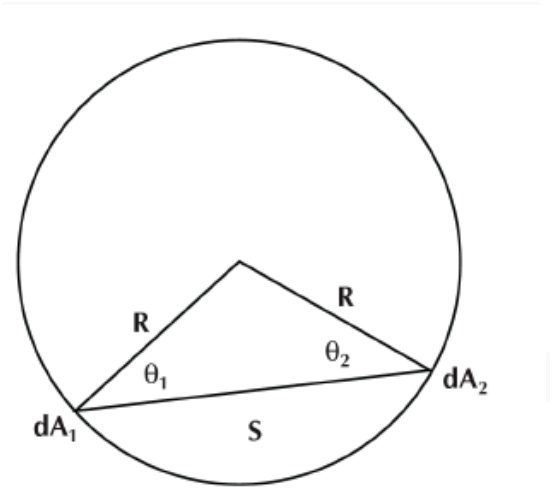


Figura 3.13: Referencia geométrica de dos superficies diferenciales al interior de una esfera. Fuente: Labsphere.

Dado que la distancia S $= 2R\cos\theta_1 = 2R\cos\theta_2$:

$$dF_{d_1-d_2} = \frac{dA_2}{4\pi R^2} \tag{3.45}$$

El resultado es significante dado que es independiente del ángulo de visión y de la distancia entre las áreas. Por lo tanto, el factor de fracción de flujo recibido por dA_2 es la misma por cualquier otro punto dentro de la superficie de la esfera.

Si en cambio el área infinitesimal dA_1 intercambia radiación con un área finita A_2, entonces la ecuación 3.45 se transforma en:

$$dF_{d_1-d_2} = \frac{1}{4\pi R^2} \int_{A_2} dA_2 = \frac{A_2}{4\pi R^2} \tag{3.46}$$

Dado el resultado anterior, el factor de forma queda independiente de dA_1:

$$F_{1-2} = \frac{A_2}{4\pi R^2} = \frac{A_2}{A_s} \tag{3.47}$$

Donde A_s es el área superficial interna de toda la esfera. Por lo que, la fracción de flujo radiante recibida por A_2 es la fracción de superficie que consume dentro de la esfera.

3.7.3. Ecuación de radiancia para la esfera de integración

La luz incidente sobre una superficie difusa crea una fuente virtual de luz debido a la reflección. La luz emanada desde la superficie se describe mejor por su radiancia, es decir, la densidad del flujo por unidad de ángulo solido. La radiancia es una cantidad ingenieril importante dado que es utilizada para predecir la cantidad de flujo que puede ser recogido en un sistema óptico que mira hacia una superficie iluminada.

La obtención de la radiancia de una esfera integradora iluminada internamente comienza con la expresión de la radiancia L, de una superficie difusa para un flujo de entrada Φ_j:

$$L = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A} \quad (W/m^2 sr) \tag{3.48}$$

En donde ρ es la reflectancia, A el área iluminada y π el ángulo solido proyectado total desde la superficie.

Para una esfera de integración, la ecuación de la radiancia debe considerar las múltiples reflexiones de la superficie como las perdidas mediante las aberturas necesarias para admitir la entrada de flujo Φ_i, así como la visualización de la radiancia resultante. Considerando una esfera con un puerto de entrada A_i y un puerto de salida A_e

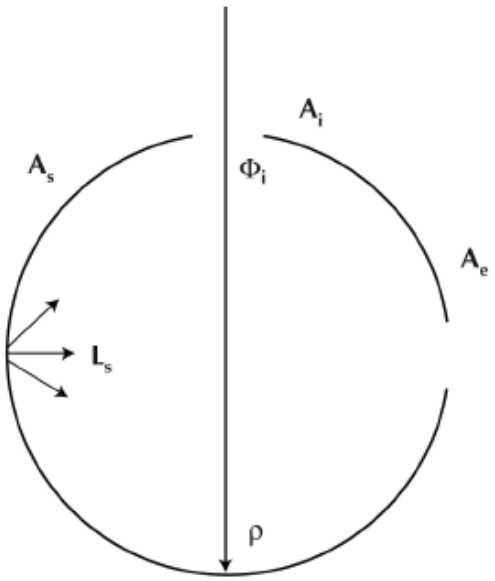


Figura 3.14: Representación del ingreso de un flujo radiativo a una esfera. Fuente: Labsphere

El flujo de entrada está perfectamente difundido por la reflexión inicial, y la cantidad de flujo incidente sobre toda la superficie interna de la esfera es igual a:

$$= \Phi_i \rho \left(\frac{A_s - A_i - A_e}{A_s} \right) \tag{3.49}$$

Donde la cantidad en el paréntesis denota la fracción de flujo recibido por la superficie de la esfera sin considerar los puertos de entrada y salida. Es mucho mas conveniente escribir este termino como (1-f) en donde f es la fracción de los puertos y f $=(A_i + A_e)/A_s$. Cuando existen más de dos puertos, f es calculado a partir de la suma de las áreas de todos estos. Por razones similares, la cantidad de flujo incidente sobre la superficie de la esfera después de una segunda reflexión es:

$$= \Phi_i \rho^2 (1-f)^2 \tag{3.50}$$

Y eventualmente una tercera reflexión producirá una cantidad de flujo igual a :

$$= \Phi_i \rho^3 (1-f)^3 \tag{3.51}$$

Se deduce que después de n reflexiones, el flujo total que incide sobre toda la superficie de la esfera integradora es:

$$\sum_{n=1}^{n} \Phi_i \rho^n (1-f)^n \tag{3.52}$$

Expandiendo a una serie de potencias infinita, y dado que r(1-f)<1 , la expresión 3.52 se reduce a la siguiente forma más simple:

$$= \frac{\Phi_i \rho (1-f)}{1-\rho(1-f)} \tag{3.53}$$

La ecuación 3.53 indica que el flujo total incidente sobre la superficie de la esfera es mayor que el flujo de entrada debido a las múltiples reflexiones al interior de la cavidad. De ello se deduce que la radiación de la superficie de la esfera viene dada por:

$$L_s = \frac{\Phi_i}{\pi A_s (1-f)} \times \frac{\rho(1-f)}{1-\rho(1-f)} \tag{3.54}$$

$$= \frac{\Phi_i}{\pi A_s} \times \frac{\rho}{1-\rho(1-f)} \tag{3.55}$$

Esta ecuación se utiliza para predecir la radiancia de la esfera integradora para un flujo de entrada determinado en función del diámetro de la esfera, la reflectancia y la fracción de puerto. Obsérvese que la radiancia disminuye a medida que aumenta el diámetro de la esfera.

3.7.4. Calibración Experimental LOSA

Las mediciones experimentales mediante la técnica LOSA permiten medir la absorción de la luz a través de una llama, principalmente por las partículas de hollín tal como ya ha sido mencionado anteriormente. Esta atenuación nos permite determinar la fracción en volumen de hollín que en conjunto con la técnica MAE permite obtener los campos de temperatura mediante la obtención de la emisión del hollín. Esta última es una propiedad relevante tanto para resolver la propensión del hollín como

para estudiar la radiación en una llama. Frente a lo anterior, resulta absolutamente necesario plantear un punto de referencia. Este punto de referencia requiere de desarrollar una calibración óptica de los aparatos de medición, principalmente las cámaras utilizadas. La calibración debe considerar las mismas condiciones de medición con las cuales se ha diseñado el experimento. Lo anterior incluye conservar la distancia óptica al quemador, así como la utilización de los filtros a las longitudes de onda seleccionadas. Considerando lo anterior es posible expresar la ecuación que define la señal calibrada:

$$S_{\lambda,Calibrada} = \frac{S_\lambda}{\tau_{pyrex}} \frac{R(\lambda)}{S_{Referencia,\lambda}} \tag{3.56}$$

En la ecuación 3.56 identificamos a $S_{\lambda,Calibrada}$ como la señal resultante del proceso de calibración, a S_λ como la señal obtenida en la campaña experimental, a τ_{purex} como el coeficiente de transmisividad del pyrex o vidrio utilizado en las mediciones experimentales para entregar estabilidad a la llama de difusión (este factor puede variar dependiendo de los materiales, y en caso de no ser utilizado $\tau \approx 1$), $S_{Referencia,\lambda}$ como la señal de referencia obtenida durante el proceso de calibración expuesta a una determinada intensidad lumínica, y a $R(\lambda)$ como a la radiancia capturada por el espectrómetro durante el proceso de calibración, se puede observar el espectro de referencia en la Figura 3.15.

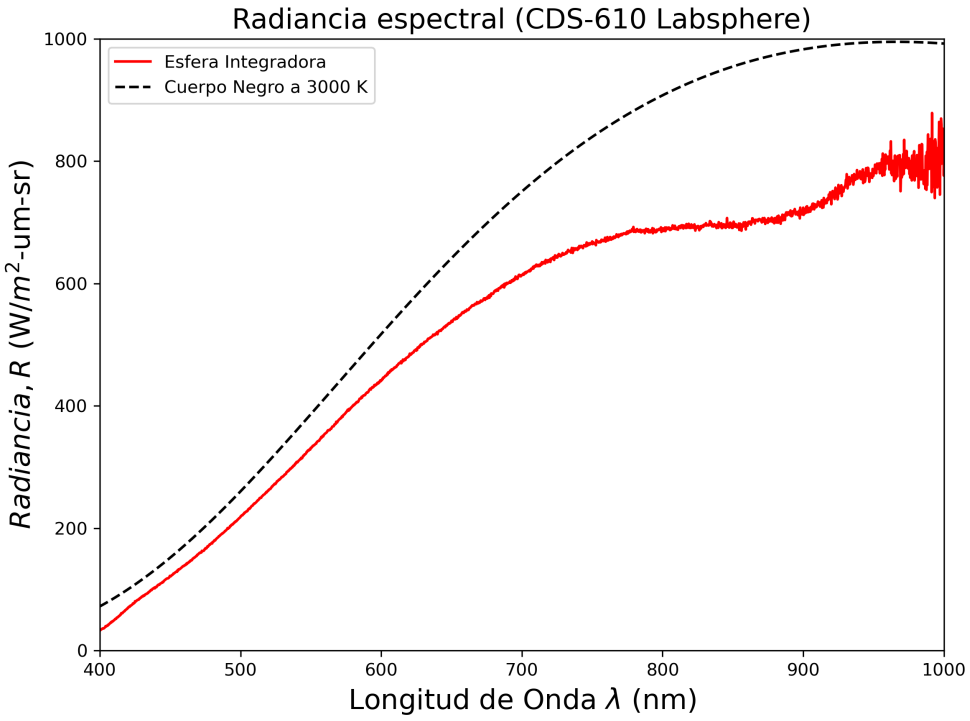


Figura 3.15: Radiancias espectrales como función de la longitud de onda a 3000 K desde la esfera de integración iluminada por una lámpara de tungsteno halógena (línea solida) y un cuerpo negro ideal (línea punteada)

3.7.5. Calibración Experimental PMT's

Para obtener información cuantitativa sobre la concentración de hollín a partir de las mediciones de LII, se requiere un procedimiento de calibración para relacionar los resultados del LII con la fracción de volumen de hollín. Un método de calibración utilizado frecuentemente es comparar las señales de LII con una fracción de volumen de hollín medido por la técnica de extinción de la luz [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86]. Sin embargo, puede introducirse una incertidumbre adicional si las condiciones de calibración se desvían de las condiciones experimentales reales, ya que las diferencias en los parámetros de la condiciones experimentales reales como la temperatura de la llama o la velocidad del flujo pueden afectar significativamente a la formación de hollín. Por otro lado, una cantidad reducida de estudios sobre el hollín han utilizado la técnica de muestreo gravimétrico, la cual consiste en medir la masa de hollín recogida en un filtro en el campo de flujo con una tasa conocida, para calibrar las señales de LII [87, 88]. Este método de calibración tiene la ventaja de evitar la incertidumbre derivada de las propiedades ópticas del hollín, pero se limita a aplicaciones con altas concentraciones de hollín, normalmente del orden de 100 ppb [87]. La espectroscopia de cavidad de anillo descendente también se ha utilizado para determinar el coeficiente de extinción del hollín para la calibración en LII [89, 90, 91].

