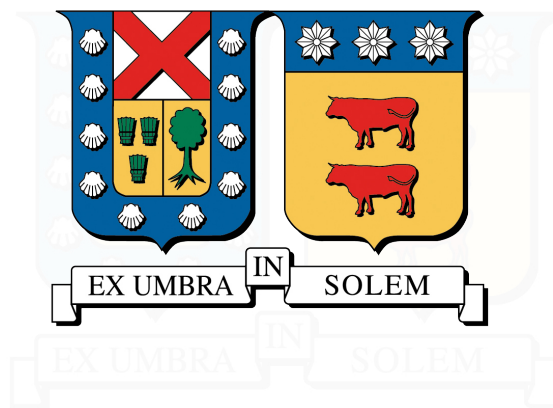


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



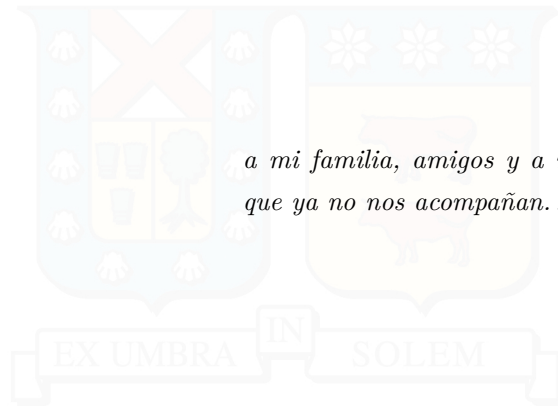
**MEDICIÓN DE TEMPERATURA DEL HOLLÍN A TRAVÉS DE LA
TÉCNICA DE INCANDESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER RESUELTA
TEMPORALMENTE UTILIZANDO VENTANAS TEMPORALES.**

VICENTE ALEJANDRO CASTRO HENRÍQUEZ

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 - UTFSM
PROFESOR CORREFERENTE : Dr. JUAN J. CRUZ VILLANUEVA - UTFSM

JULIO 2023



*a mi familia, amigos y a mis seres queridos
que ya no nos acompañan...*

AGRADECIMIENTOS

Luego de haber pasado años de estudio, no puedo dejar de agradecer a mi familia por todo su apoyo en este proceso. A mi papá, a mi mamá y a mi hermano, quienes jamás dudaron de mí, incluso cuando yo sí estaba dudando de mí. Este logro es tanto mío como de ustedes.

Durante todo mi periodo universitario, he podido conocer gente increíble que me ha marcado de manera positiva. Puedo decir que tengo muchos conocidos, pero pocos a los que considero amigos.

Gracias a toda la gente de los equipos de federación con los que tuve la suerte de colaborar, quienes me enseñaron que la universidad no se trata solo de estudiar y que existen personas que quieren hacer cosas positivas por su comunidad.

Gracias, Fernando del *, por ser uno de mis grandes amigos y compañero de departamento. Tú me enseñaste que el que nada sabe, nada teme.

A Hernán, gracias por ofrecerme tu amistad y estar siempre ahí cuando te necesité, dándome consejos y prestándome luca para el pasaje a Quillota.

A Fer y a Javi, gracias por aguantarme durante toda la vida universitaria. Son de mis mejores amigos y, incluso a la distancia, siempre los he sentido cerca. Gracias por acompañarme en prácticamente todos los grupos de trabajo y entender que lo mío son las ideas, no la redacción ni la ortografía.

Gracias, Carlitos, Maxi, Gabo y Carlos, por estar ahí en los momentos de risas y penas. Con ustedes pude ser yo mismo y nunca me sentí fuera de lugar.

Gracias, Mediano, Cony, Fran, Rojo, Katy y Javier, por vivir conmigo tantas fiestas extrañas e inolvidables. Gracias por, aunque no siempre fui el mejor amigo, siempre quererme y preocuparse por mí.

A Mathias y Mijail, agradezco su aparición en mi vida. Gracias por siempre escucharme y apoyarme. Ustedes se ganaron toda mi confianza para siempre.

Gracias, Valentina, por ser la amiga que cualquier persona desearía tener. Por apañarme y ayudarme en prácticamente todo. Te conozco desde hace relativamente poco, pero se siente como si te conociera de toda la vida.

Desde que entré al equipo del EC2G, he conocido gente impresionante y amigos entrañables. Gracias, Juan José, por enseñarme que deberíamos sentirnos afortunados porque lo que hacemos es, en tus palabras, "medir el universo" (y también por avisarme que si quemó la cámara, es mejor que no vuelva al laboratorio). Gracias, Goli, por enseñarme básicamente todo lo que implica la operación dentro de un laboratorio y preocuparte de que no me corte, queme o intoxique cuando llegué a trabajar con ustedes. Gracias, Felipe, por mostrarme cómo se ve la pasión por la investigación (y por el pádel dominical). Gracias al profesor Rodrigo Demarco por todo su apoyo desde que fui su alumno de magíster hasta la travesía por Egipto intentando que no nos estafaran los locales. Gracias al profesor Andrés Fuentes, por enseñarme cómo se debe desenvolver en ingeniería civil industrial en el mundo de la investigación académica, y darme la oportunidad de participar en un área que nunca imaginé. Gracias

a todos mis compañeros de magíster y de la ayudantía, por lograr que todo el trabajo fuera más que entretenido en todo momento.

Gracias, Paulo e Isi, por mostrarme lo que es de verdad carretear siendo adulto joven sin morir en el intento.

Gracias, Seba H., por ser mi amigo todos estos años y mostrarme que el tiempo y la distancia no tienen que empañar una buena amistad.

Gracias, Vincenzo, por estar ahí desde la ayudantía de energética, luego por Egipto y ahora para Italia.

Finalmente, agradecer a las personas que ya no están en mi vida pero aun así fueron una parte importante de ella. Gracias a mis abuelos, en especial a mi abuela Sonia, por enseñarme muchas cosas con su ejemplo, una persona vanguardista. Gracias a mi tío Fernando por mostrarme que la religión debe ser un acto de amor que se vive todos los días con las personas que uno quiere.

Este trabajo y estos logros no son solo míos, también le pertenecen a todas las personas que estuvieron ahí para apoyarme y ayudarme. Desde una risa hasta una noche en vela estudiando. ¡Lo logramos...!

RESUMEN EJECUTIVO

En este trabajo se utilizó una metodología de ventanas temporales de diagnóstico de incandescencia inducida por láser de tiempo resuelto (TiRe-LII) para determinar la temperatura del hollín. Se adoptó un procedimiento de validación para verificar la robustez del método basado en simulaciones numéricas. Este procedimiento consideró un modelo de balance de energía basado en la física de una partícula de hollín para simular la temperatura de la partícula, la evolución temporal de la señal de LII y recuperar la temperatura efectiva teórica. Utilizando una distribución de tamaño de partícula impuesta, fue posible obtener el diámetro medio geométrico de la partícula y la temperatura de la partícula siguiendo un procedimiento de optimización. El modelo de optimización consistió en minimizar el error entre el decaimiento de la temperatura efectiva teórica y experimental. Las señales de LII experimentales de tiempo resuelto se obtuvieron en tres puertas de detección diferentes para mejorar la relación señal-ruido. Las señales de LII se capturaron a dos longitudes de onda, lo que permitió estimar la temperatura efectiva, el diámetro medio de Sauter y, finalmente, la temperatura real del hollín dentro de la llama. Se probaron diferentes alturas sobre el quemador, incluyendo diferentes posiciones radiales con una resolución espacial de 200 μm .

La temperatura real del hollín se determina para tiempos de enfriamiento prolongados (>8000 ns) del decaimiento de la temperatura efectiva del hollín experimental. Los resultados experimentales concuerdan bien con el decaimiento de la temperatura efectiva teórica, proporcionando información adicional y validando el procedimiento. Por último, se compararon los decaimientos de temperatura del hollín obtenidos a partir de TiRe-LII con la temperatura del hollín determinada mediante pirometría de absorción/emisión, obteniéndose en general una diferencia de 70 K.

ABSTRACT

A dynamic gate of time resolved laser induced incandescence (TiRe-LII) diagnostic is used to determine soot temperature. A validation procedure was adopted to verify the robustness of the method based on numerical simulations. This procedure considered a physical based energy balance model over a soot particle to simulate the particle temperature, the temporal evolution of the LII signal, and to retrieve the theoretical effective temperature. Using an imposed particle size distribution, it was possible to retrieve the geometric mean particle diameter, and the particle temperature, following an optimization procedure. The optimization model consisted in minimizing the error between the theoretical and experimental effective temperature decay. The time-resolved experimental LII signals were obtained at three different detection gates in order to enhance the signal noise ratio. LII signals were captured at two wavelengths, allowing to estimate the effective temperature, Sauter mean diameter and finally, the actual soot temperature inside the flame. A height above the burner was tested, including different radial positions with a spatial resolution of 200 μm . The actual soot temperature is determined for long cooling times (>8000 ns) of the experimental effective soot temperature decay. The experimental results are in good agreement with the theoretical effective temperature decay, providing further information and validating the procedure. Finally, the soot temperature decays obtained from

TiRe-LII were compared with the soot temperature determined from absorption/emission pyrometry obtaining in overall a difference of 70 K.



Índice de Contenidos

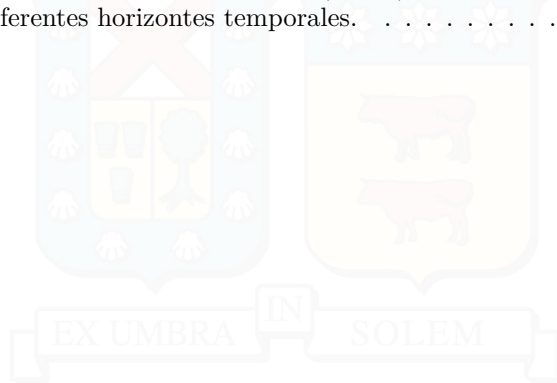
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo General	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. Revisión Bibliográfica	4
3.1. Estudio de la incandescencia inducida por láser	4
3.2. Trabajo a realizar desde la revisión bibliográfica	5
4. Marco teórico	7
4.1. Combustión	7
4.1.1. Índice de oxígeno	7
4.1.2. Cinética química	8
4.1.3. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes	9
4.2. Tipos de llama	11
4.2.1. Llamas de premezcla	11
4.2.2. Llamas de difusión	12
4.3. Técnicas de medición en base a láser	14
4.3.1. Espectroscopia de absorción con láser de diodo sintonizable (TDLAS)	15
4.3.2. Fluorescencia inducida por láser	16
4.3.3. Espectroscopia de descomposición inducida por láser.	17
4.3.4. Técnica de Espectroscopia Coherente Anti-Stokes Raman (CARS)	18
4.3.5. Técnica de Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV)	19
4.4. Hollín	20
4.4.1. Proceso de formación del hollín	20
4.4.1.1. Proceso de pirólisis del combustible	22
4.4.1.2. Generación de núcleos de hollín (nucleación)	22
4.4.1.3. Crecimiento superficial	22
4.4.1.4. Coagulación superficial en el crecimiento de las partículas de hollín	23
4.4.1.5. Aglomeración	23
4.4.2. Proceso de oxidación del hollín	23
4.5. Time resolved laser induced incandescence	24
4.5.1. Composición de la técnica de TiRe-LII	25
4.5.2. Elementos para la ejecución de LII	29
4.5.2.1. Proceso de excitación	30
4.6. Mecanismos de detección de la señal de LII	32
4.6.1. TiRe LII a través de tubos fotomultiplicadores	32
4.6.1.1. Funcionamiento de los tubos fotomultiplicadores	33
4.6.1.2. Captura de la señal de SLII con tubos fotomultiplicadores	33
4.6.2. Método de ventanas temporales	35
4.6.3. Temperatura efectiva experimental	36
4.6.4. Morfología de partícula primaria	37
4.7. Modelo para una sola partícula calentada por LII	38
5. Aparato experimental	41
5.1. Configuración experimental	41
5.1.1. Adquisición de la señal de LII	42

6. Resultados	43
6.1. Validación Numérica	43
6.2. Decaimiento temporal de la señal LII	44
6.3. Decaimiento de temperatura y morfología de la partícula de hollín	46
6.4. Temperatura del hollín	47
7. Discusiones y conclusiones	49
Bibliografía	51



Índice de Tablas

- 4.1. valores directos de Global Warming Potential (GWP) para mezclas de gases de efecto invernadero en 3 diferentes horizontes temporales. 10



Índice de Figuras

4.1. Diagrama de las distintas fuentes de gases de efecto invernadero.	9
4.2. Estructura de una llama de premezcla [1]	11
4.3. Configuración de llamas de difusión[1]	14
4.4. Líneas de absorción del N_2O en presencia de agua y dióxido de carbono. [2]	15
4.5. Ejemplo de una molécula excitada que pasa de un estado X a un estado A [3]	16
4.6. Secuencia de sucesos que ocurren en la técnica LIBS [4]	17
4.7. Diagrama de metodología CARS en términos de las frecuencias respectivas y las vibraciones correspondientes [5]	18
4.8. Esquema de un set up experimental para realizar PIV [3]	19
4.9. Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso.	20
4.10. Imagen de las distintas fases de formación del hollín en la línea central de la llama con la técnica TEM. [6].	21
4.11. Procesos de transferencia de calor y masa que sufre la partícula de hollín durante el proceso de LII [7].	25
4.12. Flujo de calor debido a los distintos mecanismos en una partícula de hollín calentada a través del tiempo [7].	26
4.13. Decaimiento de la temperatura del hollín a distintas fluencias con y sin sublimación [8].	31
4.14. Distribución temporal del pulso láser para el experimento realizado	32
4.15. Esquema del funcionamiento interior de un tubo fotomultiplicador.	33
4.16. Esquema para representar la interacción entre el láser y la detección de los fotomultiplicadores.	34
4.17. Esquema que representa cómo se sustrae la sección no calentada por el láser.	35
4.18. Ejemplo de una típica señal sintética de TiRe LII	36
5.1. Arreglo óptico del experimento.	41
6.1. Curvas teóricas con distribuciones de tamaño de partícula impuestas.	43
6.2. Distribuciones de tamaño de partícula impuestas y entregadas por el modelo de optimización.	44
6.3. Señal de LII capturada en 660 y 810 nm en un régimen de no sublimación a a) $r = 0.5\text{ mm}$, b) $r = 2.5\text{ mm}$ y c) $r = 2.7\text{ mm}$	45
6.4. Decaimiento de la temperatura efectiva experimental (líneas sólidas) y teórica (línea punteada) junto con su distribución de tamaño de partícula en las tres posiciones radiales (a) $r = 0.5\text{ mm}$, (b) $r = 2.5\text{ mm}$ y (c) $r = 2.7\text{ mm}$	47
6.5. (a) Temperatura del hollín obtenida a través de técnicas de absorción y emisión. (b) Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos a través de técnicas de absorción/emisión con los obtenidos a través de TiRe-LII.	48

1 | Introducción

Debido a la constante expansión de la actividad industrial, considerando no solo el transporte y almacenamiento, sino también la operación continua en procesos productivos, es de suma importancia estudiar y comprender el funcionamiento de las distintas formas de generación y transferencia de calor. Al considerar la operación de máquinas térmicas, resulta fundamental prestar atención al método de conversión de energía. Los procesos de combustión de combustibles basados en carbono son ampliamente utilizados para la generación de calor, debido a su accesibilidad y a su precio en el mercado actual. La elección de combustible es importante no solo por factores operacionales, sino también por las diversas implicancias que tiene la combustión de los mismos, las cuales están relacionadas con los subproductos de la combustión que afectan tanto la salud de las personas como el medio ambiente. Por lo tanto, resulta crucial estudiar los efectos de la combustión y sus derivados. Uno de los principales subproductos de la combustión es el hollín, una partícula de carbono relacionada con la contaminación producida por la combustión de hidrocarburos, pero también con la eficiencia en la transferencia de calor por radiación de una llama. En el presente trabajo se presenta un estudio basado en las características y propiedades del hollín, utilizando técnicas basadas en el uso de láser.

Se han propuesto y utilizado ampliamente varias técnicas ópticas cuasi no intrusivas basadas en láser para estudiar la producción de hollín en las llamas [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. Estas técnicas, siendo complejas, proporcionan mediciones con alta resolución temporal y espacial [16]. En este contexto, la técnica de incandescencia inducida por láser (LII) es una técnica bien establecida [7], que puede ser empleada para obtener diferentes propiedades de hollín. De hecho, los primeros intentos utilizaron la señal de incandescencia para determinar la fracción de volumen de hollín, con una calibración adecuada [17]. La señal de decaimiento temporal resuelta de la señal de LII (TiRe-LII) se captura para estimar propiedades morfológicas del hollín, como el diámetro medio de Sauter y el diámetro medio geométrico de las partículas de hollín [18, 19, 20]. Recientemente, la técnica de LII auto-compensada (AC-LII) permitió obtener propiedades de hollín sin requerir una calibración externa con otras técnicas [21, 22].

En las mediciones de TiRe-LII, las partículas de hollín dentro de una sonda de volumen son calentadas por una energía láser cuidadosamente seleccionada, irradiando las partículas por encima de la temperatura local de la llama, evitando cambios químicos y físicos [23, 24]. Después del calentamiento, las partículas se enfrían por transferencia de calor al entorno, a una tasa de enfriamiento que depende de la masa y geometría de la partícula. Aunque la contribución de la radiación a la tasa de enfriamiento es pequeña [25], es significativa, ya que es la señal de incandescencia capturada en las mediciones experimentales. Esta radiación térmica emitida por las partículas de hollín (S_{LII}) se mide luego con alta resolución temporal (algunos nanosegundos), para obtener una decaída temporalmente resuelta de la señal. Al combinar la medición de S_{LII} en diferentes longitudes de onda, es posible obtener una temperatura efectiva de la partícula (T_{eff}) [8] que representa la información general de las partículas

dentro del volumen de la sonda. La señal puede tratarse temporalmente en miles de nanosegundos, lo que permite determinar la distribución de tamaños de las partículas primarias de hollín d_s [20, 18], mediante el análisis de las diferentes tasas de enfriamiento. El conocimiento de f_s y d_s proporciona información valiosa para el desarrollo de modelos de hollín y la validación numérica. Sin embargo, la temperatura real del hollín es relevante y también debe ser considerada. De hecho, es posible deducir la temperatura del hollín mediante la medición de las señales de LII durante largos tiempos, cuando las partículas de hollín vuelven al equilibrio dentro de la llama. Sin embargo, la detección de S_{LII} en tiempos largos es desafiante porque la relación señal a ruido de S_{LII} disminuye rápidamente, hacia la emisión de la llama de fondo. Por lo tanto, el rango dinámico de los fotodetectores debe ser lo suficientemente grande para asegurar la captura precisa del decaimiento temporal total de S_{LII} .

Mansmann et al. [26] midieron la señal LII utilizando varias ventanas de detección temporal, en diferentes pulsos láser, aumentando la precisión de T_{eff} en todo el decaimiento de la temperatura de hollín. Este es un enfoque prometedor que podría usarse para determinar, en un solo pulso, la fracción de volumen de hollín por AC-LII, el tamaño de partícula por TiRe-LII y la temperatura de hollín.

En este trabajo se plantea un modelo adaptado del trabajo de Mansmann et al [26]. Se procederá a tomar mediciones de TiRe-LII en distintos puntos de una llama laminar de etileno bien estudiada con distintas técnicas ópticas. Con esos resultados, se procederá a estimar la temperatura del hollín junto con la distribución de tamaño de partícula para cada posición.

2 | Objetivos

2.1. Objetivo General

En el presente trabajo, se busca determinar la temperatura del hollín y la distribución del tamaño de las partículas utilizando la técnica de incandescencia inducida por láser resuelta en el tiempo. Se empleará una aproximación propuesta por Mansmann et al. [26] para la adquisición de datos experimentales. Esta técnica se basa en el uso de diferentes ventanas temporales para capturar toda la curva de decaimiento de la señal. Con esta metodología, se puede obtener el decaimiento de la temperatura efectiva. Además, a lo largo del trabajo, se llevará a cabo la determinación de la distribución del tamaño de partícula mediante un balance de energía en la partícula primaria. Al combinar estas dos metodologías, se puede mejorar la técnica de TiRe-LII, ya que no se requiere de técnicas externas para determinar la temperatura del hollín, que es un parámetro fundamental para establecer la distribución del tamaño de las partículas. Esto simplifica y agiliza el proceso de análisis, permitiendo una caracterización más precisa y completa de las propiedades del hollín.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar una exhaustiva revisión bibliográfica sobre las propiedades del hollín que se pretenden medir en este trabajo.
- Analizar investigaciones previas realizadas por diferentes autores para establecer directrices claras sobre los resultados esperados.
- Preparar la campaña de medición seleccionando los equipos necesarios para generar y detectar la señal de incandescencia a través de un sistema óptico.
- Realizar las mediciones siguiendo el esquema de la campaña de medición previamente establecido, minimizando las posibles perturbaciones externas al sistema.
- Analizar los datos recopilados durante la campaña de medición, asegurándose de que no existan errores de medición.
- Procesar los datos utilizando códigos desarrollados en Python y generar los resultados para su posterior análisis.
- Interpretar los datos obtenidos con el fin de llegar a las conclusiones deseadas en el estudio.
- Elaborar un informe final que presente de manera clara y precisa los resultados, conclusiones y recomendaciones derivadas del estudio realizado.

3 | Revisión Bibliográfica

En la siguiente sección se presentará un estudio y avance de la técnica de incandescencia inducida por láser. Junto con esto, se presentará un resumen y estado de la investigación en torno a la temática específica de TiRe LII y el trasfondo teórico y modificaciones que ha sufrido la técnica para tomarlo como eje de referencia para continuar con este trabajo.

3.1. Estudio de la incandescencia inducida por láser

En primer lugar, es importante destacar que esta sección aborda la temática de la técnica de “Time-Resolved Laser-Induced Incandescence” (TiRe-LII), centrándose en sus aplicaciones en la investigación de la combustión y la medición de hollín en diversas configuraciones. Con este propósito, se realizará un estudio sobre la evolución de esta técnica a lo largo de los años.

El diagnóstico de incandescencia inducida por láser es una técnica que se basa en el calentamiento de partículas mediante un láser de longitud de onda específica, seguido de la captura de la señal de incandescencia emitida por las partículas al enfriarse. Es importante tener en cuenta que las partículas absorben y emiten radiación en longitudes de onda específicas, y esta técnica aprovecha esta característica. Varios autores han llevado a cabo estudios sobre esta técnica y sus variantes. Un estudio exhaustivo fue realizado por Michelsen [7], donde se describe teórica y prácticamente el uso de TiRe-LII, incluyendo diferentes configuraciones de láser. En este estudio, también se comparó esta metodología con otras técnicas, como las basadas en fotoacústica y dispersión elástica de luz, poniendo de manifiesto las limitaciones de estas técnicas al ser menos selectivas en la captura de la señal de diversas partículas.

En una primera instancia, el objetivo principal de esta técnica era medir la fracción en volumen y la morfología de las partículas de hollín. Las bases teóricas para la implementación de la técnica de LII fueron desarrolladas por Melton [17], quien describe los balances de energía necesarios para calentar las partículas de hollín mediante láser. Las primeras mediciones experimentales de la señal de incandescencia, la fracción en volumen de hollín y la morfología fueron realizadas por Quay [27]. Además, los primeros informes sobre la morfología del hollín utilizando la técnica de LII se deben a Will, quien realizó mediciones en llamas de etileno y etano [28].

En línea con estas investigaciones, se estudiaron diversas condiciones en las que se realizaron mediciones con esta técnica, variando los parámetros de operación y analizando los resultados esperados [29]. Además, surge una problemática de suma importancia al concebir la técnica de TiRe-LII, que es la estimación de la temperatura del hollín, ya que es un parámetro esencial en el balance de energía. Varios autores han intentado determinar este valor mediante ajustes de curvas con modelos matemáticos que consideran la minimización del error, como el trabajo de Schraml et al. [30].

La técnica de Time-Resolved LII ha sido ampliamente estudiada en diversas condiciones y se ha demostrado su efectividad mediante la generación de partículas patrón y la detección tanto a través de cámaras intensificadas como de tubos fotomultiplicadores. En este sentido, Dankers [31] comprobó su efectividad para la distribución del tamaño de las partículas primarias utilizando un material similar a las partículas de hollín. Además, se han realizado avances en los modelos necesarios para analizar la distribución del diámetro de las partículas primarias [32]. Estos avances son significativos para establecer parámetros de distribución, como el diámetro promedio geométrico y la desviación estándar de los diámetros.

La técnica ha experimentado diversas modificaciones con el objetivo de reducir la cantidad de información externa requerida para realizar las mediciones de manera correcta. En este sentido Snelling et al. [21] describe una forma de modelar el fenómeno descrito anteriormente a través de la pirometría de dos colores. Estas mejoras y adaptaciones contribuyen a la optimización y simplificación de la técnica en su aplicación práctica.

Se debe tener en consideración que la técnica, al ser realizada a través de tubos fotomultiplicadores en lugar de cámaras intensificadas, implica que la señal debe ser registrada mediante un osciloscopio después de pasar por los fotomultiplicadores. En este sentido, esta metodología presenta ciertos beneficios, pero también plantea diversas problemáticas que deben ser superadas. En primer lugar, es importante mencionar que realizar TiRe-LII de esta manera asegura una mayor resolución temporal al momento de analizar el decaimiento de la señal de las partículas calentadas. Sin embargo, se obtiene una resolución espacial menor, ya que solo se considera una medición puntual.

Además, debido al equipo utilizado y su resolución vertical limitada, no es posible capturar todo el decaimiento de una partícula con una sola configuración, dado que existe una gran diferencia entre el punto más bajo y el punto más alto de la señal. Por esta razón, Mansmann [26] propuso un método experimental para capturar toda la señal en diferentes ventanas temporales, permitiendo abordar este desafío. Esta mejora también ofrece la posibilidad de reducir la cantidad de ruido en las mediciones sin el riesgo de saturar los equipos, ya que se puede ajustar la ganancia de los fotomultiplicadores según la zona de la curva de decaimiento que se esté midiendo. En este sentido, se logra un mayor control y precisión en la captura de datos.

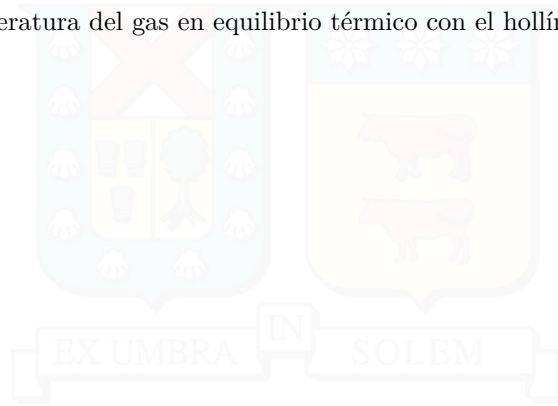
3.2. Trabajo a realizar desde la revisión bibliográfica

Teniendo en consideración los diversos estudios realizados sobre la incandescencia inducida por láser en tiempo resuelto y los trabajos actuales que buscan mejorar esta técnica, se procederá a explicar los pasos a seguir en este trabajo, basándonos en lo anteriormente expuesto.

En este estudio, se presenta una adaptación y expansión de las investigaciones llevadas a cabo por Mansmann en relación a las mediciones de TiRe-LII [26]. La técnica experimental se llevará a cabo de manera similar en una llama de difusión de etileno. La elección de una llama de etileno se debe a que ha sido ampliamente estudiada por diversos autores, lo que proporciona un interesante punto de comparación en este trabajo. Además de la toma de mediciones experimentales, este estudio se centrará

en el tratamiento de los datos utilizando diferentes modelos numéricos para generar curvas sintéticas a largo plazo (superiores a 10,000 ns), mediante balances de energía y masa.

Teniendo esto en cuenta, a través de estas mediciones será posible obtener los parámetros de la distribución de tamaños de las partículas. Además, considerando que las mediciones se realizarán a tiempos prolongados donde la temperatura vuelve a converger a su valor inicial antes del calentamiento, se podrá establecer la temperatura del gas en equilibrio térmico con el hollín.



4 | Marco teórico

4.1. Combustión

La combustión es un proceso químico que tiene como resultado una liberación de energía. Es debido a esto que ha sido ampliamente utilizado por la humanidad como fuente de conversión de energía. Actualmente juega un rol fundamental al momento de considerar los distintos procesos que se llevan a cabo día a día, por lo que se vuelve de suma importancia su estudio. Esto con la finalidad de comprender a cabalidad los procesos que necesitan llevarse a cabo y cómo aprovechar de forma eficiente los recursos combustibles y, de igual manera, cómo gestionar de forma apropiada los efectos negativos que puede tener este método de conversión de energía. La combustión comprende el proceso de mezcla entre un combustible y un oxidante, junto con una cantidad específica de energía de activación. En este proceso, los enlaces se rompen, dando lugar a la liberación de energía en forma de calor y luz. Además, se generan nuevos enlaces, lo que da paso a los productos de combustión. Estas reacciones altamente exotérmicas son la base de muchas formas de conversión de energía, tanto eléctrica como térmica.

Es necesario comprender completamente los distintos mecanismos que tienen lugar en el proceso de combustión. En este sentido, es importante estudiar la estequiometría de las reacciones, la cinética química, la relación entre el combustible y el oxidante, la formación de los productos de combustión y la liberación de contaminantes. Comprender estos mecanismos es de suma importancia, ya que permite optimizar las reacciones de combustión y avanzar hacia un uso más eficiente de la energía sin contaminar el medio ambiente.

El entendimiento de la combustión juega un papel fundamental al analizar los diagnósticos ópticos, ya que las partículas analizadas y sus procesos de formación y oxidación están directamente relacionados con el estudio de las reacciones químicas involucradas.

4.1.1. Índice de oxígeno

Un papel fundamental al momento de analizar la combustión corresponde al índice de oxígeno presente en la reacción.

$$OI \% = \frac{\text{Flujo oxígeno}}{\text{Flujo oxígeno} + \text{Flujo inerte}} \quad (4.1)$$

El índice de oxígeno se refiere a la concentración de oxígeno presente en el flujo oxidante, donde el gas inerte o diluyente utilizado comúnmente es helio, argón o nitrógeno [33]. Según varios estudios y consensos alcanzados, se ha determinado que al disminuir la concentración de oxígeno o el índice de oxígeno, la concentración de hollín tiende a reducirse, y viceversa. Esta disminución en la concentración de oxígeno también conlleva una disminución en la temperatura de la llama, lo cual resulta en una

reducción en la velocidad de formación de hollín. Sin embargo, se observa que el tiempo de residencia para la formación de hollín aumenta, lo que promueve su acumulación. Por lo tanto, cuando se disminuye la concentración de oxígeno en la llama, la formación de hollín está influenciada por la interacción entre estos dos procesos: la disminución de la temperatura de la llama y el aumento del tiempo de residencia.