Para resolver los problemas que se plantean en las técnicas de calibración que se han mencionado, Snelling et al. [68] desarrollaron la incandescencia inducida por láser autocompensante (AC-LII), un método para cuantificar la fracción de volumen de hollín directamente a partir de las señales de LII sin la necesidad de correlacionar los valores con otras mediciones de hollín. Esto se consigue midiendo la temperatura transitoria de las partículas de hollín con pirometría óptica de dos colores, junto con una calibración espectral de la intensidad de la luz LII utilizando una fuente de luz de banda ancha con irradiación conocida.

Para resolver la señal LII en un periodo corto de tiempo, se utilizan tubos fotomultiplicadores (PMT's en sus siglas en inglés) con tiempos de respuestas rápidos. La calibración de los PMT's se realiza mediante una esfera integradora y un espectrómetro(considerando un procedimiento homólogo a la calibración experimental para la técnica LOSA/MAE), el cual monitorea la radiancia espectral que sale desde la esfera integradora Figura 3.15. Para una radiancia espectral dada por la esfera de integración, R_s, y la ganancia de voltaje de los PMT's G_c a una respuesta de voltaje única V_c configurada en los PMT's permite generar un factor de calibración η, el cual se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{V_c}{R_s G_c} \tag{3.57}$$

Dado que el procedimiento de calibración solo involucra la radiancia espectral de la esfera de integración, esta es independiente de las condiciones locales de la llama.

3.7.6. Procedimiento de calibración

Para poder llevar a cabo las calibraciones mencionadas en las subsecciones anteriores se preparó un procedimiento para utilizar la esfera integradora modelo USLR-V08F-NMNN. A continuación se detalla el procedimiento y manual de uso creado en conjunto con mi compañera Amanda García Cabrera.

- Verificar que todos los dispositivos se encuentren conectados correctamente en cada puerto, estos corresponden a: espectrómetro CDS-610 de Labsphere, Detector de intensidad lumínica incorporado en el puerto de la esfera de integración, puerto USB para sincronización y transferencia de datos con la computadora. Además, revisar que el obturador del espectrómetro y del detector se encuentren cerrados, esto se puede verificar en las configuraciones que tiene el obturador (o "Shutter" por su nombre en ingles) las cuales son: cerrado,agujero (pinhole) y, abierto completamente. Por último, comprobar que el equipo se encuentra conectado a la red.
- Encender el equipo con el interruptor (1), posteriormente encender la fuente de alimentación (2) para la lámpara halógena, esto es necesario ya que la lámpara halógena es la principal fuente de calibración y el voltaje debe ser regulado cuidadosamente. Ambos interruptores deben estar encendidos para utilizar el software de HELIOSense, en caso de que la fuente de la lámpara halógena no esté encendida, la lámpara no será detectada en los dispositivos del software, y por tanto, no se podrá controlar el voltaje para el procedimiento de calibración.
- Comprobados los puntos anteriores ingresar al programa HELIOSense, al momento de ingresar el software buscará los dispositivos conectados. En caso de no reconocer todos los archivos es recomendable clickear la opción para realizar la búsqueda de los dispositivos nuevamente en el icono de engranaje en la barra superior. (El nombre de los dispositivos debe aparecer en color verde o **negro**)

Posibles problemas al comenzar

- En caso de que en la lista de dispositivos de la barra izquierda de la interfaz del software HELIOSense no figuren los dispositivos conectados será necesario comprobar que el archivo State Data correspondiente se encuentra cargado como la configuración actual del software. Para ello se debe encontrar la ruta del archivo correspondiente en una carpeta llamada "State File" en la unidad USB perteneciente a la esfera de integración. Se aconseja descargar los archivos contenidos en el USB a una carpeta local para que la ruta de la carpeta mencionada no dependa de la unidad conectada.
- Una vez ubicada la carpeta anteriormente mencionada y desde la interfaz del software HELIOSense en la opción **File** en la barra superior izquierda se debe seleccionar **Open State** y desde ahí se hará click en el archivo XML de State File con el nombre ***110690***. Este procedimiento se realiza para que el software cargue una configuración previamente generada por *Labsphere*.

3.7.7. Calibración del Espectrómetro

El aparato esencial para llevar a cabo una calibración radiométrica es el **Espectrómetro**. Este dispositivo permite medir la intensidad en un rango de longitudes de onda acorde a su sensibilidad permitiendo caracterizar la radiancia emitida por un cuerpo o fuente de luz. A continuación se presenta el procedimiento confeccionado en base al espectrómetro CDS-610 de Labsphere para su calibración y posterior utilización.

1. En el caso de que se realice una calibración del espectrómetro por primera vez en el computador seguir al paso 2, pero si ya se encuentra guardado uno en el equipo, proceder al punto 10.
2. Se debe elegir una configuración para el obturador del espectrómetro (pinhole, abierto o cerrado). Esta consideración en sumamente relevante ya que la apertura regula la intensidad de luz que recibirá el el espectrómetro y por tanto condiciona la calibración que recibirá el equipo. Es aconsejable dejar una indicación al momento de realizar la calibración con este detalle. Dentro de las configuraciones mencionadas se recomienda utilizar pinhole ya que se protege el espectrómetro.
3. El software HELIOSense requiere que los dispositivos como el espectrómetro presente un valor de calibración llamado *stray light factor*. Para ingresar el factor mencionado se debe seleccionar la pestaña *System* y clickear la opción *Install New StrayLight*. En la lista desplegable se selecciona el espectrómetro a utilizar, luego en la caja que dice *New factor* se ingresa el valor entregado por el certificado de LABSphere (para el espectrómetro que se menciona en este procedimiento el valor de el *stary light factor* corresponde a **0,1**) y se presiona *Add Factor*. Cuando ya está agregado debe aparecer en el historial el nombre y el factor ingresado, cabe mencionar que el software utiliza el último valor ingresado.
4. Para comenzar con la calibración se debe apretar la lista desplegable, en la cual aparece por default *No calibration*. Ahí se debe seleccionar *Create New!*. Una vez seleccionado aparece una ventana emergente en donde se deben ingresar el archivo *txt* que corresponde a la calibración espectral del espectrómetro provisto por LABSphere nombrado *HES-150 CDS 610 Cal File.txt*. Este archivo contiene los datos calibrados obtenidos en la instalaciones del proveedor y marcan la referencia para el dispositivo. (El nombre de la calibración queda a criterio del usuario).
5. Al clickear en el botón *Next* se abrirá una pestaña en donde se solicitarán los parámetros para el proceso de calibración, entre ellos el tiempo de calentamiento para la lámpara halógena. Tal como se mencionó en la subsección anterior el tiempo de calentamiento en promedio tiene una duración de 20 minutos, pero puede sufrir variaciones. En caso de que la lámpara ya se encontraba encendida se puede reducir el tiempo de calentamiento estimando la diferencia con el tiempo sugerido cuidando que la variación del voltaje en el panel de la lámpara alcance un estado estático al momento de realizar la calibración.
6. El procedimiento ofreceá la captura de un nuevo BOC (Baseline Offset Correction), respecto a la existencia de uno previamente capturado por el espectrómetro. Para la captura de este punto de referencia la fibra óptica conectada al espectrómetro no debe recibir luz ya que se busca capturar el ruido de fondo correspondiente al momento de la medición al interior de la esfera. Para esto la

lámpara debe estar apagada.

7. Posterior a la captura del BOC, la lámpara debe ser encendida, y al clickear el botón *Next* comenzará el procedimiento de calibración en donde se mostrará una gráfica con varias indicaciones en sus barras laterales. Lo importante de comprender en este punto es que el programa está mostrando el perfil de radiancia medido por el espectrómetro(en color verde) y a la vez está midiendo la variación de la señal percibida(en color negro). **Nota: Para el procedimiento de calibración la lámpara debe encontrarse en condiciones de operación mencionadas anteriormente. La lámpara puede ser previamente calentada y vuelta a encender al momento de llevar a cabo el procedimiento, o encenderla por primera vez al momento de desarrollar el procedimiento de calibración, esto modifica el tiempo de calentamiento.**

8. Cuando las fluctuaciones de la gráfica negra definida en el punto anterior la medición será lo suficientemente estable para establecer la calibración de la esfera de integración. El proceso permite detener el proceso en el momento que se desee por lo cual se aconseja que la estabilidad de la señal negra sea comprobada. En caso de no clickear para que el proceso se detenga este tendrá una duración igual al tiempo de calentamiento que se definió en un comienzo. Terminado el proceso la calibración será almacenada en la lista de calibraciones disponibles del espectrómetro las cuales se pueden consultar en la pestaña en la que se visualiza la señal medida por el dispositivo. Es importante que el tiempo de integración determinado por el proceso de calibración(En la parte superior de la gráfica del proceso) sea registrado ya que eventualmente la calibración utilizada al momento de calibrar los dispositivos (cámaras, PMT's, entre otros) requerirá dicho valor.

9. Con el paso anterior la calibración del espectrómetro está completada. Para poder utilizarla se debe seleccionar en la lista desplegable de calibraciones disponibles y marcar la opción "Apply Cal"

Los detalles de cómo utilizar el software no serán abordados en esta tesis.

4 | Aparato experimental

4.1. Composición del combustible y configuración el quemador

En la Tabla 4.1 reporta las diferentes especies encontradas en el combustible Jet A-1 utilizado para las mediciones de esta investigación, estas se presentan en unidades de mg de especie por 1,0 mL de combustible usando el método del detector de ionización en una llama por cromatografía de gases (en su sigla en inglés GC-FID) y han sido realizadas por el Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Tabla 4.1: Análisis cromatográfico del combustible comercial Jet A-1 estudiado con GC-FID.