4.1.2. Cinética química

La cinética química es una rama fundamental de la química que se enfoca en el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y los factores que las influyen. Comprender la cinética química es crucial para comprender y controlar los procesos químicos en una amplia gama de áreas, como la síntesis de productos químicos, la catálisis, la bioquímica y la industria farmacéutica. Esta sección proporcionará una visión general de los principales conceptos y principios asociados con la cinética química, así como de las técnicas y herramientas utilizadas para investigarla.

- **Velocidad de reacción :** La velocidad de una reacción química se refiere a la rapidez con la que los reactivos se convierten en productos. Esta velocidad se puede expresar como el cambio en la concentración de los reactivos o productos con respecto al tiempo. La determinación de la velocidad de una reacción es fundamental para comprender su mecanismo y proporciona información sobre la rapidez con la que se consumen los reactivos y se forman los productos.
- **Ley de velocidad y orden de reacción:** La ley de velocidad de una reacción establece la relación entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos. Puede ser expresada matemáticamente como una ecuación de velocidad. El orden de reacción se refiere a la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de los reactivos, y puede ser determinado experimentalmente. El orden de reacción puede ser cero, primero, segundo o incluso fraccionario.
- **Factores que afectan la velocidad de reacción:** Diversos factores influyen en la velocidad de una reacción química. Entre los factores más comunes se encuentran la concentración de los reactivos, la temperatura, la presión, la presencia de catalizadores y la superficie de contacto. Estos factores afectan la frecuencia de colisiones entre las moléculas reactantes y la energía necesaria para que ocurran las reacciones.
- **Teorías de colisiones y complejos activados:** Las teorías de colisiones y complejos activados proporcionan un marco teórico para comprender cómo las colisiones entre moléculas reactantes conducen a la formación de productos. Estas teorías consideran que las moléculas deben tener suficiente energía cinética (energía de activación) y una orientación adecuada para superar las barreras energéticas y reaccionar entre sí.
- **Mecanismos de reacción:** El mecanismo de una reacción química describe los pasos individuales o etapas por los cuales los reactivos se convierten en productos. Estos pasos pueden incluir etapas elementales, intermedios y productos de reacción. La determinación del mecanismo de reacción es esencial para comprender la secuencia de eventos que ocurren durante una reacción y puede ser investigado mediante experimentos y técnicas como la espectroscopia y la cromatografía.

4.1.3. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes

Uno de los problemas que ha sufrido la humanidad el cual se ha exacerbado desde la revolución industrial, corresponde a al cambio climático. Este es un proceso por el cual la temperatura de la tierra ha aumentado progresivamente debido a diversos factores. Este proceso ha supuesto un paradigma en cuanto al avance de la tecnología y el estilo de vida, que podría estar llevando a la sociedad moderna a un desequilibrio con el ambiente. Uno de los principales factores que propician el cambio climático es la liberación descontrolada de gases de efecto invernadero.

Los gases de efecto invernadero constituyen compuestos gaseosos que tienen la capacidad de vibrar u oscilar al momento de recibir radiación. Esta capacidad, junto con su comportamiento opaco al paso de la radiación térmica proveniente de la reflexión de la tierra, permiten que la temperatura aumente progresivamente en la tierra. Los principales gases que están involucrados corresponden al dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, metano, compuestos halógenos y cloro-fluoro carbonos [34]. Muchos de estos contaminantes provienen de la combustión de combustibles basados en carbono, junto con otros contaminantes peligrosos para la salud humana, como es el hollín.

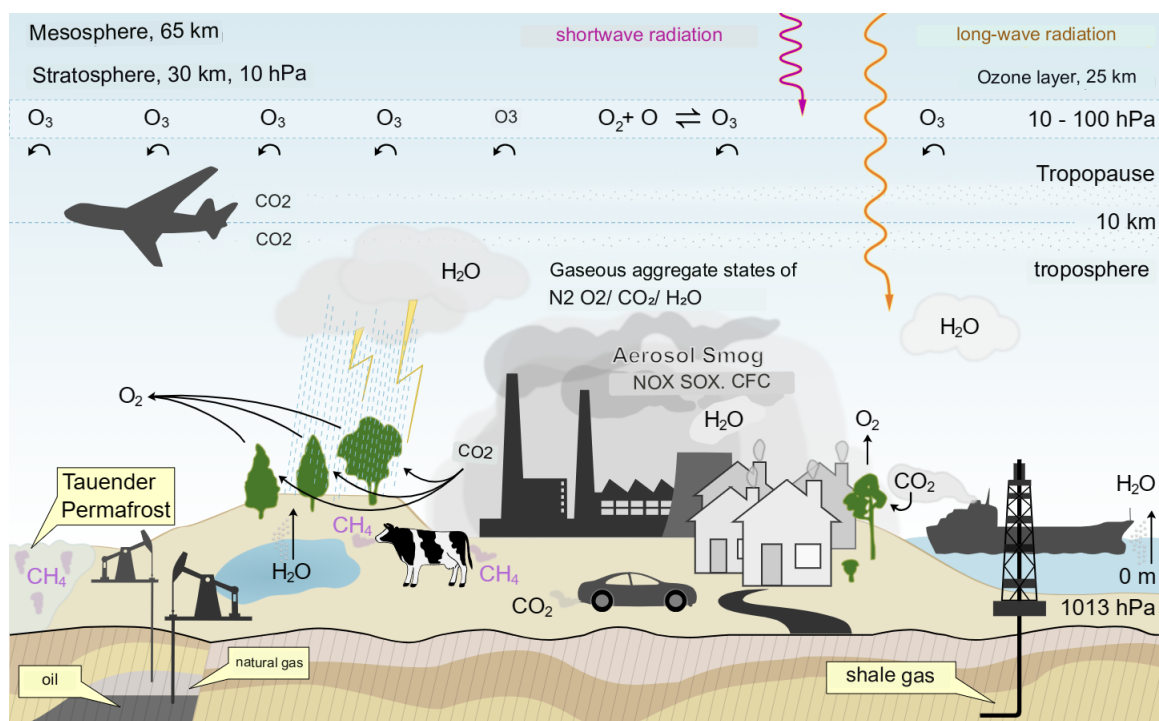


Figura 4.1: Diagrama de las distintas fuentes de gases de efecto invernadero.

Tal como se mencionó anteriormente, los principales compuestos causantes del efecto invernadero corresponden a gases que pueden ser productos de combustión. Un ejemplo de esto corresponde al dióxido de carbono, el cual puede tener dos orígenes principales que corresponden a la actividad humana (como se mencionó, la combustión de hidrocarburos y otros compuestos) como también procesos biológicos relacionados a organismos vivos. Debido a las diversas fuentes que conlleva la producción de dióxido de carbono es que usualmente, y por simplicidad, se especifica que el tiempo de vida del CO_2

atmosférico corresponde a 100 años.

Otro compuesto de suma importancia para ser estudiado corresponde al metano (CH_4), debido a que corresponde tanto a un combustible como a un gas de efecto invernadero. Es el segundo gas de efecto invernadero más abundante, después del dióxido de carbono y, a diferencia de este último, el metano puede ser removido de la atmósfera a través de reacciones químicas con el radical hidroxilo (OH). Cualquier aumento en las concentraciones de metano atmosférico tendría una incidencia de disminución del radical hidroxilo, lo que tendría una consecuencia en tanto a otras especies que deben reaccionar con este radical, como corresponde al ozono troposférico [34]. Las fuentes de generación del metano son diversas. Se estima que un 30 % corresponde a fuentes naturales, mientras que un 70 % son con respecto a fuentes antropogénicas derivadas de la actividad industrial como las minas de carbón, industrias petroleras, combustión del carbón, quema de biomasa, vertederos entre otras.

El tercer gas de efecto invernadero más abundante en la atmósfera corresponde al dióxido de nitrógeno (N_2O), con un largo tiempo de vida aproximado de 130 años. Este compuesto ha aumentado en un 16 % desde un periodo preindustrial [34]. Las principales fuentes de óxidos de nitrógeno de manera natural provienen del suelo y los océanos. Las causas antropogénicas de la formación de óxidos de nitrógeno están asociadas la quema de biomasa, combustión de combustibles fósiles y producción industrial de ácido nítrico, junto con el uso de óxidos de nitrógeno como fertilizante.

Debido a las distintas propiedades y concentraciones de los diversos compuestos asociados al efecto invernadero es que se debe tener un indicador capaz de ponderar estos efectos. Para esto es que nació el *Global Warming Potential*, el cual representa de manera relativa cuanto calor puede ser atrapado por un determinado gas de efecto invernadero con relación a otro gas de referencia (comúnmente el dióxido de carbono). A continuación, se presenta una tabla con estos factores y diversos compuestos de efecto invernadero.

Tabla 4.1: valores directos de Global Warming Potential (GWP) para mezclas de gases de efecto invernadero en 3 diferentes horizontes temporales.

Gas	Radiative Forcing (W m^{-2} ppb $^{-1}$)	Atmospheric Lifetime (years)	Global Warming Potential (relative to CO_2)		
			20 year	100 year	500 year
CO_2	1.000018	100	1	1	1
CH_4	0.00037	12	62	23	7
N_2O	0.0032	114	284	306	161
CFC- 11 (CFC11F)	0.25	45	6.300	4.600	1.600
CFC- 12 (CFC12F_2)	0.32	100	10.200	10.600	5.200
HCFC-22 (HCFC1F_2)	0.22	12	5.200	1.900	590
HFC-23 (C_2F_6)	0.16	257	9.400	12.000	9.900
HFC- 134a (C_2F_4)	0.17	14	3.700	1.500	450
SF_6	0.52	3.200	15.100	22.200	32.400
CF_4	0.08	50.000	3.900	5.700	8.900
C_2F_6	0.26	10.000	8.000	11.900	18.000

Fuente: ENVIRONMENTAL AND ECOLOGICAL CHEMISTRY - Volume I. Encyclopedia of Life Support Systems [34].

Como se mencionó anteriormente, la combustión no solo genera gases de efecto invernadero, también genera distintos tipos de contaminantes. Uno de los principales contaminantes corresponde

al hollín. Esta partícula en base a carbono tiene diversas propiedades que lo convierten en un peligro ambiental y de salud pública si es que no se maneja de manera apropiada [35]. Un gran número de partículas usualmente refleja la radiación solar, mientras que el hollín la absorbe y luego la emite, lo que aumenta su capacidad de causar daño en términos de emergencia climática. El hollín ha demostrado ser una partícula que puede aumentar el cambio climático, siendo su forzamiento radiativo un 65 % del CO_2 , pero al tener una corta vida en la atmósfera, distintas estrategias se han planteado para poder mitigar su emisión y disminuir la crisis climática [36].

4.2. Tipos de llama

Al momento de analizar la combustión y, de manera más específica, la morfología de las partículas de hollín, es de suma importancia tener de manera identificada los diferentes tipos de configuraciones de llama con las que se puede trabajar. Existen diversos tipos y clasificaciones de llamas. De manera general se pueden hablar de dos tipos, llamas de difusión y llamas de premezcla, cada una con sus particularidades. Tanto en el entorno industrial como académico, se pueden apreciar ambos tipos de llamas con distintas configuraciones en torno a llamas laminares o turbulentas.

4.2.1. Llamas de premezcla

En el contexto de la combustión, las llamas de premezcla se refieren a aquellas en las que el aire y el gas combustible se mezclan antes de ingresar a la zona de combustión. Esta mezcla previa tiene un impacto significativo en el comportamiento y las características de la llama resultante. Hay dos tipos principales de llamas de premezcla: las llamas de premezcla total y las llamas de premezcla parcial [1].

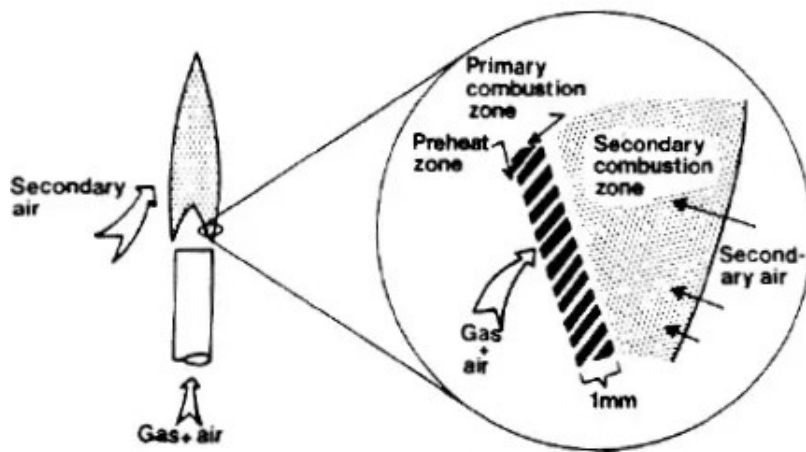


Figura 4.2: Estructura de una llama de premezcla [1]

Cuando el aire se mezcla completamente con el gas combustible antes de la zona de combustión, lo que significa que el aire premezclado con el gas representa la cantidad total de aire requerida para

una combustión completa, se obtiene una llama de premezcla total. En este caso, la mezcla de aire y gas es homogénea y bien mezclada, lo que promueve una combustión eficiente y completa. Las llamas de premezcla total suelen ser más estables y generan menores emisiones de contaminantes, como los óxidos de nitrógeno (NO_x).

Por otro lado, cuando la mezcla de aire y gas premezclada representa solo una fracción del aire total requerido para la combustión completa, se obtiene una llama de premezcla parcial. En estas llamas, la cantidad de aire es insuficiente para quemar todo el gas combustible presente. Esto puede deberse a una relación estequiométrica deficiente o a una mezcla inadecuada. Las llamas de premezcla parcial son menos eficientes en términos de combustión completa y, por lo tanto, pueden generar emisiones más altas de productos de combustión no deseados, como los óxidos de carbono (CO) y los hidrocarburos no quemados.

Las ventajas principales de una llama de premezcla están relacionadas con los siguientes apartados.

- Concentran la fuente de calor.
- Se puede reducir el volumen de la cámara de combustión.
- Se alcanzan mayores temperaturas de llama.
- No se presentan formación de depósitos de carbono sobre las paredes.

Junto con lo anterior, también existen distintos tipos de inconvenientes asociados, como los siguientes.

- No es posible establecer la combustión en zonas de grandes longitudes.
- Puede existir la posibilidad que la llama se desprenda o que se genere el fenómeno de *retrollama*.

La comprensión y el control de las llamas de premezcla son de gran importancia en varias aplicaciones, como los sistemas de combustión en hornos, calderas, motores de combustión interna y quemadores industriales. La manipulación adecuada de la relación aire-combustible y la técnica de premezcla puede influir en la eficiencia de la combustión, la estabilidad de la llama y las emisiones contaminantes. Además, el diseño y la optimización de quemadores de premezcla permiten lograr una combustión más limpia y eficiente, minimizando el impacto ambiental y mejorando la eficiencia energética.

4.2.2. Llamas de difusión

Las llamas de difusión se refieren a aquellas en las que el aire y el gas combustible se mezclan justo en la zona de combustión, en lugar de ser premezclados antes de ingresar. Esta mezcla ocurre en la interfaz entre el aire y el gas combustible, donde se produce un proceso de difusión molecular y/o turbulencia [1].