Especies	mg de especies / mL de muestra de combustible
Pentano	$< 0{,}04$
Hexano	$0{,}087 \pm 0{,}002$
Heptano	$0{,}309 \pm 0{,}003$
Nonano	$5{,}4 \pm 0{,}1$
Decano	$8{,}2 \pm 0{,}4$
Dodecano	$11{,}6 \pm 0{,}7$
Tetradecano	$6{,}4 \pm 0{,}2$
Hexadecano	$2{,}33 \pm 0{,}07$
Benzeno	$0{,}169 \pm 0{,}006$
Etilbenceno	$0{,}176 \pm 0{,}008$
Tolueno	$0{,}25 \pm 0{,}01$
Xileno	$0{,}94 \pm 0{,}05$

Mediciones de atenuación de la luz a múltiples longitudes de onda(MW-LOSA en sus siglas en inglés) fueron llevadas a cabo en orden de recuperar las propiedades del hollín de interés, en específico la transmisividad de las partículas de hollín como se presentó en el *Marco Teórico* de esta tesis. Como un breve recordatorio, la técnica consiste en captar la emisión y la transmisividad de la llama integrando en la línea de visión, con ello es posible obtener el coeficiente de absorción local y el campo de emisión considerando el efecto de auto absorción. El setup experimental mostrado en la Figura 4.1 fue utilizado en esta campaña experimental. Un contenedor de combustible con Jet A-1 líquido fue presurizado con un gas inerte (Nitrógeno N_2) para ser inyectado directamente por un módulo de suministro de vapor (VDM por sus siglas en inglés) Bronkhorst SW-100 (7). Un flujo másico de 4,0 g/h de Jet A-1 fue vaporizado a 175 °C y fue mezclado con 0,230 l_n/m de gas metano usando un Coriolis y un medido de flujo másico termal(MFC en sus siglas en inglés), respectivamente. La mezcla vaporizada de combustibles fue suministrada por un quemador de coflujo mediante una manguera calentada a 175 °C (4). Llamas sin premezclar laminares fueron estabilizadas en un quemador tipo Gülder, sus dimensiones han sido reportadas en [92, 93]. La mezcla de combustible fue alimentada por un tuvo central mientras que el aire en coflujo fue suministrado por una sección anular a razón de 150 l_n/m, lo anterior se realizó haciendo uso de un MFC Bronkhorst SLA5853 (13). Un tubo de cuarzo montado sobre la superficie del

quemador, y con su mismo diámetro, es instalado para proteger a la llama de los movimientos del aire generado en el laboratorio(el tubo no es mostrado aquí). Para evitar cualquier condensación al interior del quemador, el tubo central que transporta el combustible y la superficie exterior del quemador [93] (1) fueron calentadas por bandas calentadoras de silicona y aisladas térmicamente por una cobertura negra de Ertalon. Para estas configuraciones y condiciones, la temperatura del tubo de combustible fue medida como 158 °C a 2 mm por debajo de la salida de combustible en el quemador utilizando una termocupla del tipo N acoplada a un DAQ(2).

4.2. Configuración experimental

Para revelar la dependencia espectral de las propiedades ópticas del hollín dentro de una llama, MW-LOSA y mediciones de emisión fueron llevadas a cabo desde la región espectral visible hasta la región cercana al infrarrojo en un rango entre los 500 nm y los 810 nm. El aparato experimental usado en esta investigación fue reportado en trabajos previos [15]. Brevemente, los LEDs pulsados (5) acoplados a una esfera integradora (6) y colimados por una lente acromática (10) generan una fuente de luz de fondo uniforme de 70 mm de diámetro, la cual es utilizada para realizar las mediciones de extinción de la luz. Además, otra lente acromática (10) enfoca la luz de fondo atenuada (LED-on) y la emisión de la llama en una rueda de filtros (11) acoplada al objetivo de una cámara EMCCD (12). Las mediciones de extinción de la luz (LED-on) y de emisión de la llama (LED-off) se realizaron secuencialmente a cuatro longitudes de onda (500±5, 532±5, 660±5, 810±5nm), sincronizando la cámara al doble de la frecuencia del LED. Un fotodiodo rápido de silicio (8) que funcionaba a 250 Hz y estaba enfocado en la punta de la llama verificaba continuamente la estabilidad de la llama mediante el análisis de la transformada rápida de Fourier (FFT).

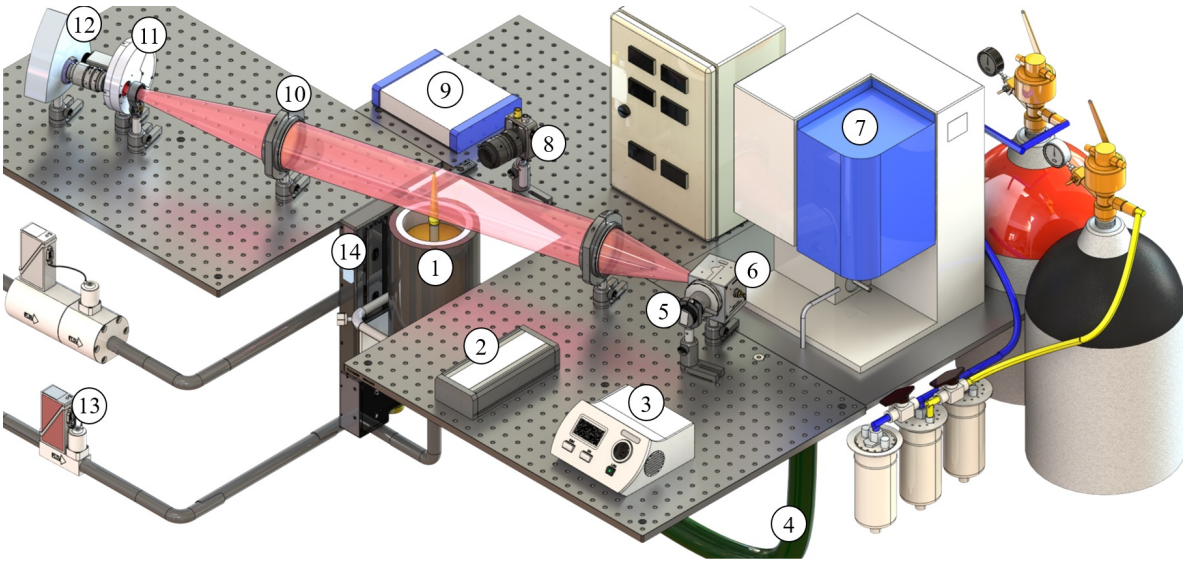


Figura 4.1: Setup experimental utilizado para mediciones de absorción/emisión a diferentes longitudes de onda, en un combustible vaporizado (1) quemador, (2) acquisición de datos, (3) controlador LED, (4) manguera principal calentada, (5) fuente LED, (6) esfera de integración , (7) VDM (Bronkhorst SW-100), (8) photodiodo, (9) generador de pulsos, (10) lentes acromáticos, (11) rueda de filtros, (12) cámara EMCCD, (13) controlador de flujo másico térmico y (14) motor lineal paso a paso.

El sistema óptico se calibró cuidadosamente obteniendo la radiancia espectral absoluta de referencia utilizando un sistema de calibración Labsphere USLR-V, compuesto por una lámpara de tungsteno de banda ancha (100 W), con un rango entre los 300 nm y los 1100 nm, acoplada a una esfera integradora de 8 pulgadas, y un espectrómetro CDS-610 calibrado y certificado por el NIST(National Institute of Standards and Technology). Se utilizaron los ajustes del montaje experimental mostrado en la imagen 4.1 conservando la distancia focal del experimento entre la cámara y el centro del quemador. Se registró la respuesta de la cámara para cada filtro utilizado (532 nm, 610 nm, 660 nm y 810 nm), obteniendo factores de calibración (γ=15,5×10^3, 31,2×10^3, 14,6×10^3 y 35,5×10^3 W/m^3/sr) desde el visible al infrarrojo, respectivamente. Estos factores de calibración fueron aplicados durante el procesamiento de la informaciçón experimental siguiendo el procedimiento descrito en 3.7.4, específicamente en la ecuación (3.56).

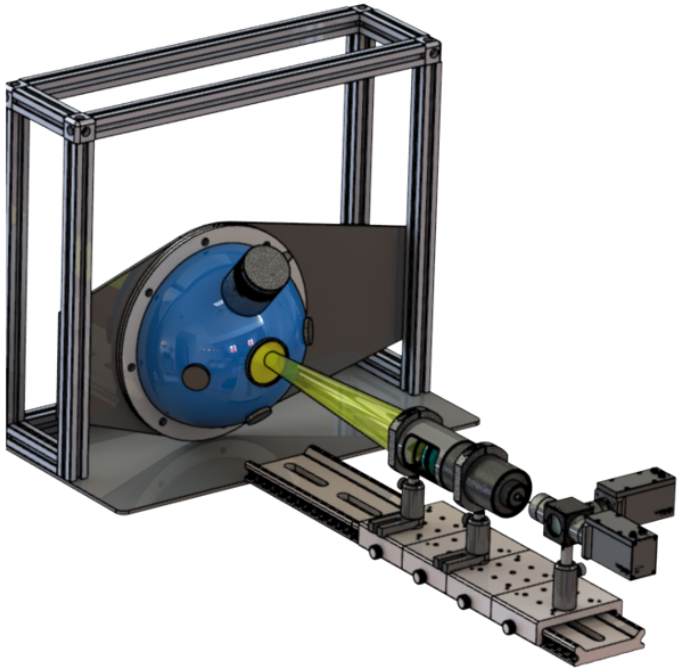


Figura 4.2: Setup experimental utilizado para calibraciones radiométricas. Fuente: EC^2G.

La figura 4.2 es referencial ya que para las mediciones con la técnica LOSA y MAE, no se utiliza PMT's, sino que una cámara de al menos 12 bits por pixel, como se describe en las secciones anteriores.

5 | Resultados

La metodología descrita anteriormente fue aplicada sistemáticamente para obtener un conjunto de 250 imágenes para cada longitud de onda. Además, una calibración adecuada fue realizada para cada parámetro, permitiendo obtener las propiedades del hollín que se describen a continuación.

5.1. Resolución espacial para las propiedades del hollín

La Figura 5.1 muestra los campos de T_s, β, fracción orgánica y fracción de madurez de la llama de combustible Jet A-1 transportada por metano. Esta llama muestra una distribución similar para las observadas en llamas de combustibles alcanos y alquenos. Los valores máximos de la temperatura de hollín $T_{s,max}$=1953 K son observados en el borde exterior de la llama y la región más fría es encontrada a lo largo del eje central de la misma, aproximadamente a unos $T_{s,min}$=1585 K. Es importante notar que esta temperatura es determinada utilizando una longitud de onda de 810 nm para minimizar los efectos de dispersión, y luego se utiliza para calcular la intensidad del cuerpo negro en T_s para calcular las relaciones de la Eq. (3.40). La distribución espacial de β reportada en la Fig. 5.1(b) muestra pequeños grados de madurez del hollín(altos valores de β) a lo largo del eje de la llama, especialmente en la región inferior de la llama. La cantidad de compuestos orgánicos (aumentando β) disminuye hacia la punta de la llama y el lado del oxidante, donde las temperaturas son mayores. Para observar mejor estos efectos y cuantificar las cantidades relativas de compuestos orgánicos y grafito, β fue usado para definir un porcentaje de ambos componentes (ver Fig. 5.1 de [15] y el trabajo realizado por Bescond et al. [61] para mayores detalles). Estos resultados son mostrados en las Figuras 5.1(c) y (d).