Cuando el aire y el gas combustible se mezclan por difusión molecular, las moléculas de gas se mueven de áreas de alta concentración a áreas de baja concentración debido a las diferencias en la

presión parcial y la concentración de los componentes. La difusión molecular ocurre a nivel microscópico y es un proceso lento. Dependiendo de las condiciones de flujo y de la composición de la mezcla de aire y gas, la difusión molecular puede ser el mecanismo predominante en la mezcla de combustible y aire.

Además de la difusión molecular, la turbulencia también juega un papel importante en la mezcla de aire y gas en las llamas de difusión. La turbulencia es el resultado de flujos turbulentos en el sistema de combustión, que causan movimientos caóticos y mezcla adicional de los componentes de la llama. La turbulencia ayuda a mezclar eficientemente el aire y el gas combustible, promoviendo una distribución más homogénea y una mayor superficie de reacción. Esto permite que la reacción de combustión ocurra de manera más rápida y completa.

Las llamas de difusión son comunes en sistemas donde no es posible premezclar el aire y el gas combustible, como en quemadores industriales de baja velocidad y algunas aplicaciones en procesos de combustión no estacionarios. Estas llamas tienden a ser más sensibles a las variaciones en las condiciones de operación y pueden presentar una mayor formación de contaminantes, como los óxidos de nitrógeno (NOx) y los hidrocarburos no quemados. Por lo tanto, el control adecuado de la relación aire-combustible y la optimización de la geometría del quemador son cruciales para lograr una combustión eficiente y reducir las emisiones.

Existen diversos beneficios asociados al uso de quemadores basados en llamas de difusión, los cuales se enuncian a continuación.

- Cuando la llama se encuentra en régimen laminar, esta presenta buenas propiedades radiantes lo que supone un rendimiento elevado.
- Se pueden generar llamas de longitudes considerables, adaptables a distintos procesos industriales.
- Cuando el combustible gaseoso contiene altas concentraciones de hidrógeno, la llama generada resiste diversos cambios de caudal.
- Es imposible el fenómeno de retrollama.

Considerando lo anterior, también se encuentran algunas desventajas:

- Existe una menor temperatura de llama con respecto a las llamas de premezcla.
- Son más sensibles al contacto con las paredes del quemador, lo que puede llevar a depósitos de carbono.
- No se pueden utilizar cuando entran en contacto con recipientes.

Además, las llamas de difusión se clasifican en dos categorías principales: llamas de difusión laminar y llamas de difusión turbulentas, dependiendo principalmente de la velocidad de los flujos de oxidante y combustible. Las llamas de difusión turbulentas son más comunes en los procesos de combustión en comparación con las llamas de difusión laminar. Sin embargo, las llamas turbulentas presentan desafíos adicionales debido a su naturaleza inestable, distorsionada y la complejidad de la cinética química involucrada, entre otros factores [37].

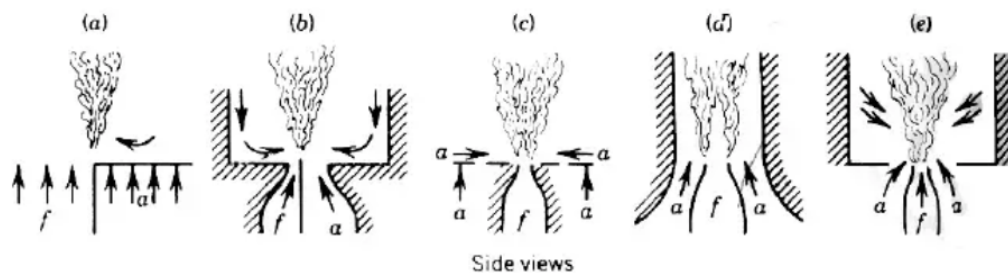


Figura 4.3: Configuración de llamas de difusión[1]

Las llamas de difusión laminar se caracterizan por flujos suaves y ordenados de oxidante y combustible, siendo regido principalmente por números de Reynolds bajos, donde la mezcla ocurre principalmente por difusión molecular. Estas llamas se encuentran típicamente en condiciones de baja velocidad y baja turbulencia. Debido a la falta de turbulencia, las llamas de difusión laminar tienden a ser más estables y fáciles de analizar desde el punto de vista teórico y experimental, siendo un punto de comienzo para comprender la turbulencia.

Por otro lado, las llamas de difusión turbulentas ocurren en condiciones de alta velocidad y alta turbulencia en los flujos de oxidante y combustible. La turbulencia en la mezcla promueve una distribución más eficiente de los componentes y una mayor superficie de reacción, lo que resulta en una combustión más rápida. Sin embargo, las llamas turbulentas son inherentemente más complejas debido a la interacción entre la turbulencia, la cinética química y la transferencia de calor. La turbulencia puede causar inestabilidades en la llama, como la formación de frentes de llama arrastrados, zonas de estratificación y fluctuaciones en la temperatura y concentración de especies.

Debido a su complejidad, las llamas de difusión turbulentas requieren técnicas avanzadas de modelado y simulación para comprender y predecir su comportamiento. Estas llamas también se investigan mediante experimentos en condiciones controladas y se utilizan herramientas como la visualización de llama y mediciones de especies químicas para obtener información detallada sobre su estructura y características. Para estudiar este tipo de llamas se debe comenzar con llamas laminares. Es debido a esto que se ha propuesto el concepto de *flamelet* [38].

4.3. Técnicas de medición en base a láser

Existen diversas técnicas que resultan muy útiles al considerar la medición de propiedades de diferentes especies químicas en una llama. Los diagnósticos más ampliamente utilizados se basan en técnicas ópticas con cámaras, así como en técnicas de láser. Estas dos técnicas presentan una alternativa interesante debido a que son inherentemente no intrusivas o casi no intrusivas [39].

Las técnicas basadas en el uso de láser han sido ampliamente estudiadas como opciones para realizar mediciones puntuales con alta resolución espacial y temporal, y pueden llevarse a cabo en tiempo real. Estos datos pueden ser utilizados posteriormente para validar modelos numéricos [40].

En la siguiente sección, se procederá a explicar algunas de las técnicas basadas en láser que

han sido fundamentales para el estudio e investigación de la combustión. La técnica en la que se basa este trabajo, que corresponde a la incandescencia inducida por láser, no será explicada en esta sección debido a que se analizará con más detalle en la sección 4.5.

4.3.1. Espectroscopia de absorción con láser de diodo sintonizable (TD-LAS)

El análisis espectral ha sido ampliamente estudiado desde su concepción a mediados del siglo XIX por R.W. Bunsen y G.R. Kirchhoff. Varios gases muestran su absorción en la región espectral infrarroja.

En el caso de estos gases, las líneas de absorción son estrechas. Esto sugiere un comportamiento idóneo para utilizar una fuente lo suficientemente monocromática para estudiar de forma individual la absorción de cada especie [2]. En la Figura 4.4 se pueden observar las líneas de absorción del dióxido de nitrógeno en presencia del dióxido de carbono y agua.

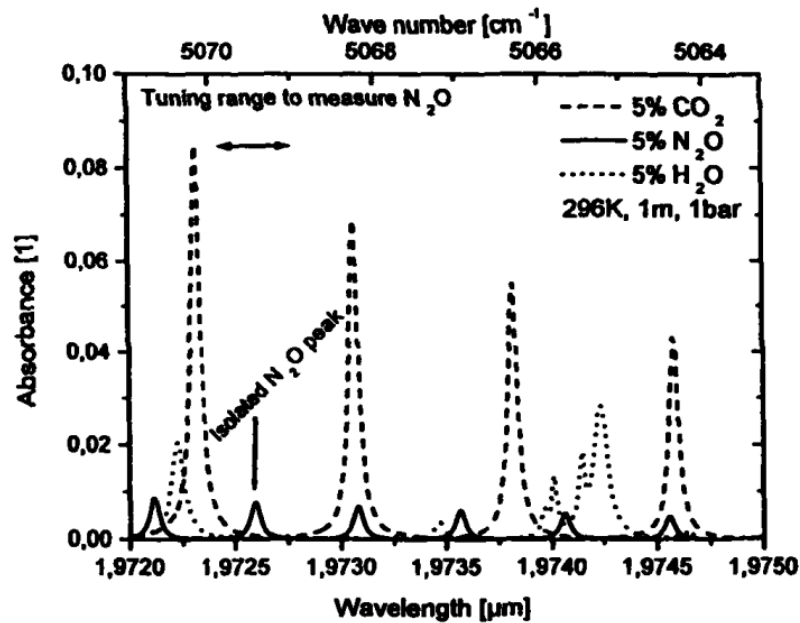


Figura 4.4: Líneas de absorción del N_2O en presencia de agua y dióxido de carbono. [2]

La técnica se basa en la utilización de un diodo sintonizable como fuente de luz. La luz emitida por este diodo debe tener una longitud de onda que coincida con la absorción de la especie química que se desea medir, y debe ser lo suficientemente estrecha para evitar la captación de otras especies.

Una vez seleccionada la fuente de luz adecuada, esta se hace pasar a través del medio en el que se desea medir la especie química, y se captura la señal de luz resultante después de atravesar dicho medio.

$$\alpha(v) = \ln(I_{0(v)}/I_{(v)}) \quad (4.2)$$

La Ecuación 4.2 es conocida como la ley de Beer-Lambert, y permite correlacionar la absorción de luz en un medio con la concentración de un determinado compuesto [2]. De esta manera, a través de esta técnica se puede determinar la concentración utilizando un láser sintonizable.

4.3.2. Fluorescencia inducida por láser

Esta técnica basada en láser permite estudiar propiedades de distintos materiales y sustancias. Su funcionamiento se basa en la absorción de luz por parte de ciertos compuestos y cómo estos luego la emiten.

La técnica se fundamenta en el principio de que los fluoróforos tienen la capacidad de absorber fotones de luz de una cierta longitud de onda y luego emitir fotones a una longitud de onda diferente. Esta diferencia de longitud de onda entre la excitación y la emisión es conocida como desplazamiento de Stokes. La fluorescencia inducida por láser aprovecha esta propiedad para obtener información sobre la composición y la estructura de las moléculas fluorescentes presentes en una muestra [41].

El proceso de fluorescencia inducida por láser consta de varios pasos. En primer lugar, se selecciona un láser con una longitud de onda de excitación adecuada para el fluoróforo de interés. La luz láser es dirigida hacia la muestra, donde los fluoróforos presentes absorben la energía de los fotones incidentes y se excitan a un estado electrónico más elevado.

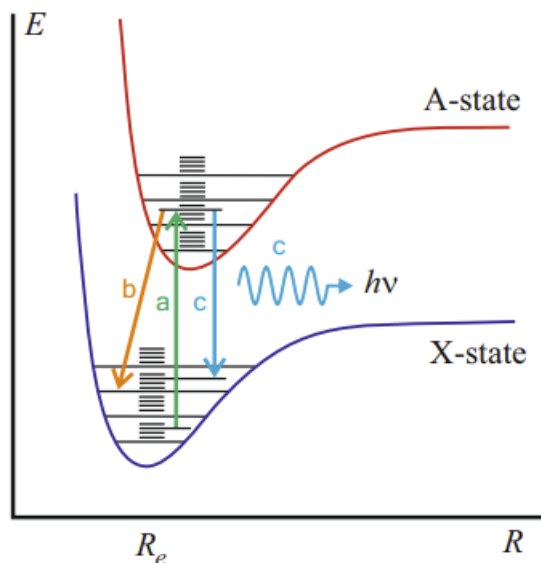


Figura 4.5: Ejemplo de una molécula excitada que pasa de un estado X a un estado A [3]

Luego de la excitación, los fluoróforos retornan a su estado fundamental mediante la emisión de luz fluorescente. Esta luz emitida contiene información valiosa sobre las propiedades de los fluoróforos y puede ser detectada y analizada para obtener datos cuantitativos y cualitativos [3]. El espectro de emisión, es decir, la distribución de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda, puede revelar información sobre la identidad de los fluoróforos presentes en la muestra, así como su concentración y entorno químico. Esta técnica puede realizarse de forma puntual o también en 2

dimensiones con un láser planar. Cabe mencionar que, al igual que otras técnicas de inducción por láser, existe la posibilidad de realizarla con alta resolución temporal.

Como se puede apreciar en la Figura 4.5, una molécula diatómica excitada por el láser pasa de un estado X a un estado A. Luego, al momento que vuelve al estado X, emite fotones (demarcados con la letra c) que corresponden a la fluorescencia.

4.3.3. Espectroscopia de descomposición inducida por láser.

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica experimental para la medición de especies químicas que utiliza un pulso láser de alta energía para generar un plasma en la superficie de una muestra. Este plasma se forma cuando el láser incide sobre la muestra, generando una temperatura extremadamente alta y una presión elevada en un corto período de tiempo. La forma mas sencilla de llevar a cabo esta técnica corresponde a un pulso láser de alta energía sobre una muestra solida [4]. La interacción entre el láser y la muestra provoca la descomposición y excitación de los átomos y las moléculas presentes, generando un espectro característico de emisión óptica y de plasma.

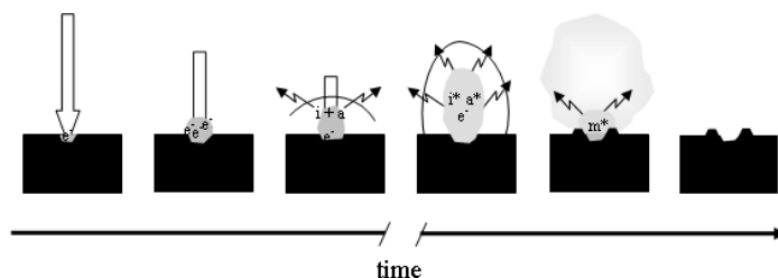


Figura 4.6: Secuencia de sucesos que ocurren en la técnica LIBS [4]

En la figura anterior, se puede apreciar el camino temporal que sigue la metodología LIBS. Comienza cuando el láser impacta la muestra (en este caso sólida). Luego se comienzan a generar calentamientos localizados, mientras que se vaporiza el material. Este proceso está estrechamente relacionado con las características del material estudiado y la fluencia y pulso del láser utilizado. La vaporización está relacionada con el aumento de energía, debido al pulso láser, de electrones libres, que procederá a generar una cascada ionizante, induciendo esta ionización en otros átomos colindantes debido a las colisiones.

El análisis LIBS se basa en la detección y el análisis del espectro de emisión óptica del plasma generado. Cada elemento presente en la muestra emite líneas espectrales características cuando se encuentra en estado excitado. Estas líneas de emisión corresponden a las transiciones electrónicas únicas de cada elemento y se utilizan para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

La luz que es emitida por el plasma generado por LIBS es recogida y amplificada por tubos foto multiplicadores. Luego de esto, se pasa por a un espectrómetro que permitirá clasificar la intensidad de cada fotón en sus distintas longitudes de onda, lo que generara el patrón espectral de LIBS.

4.3.4. Técnica de Espectroscopía Coherente Anti-Stokes Raman (CARS)

La espectroscopía Coherente Anti-Stokes Raman (CARS) es una técnica de espectroscopía Raman que se utiliza para investigar la estructura molecular y las interacciones en sistemas químicos y biológicos. La CARS se basa en el efecto Raman, que es un fenómeno óptico que involucra la dispersión inelástica de la luz cuando interactúa con las moléculas. En este sentido, se debe mencionar que existen dos tipos de dispersión. En el caso de la dispersión elástica, o también conocida como dispersión de Rayleigh, ocurre cuando un fotón es dispersado por una partícula, pero no cambia su nivel energético ni su longitud de onda. En cambio, en la dispersión inelástica, o efecto de Raman, luego de ser dispersado, el fotón cambia su longitud de onda debido a que aumenta el nivel energético de la molécula a través de vibraciones características [42].

En la técnica CARS, se utilizan dos haces láser de excitación, uno de bombeo y otro de sonda, que están en una configuración coherente. Estos lasers suelen ser Nd:YAG. El haz de bombeo es un láser de alta intensidad que excita las vibraciones moleculares en la muestra, mientras que el haz de sonda es un láser de menor intensidad que se utiliza para detectar las señales Raman generadas. La interacción entre los dos haces láser y la muestra produce una señal óptica coherente que se detecta y analiza para obtener información sobre las vibraciones moleculares y las propiedades de la muestra [5].

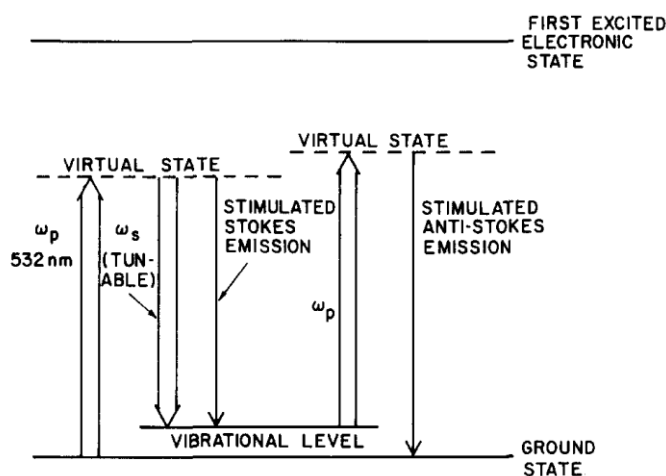


Figura 4.7: Diagrama de metodología CARS en términos de las frecuencias respectivas y las vibraciones correspondientes [5]

Esta técnica ha sido ampliamente usada en diversas ramas de la investigación. En el caso de la combustión, puede ser utilizada para la determinación de la distribución espacial y temporal de determinados compuestos involucrados en los procesos de combustión dentro de una llama. Esto también incluye la concentración de determinadas especies químicas como los hidrocarburos, oxígenos y óxidos de nitrógeno [43].

4.3.5. Técnica de Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV)

El diagnóstico PIV es una técnica óptica no intrusiva, la cual busca obtener el campo de velocidades de un determinado fluido. Esta tarea se basa en el seguimiento de partículas trazadoras y captura de cámara a altas velocidades. Luego de esto, las imágenes son procesadas para obtener las velocidades puntuales y el campo de velocidades de un fluido. Los parámetros para llevar a cabo la técnica y captura las diversas imágenes deben ser escogidos cuidadosamente, debido a que deben ser espacialmente representativos y deben capturar la velocidad de forma precisa. Las partículas trazadoras deben ser iluminadas, usualmente con un láser planar, debido a que se puede configurar para generar pulsaciones, creando una fuente de luz estroboscópica [44].

Como se mencionó anteriormente, la técnica se basa en el seguimiento de partículas trazadoras, las cuales pueden ser gotas de aceite, micropartículas como el dióxido de titanio, entre otras. La elección de estas estará basada en la composición y tipo de fluido que se busca medir. Estas partículas serán iluminadas por un pulso láser, mientras es capturado el proceso de movimiento y velocidad por cámaras para su procesamiento.

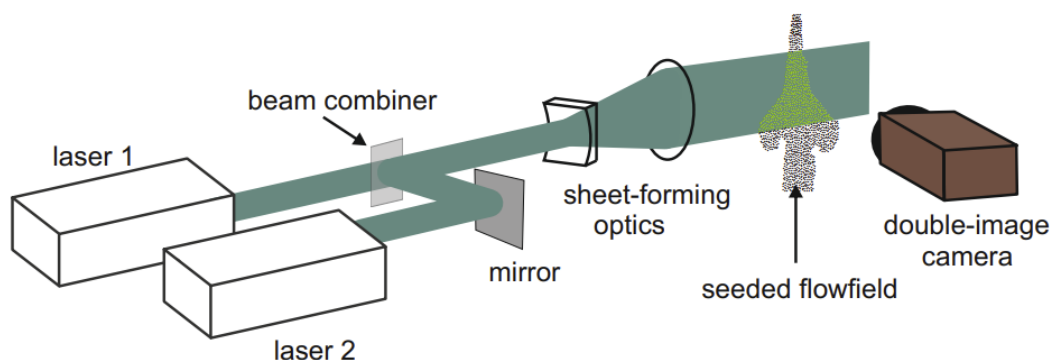


Figura 4.8: Esquema de un set up experimental para realizar PIV [3]

Como se puede apreciar en la Figura 4.8, Se deben tomar diversas consideraciones experimentales al momento de realizar PIV. Se debe considerar la óptica requerida para la formación de un plano láser, el flujo debe estar densamente proporcionado y las cámaras deben estar en un ángulo de 90° .

Las imágenes capturadas se procesan utilizando algoritmos de correlación de imágenes para determinar el desplazamiento de las partículas entre dos fotogramas consecutivos. A partir de los desplazamientos, se puede calcular la velocidad local del fluido. Al repetir este proceso para diferentes pares de imágenes, se construye un mapa completo del campo de velocidades[44].

En el contexto de la combustión, la técnica PIV se ha utilizado para investigar el comportamiento de los flujos de gases y la interacción entre la llama y el flujo circundante. Esto incluye el estudio de la aerodinámica de las llamas, la caracterización de la inestabilidad y propagación de la llama, así como la evaluación de la mezcla de combustible y aire en diferentes configuraciones de combustión.

4.4. Hollín

Un elemento fundamental a considerar en las reacciones de combustión de diversos combustibles que contienen carbono es la generación de partículas carbonosas, en particular, el hollín. Esta partícula de carbono puede contener también oxígeno y, en etapas avanzadas de su formación, hidrógeno [45].

La producción de hollín es inherente al proceso de combustión de hidrocarburos, por lo que su estudio es de vital importancia. Diversas investigaciones han demostrado que estas partículas pueden tener efectos perjudiciales para la salud humana [46] y contribuir al cambio climático, como se describió en la Subsección 4.1.3.

Los estudios realizados sobre el hollín han revelado su potencial toxicidad y las complicaciones que puede generar en la operación de maquinarias industriales. Los sistemas de combustión interna, en particular, se ven afectados por la presencia de estas partículas. Las turbinas y los motores, en especial, requieren de procesos de mantenimiento debido a la acumulación de hollín, que se produce por efecto termoforético [47].

Por otro lado, la generación de hollín no siempre es desventajosa. Desde un punto de vista operacional en equipos como calderas y hornos industriales, se ha demostrado que el hollín puede contribuir a la liberación de energía en forma radiativa [48], ya que se comporta de manera similar a un cuerpo negro. Sin embargo, es fundamental que el hollín se oxide dentro de la llama antes de ser liberado al ambiente. Por esta razón, es necesario estudiar los procesos de formación y oxidación del hollín. Esto permitirá comprender mejor su comportamiento y desarrollar estrategias para controlar sus efectos indeseables en la combustión y minimizar su impacto ambiental.

4.4.1. Proceso de formación del hollín

Se debe tener en consideración que el hollín liberado por una llama está regido por la competencia constante entre la formación y la oxidación de este al interior del medio reactivo. Estos procesos están regidos por procesos físico-químicos en concordancia con características de operación.

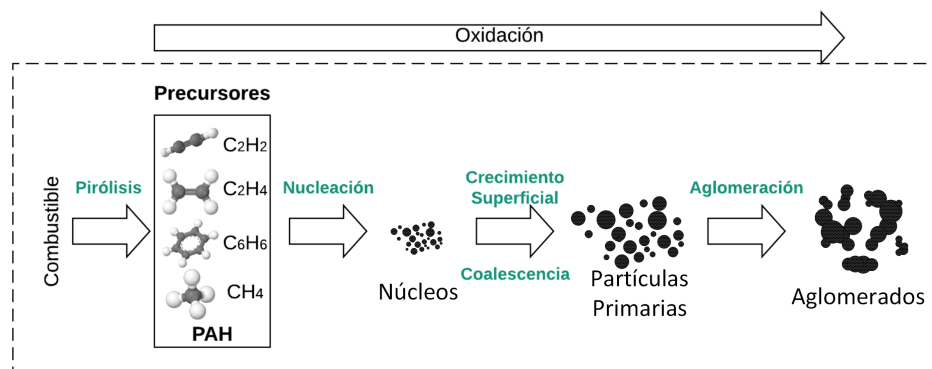


Figura 4.9: Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso.

Usualmente las condiciones necesarias para la formación de hollín están relacionadas con temperaturas de entre 1500 a 2500 K y que exista la cantidad necesaria de oxígeno. En estas condiciones, la formación de hollín toma solo algunos milisegundos. En este tiempo, el carbono del combustible se transforma y da paso a la generación de esta partícula sólida. La cantidad de hollín que se forma en la llama está directamente relacionada con la cantidad de carbonos que se encuentren presentes en el combustible y condiciones de operación de este. Hay diversas formas de caracterizar la producción de hollín de las llamas, como son la fracción en volumen de hollín, la cantidad de partículas de hollín y el tamaño de estas partículas. Recientemente, existen más parámetros para caracterizar el hollín como es la madurez [49].

Para analizar el proceso de formación del hollín y de las partículas de hollín, es conveniente considerar el número de partículas y la fracción en volumen de hollín como las variables independientes del problema y estas regirán las etapas de la formación del hollín.

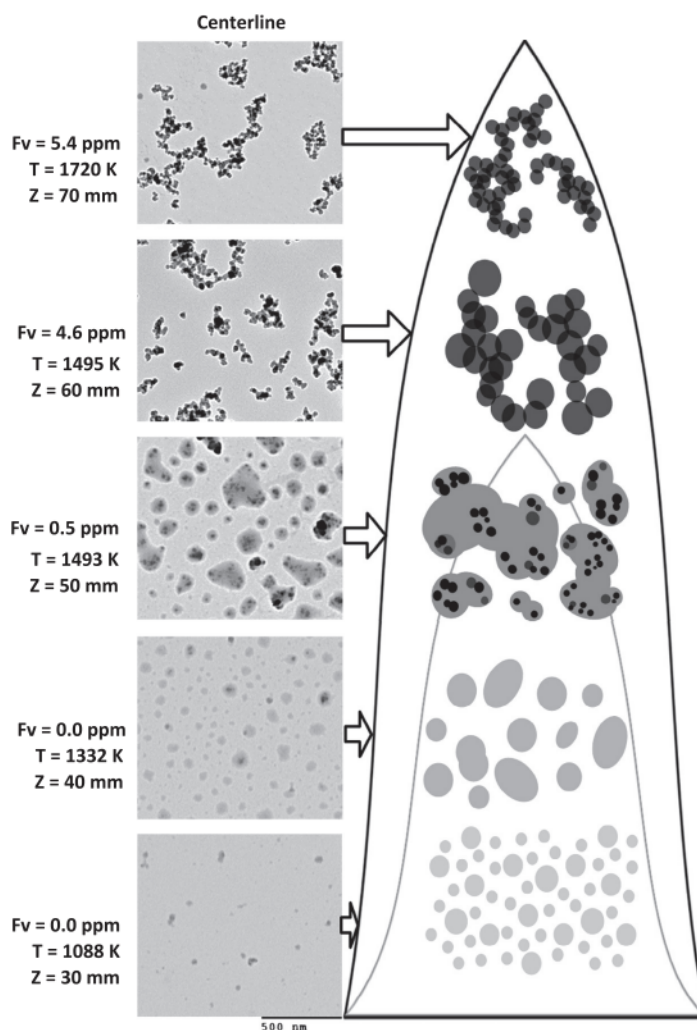


Figura 4.10: Imagen de las distintas fases de formación del hollín en la línea central de la llama con la técnica TEM. [6].

4.4.1.1. Proceso de pirólisis del combustible

La pirólisis representa un proceso que conlleva cambios tanto físicos como químicos. En el caso estudiado de las llamas, cuando los hidrocarburos se exponen a altas temperaturas y bajas concentraciones de oxígeno inicialmente [50], se produce la degradación de los enlaces covalentes, dando lugar a la formación de nuevos compuestos y radicales que pueden unirse libremente. En este sentido, esta degradación de elementos permite la formación de compuestos considerados como precursores del hollín. Entre estos compuestos se incluyen diversos hidrocarburos poliinsaturados, como el acetileno (C_2H_2) y sus cadenas análogas más largas, así como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH, por sus siglas en inglés). Estos compuestos son más estables que los elementos descompuestos de las cadenas largas de hidrocarburos y, en comparación con las parafinas y olefinas, también son más estables cinéticamente [49]. Por lo tanto, estos compuestos se consideran los precursores del hollín más probables.

La velocidad de oxidación del combustible y la velocidad de pirólisis son dos procesos que compiten entre sí en la formación de precursores, y esta competencia está influenciada por la temperatura. Se ha observado que la velocidad de oxidación del combustible experimenta un mayor incremento ante cambios positivos de temperatura. Esta diferencia en las tasas de reacción podría explicar por qué en las llamas de difusión se produce una mayor cantidad de hollín cuando la temperatura se incrementa.

4.4.1.2. Generación de núcleos de hollín (nucleación)

Este proceso se inicia con la condensación de los gases en las primeras estructuras, formadas por la unión de los precursores del hollín, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos y los hidrocarburos poliinsaturados. Estas estructuras representan los primeros indicios de la aparición de las partículas de hollín. Comúnmente se les llama núcleos de hollín, aunque es necesario tener precaución al utilizar este término debido a las implicaciones de la condensación física involucrada. Estas partículas son muy pequeñas en comparación con las partículas de hollín más maduras (generalmente con un diámetro menor a 20 Å) [49].

La nucleación del hollín es un proceso altamente dependiente de la temperatura, la presión y la composición química del sistema de combustión. Temperaturas más altas favorecen la formación de precursores y aceleran la nucleación, mientras que una mayor concentración de precursores también promueve la formación de núcleos de hollín.

Es importante destacar que los núcleos de hollín recién formados son inestables y tienden a sufrir cambios físicos y químicos adicionales. Estos cambios incluyen la agregación y coagulación de los núcleos, así como la reacción con otras especies químicas presentes en el sistema de combustión. Estos procesos conducen a la formación de partículas de hollín más grandes y complejas.

4.4.1.3. Crecimiento superficial

En esta etapa del proceso es cuando se comienza a considerar que la partícula de hollín cambia su estado gaseoso a sólido. Este proceso de crecimiento superficial está relacionado con la adición

de partículas gaseosas a la partícula de hollín, adquiriendo así el estado sólido. Este proceso está principalmente regido por el acetileno. Se puede establecer que las partículas con una determinada cantidad de hidrógenos son las que procederán a condensarse en las partículas de hollín [49].

El proceso de crecimiento superficial puede aumentar la fracción en volumen de hollín, pero el número de partículas de hollín seguirá siendo el mismo en esta etapa del proceso. El crecimiento de la partícula es el resultado de la combinación del crecimiento superficial y la coagulación.