Una vez que el coeficiente β es obtenido, y una cantidad relativa de material orgánico/grafito es determinada, la función de absorción del hollín puede ser estimada. La distribución espacial de $E(m)$ es mostrada en la Figura 5.2 (a) para una longitud de onda de 810 nm. Para conocimiento de este autor, es la primera vez que la distribución bidimensional de la función de absorción del hollín (y el nivel de madurez de las partículas de hollín) ha sido reportado para una llama de Jet A-1. Valores altos de $E(m)$ corresponden a niveles más altos de madurez en el hollín o a un mayor contenido de hollín grafítico. Un valor máximo de 0,366 es encontrado a lo largo de los límites de la llama a la longitud de onda utilizada (810 nm),la cual es similar a los valores en un rango espectral para el hollín maduro de las llamas de etileno a presión atmosférica [15, 61]. El campo de $E(m, 810)$ es requerido para estimar la fracción en volumen de hollín desde las mediciones de extinción (ver Eq. (3.20)). Los enfoques tradicionales para la obtención de las distribuciones comentadas emplean un valor constante de $E(m)$ para la madurez del hollín en toda la llama [94], usualmente cercano a 0,37-0,4. Sin embargo, la variación espacial de $E(m, 810)$ puede tener un fuerte impacto sobre los valores recuperados de f_s [15]. Por lo tanto, es muy importante tomar en cuenta la variación espacial de las propiedades ópticas del hollín a lo largo de una llama. La Figura 5.2(b) muestra la distribución de la fracción en

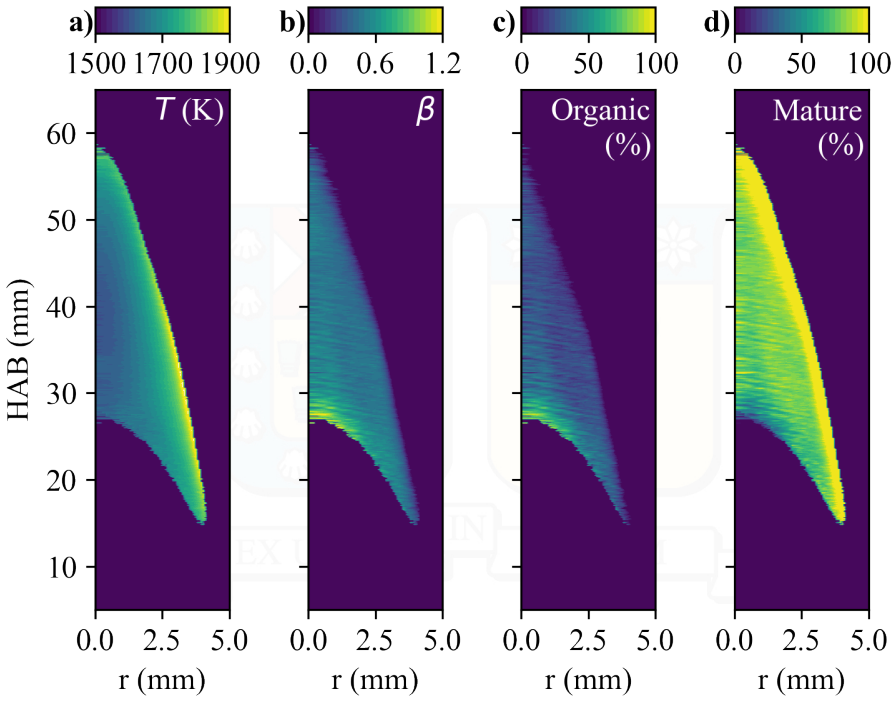


Figura 5.1: Campos de (a) temperatura del hollín, (b) índice de madurez del hollín, (c) fracción orgánica y (d) fracción madura de una llama de difusión de Jet A-1 dopada con metano.

volumen de hollín, la cual se extiende desde los 15 mm hasta los 60 mm de altura sobre el quemador (HAB), con la mayor concentración de hollín ($f_{s,max}$=3,79 ppm) alrededor de HAB=45 mm sobre el eje de la llama. Esta distribución de f_s es diferente de las reportadas para llamas de difusión de combustibles gaseosos [63], en donde las mayores concentraciones de hollín son encontradas a lo largo de las alas de la llamas. Sin embargo, este comportamiento ha sido reportado en llamas de difusión producidas a partir de combustible líquido, tales como n-heptano [93] y parafina [95], en donde los mayores valores de concentración de hollín se encuentran cercanos a la región central de la llama. Este comportamiento puede ser atribuido al mejoramiento de los procesos de crecimiento superficial del hollín por la condensación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH por su sigla en inglés) en la región central de la llama [11], o debido a una reactividad superficial mejorada como consecuencia de una mayor cantidad de compuestos orgánicos dentro de las partículas de hollín. En una llama laminar de Jet A-1 dopada con vapor de nitrógeno, Saffaripour et al. [14] reportó la mayor concentración de hollín($f_{s,max}$=2,6 ppm) sobre la línea central de la llama. Aunque el gas portador utilizado era reactivo (CH_4), una distribución del hollín similar a la de este estudio fue observada. El análisis de la simulación numérica desarrollada por Saffaripour et al. [14] predice una baja concentración de hollín en el centro de la llama, debido a la subestimación de la concentración de PAH en esta región.

La distribución espacial de T_s y f_s fue utilizada para determinar la intensidad del flujo de calor radiativo ($\nabla \cdot \dot{q}_R$) liberado por las partículas de hollín (ver Fig. 5.2(c)). Las regiones de la llama con menos f_s, pero mayor T_s emiten radiación térmica más intensa que las regiones con un comportamiento contrario, como se observa cerca de los *wings* y sobre la región central de la llama, respectivamente. Este

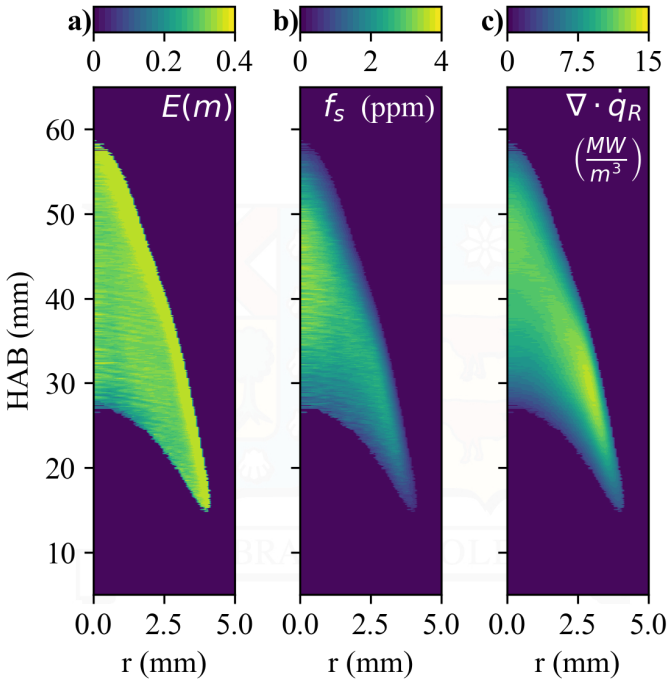


Figura 5.2: Campos de (a) función de absorción, (b) fracción en volumen de hollín y (c) divergencia del flujo de calor radiativo de una llama de difusión de Jet A-1 dopada con metano.

comportamiento puede ser resultado de una mejora en la producción de hollín (combustión incompleta) y la dependencia exponencial entre la T_s y la emisión de cuerpo negro (I_λ^{bb}).

5.2. Perfiles locales

Para complementar el análisis, valores locales de las propiedades del hollín son mostrados en la Figura 5.3 en dos locaciones de interés, estas son la línea central de la llama y la ubicación del máximo valor para la fracción en volumen de hollín (*wing*), ambas consideradas para cada altura. Además, la integración de la fracción en volumen de hollín, definida como $B_s(z) = \int 2\pi r f_s(r)\, dr$ es también mostrada en la figura, para una breve descripción de esta propiedad es posible consultar la subsección 3.6.2.

La temperatura del hollín (mostrada en la Figura 5.3(a)) es menor a los 1620 K en el comienzo de la línea central de la llama en comparación con las altas temperaturas sobre los 1800 K sobre el wing de llama, cercano a la zona de reacción. Por lo demás, T_s permanece aproximadamente constante cuando el máximo es cercano a los bordes de la llama (sobre aproximadamente los 30 mm de HAB), e incrementa con la altura sobre la línea central de la llama, como los procesos de oxidación que son mucho más intensos con la altura. La baja temperatura observada en la línea central de la llama puede atribuirse a una mayor pérdida de calor por radiación asociada al aumento de la carga de hollín cerca de la línea central de la llama, que también se encontró en estudios de llamas de coflujo de n-heptano dopadas con mezclas de tolueno/iso-octano [96].

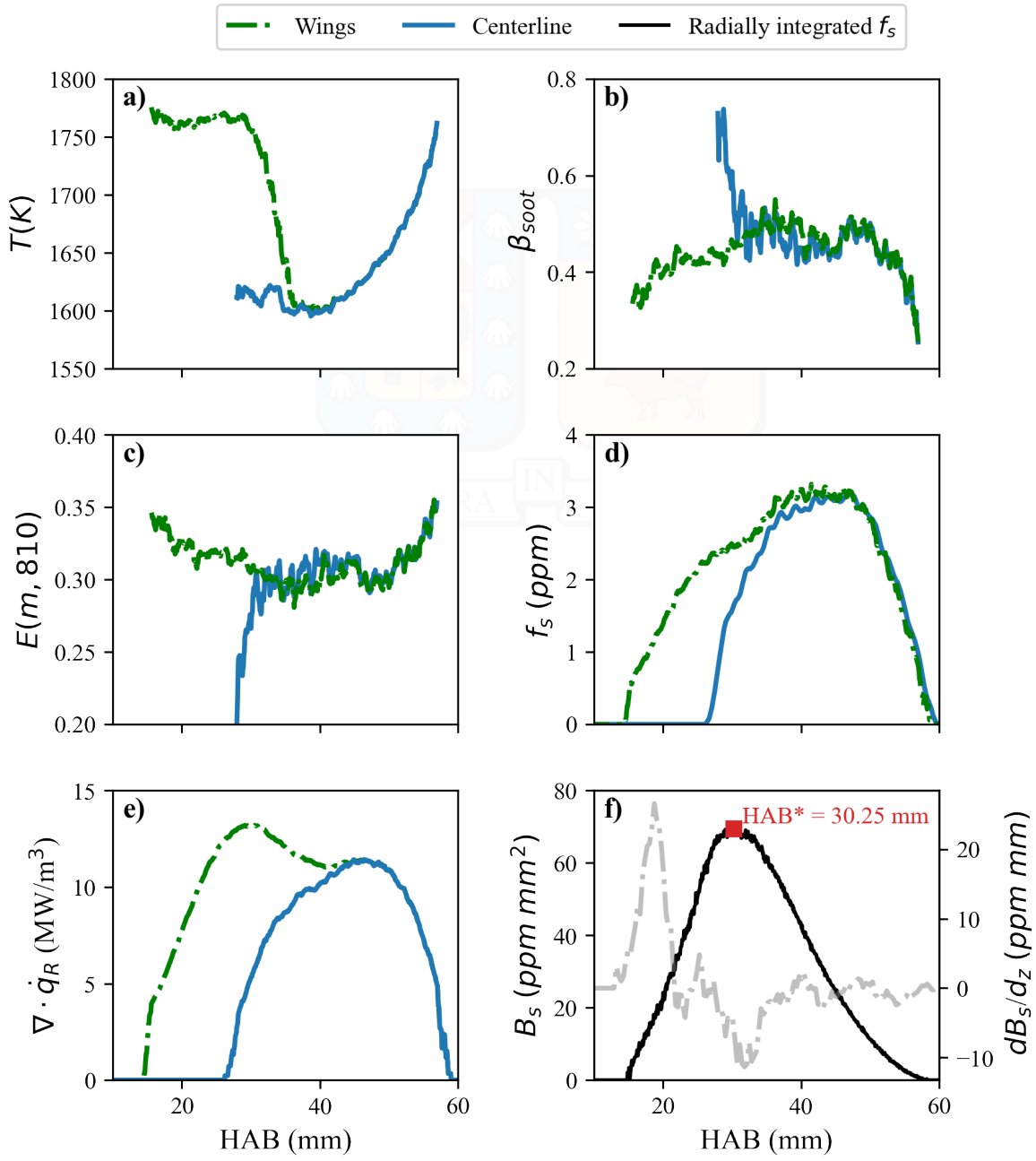


Figura 5.3: Propiedades del hollín recuperadas en función del HAB: (a) temperatura del hollín, (b) índice de madurez del hollín, (c) función de absorción del hollín, (d) fracción volumétrica del hollín, (e) divergencia del flujo de calor radiativo liberado por el hollín y (f) fracción volumétrica del hollín integrada radialmente y tasas de producción de hollín. El wing de la llama corresponde a la trayectoria donde se encuentra $f_{s,max}$ en cada HAB.