El crecimiento superficial del hollín también puede estar influenciado por factores como la temperatura, la concentración de precursores y la presencia de catalizadores. La temperatura afecta la velocidad de las reacciones químicas en la superficie de las partículas de hollín. A temperaturas más altas, las reacciones de descomposición y polimerización son más propensas a ocurrir, lo que puede acelerar el crecimiento del hollín. La concentración de precursores influye en la disponibilidad de compuestos que pueden ser absorbidos en la superficie de las partículas de hollín. Además, la presencia de ciertos catalizadores puede aumentar la velocidad de las reacciones químicas en la superficie de las partículas de hollín, favoreciendo su crecimiento.

El tiempo de residencia de la partícula en la región de crecimiento superficial se relaciona de manera proporcional con la masa final (o con la fracción volumétrica f_v). Esto se debe a que es en esta región donde ocurre la tasa de crecimiento más significativa. Las partículas más pequeñas tienen la tasa de crecimiento más alta, ya que contienen un mayor número de radicales reactivos [51].

4.4.1.4. Coagulación superficial en el crecimiento de las partículas de hollín

En esta fase del proceso, las partículas de hollín están experimentando una rápida polimerización, lo que les confiere una estructura polimérica. Durante este período, las partículas pueden unirse entre sí en lo que se conoce como coalescencia o coagulación. Se considera que las partículas dejan de coalescer cuando el proceso de crecimiento polimérico llega a su fin. En este punto, la partícula ha alcanzado aproximadamente un 40 %-50 % de la fracción en volumen final que tendrá [52].

4.4.1.5. Aglomeración

Debido a las intensas condiciones y reacciones al interior de la llama en este punto, diversas cadenas largas de partículas primarias de hollín están colisionando, formando estructuras complejas. Estas estructuras son aglomeraciones de partículas primarias de hollín las cuales pueden verse en la zonas superiores de la llama en la Figura 4.10.

4.4.2. Proceso de oxidación del hollín

Como se explicó al inicio de la sección, existe una continua competencia entre la formación y la oxidación del hollín. El proceso de oxidación del hollín se vuelve clave para que este quede en el interior de la llama y no se escape al medio ambiente. Cabe destacar que el hollín presenta diversos beneficios

radiativos en el interior de la llama, pero se vuelve un problema de salud pública y medioambiental cuando es liberado.

Analizando la definición desde un punto de vista químico, la oxidación del hollín hace referencia a cómo los reactivos con base carbonosa se transforman en productos gaseosos de combustión. Se sabe que es un proceso que ocurre de forma variada espacialmente en el interior de la llama y que va a ser transversal al proceso de formación del hollín, variando su intensidad con respecto a las distintas especies oxidantes disponibles en el lugar y momento. La oxidación sucede en zonas de altas temperaturas de manera general. Esto quiere decir por encima de los 1300 K [53], pero también puede suceder en condiciones de bajas temperaturas, por debajo de los 800 K [54].

Se puede considerar el proceso de oxidación del hollín en dos etapas principales. En la primera etapa se puede denominar como la ignición, que es cuando el hollín alcanza una temperatura suficiente para reaccionar con el oxígeno disponible y comienza a erosionar las partículas de hollín de manera química. Luego de esto, el hollín reacciona con el oxígeno formando otros productos gaseosos como parte de la combustión, como el dióxido de carbono, el vapor de agua y los óxidos de nitrógeno.

Como se apreció en el proceso anteriormente descrito, el oxígeno juega un papel fundamental al momento de describir la oxidación del hollín, pero en sistemas de combustión se vuelven más relevantes los radicales para la oxidación, en especial el radical hidroxilo (OH), probado en quemadores de dos etapas [53].

4.5. Time resolved laser induced incandescence

La técnica de incandescencia inducida por láser resuelta en el tiempo es un tipo de diagnóstico óptico no intrusivo que se basa en el calentamiento de una partícula (en este trabajo, la partícula calentada es el hollín) y en la detección de la señal que produce el enfriamiento de esta partícula. Este calentamiento es producido por un láser de alta energía con distribución espacial y temporal determinada. Con esto en mente, se plantea un balance de energía dentro de la partícula y se obtiene una temperatura experimental en dos longitudes de onda distintas. En este trabajo se utiliza un método de detección para aumentar la señal sobre el ruido y capturar con mejor resolución cada parte del decaimiento de la señal de incandescencia.

Como se explicó en la Sección 3, la técnica, en un inicio, fue concebida para la medición de la fracción en volumen de hollín. En base a esto, la técnica ha sufrido diversas modificaciones para obtener diversas propiedades con la menor cantidad de perturbaciones al sistema. La técnica se ha optimizado para ser autosuficiente, pudiendo caracterizar la partícula de hollín sin la necesidad de otras técnicas. En este trabajo se buscó determinar la temperatura y morfología de la partícula de hollín a través de la metodología propuesta por [8], donde se obtiene una temperatura experimental a través de pirometría a dos colores y luego, asumiendo una distribución determinada del tamaño de las partículas, se obtienen parámetros de la distribución del tamaño de partícula (PSD por sus siglas en inglés), tales como el promedio geométrico del tamaño d_g y la desviación estándar de esta distribución σ_g .

4.5.1. Composición de la técnica de TiRe-LII

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este trabajo es determinar la temperatura del gas circundante a las partículas de hollín y estudiar su morfología. Para lograr esto, es necesario combinar datos experimentales con modelos numéricos. En primer lugar, se debe emplear un modelo experimental que permita determinar la temperatura a partir del decaimiento de la señal de incandescencia. Posteriormente, utilizando estos datos, es posible obtener una temperatura estimada mediante un modelo teórico de decaimiento. Este modelo no solo permite ajustar la curva experimental de decaimiento de temperatura, sino que también permite evaluar la temperatura del gas cuando la señal de incandescencia ha desaparecido casi por completo (tiempos superiores a 8000 ns) y obtener información sobre la morfología de las partículas de hollín. Este modelo se basa en un balance de energía y masa, y se deben resolver simultáneamente, considerando varios supuestos.

En primer lugar, es fundamental tener en cuenta que los agregados de hollín están compuestos por partículas esféricas y monodispersas. Este aspecto es crucial, ya que las partículas de hollín, al ser esferas de grafito, no interactúan entre sí al absorber el láser. Además, se considera que estas partículas de hollín son esferas compuestas completamente de grafito, lo que permite abordar la sublimación de manera adecuada. Sin embargo, es importante mencionar que en el futuro este supuesto podría variar, especialmente considerando la madurez de las partículas de hollín y la posibilidad de que no todos los compuestos que se subliman sean de naturaleza gráfica. Bajo el supuesto mencionado anteriormente, se considera que las propiedades ópticas del hollín son invariantes ante cambios de temperatura y longitud de onda. La función de absorción del hollín, representada por $E(m)$, es la propiedad fundamental para realizar el análisis.

En la siguiente figura se presenta un esquema de las principales formas de transferencia de calor y masa durante el calentamiento de la partícula de hollín.

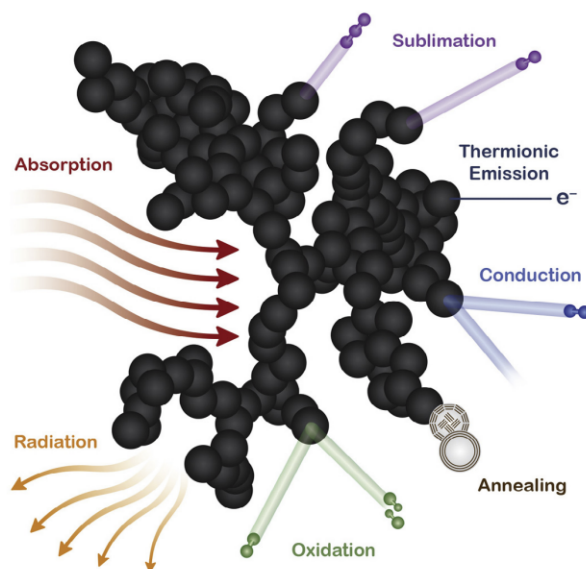


Figura 4.11: Procesos de transferencia de calor y masa que sufre la partícula de hollín durante el proceso de LII [7].

A continuación se presenta el balance de energía de la partícula de hollín en el proceso de calentamiento de LII.

$$\dot{q}_{abs} - \dot{q}_{cond} - \dot{q}_{rad} - \dot{q}_{sub} - \dot{q}_{delta} = 0 \quad (4.3)$$

En este balance, $\dot{q}_{abs}$ representa el flujo de energía absorbido por la partícula del láser. También se debe considerar $\dot{q}_{cond}$, que corresponde al flujo de calor por conducción que la partícula pierde hacia el gas circundante. Por otro lado, $\dot{q}_{rad}$ representa la pérdida de calor por radiación de la partícula a medida que se enfría después del pulso láser, y esta pérdida se registra como la señal de incandescencia. Además, $\dot{q}_{sub}$ refleja la pérdida de energía debido a la sublimación de la partícula de hollín después del calentamiento. Es importante destacar que idealmente las partículas no deberían llegar a un régimen de sublimación con una fluencia media del láser. Por último, se presenta $\dot{q}_{delta}$, que representa el cambio de energía dentro de la partícula debido a la acumulación de calor.

Estos fenómenos físico químicos son los que adquieren mayor relevancia al momento de considerar los efectos de LII producidos al interior de la partícula de hollín. Se pueden apreciar algunos de estos efectos descritos por Michelsen [55], como la fotodesorción, el fenómeno de recocido y oxidación.

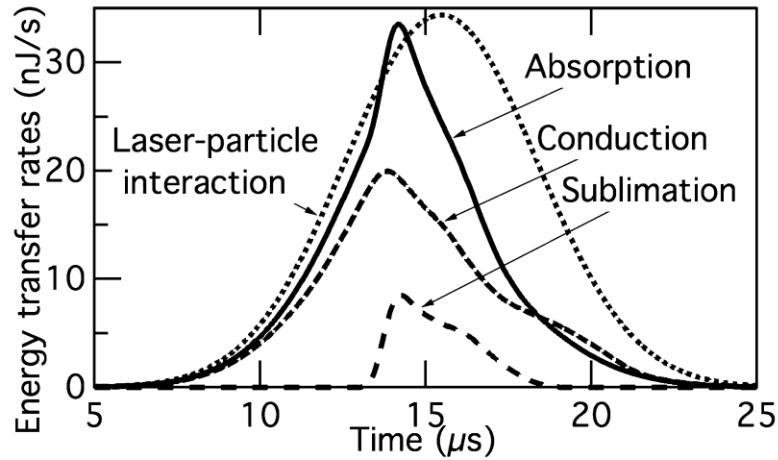


Figura 4.12: Flujo de calor debido a los distintos mecanismos en una partícula de hollín calentada a través del tiempo [7].

Como se puede apreciar en la Figura 4.12 las formas de transferencia de calor con mayor relevancia corresponden a las descritas anteriormente.

En primera instancia se analizará el término $\dot{q}_{delta}$ que está relacionado con el cambio de energía al interior de la partícula de hollín debido al calentamiento del láser. De manera general, el balance de energía está explicado en detalle por Michelsen [56]. Para este término, se considera la partícula como un elemento esférico y sólido compuesto principalmente por componentes gráficos. Este supuesto adquiere gran relevancia al momento de analizar el balance de energía, ya que ha demostrado ser congruente con los resultados esperados. El calentamiento de la partícula se puede modelar como un aumento de transferencia de calor sensible. Para esto, se considera la masa de la partícula expresada en función de su volumen, con un diámetro ds y su densidad ρ_s . También se considera su calor específico y

el cambio de temperatura en función del tiempo $\frac{dT}{dt}$.

$$\dot{q}_{delta} = \frac{1}{6} \pi d_s^3 \rho_s c_s \frac{dT}{dt} \quad (4.4)$$

Con respecto al siguiente término de la ecuación, $\dot{q}_{abs}$ corresponde a la absorción del láser por parte de la partícula de hollín. Este término es la única fuente de ganancia de calor y está relacionado con las propiedades energéticas del láser en términos de distribución y cantidad, así como con las características ópticas espectrales del hollín. Según Snelling [57], esta ganancia de energía puede representarse según el siguiente modelo..

$$\dot{q}_{abs} = C_a F_0 q(t) \quad (4.5)$$

Donde $q(t)$ corresponde a la distribución temporal normalizada de la energía del láser, F_0 es la fluencia del láser (cuánta energía lleva el láser por unidad de área) y, finalmente, C_a corresponde a la sección transversal de absorción de la partícula. Con respecto a este último término, se deben tener en consideración los supuestos generados anteriormente, donde se asume que la partícula de hollín es una esfera. Esto, junto con la consideración de que su diámetro es mucho menor que la longitud de onda de excitación del láser, permite aproximar C_a según el modelo presentado en la Ecuación 4.6.

$$C_a = \frac{\pi^2 d_s^2 E(m)}{\lambda} \quad (4.6)$$

Se puede apreciar que este término depende tanto de parámetros geométricos como ópticos relacionados con la partícula de hollín y cómo esta interactúa con la luz. En este modelo, λ representa la longitud de onda del láser, m es el índice de refracción y $E(m)$ es la función de absorción de la partícula. Para esta última, existen diversos modelos planteados. Actualmente, diversos estudios se han llevado a cabo para determinar $E(m)$ y han demostrado que su dependencia no solo es espectral, sino también espacial al interior de una llama, basada en la madurez del hollín [58]. Para el hollín maduro, se considera un valor cercano a 0.38.

Siguiendo con los demás términos, se puede apreciar el término relacionado a la conducción del calor, $\dot{q}_{cond}$. Este proceso representa la pérdida de energía de la partícula debido al traspaso a las moléculas de gas circundantes. Como se puede apreciar en la Figura 4.12, es uno de los mecanismos de transferencia de calor que más influyen en el enfriamiento de la partícula, especialmente en largos tiempos de decaimiento de la señal de LII, por lo que su estudio resulta de suma importancia.

En primer lugar, se debe considerar que los efectos conductivos de transferencia de calor no solo dependen de la partícula de hollín, sino también de las moléculas de gas circundantes y sus condiciones cinéticas físicas. En este sentido, se deben considerar distintos regímenes de conducción basados en las condiciones operacionales de las mediciones. En condiciones donde la concentración e intensidad de las colisiones entre las moléculas de gas y las partículas de hollín no son altas (estas características se obtienen en condiciones de baja presión), se puede considerar que la conducción se encuentra en un régimen de moléculas libres [59]. Esta baja carga de colisiones implica que las moléculas de gas que

chocan con una partícula de hollín y no chocan con otras, transfieren toda la energía absorbida al gas circundante.

En este trabajo, se asumió un régimen de moléculas libres debido a que diversos autores describen que es un régimen adecuado para la posición de medición y las características de flujo y presión utilizadas en este estudio. Además, se decidió trabajar con el modelo de enfriamiento por conducción de Fuchs [60], ya que se ha utilizado ampliamente en el estudio de aerosoles y presenta resultados congruentes en el modelado de nanopartículas esféricas [56].

El tipo de llama que se utilizó para este estudio corresponde a una llama laminar de etileno a presión atmosférica, por lo que el modelo para la conducción en este caso con un régimen libre molecular queda expresado según

$$\dot{q}_{cond} = \alpha \pi \left(\frac{d_s}{2} \right)^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_g}} \left(\frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \right) \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right), \quad (4.7)$$

Donde α representa el coeficiente de acomodación térmica, P_g corresponde a la presión del gas, T_g representa la temperatura promedio del gas circundante, m_g es la masa de las moléculas de gas colisionando, k es la constante de Boltzmann y γ^* es la media de la constante adiabática del gas circundante.

También se debe tener en cuenta la pérdida de energía asociada a la sublimación de las partículas de hollín, $\dot{q}_{sub}$. La sublimación se considera como el proceso en el cual la materia pasa del estado sólido al estado gaseoso. En términos de las partículas de hollín, este proceso ocurre cuando una fuente externa de energía perturba la fase sólida de la partícula, como por ejemplo el láser de excitación. Según la literatura, el proceso de sublimación comienza en este tipo de llamas cuando el hollín alcanza alrededor de los 4000 K, lo que resulta en una pérdida de masa y energía que se escapa por sublimación. Existen diversas dificultades que deben resolverse para modelar este fenómeno de sublimación, por lo que se opta por trabajar con bajas y medias fluencias, evitando así este punto al determinar la morfología del hollín. Sin embargo, es importante tener en consideración que al trabajar con fluencias más bajas, se detecta la señal de incandescencia con menor intensidad.

En modelo que rige este intercambio de calor por sublimación esta descrito por Michelson [56]. En este modelo se considera una partícula primaria esférica, donde el enfriamiento por sublimación queda expresado según:

$$\dot{q}_s = - \frac{\Delta H_v}{M_v} \frac{dM}{dt}. \quad (4.8)$$

En este modelo se puede apreciar ΔH_v que representa la entalpía de formación de los clusters de carbón que pasan por el proceso de sublimación. También se considera M_v que corresponde a la media del peso molecular del vapor de hollín y estas variables son funciones polinomiales que dependen de la temperatura. Se puede expresar el modelo para la conservación de la masa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{\pi d_p W_v \alpha_M p_v}{R_p T} \left(\frac{R_m T}{2\pi W_v} \right)^{0.5} \quad (4.9)$$

Se considera que α_M es el coeficiente de acomodación másico, p_v es la presión parcial promedio del gas

y W_v es la masa media del hollín vaporizado, el cual se puede modelar como una función polinomial dependiente de la temperatura.

$$W_v(T) = 17.179 + 6.8654 \cdot 10^{-4}T + 2.9962 \cdot 10^{-6}T^2 - 8.5954 \cdot 10^{-10}T^3 + 1.0486 \cdot 10^{-13}T^4 \quad (4.10)$$

Junto con lo anterior, R_m y R_p son la constante universal de los gases con respecto a esa masa efectiva y la presión efectiva del gas, respectivamente.

Finalmente se debe evaluar el termino asociado a la perdida de calor por radiación de la partícula de hollín $\dot{q}_{rad}$. Este proceso de emisión de energía en distintos espectros es el proceso de enfriamiento por radiación. En la técnica de LII, esta es la señal de incandescencia que se esta captando al calentar y enfriar las partículas de hollín. A pesar que es la parte fundamental de la experimentación de la técnica de LII, es una cantidad poco significativa frente a los demás mecanismos de transferencia de calor descritos anteriormente [7]. En este proceso, debido a que es la señal captada de LII, se considera en el balance de energía.

El modelo que se ha utilizado por diversos autores para comprender la radiación de las partículas de hollín corresponde a la teoría de Rayleigh. Este modelo combina los principios de dispersión de Rayleigh, la teoría de la difusión de Mie y la geometría fractal para caracterizar las propiedades ópticas de las partículas complejas formadas por la agregación de partículas más pequeñas. Con base en esto, se modela la radiación total emitida por las partículas en el régimen de Rayleigh de la siguiente manera,

$$\dot{q}_{rad} = 8\pi^3 ds^3 E(m) \frac{k^5}{h^4 c^3} T^5 \int_0^\infty \frac{t^4}{e^t - 1} dt \quad (4.11)$$

En este sentido, h corresponde a la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, y k es la constante de Boltzmann. Finalmente, N_p corresponde al número de átomos de la partícula analizada, que en el caso del hollín consiste principalmente en carbono.

También, junto con el balance energético, se debe considerar la resolución en paralelo del balance de masa sobre la partícula. En este sentido, los procesos que están interactuando para realizar un cambio de masa en el volumen de control corresponden a la sublimación y a la oxidación de la partícula de hollín. Como se está trabajando a bajas fluencias, los efectos de la sublimación no son tan significativos como los de la oxidación de la partícula. Finalmente, el balance de masa queda expresado según

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{sub} + \left(\frac{dM}{dt} \right)_{ox} \quad (4.12)$$

4.5.2. Elementos para la ejecución de LII

En esta sección se procederá a explicar los diversos elementos y procesos asociados a realizar la técnica de LII. Como se ha tratado durante este trabajo, el proceso de LII está relacionado con el calentamiento de partículas y luego la captura de la señal de incandescencia producida por este

aumento de temperatura y posterior decaimiento. Para este propósito es que se deben establecer diversos apartados relacionados al comportamiento energético del láser y la partícula de hollín.

4.5.2.1. Proceso de excitación

El proceso de excitación de las partículas de hollín está relacionado con la generación de la señal de incandescencia (S_{LII}), que, como se analizó previamente, corresponde a la radiación emitida debido al calentamiento y enfriamiento de las partículas. Esta emisión radiativa ocurre en diversas longitudes de onda, asumiendo que las partículas se encuentran en un régimen de Rayleigh. Después de que un pulso láser, con una determinada energía y distribución espacio-temporal, impacta las partículas de hollín, varios factores determinarán su excitación. En primer lugar, esto dependerá de la longitud de onda utilizada, que está relacionada con los niveles energéticos correspondientes. Esta energía permite aumentar la señal de incandescencia, pero es importante considerar la posibilidad de que las partículas de hollín comiencen a sublimar debido a una alta energía, lo que alteraría el enfoque de modelado del problema mencionado anteriormente.

En este trabajo, se emplea el concepto de **ventanas temporales** para la detección de esta señal. Este enfoque implica la detección segmentada del decaimiento de la señal, lo que permite aumentar la sensibilidad de los detectores sin saturarlos y obtener mejores resultados al incrementar la relación señal-ruido. Este procedimiento se abordará con mayor detalle en las secciones siguientes.

Además, es importante considerar que la excitación y la señal de LII capturada están relacionadas con el tamaño y la concentración de las partículas. Por lo tanto, se espera una menor señal en áreas donde las partículas son más pequeñas y tienen una menor fracción de volumen de hollín.

4.5.2.1.1 Fluencia del láser

La fluencia del láser hace referencia a la energía que se entrega a las partículas de hollín durante el proceso de excitación. La señal de LII muestra un comportamiento no lineal en relación con la temperatura de las partículas de hollín, como se describe en el modelo de radiación mencionado anteriormente. El valor máximo de la señal de incandescencia se puede obtener con la fluencia máxima antes de alcanzar la temperatura de sublimación de las partículas de hollín. Una vez que se alcanza esta temperatura, la señal de incandescencia ya no aumenta, pero el balance de energía debe considerar la sublimación de las partículas.

Es crucial mantener un control preciso de la fluencia del láser, trabajando con fluencias medias o bajas para asegurar la máxima señal de LII sin ingresar a un régimen de sublimación de las partículas. Esto es fundamental para evitar cambios en la interpretación del decaimiento de la señal de incandescencia.

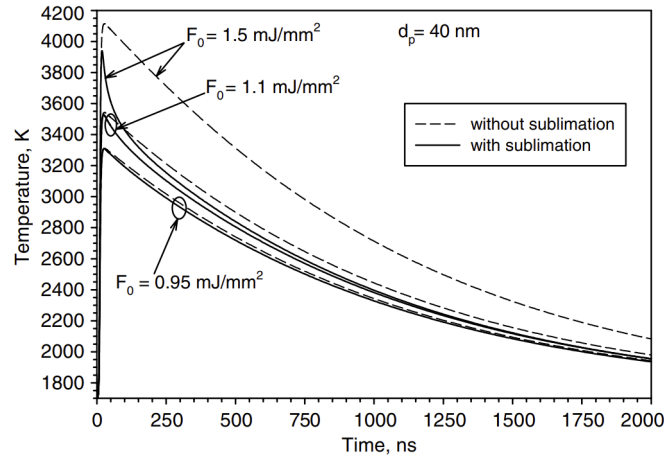


Figura 4.13: Decaimiento de la temperatura del hollín a distintas fluencias con y sin sublimación [8].

Como se puede apreciar en la Figura 4.13, las fluencias altas pueden provocar un cambio en el decaimiento de la partícula. Como la partícula pierde masa, se vuelve de menor tamaño por lo que el enfriamiento es mas acelerado.

4.5.2.1.2 Perfil espacial del láser

En esta técnica, es fundamental considerar no solo los aspectos energéticos del pulso láser, sino también los aspectos de distribución espacial de esta energía. Al analizar el láser, se puede observar que este tiene una forma y distribución energética determinadas. Lo que se busca es que todas las partículas sean calentadas con la misma cantidad de energía, por lo que esta distribución espacial de energía debe ser uniforme a lo largo del plano láser. Este tipo de distribución se conoce como *top-hat*. Sin embargo, esta distribución no se presenta de manera natural en muchos equipos, por lo que es necesario formarla a través de distintos elementos ópticos para obtener la forma y distribución deseada.

4.5.2.1.3 Perfil temporal del láser

Como se mencionó anteriormente, un apartado fundamental al momento de establecer los parámetros base para la técnica de LII corresponde a conocer la distribución temporal de energía que tiene el pulso láser. El láser más utilizado en esta clase de experimentos es del tipo ND:YAG y el pulso debe tener una duración promedio de 8 nanosegundos. Este es el tiempo medio que la partícula va a estar recibiendo el pulso láser y estará siendo calentada.

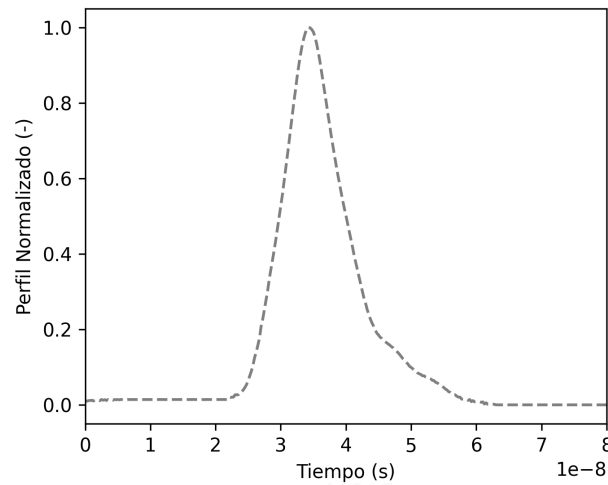


Figura 4.14: Distribución temporal del pulso láser para el experimento realizado

La curva anterior fue medida por un sensor de energía y está normalizada en su valor máximo.

4.6. Mecanismos de detección de la señal de LII

En esta sección se explicará bajo qué conceptos y equipos se procedió a la detección de la señal de LII luego del proceso de extinción con láser.

Existen diversas formas de realizar este proceso de detección. Diversos autores han utilizado la técnica de TiRe-LII, que consiste en el uso de cámaras intensificadas [19] para captar la radiación emitida por las partículas de hollín y amplificarla antes de que llegue al sensor de este equipo óptico. Este proceso proporciona una alta resolución espacial del proceso de decaimiento de la señal de LII, pero presenta limitaciones al realizar un análisis temporal más exhaustivo.

4.6.1. TiRe LII a través de tubos fotomultiplicadores

Una parte fundamental de la técnica de LII consiste en la detección de la radiación emitida por las partículas de hollín luego de su calentamiento. Esta radiación de enfriamiento es lo que se conoce como la señal de LII y es lo que se busca capturar y grabar.

Para realizar este proceso, se necesitan diversos elementos ópticos y de detección. Lo principal es contar con un equipo capaz de dirigir la luz (fotones generados por la radiación del hollín después de ser calentado) y equipos que puedan transformar y amplificar esta señal de fotones en electrones, que luego serán capturados por un osciloscopio. Este proceso se profundizará más en la Sección 5.1.

Los equipos encargados de capturar y amplificar la señal radiativa proveniente del hollín se conocen como tubos fotomultiplicadores (PMT por sus siglas en inglés). En una primera instancia,

se debe obtener la temperatura a través de las mediciones de la señal de incandescencia, por lo que este proceso se realiza mediante pirometría de dos colores. Por este motivo, se requiere de dos tubos fotomultiplicadores en dos longitudes de onda distintas.

4.6.1.1. Funcionamiento de los tubos fotomultiplicadores

Los tubos fotomultiplicadores son equipos esenciales para la captación de señales luminosas débiles o fuertes y su posterior amplificación. Estos equipos transforman los fotoelectrones de una señal luminosa, para luego amplificarla en su interior y convertirla en electrones. Son fundamentales en operaciones donde se requiere un control exhaustivo de la radiación emitida por cierta fuente, por ejemplo, para analizar fugas en centrales nucleares.

El funcionamiento de este equipo está basado en diferentes etapas de captación y amplificación de la señal luminosa recibida. Este proceso es explicado detalladamente por Foord et al.[61]. La primera fase comienza con un fotocátodo, usualmente compuesto de un material fotosensible como el cesio-antimonio, capaz de emitir electrones cuando es impactado por fotones de luz. Este proceso de emisión de electrones basado en el efecto fotoeléctrico, resulta en electrones emitidos con energía cinética proporcional a la de los fotones incidentes. Una vez que estos electrones son liberados del fotocátodo, se dirigen hacia un arreglo de dinodos dispuestos en cascada. Estos elementos tienen una alta eficiencia para emitir electrones secundarios luego de ser impactados por electrones con un nivel inferior de energía. En esta etapa se lleva a cabo la amplificación y multiplicación de los electrones, dado que este proceso ocurre de manera repetida en cada dinodo expuesto en el arreglo. Finalmente, los electrones amplificados son recolectados por un ánodo y se transforman en una corriente eléctrica proporcional a los fotones que inicialmente impactaron el tubo fotomultiplicador. En la Figura 4.15, se muestra el arreglo de estos elementos para multiplicar fotones.

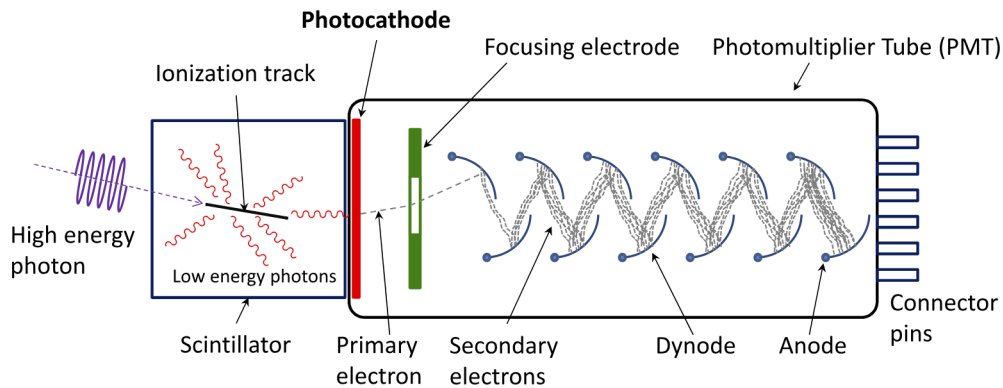


Figura 4.15: Esquema del funcionamiento interior de un tubo fotomultiplicador.