El índice de madurez β es mostrado en la Figura 5.3(b). La maduración es el proceso en el cual las partículas pierden el hidrógeno alocado en su superficie y van transformándose más en grafito, y se cree que está controlado por la temperatura y los tiempos de residencia de las partículas en las zonas de alta temperatura, así también es mencionado en el trabajo de J.J. Cruz et al. [97]. En este contexto,

el aumento de la altura es una medida del incremento del tiempo de residencia de las partículas de hollín. Por lo tanto, las partículas de hollín incrementan su grado de madurez (el índice β decrece) para posiciones mayores sobre la salida del quemador. Además, β es mayor cerca de la línea central de la llama que en las alas, donde la temperatura es menor. Este comportamiento puede ser usado para encontrar correlaciones que enlacen la temperatura en una posición en la llama dada con el nivel de madurez de las partículas, en orden de desarrollar modelos de producción de hollín considerando la madurez, la cual usualmente no es considerada.

La Figura 5.3 muestra $E(m, 810)$, la cual representa un comportamiento similar, pero opuesto, que el coeficiente β. Los valores de $E(m, 810)$ se encuentra entre 0,28-0,37 sobre la localización de $f_{s,max}$(posiciones con mayor fracción en volumen de hollín), similar a las que se encuentran en las llamas de difusión del etileno. Por otro lado, menores valores se encuentra cercanos a la línea central bajo un HAB de 35 mm, donde las partículas presentan una mayor cantidad de compuestos orgánicos. Como se muestra en la Figura 5.3(d), los valores máximos de f_s son encontrados sobre la parte superior de la región central de la llama. Este comportamiento puede ser atribuido a una mejora en la producción de PAH en el centro de la llama [96], debido a la gran cantidad de compuestos aromáticos presentes en el combustible Jet A-1, tales como el benceno, etilbenceno, tolueno, xileno, entre otros. Como se observó en los campos bidimensionales, la mayor temperatura sobre las alas de la llama en la porción más pequeña de esta compensa los valores más pequeños de la fracción en volumen de hollín en esa zona, resultando en mayores niveles de radiación local (Figure 5.3(e)). La fracción en volumen de hollín integrada radialmente B_s es mostrada en la Figura. 5.3(f). Estas cantidades sirven como un indicador de la competición entre los procesos de formación y oxidación del hollín. Su máximo ocurre aproximadamente en el centro de la llama a un HAB = 32 mm (marcado con un punto rojo en la Figura 5.3(f)), y esta indica la localización donde estos procesos son balanceados. Además, B_s es igual a cero a un HAB = 60 mm, indicando que el hollín se encuentra completamente oxidado antes de ser liberado de la llama (considerando la llama bajo el punto de punto de humo, o smoke point por sus nombre en inglés). El eje derecho de la Figura 5.3(f) muestra la derivada de B_s con respecto a la altura tomando el HAB como referencia. Estas cantidades representan una medida de la formación de hollín general y las tazas de oxidación en la llama, donde la formación domina por sobre el proceso de oxidación para un HAB<HAB*(se indica en al Figura 5.3(f)), y vice-versa.

6 | Discusiones y conclusiones

6.1. Análisis General

En orden de realizar un análisis global de la propensión del hollín, la función de densidad de probabilidad (PDF en sus siglas en inglés) de cada propiedad del hollín es presentada en la Figura 6.1, considerando la llama completa. Como se muestra en la Figura. 6.1(a), la mayoría del hollín de la llama se encuentra a temperaturas cercanas a 1626 K, y la ocurrencia de altas temperaturas en el hollín es baja debido a que está altamente localizado en un región cercana a los bordes de la llama. Los valores obtenidos por $E(m, 810)$ (Figura. 6.1(b)) muestran una distribución estrecha con un valor máximo de 0,365, y un amplia región de $E(m, 810)$ con valores entre 0,1 y 0,25, correspondiente al hollín con mayor concentración de orgánicos producidos en la vecindad de la línea central en la parte inferior de la llama. La Figura 6.1(c) muestra la fracción en volumen de hollín calculada usando el supuesto común de un valor constante para la función de absorción $E(m) = 0,3743$ (partículas de hollín completamente maduras $f_{s,\text{maduro}}$) y la Figura 6.1(d) muestra la fracción en volumen de hollín f_s calculada con su nivel real de madurez, por ejemplo, considerando la variación espacial de la función de absorción. Es posible observar que que los valores de f_s están desplazados hacia la derecha en comparación con $f_{s,\text{maduro}}$, representando un incremento global de la fracción en volumen de hollín como se observa en el estudio previo de Jérôme Yon [15]. La Figura 6.1(e) muestra la PDF de radiación térmica local, la cual esta homogéneamente distribuida en toda la llama, con la mayor ocurrencia de valores alrededor de 11 MW/m^3 los cuales son localizados cercanos a las zonas de la llama de alta temperatura próximo a los bordes de la llama. Además, la Figura 6.1(f) muestra la distribución de probabilidad del coeficiente β. En esta llama, la mayoría de las partículas de hollín presentan un índice de madurez cercano a $\beta = 0.48$, lo cual resulta en un porcentaje de componentes maduros de alrededor de un 78 % , lo que deduce 22 % de componentes inmaduros, como es presentado en las funciones de distribución de probabilidad de las Figuras 6.1(g) y (h).

Es posible notar que las distribuciones para la función de absorpción como para el porcentaje de componentes maduros presentan un segundo peak en la distribuicón para los valores más altos. Es complicado poder comprender este tipo de peaks, y lo más preciso es asociarlo al error que se puede percibir en los bordes de los campos de la llama ya que es donde se acumula la mayor dispersión del error, así como los valores más altos para la temperatura y la fracción en volumen de hollín. Analizando de manera más profunda, es complicado concebir que las partículas de hollín se encuentren completamente carbonizadas, aunque en este estudio no se analiza el tiempo de residencia de las partículas y solo se pueden estudiar los efectos de la temperatura sobre el proceso de oxidación dado que se requieren más pruebas de otros estilos para poder determinar con mayor precisión el grado de madurez de las partículas de hollín, es posible comprender que existe un sesgo impuesto que permite centrar el análsis en bajo el enfoque de dos componentes (inmaduro y maduro), dejando de lado la caracterítica amorfa

de las partículas que para el conocimiento del autor de esta tesis aún es un desafío y un área por explorar.

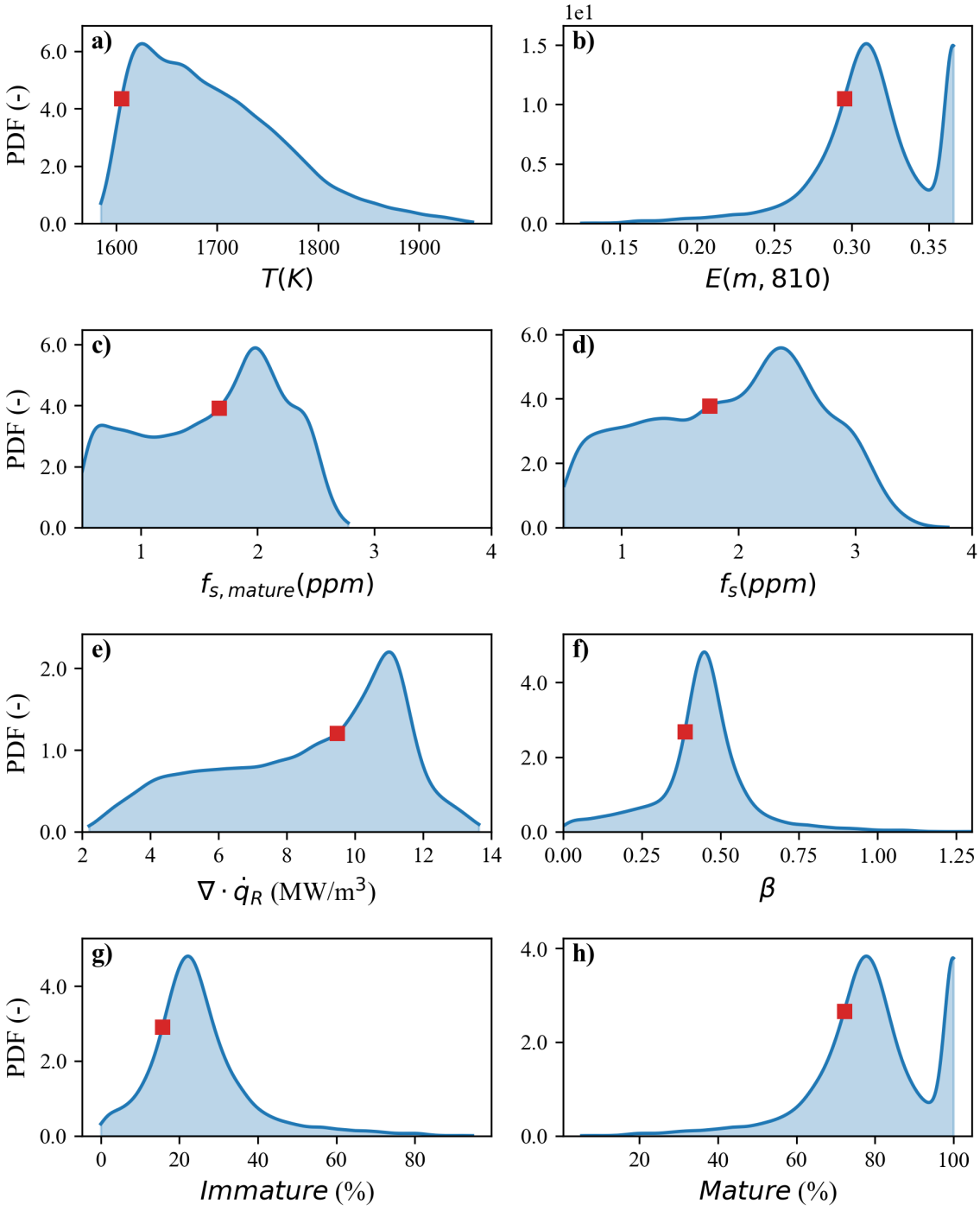


Figura 6.1: Función de densidad de probabilidad construida para cada propiedad del hollín para los cambos bidimensionales de toda la llama. El símbolo rojo representa el valor medio obtenido para cada propiedad.

6.2. Análisis del Error

Tal como se describe en la sección 3.6.4 se desarrolló un análisis de montecarlo para poder dimensionar la dispersión en los resultados experimentales obtenidos para la llama de Jet A-1. En principio se considera la media y la desviación estándar que se puedan obtener a partir del set de datos experimentales para aplicarlo sobre la transmisividad y emisión calculada. Este análisis permite poder visualizar el efecto en una de las propiedades más importantes para este estudio, la temperatura del hollín (T_s). Como se observa en la figura 6.2 a) el error en promedio no supera el 20 % en las regiones cercanas a los bordes, aunque considera que la deviación en algunos píxeles (considerando la resolución de la cámara utilizada), principalmente en la parte baja de la línea central y en la parte superior, alcanza una desviación del 30 %, esto se puede deber a varios motivos, dentro de ellos errores experimentales asociados al desempeño de la técnica, o a desviaciones generadas en la óptica y/o el tubo de cuarzo utilizado para estabilizar la llama, lo importante es que según se reporta en la literatura el error relativo es bastante aceptable. Aún más importante resulta que una de las regiones de mayor interés, como lo es el wing a un HAB = 30mm, presenta la menor desviación con valores por debajo del 10 %. Esto nos entrega *seguridad* para poder analizar en específico esa región que es de las más intensas en cuanto a flujo radiativo se refiere.

Tomando en cuenta los campos de la figura 6.2 b) y c) es posible observar que la desviación respecto a la media de esos campos es bastante alta. Para el caso del campo b) se visualiza que, al contrario del campo a), la región con mayor variación se encuentra a un HAB = 30 mm cercano al borde, región de mayor temperatura como se pudo observar en el análisis anterior, pero disminuye gradualmente hacia la lína central. Es importante notar esta desviación ya que se piensa con este estudio y otros [97], que la temperatura es el gran conductor de la madurez de las partículas, debido a la presencia de una alta correlación, pero al momento de analizar la desviación resulta poco concluyente. Bajo la limitada experiencia del autor de esta tesis, y la información recopilada para este trabajo, es de la consideración de quien escribe que la desviación es un efecto del error acumulado desde la técnica, así como del cálculo de la temperatura al momento de trabajar con los ratios de la ecuación (3.40), debido al cálculo de la intensidad de cuerpo negro asociado a la emisión de las partículas de holín. Además, considerando la misma ecuación, es posible que el proceso de deconvolución se adicione como una fuente de error importante, tal como se puede reportar en [98, 99]. Respecto al campo c) se puede observar un efecto similar, aunque la dispersión relativa es menor en comparación al campo b), es posible asociar los mismos efectos sobre la resolución de E(m) propuesta por J.Yon et al. [15] al proceso de minimización aplicado para iterar sobre la obtención del coeficiente de madurez. Cabe mencionar que ha sido una gran fuente de discusión la incerteza que presenta la función de absorción.

Respecto al campo d) que representa el error relativo de la fracción en volumen de hollín (f_s) es posible percibir que en los bordes es donde se acumula mayor error en las mediciones (similar a T_s), pero las regiones de interés principalmente en el centro de la llama y cercano al wing de la llama en la región del wing a un HAB = 30mm es posible percibir porcentualmente menor error para las medidas. Este error es relativamente menor que el de la función de absorción, pero considera el proceso de deconvolución para los campos de K_a, al menos para 810 nm, pero es posible que el error sea atenuado al calcular los coeficientes de absorpción a partir de la temperatura del hollín. Por último,

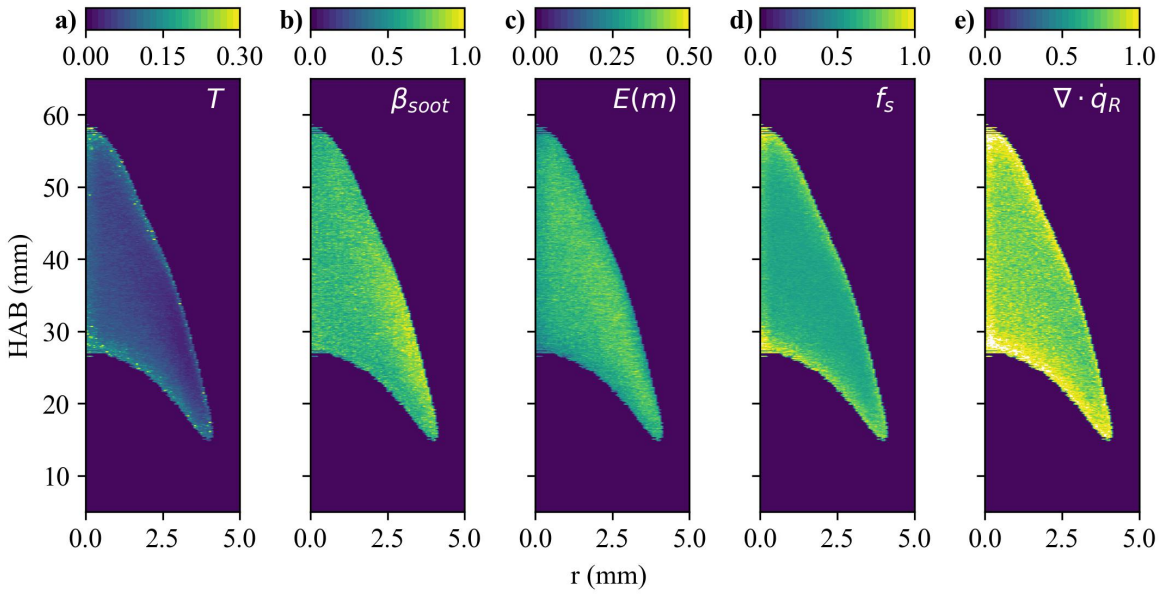


Figura 6.2: Campos de error relativo de a) temperatura del hollín, b) coeficiente de madurez, c) función de absorpción, d) fracción en volumne de hollín y e) divergencia del flujo de calor radiativo de una llama de difusión obtenidos mediante un proceso de montecarlo.

el campo e) referido al error relativo de la divergencia del flujo radiativo considera las contrinuciones desde la deconvolución de los campos de absorpción como de los campos de emisión, por lo que es el resultado que alberga la mayor contribución de errores al momento de resolver la RTE mediante el método DOM y por ello se pueden observar grandes cantidades de error en los bordes y una alta dispersión contenida dentro de la llama, frente a esto capturar el efecto de la radiación emitida parece ser bastante complicado, es que para esto se realizan una serie de supuestos para lograr su resolución. Algunos de estos supuestos asumen las contribuciones radiativas de las partículas de CO_2 y H_2O dentro de la resolución, sumados a la estimación de las partículas de hollín el cual toma la temperatura a partir del campo deconvolucionado T_s. Frente a esto es parte del mayor de los sentidos encontrar altas variaciones en este tipo de campos, y seguramente podrían ser atenuadas con mejoras en el desempeño de las técnicas LOSA y MAE, así como mediciones espectrales de las concentraciones de H_2O y CO_2 , identificando las bandas de emisión específicas.

6.3. Conclusión

Un estudio experimental fue llevado a cabo para cuantificar la propensión de generar hollín, la radiación térmica y, por primera vez, la madurez de las partículas de hollín en una combustible de Jet A-1 comercial dopado con metano en una llama de difusión en coflujo laminar. Las distribuciones de la fracción en volumen de hollín, temperatura, índice de madurez, porcentaje de componentes orgánicos y grafito (bajo el supuesto de que la cantidad de compuestos amorfos es nula), la función de absorción y la divergencia de el flujo radiativo fueron medidas y analizadas. Los resultados muestran dos regiones principales de producción de hollín, la primera zona se localiza a lo largo de los wings de la llama desde

a base de llama visible extendíendose por el borde de la llama, lo cual es similar a la distribución f_s de llamas de hidrocarburos gaseosos típicas como llamas de etileno, metano, propano, entre otras, y una segunda región distribuida por sobre la parte superior de la región central de la llama característico de combustibles que se encuentran en estado Gaseoso a condiciones ambientales.

El valor máximo de f_s es encontrado cercano a la línea central de la llama coherente con las altas concentraciones de hollín en esa región, en comparación con los combustibles gaseosos de hidrocarburos convencionales que puede explicarse por procesos de crecimiento superficial de PAH más intensos, o debido a los aromáticos presentes en la composición del combustible así como las interacciones con aquellas especies que no se han descompuesto completamente ya sea por diferencias en la disponibilidad de oxígeno o considerando que el Jet A-1 es un compuesto más pesado considerando su alta composición por n-decano. Los campos de T_s muestran valores altos en los wings de la llama alcanzando el peak en el borde exterior de la llama, y baja temperatura sobre la línea central. En las zonas de alta temperatura, los valores encontrados para β fueron más bajos, revelando la fuerte dependencia del proceso de maduración con la temperatura, por lo que con este estudio se puede asociar una alta maduración de las partículas de hollín en regiones de mayor temperatura, esto podría guiar eventuales aplicaciones o modificaciones que busquen aumentar el grado de madurez de las partículas con consecuencias sobre los contaminantes en procesos industriales con la intención de reducir la presencia de orgánicos que puedan ser más perjudiciales para la salud de los seres vivos, así como afectar el medio ambiente.

El flujo de calor radiativo emitido por la llama es alto en las regiones de las alas, donde se midieron altos valores de T_s y relativamente bajos valores de f_s. Se observaron valores similares de $\nabla \cdot \dot{q}_R$ en la región central de la llama con respecto al wing. Esta distribución de $\nabla \cdot \dot{q}_R$ podría explicarse por el aumento de la pérdida de calor por radiación asociado a el aumento de la carga de hollín en la línea central de la llama compensando la baja temperatura que se puede presenciar. Además, se observaron más compuestos orgánicos en la región interna de las llamas, lo cual podría atribuirse a una mejora en la producción de precursores de hollín debido a la gran cantidad de compuestos aromáticos, tales como el benceno, tolueno, xileno, entre otros, descritos por la chromatografía de gases, presentes en el combustible Jet A-1 utilizado en esta campaña experimental. Por otra parte, el hollín maduro siempre está presente alrededor del borde exterior de la llama, de forma similar a la distribución de madurez del hollín que se ha registrado en las llamas de combustibles gaseosos. Este fenómeno que presenta una alta correlación con la temperatura del hollín puede ser comprendido ante la presencia de oxígeno y los procesos de oxidación que se dan producto del O_2 y el radical OH acelerando la reducción de dichas partículas y contribuyendo a *retirar* los compuestos orgánicos presentes en la superficie e incluso en áreas internas de las mismas partículas.

Los resultados presentados en este estudio permiten avanzar en la comprensión de la formación de hollín en el combustible comercial Jet A-1, y también proporcionan un amplio conjunto de datos para la validación de los modelos de producción de hollín así como el proceso de maduración de las partículas, dado que no cabe duda que si bien la combustión se ha encaminado a un futuro menos contaminante, necesario para nuestro planeta y la vida en él, la cantidad de contaminantes en el aire no ha dejado de incrementar y el efecto de las partículas de hollín es sin duda uno de los más perjudiciales para la vida sobre el planeta.

6.3.1. Trabajo Futuro

Dentro de las líneas de trabajo desarrolladas en el laboratorio EC^2G y las posibilidades colaboración propias de los pioneros del proyecto que impulso esta tesis, se propone colocar atención a las siguientes consideraciones e ideas:

Metodología experimental

- La temperatura alcanzada por el VDM fue inferior a la que se puede consultar por literatura para el proceso de vaporización del Jet A-1($\approx 175°C$). Esto trajo complicaciones para operaciones posteriores con el rack del quemador Gülder, así como generar diferencias con campañas experimentales posteriores a la que se realizó para obtener el set de datos experimentales utilizados en esta tesis y en el artículo titulado "Soot properties characterization of aviation Jet A-1 laminar non-premixed coflow flame.
- Queda como tarea lograr una metodología en base al punto anterior para alcanzar replicabilidad en las llamas de combustibles líquidos. Idea para ello requiere de la dilusión de dichos combustibles utilizando Nitrógeno (N2) en los estanques conectados al VDM. Estas ideas provienen de ensayos experimentales similares realizados por M. Saffaripour et al.

Enfoques de investigación

- Asegurados los puntos experimentales es posible desarrollar campañas que produzcan set de datos relativos a la producción de hollín, así como la radiación emitada para el Jet A-1 a distintas condiciones de oxígeno, variando el índice de oxígeno desde 15 % a 35 %.
- Respecto al área de los combustibles Jet, y las tendencias mundiales respecto al Hidrógeno y el Amoniaco, resulta interesante incorporar el análisis de mezclas que consideren la adición de estos gases para analizar su propensión al hollín y levantar información desde un enfoque experimental para prontas comparaciones y/o aplicaciones en el área aeronáutica.
- Tomando las campañas experimentales de Saffaripour et al. resulta extremadamente interesante incorporar cromatografía de gases o la técnica TEM al análisis realizado en el laboratorio EC^2G. De lograr fondos resultaría en una tremenda oportunidad de explotar dichas técnicas que complementarían tremendamente los modelos numéricos desarrollados por la sección numérica del magíster. Lo anterior, considerando que actualmente existen muy pocos puntos de ajuste para dichos modelos.
- Considerando el cálculo para obtener la divergencia del flujo radiativo resulta especialmente interesante poder obtener las concentraciones de H_2O y CO_2 con una cámara multiespectral que permita capturar de manera simultánea, a diferentes bandas espectrales, dichas concentraciones con la intención de cuantificar y precisar el efecto sobre la emisión de la llama en general. Existen algunos trabajos [100] que hacen referencia a los distintos métodos de resolución para la RTE que podrían ser analizados y complementados con la información de las mediciones experimentales

propuestas. Cabe mencionar que esta característica no es encontrada en otros trabajos, en conjunto con el set de mediciones experimentales como temperatura, concentración y madurez del hollín, lo que representa una increíble oportunidad de desarrollar y explotar este conocimiento.

Colaboración con otros departamentos y grupos de investigación local

- El equipo de investigación Nanobio USM de la Universidad Técnica Federico Santa María adquirió un microscópio de efecto túnel. Este aparato podría resultar de especial interés al momento de estudiar la morfología y composición del hollín ya que permitiría, en caso de que los recursos y circunstancias se dieran, caracterizar el diámetro y porcentaje de orgánicos presentes en los aglomerados a distintas alturas. Esta información, en caso de levantarse, contribuiría enormemente a la compresión de los fenómenos de formación del hollín, así como también entregaría una gran cantidad de información para complementar las simulaciones numéricas, no solo de llamas Jet sino que de distintos tipos de combustibles.
- Tal como se mencionó en la sección 4.1, la cromatografía de gases para poder conocer la composición de los combustibles permite alimentar el análisis de estos y guiar las conclusiones principales sobre el la propensión del hollín. En esta oportunidad se ha encargado el trabajo al Departamento de Química de la Universidad Técnica Federico Santa María. Sería realmente valioso poder generar un vínculo entre el laboratorio y dicho departamento para que los mecanismos químicos utilizados por la sección numérica del magíster reduzcan el grado de simulitud con la data experimental con la cual se están comparando. Además, en experiencias como las de Saffaripour et al. mencioandas en las secciones anteriores la cromatografía de gases permite conocer la evolución del consumo de especies en una llama resultando en extremo importante para conocer la evolución en las tasas de formación así como en la formación misma del hollín.

Bibliografía

[1] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, and C. S. Zender. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11):5380–5552, 2013.

[2] ÖL Gülder, DR Snelling, and RA Sawchuk. Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 26, pages 2351–2358. Elsevier, 1996.

[3] Longhua Hu, Shixiang Liu, and Xiaolei Zhang. Flame heights of line-source buoyant turbulent non-premixed jets with air entrainment constraint by two parallel side walls. *Fuel*, 200:583–589, 2017.

[4] Hope A. Michelsen, Meredith B. Colket, Per-Erik Bengtsson, Andrea D'Anna, Pascale Desgroux, Brian S. Haynes, J. Houston Miller, Graham J. Nathan, Heinz Pitsch, and Hai Wang. A review of terminology used to describe soot formation and evolution under combustion and pyrolytic conditions. *ACS Nano*, 14(10):12470–12490, 2020. PMID: 32986401.

[5] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core–shell internal nanostructure of soot – a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100:508–536, 2016.

[6] Kyle J. Daun, Kevin A Thomson, Fengshan Liu, and Greg J. Smallwood. Deconvolution of axisymmetric flame properties using tikhonov regularization. *Applied optics*, 45(19):4638–4646, 2006.

[7] L.H. Liu and J. Jiang. Inverse radiation problem for reconstruction of temperature profile in axisymmetric free flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70(2):207–215, 2001.

[8] David S Lee, DW Fahey, Agnieszka Skowron, MR Allen, Ulrike Burkhardt, Q Chen, SJ Doherty, S Freeman, PM Forster, J Fuglestvedt, et al. The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018. *Atmospheric Environment*, 244:117834, 2021.

[9] Cheng Zhou and Joyce E Penner. Aircraft soot indirect effect on large-scale cirrus clouds: Is the indirect forcing by aircraft soot positive or negative? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(19):11–303, 2014.

[10] Dustin Witkowski, Katsufumi Kondo, Gokul Vishwanathan, and David Rothamer. Evaluation of the sooting properties of real fuels and their commonly used surrogates in a laminar co-flow diffusion flame. *Combust. and Flame*, 160(6):1129–1141, 2013.

[11] Tongfeng Zhang, Liyun Zhao, Mohammad Reza Kholghy, Sébastien Thion, and Murray J Thomson. Detailed investigation of soot formation from jet fuel in a diffusion flame with comprehensive and hybrid chemical mechanisms. *Proc. Combust. Inst.*, 37(2):2037–2045, 2019.

[12] Chiara Saggese, Ajay V Singh, Xin Xue, Carson Chu, Mohammad Reza Kholghy, Tongfeng Zhang, Joaquin Camacho, Jennifer Giaccai, J Houston Miller, Murray J Thomson, et al. The distillation curve and sooting propensity of a typical jet fuel. *Fuel*, 235:350–362, 2019.

[13] Meghdad Saffaripour, M Kholghy, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. A numerical and experimental study of soot formation in a laminar coflow diffusion flame of a jet a-1 surrogate. *Proc. Combust. Inst.*, 34(1):1057–1065, 2013.

[14] Meghdad Saffaripour, Armin Veshkini, Mohammadreza Kholghy, and Murray J Thomson. Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of jet a-1, a synthetic kerosene, and n-decane. *Combust. Flame*, 161(3):848–863, 2014.

[15] Jérôme Yon, Juan José Cruz, Felipe Escudero, José Morán, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combust. Flame*, 227:147–161, 2021.

[16] Philippe Dagaut and Sandro Gaïl. Chemical kinetic study of the effect of a biofuel additive on jet-a1 combustion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(19):3992–4000, 2007.

[17] M. Saffaripour, P. Zabeti, S.B. Dworkin, Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G.J. Smallwood, and M.J. Thomson. A numerical and experimental study of a laminar sooting coflow jet-a1 diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):601 – 608, 2011.

[18] M Saffaripour, M Kholghy, SB Dworkin, and MJ Thomson. A numerical and experimental study of soot formation in a laminar coflow diffusion flame of a jet a-1 surrogate. *Proc. Combust. Inst.*, 34(1):1057–1065, 2013.

[19] Mohammadreza Kholghy, Meghdad Saffaripour, Christopher Yip, and Murray John Thomson. The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for jet a-1. *Combustion and Flame*, 160(10):2119–2130, 2013.

[20] F. Escudero, A. Fuentes, J.-L. Consalvi, F. Liu, and R. Demarco. Unified behavior of soot production and radiative heat transfer in ethylene, propane and butane axisymmetric laminar diffusion flames at different oxygen indices. *Fuel*, 183:668 – 679, 2016.

[21] Tongfeng Zhang, Liyun Zhao, and Murray J. Thomson. Effects of n-propylbenzene addition to n-dodecane on soot formation and aggregate structure in a laminar coflow diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):1339–1347, 2017.

[22] Tongfeng Zhang, Liyun Zhao, and Murray J Thomson. Effects of n-propylbenzene addition to n-dodecane on soot formation and aggregate structure in a laminar coflow diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):1339–1347, 2017.

[23] Steven R. James. Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence. *Current Anthropology*, 30(1):1–26, 1989.

[24] BP. Statistical Review of World Energy, 2018. Online; acceso 17 de enero del 2019.

[25] Hannah Ritchie. Fossil fuels. *Our World in Data*, 2017. https://ourworldindata.org/fossil-fuels.

[26] C. Arden Pope III and Douglas W. Dockery. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6):709–742, 2006.

[27] Chung K. Law. *Combustion Physics, volume 14*. Cambridge University Press, 2011. 2.1, 2.1b, 2.7.

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

[29] F.A. Williams. *Combustion Theory (2nd ed.)*. CRC Press., 1985.

[30] Norbert Peters. *Turbulent combustion*. Cambridge university press, 2000.

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

[32] Morton Lippmann. Toxicological and epidemiological studies of cardiovascular effects of ambient air fine particulate matter (pm2. 5) and its chemical components: coherence and public health implications. *Critical reviews in toxicology*, 44(4):299–347, 2014.

[33] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, Mar 2007.

[34] A.D.H Clague, J.B Donnet, T.K Wang, and J.C.M Peng. A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon*, 37(10):1553 – 1565, 1999.

[35] Jinxiang Xi and Bei-Jing Zhong. Soot in diesel combustion systems. *Chemical Engineering & Technology*, 29:665–673, 2006.

[36] Heywood J.B. Internal combustion engine fundamentals. ISBN 0-07-028637-X, 1988.

[37] Kohse-Hoinghaus K. y Jeffries J.B. Applied Combustion Diagnostics. ISBN 1-56032-938-6, 2002.

[38] Siegla D. Particulate Carbon: Formation During Combustion. Springer US, ISBN 978-1-4757-6137-5, 1981.

[39] David Lee Black, Mardson Queiroz McQuay, and Michel P. Bonin. Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22(3):267 – 306, 1996.

[40] Modest M.F. Radiative Heat. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. McGraw Hill International, ISBN 0-07-112742-9, 1993.

[41] H.GG. Wagner. Soot formation in combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 17(1):3 – 19, 1979. Seventeenth Symposium (International) on Combustion.

[42] H. Gg. Wagner. *Soot Formation — An Overview*, pages 1–29. Springer US, Boston, MA, 1981.

[43] William Bartok and Adel F Sarofim. Fossil fuel combustion : a source book. *SERBIULA (sistema Librum 2.0)*, 2019.

[44] KH Homann. Carbon formation in premixed flames. *Combustion and Flame*, 11(4):265–287, 1967.

[45] JB Howard, BL Wersborg, and GC Williams. Coagulation of carbon particles in premixed flames. In *Faraday Symposia of the Chemical Society*, volume 7, pages 109–119. Royal Society of Chemistry, 1973.

[46] MV Smoluchowski. Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Z. Phys. Chem.*, 92:129–168, 1917.

[47] H Kellerer, A Müller, H-J Bauer, and S Wittig. Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions. *Combustion science and technology*, 113(1):67–80, 1996.

[48] Ümit Özgür Köylü and Gerard M Faeth. Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame*, 89(2):140–156, 1992.

[49] Ümit Özgür Köylü, Gerard M Faeth, Tiago L Farias, and M Graça Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4):621–633, 1995.

[50] Irvin Glassman and Richard A. Yetter. Chapter 3 - explosive and general oxidative characteristics of fuels. In *Combustion (Fourth Edition)*, pages 75 – 145. Academic Press, Burlington, fourth edition edition, 2008.

[51] Owen I. Smith. Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4):275 – 291, 1981.

[52] Clifford J. Cremers and Richard C. Birkebak. Application of the abel integral equation to spectrographic data. *Appl. Opt.*, 5(6):1057–1064, Jun 1966.

[53] Jacques Hadamard. *Lectures on Cauchy's problem in linear partial differential equations*, volume 15. Yale university press, 1923.

[54] Jurgen Warnatz, Ulrich Maas, Robert W Dibble, and J Warnatz. *Combustion*. Springer, 2006.

[55] Lynn A. Melton. Soot diagnostics based on laser heating. *Appl. Opt.*, 23(13):2201–2208, Jul 1984.

[56] TP Jenkins and RK Hanson. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combustion and Flame*, 126(3):1669–1679, 2001.

[57] Craig F Bohren and Donald R Huffman. Absorption and scattering by a sphere. *Absorption and scattering of light by small particles*, 4:82–129, 1983.

[58] Hua Zhao and Nicos Ladommatos. Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines. *Progress in energy and combustion science*, 24(3):221–255, 1998.

[59] WH Dalzell and AF Sarofim. Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations. *ASME. J. Heat Transfer*, 1969.

[60] H. Chang and T. T. Charalampopoulos. Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 430(1880):577–591, 1990.

[61] A. Bescond, J. Yon, F.-X. Ouf, C. Rozé, A. Coppalle, P. Parent, D. Ferry, and C. Laffon. Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-uv: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *J. Aerosol Sci.*, 101:118–132, 2016.

[62] Juan J. Cruz, Felipe Escudero, Ignacio Verdugo, Paulo Rivera, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Sooting propensity and maturity of gasoline/anisole blends in a laminar coflow diffusion flame. *Fuel*, 345:128091, 2023.

[63] Francisco Cepeda, Rodrigo Demarco, Felipe Escudero, Juan José Cruz Villanueva, Gonzalo Carvajal, and Andrés Fuentes. Influence of the oxygen index on acoustically forced laminar ethylene non-premixed flames. *Combustion and Flame*, 236:111745, 2022.

[64] D. Bradley and K. J. Matthews. Measurement of high gas temperatures with fine wire thermocouples. *Journal of Mechanical Engineering Science*, 10(4):299–305, 1968.

[65] Chandra Shakher and Anil Kumar Nirala. A review on refractive index and temperature profile measurements using laser-based interferometric techniques. *Optics and Lasers in Engineering*, 31(6):455–491, 1999.

[66] Z. Najafian Ashrafi, M. Ashjaee, and M.H. Askari. Two-dimensional temperature field measurement of a premixed methane/air flame using mach–zehnder interferometry. *Optics Communications*, 341:55–63, 2015.

[67] Peter B. Kuhn, Bin Ma, Blair C. Connelly, Mitchell D. Smooke, and Marshall B. Long. Soot and thin-filament pyrometry using a color digital camera. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):743–750, 2011.

[68] David R Snelling, Gregory J Smallwood, Fengshan Liu, Ömer L Gülder, and William D Bachalo. A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity. *Applied optics*, 44(31):6773–6785, 2005.

[69] Silvana De Iuliis, Francesco Cignoli, Sergio Benecchi, and Giorgio Zizak. Determination of soot parameters by a two-angle scattering–extinction technique in an ethylene diffusion flame. *Appl. Opt.*, 37(33):7865–7874, Nov 1998.

[70] T.P Jenkins and R.K Hanson. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combustion and Flame*, 126(3):1669–1679, 2001.

[71] Guillaume Legros, Qianlong Wang, Jérôme Bonnety, Muhammad Kashif, Céline Morin, Jean-Louis Consalvi, and Fengshan Liu. Simultaneous soot temperature and volume fraction measurements in axis-symmetric flames by a two-dimensional modulated absorption/emission technique. *Combustion and Flame*, 162(6):2705–2719, 2015.

[72] A. Rodríguez, F. Escudero, J.J. Cruz, G. Carvajal, and A. Fuentes. Retrieving soot volume fraction fields for laminar axisymmetric diffusion flames using convolutional neural networks. *Fuel*, 285:119011, 2021.

[73] T. P. Jenkins and R. K. Hanson. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combust. Flame*, 126(3):1669–1679, 2001.

[74] John R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 2 sub edition, 1996.

[75] A. Fuentes, Guillaume Legros, H. El-Rabii, J. P. Vantelon, P. Joulain, and J. L. Torero. Laser-induced incandescence calibration in a three-dimensional laminar diffusion flame. *Exp. Fluids*, 43(6):939–948, 2007.

[76] Fengshan Liu, D. R. Snelling, K.A. Thomson, and G. J. Smallwood. Sensitivity and relative error analyses of soot temperature and volume fraction determined by two-color LII. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 96:623–636, 2009.

[77] F. Liu, Ö.L. Gülder, G. J. Smallwood, and Y. Ju. Non-grey gas radiative transfer analyses using the statistical narrow-band model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41(14):2227–2236, 1998.

[78] K. H. Lee and R. Viskanta. Prediction of spectral radiative transfer in a condensed cylindrical medium using discrete ordinates method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 58(3):329–345, 1997.

[79] C. P. Thurgood, A. Pollard, and H. A. Becker. Tn quadrature set for the discrete ordinates method. *Journal of Heat Transfer*, 117(4):1068–1070, 1995.

[80] NH Qamar, ZT Alwahabi, QN Chan, GJ Nathan, DJEM Roekaerts, and KD King. Soot volume fraction in a piloted turbulent jet non-premixed flame of natural gas. *Combustion and Flame*, 156(7):1339–1347, 2009.

[81] Christopher R Shaddix and Kermit C Smyth. Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames. *Combustion and flame*, 107(4):418–452, 1996.

[82] B Quay, T-W Lee, T Ni, and RJ Santoro. Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence. *Combustion and Flame*, 97(3-4):384–392, 1994.

[83] Mun Young Choi and Kirk A. Jensen. Calibration and correction of laser-induced incandescence for soot volume fraction measurements. *Combustion and Flame*, 112(4):485–491, 1998.

[84] Dahe Gu, Zhiwei Sun, Bassam B Dally, Paul R Medwell, Zeyad T Alwahabi, and Graham J Nathan. Simultaneous measurements of gas temperature, soot volume fraction and primary particle diameter in a sooting lifted turbulent ethylene/air non-premixed flame. *Combustion and Flame*, 179:33–50, 2017.

[85] NH Qamar, GJ Nathan, ZT Alwahabi, and KD King. The effect of global mixing on soot volume fraction: measurements in simple jet, precessing jet, and bluff body flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1493–1500, 2005.

[86] Markus Köhler, Klaus Peter Geigle, Wolfgang Meier, Brian M Crosland, Kevin A Thomson, and Gregory J Smallwood. Sooting turbulent jet flame: characterization and quantitative soot measurements. *Applied Physics B*, 104(2):409–425, 2011.

[87] Randy L Vander Wal, Z Zhou, and MY Choi. Laser-induced incandescence calibration via gravimetric sampling. *Combustion and Flame*, 105(4):462–470, 1996.

[88] Richard T Wainner, Jerry M Seitzman, and Stefan R Martin. Soot measurements in a simulated engine exhaust using laser-induced incandescence. *AIAA journal*, 37(6):738–743, 1999.

[89] Randy L. Vander Wal and Thomas M. Ticich. Cavity ringdown and laser-induced incandescence measurements of soot. *Appl. Opt.*, 38(9):1444–1451, Mar 1999.

[90] C Schoemaecker Moreau, E Therssen, X Mercier, JF Pauwels, and P Desgroux. Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and pahs in flames. *Applied Physics B*, 78(3):485–492, 2004.

[91] Pascale Desgroux, X Mercier, B Lefort, R Lemaire, E Therssen, and JF Pauwels. Soot volume fraction measurement in low-pressure methane flames by combining laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy: Effect of pressure on soot formation. *Combustion and Flame*, 155(1-2):289–301, 2008.

[92] J. J. Cruz, Luis Fernando Figueira da Silva, F. Escudero, F. Cepeda, J. C. Elicer-Cortés, and A. Fuentes. Soot pyrometry by emission measurements at different wavelengths in laminar axisymmetric flames. *Combustion Science and Technology*, 194(8):1643–1660, 2022.

[93] F. Patiño, J. J. Cruz, I. Verdugo, J. Morán, J. L. Consalvi, F. Liu, X. Du, and A. Fuentes. Soot primary particle sizing in a n-heptane doped methane/air laminar coflow diffusion flame by planar two-color TiRe-LII and TEM image analysis. *Fuel*, 266(December 2019), 2020.

[94] Fengshan Liu, Jérôme Yon, Andrés Fuentes, Prem Lobo, Gregory J. Smallwood, and Joel C. Corbin. Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function. *Aerosol Science and Technology*, 54(1):33–51, 2020.

[95] I. Verdugo, J.J. Cruz, E. Álvarez, P. Reszka, L. F. Figueira da Silva, and A. Fuentes. Candle flame soot sizing by planar time-resolved laser-induced incandescence. *Scientific Reports*, 10:11364, 2020.

[96] Jean-Louis Consalvi, Fengshan Liu, M. Kashif, and G. Legros. Numerical study of soot formation in laminar coflow methane/air diffusion flames doped by n-heptane/toluene and iso-octane/toluene blends. *Combust. Flame*, 180:167–174, 2017.

[97] Juan J Cruz, Felipe Escudero, Ignacio Verdugo, Paulo Rivera, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Sooting propensity and maturity of gasoline/anisole blends in a laminar coflow diffusion flame. *Fuel*, 345:128091, 2023.

[98] Cameron J Dasch. One-dimensional tomography: a comparison of abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. *Applied optics*, 31(8):1146–1152, 1992.

[99] Fengshan Liu, Kevin A Thomson, and Gregory J Smallwood. Soot temperature and volume fraction retrieval from spectrally resolved flame emission measurement in laminar axisymmetric coflow diffusion flames: Effect of self-absorption. *Combustion and flame*, 160(9):1693–1705, 2013.

[100] R. Porter, F. Liu, M. Pourkashanian, A. Williams, and D. Smith. Evaluation of solution methods for radiative heat transfer in gaseous oxy-fuel combustion environments. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(14):2084–2094, 2010.