4.6.1.2. Captura de la señal de SLII con tubos fotomultiplicadores

Puesto que se deben considerar las mediciones de la señal de incandescencia a través de los tubos fotomultiplicadores, es importante comprender qué es lo que captura este equipo para tenerlo en

cuenta al considerar ciertos efectos en los resultados experimentales. Como se explica detalladamente en el trabajo de Mansmann et al. [26], la señal capturada por el tubo fotomultiplicador (denominado en adelante con el subíndice PMT) corresponde a la señal completa proveniente de la llama, y no solo a la región calentada por el láser. El modelo que describe esta interacción se expresa de la siguiente manera

$$S_{PMT}(\lambda) = S_f^*(\lambda, T_{gas}) + S_{LII}(\lambda, T_{eff}). \quad (4.13)$$

Donde $S_{PMT}(\lambda)$ corresponde a la señal total que capta el tubo fotomultiplicador. Esta señal está compuesta de dos efectos, la señal de LII $S_{LII}(\lambda, T_{eff})$ que corresponde a la parte que es calentada por el láser y al resto de la señal de la llama $S_f^*(\lambda, T_{gas})$. Estos efectos se pueden ver apreciados en la Figura 4.16.

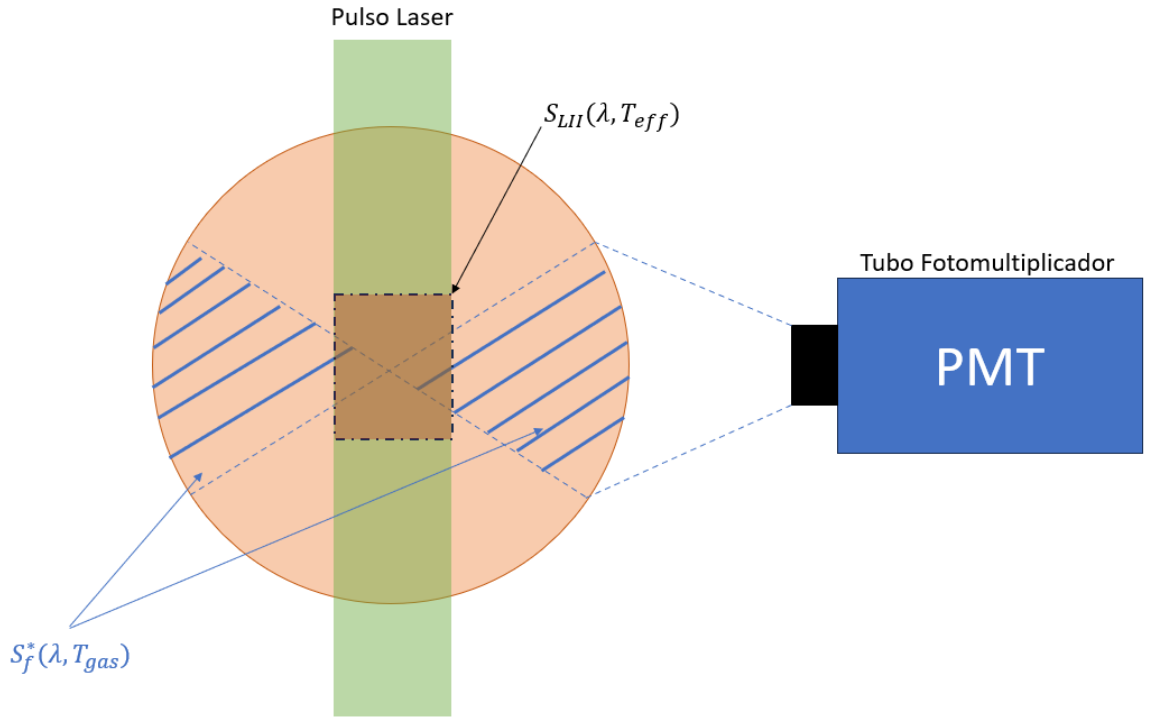


Figura 4.16: Esquema para representar la interacción entre el láser y la detección de los fotomultiplicadores.

Como el interés se encuentra sólo en la captura de la señal de incandescencia $S_{LII}(\lambda, T_{eff})$, se debe determinar un modelo para la parte que no es calentada por el láser para poder sustraerla. Para esto, se debe tomar la señal captada por el fotomultiplicador sin láser y restarle el volumen de prueba que es el que luego calentara el láser.

$$S_f^*(\lambda, T_{gas}) = S_{PMT}^{Bkg}(\lambda) - S_p(\lambda, T_{gas}). \quad (4.14)$$

Esta interacción también puede verse en la siguiente figura.

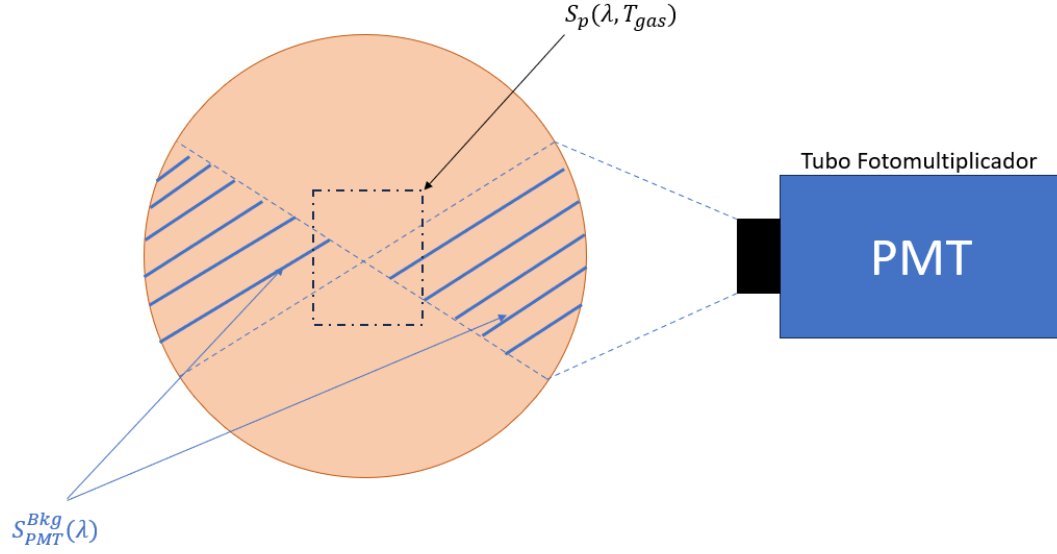


Figura 4.17: Esquema que representa cómo se sustrae la sección no calentada por el láser.

En este caso, sin considerar el pulso láser, se puede apreciar que la señal total captada por el fotomultiplicador corresponde a $S_{PMT}^{Bkg}(\lambda)$ y se le debe sustraer la sección que luego será calentada por el láser que corresponde al volumen de prueba $S_p(\lambda, T_{gas})$. Un punto interesante de este análisis es que ahora hay que determinar este volumen de prueba. Lo más aceptado en la actualidad corresponde a aproximarla a una fracción x de el total de la señal de fondo captada por el fotomultiplicador.

$$S_p(\lambda, T_{gas}) = x \cdot S_{PMT}^{Bkg}(\lambda). \quad (4.15)$$

Con estas consideraciones es que se puede determinar y aislar la señal de incandescencia y separarla del resto de la llama.

4.6.2. Método de ventanas temporales

Hasta este punto, se ha descrito cómo realizar mediciones de TiRe-LII. En esta sección se explicará cómo se aplicó la metodología expuesta por Mansmann et al. [26] para medir todo el decaimiento de la señal de incandescencia. Este trabajo se basó en dicho método para obtener la morfología de las partículas de hollín junto con la temperatura del gas circundante.

La problemática que intenta resolver esta metodología está relacionada con el hecho de que al medir la señal de incandescencia, se puede observar su pico en el osciloscopio. Sin embargo, para evitar la saturación de los fotomultiplicadores, es necesario ajustar la ganancia. Luego, al analizar el decaimiento de la señal, dado que la ganancia de los fotomultiplicadores está regulada para el pico de la señal de LII y el punto más bajo que se puede captar está determinado por la resolución vertical del

osciloscopio, sólo se puede obtener una ventana temporal muy limitada del decaimiento de la señal. En zonas de menor intensidad, el ratio señal-ruido disminuye rápidamente, lo que afecta la medición.

Con la técnica expuesta en [26], se resuelve esta problemática al capturar la señal de incandescencia en varios momentos, a los cuales llamaremos ventanas temporales. Esto permite no solo captar todo el decaimiento de la señal, sino también ajustar la ganancia para obtener una relación señal-ruido máxima.

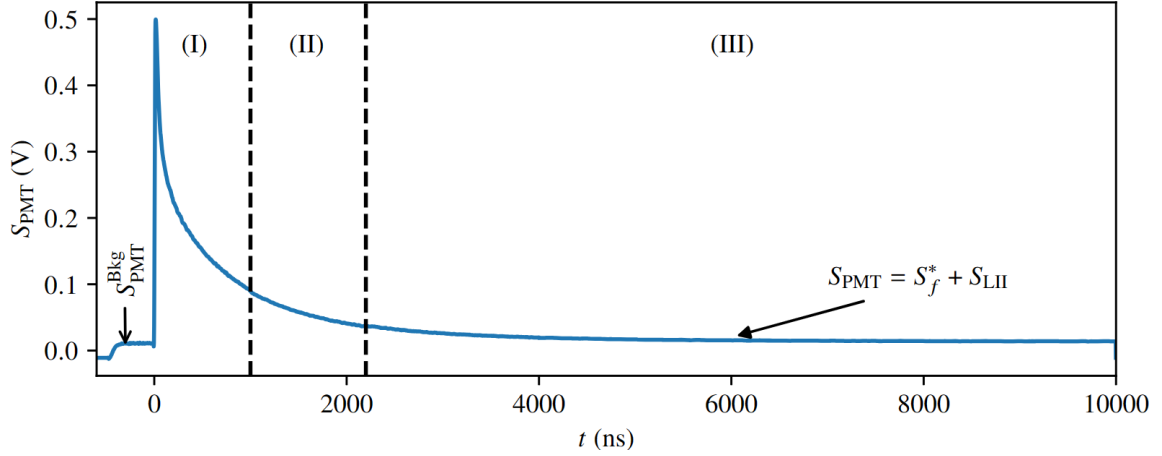


Figura 4.18: Ejemplo de una típica señal sintética de TiRe LII

La Figura 4.18 muestra la señal de salida típica $S_{PMT}(\lambda)$ en las mediciones de TiRe-LII, utilizando una sola ventana temporal. La señal se obtiene capturando la señal 600 ns antes de que el láser caliente las partículas (0 ns). Trabajos anteriores han informado que las partículas de hollín vuelven a la temperatura de la llama después de ≥ 8000 ns (región 3 en la Fig.4.18)[26, 62]. Este punto se vuelve de gran relevancia, por que la temperatura del gas circundante sera obtenida con esta zona de la llama, donde la señal de incandescencia se a casi desvanecido.

El tiempo en que la señal comienza a volver a su estado basal (el esta en el que estaba antes de proceder a calentar la zona con el láser) está influenciado por los valores locales de diámetro de partícula d_s y fracción en volumen de hollín f_s . Debido a la disminución de la emisión de cuerpo negro con la temperatura (Ley de Planck), la señal de salida S_{PMT} (en voltios) disminuye rápidamente hacia la señal de fondo de la llama. Este comportamiento reduce la relación señal-ruido en tiempos largos (>1000 ns) después de la irradiación láser. En este contexto, es difícil obtener un historial completo de tiempo de T_{eff} con gran precisión utilizando una sola ventana temporal. Para superar esto, la detección de la señal debe llevarse a cabo utilizando varias ventanas de detección (al menos tres). Debido a este motivo es fundamental el uso de la técnica propuesta en [26] acoplada al ajuste que se le realizo en este trabajo para determinar resultados numéricos de morfología del hollín.

4.6.3. Temperatura efectiva experimental

Como se mencionó anteriormente, lo que se captura luego de realizar la técnica es la señal de LII, que se ve expresada en términos de una diferencia de potencial eléctrico capturada por un osciloscopio.

Luego de una sustracción correcta de la señal de fondo capturada por los fotomultiplicadores se puede determinar que la señal de incandescencia esta dada por

$$S_{LII}(\lambda, T_{eff}) = \tau_s(\lambda) S_{PMT, \lambda} = \tau_s(\lambda) B(T_s, \lambda) \epsilon_s(f_s, \lambda) \Delta\lambda . \quad (4.16)$$

En este modelo τ_s es la irradiancia total calibrada, ϵ_s es la emisión espectral del hollín la cual esta determinada por $\epsilon_s = \kappa_a \Delta l_v$, donde Δl_v es el espesor del plano láser y finalmente $\Delta\lambda$ representa el ancho espectral del filtro detector ($\Delta\lambda < 10$ nm).

Con esto en mente, y considerando que esta señal se ha medido a dos diferentes longitudes de onda, se puede establecer el modelo para obtener el decaimiento de temperatura efectiva a dos colores. El decaimiento temporal de la señal de LII medido en dos longitudes de onda ($\lambda_1 < \lambda_2$) permite entonces obtener toda la evolucion temporal de la temperatura efectiva (T_{eff}) [63] según

$$T_{eff} = \frac{hc}{k_B} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \left[\ln \left(\frac{S_{LII}(\lambda_1) E(m_2, \lambda_2) \lambda_1^6}{S_{LII}(\lambda_2) E(m_1, \lambda_1) \lambda_2^6} \right) \right]^{-1} \quad (4.17)$$

Donde h , c y k_B son la constante de Planck, la velocidad de la luz y la constante de Boltzmann, respectivamente. Se debe considerar la aproximación de Wien $\exp(hc/k\lambda T) \geq 1$.

Cuando se establece la técnica de LII autocompensado (AC-LII) explicada en la Capítulo 3, en tiempos de detección inferiores a 150 ns (ver Figura 4.18), se utiliza T_{eff} para determinar los valores de fracción de volumen de hollín f_s a partir de la Ecuación 4.16, asumiendo un modelo para la función de absorción $E(m, \lambda)$

4.6.4. Morfología de partícula primaria

Tal como se estableció en el principio de este trabajo, lo que se busca determinar junto con la temperatura del gas circundante, corresponde a la distribución de del tamaño de las partículas de hollín. Esto se realizara en base a la información proporcionada por la señal de LII.

En primer lugar, es importante comprender que las partículas de hollín experimentan un enfriamiento constante a través de varios mecanismos de transferencia de calor. El punto clave en el que se basa la técnica para determinar el tamaño de las partículas mediante las mediciones del decaimiento de la señal de LII es entender que la velocidad de este decaimiento de temperatura está directamente relacionada con el tamaño de la partícula [8]. Como se ha mostrado en los modelos previamente expuestos, el área de la partícula de hollín (y en cierta medida su masa) está relacionada con la rapidez de pérdida de calor asociada a cada mecanismo. Por lo tanto, se puede relacionar la rapidez de cambio en el decaimiento de la señal en diferentes momentos temporales con el tamaño de la partícula.

Como se discutió en las secciones anteriores, la fluencia del pulso láser es fundamental para evaluar el tamaño de las partículas de hollín. Esto se debe a que un láser de alta fluencia puede hacer que la partícula sublime, perdiendo masa y, por lo tanto, tamaño. Dado que los modelos para partículas

en regímenes de sublimación son difíciles de evaluar, se evita trabajar en estas zonas de fluencia. Como se muestra en la Figura 4.13, las partículas expuestas a altas fluencias y que comienzan a entrar en sublimación experimentan un decaimiento de temperatura más rápido debido a que, al tener un tamaño menor, se enfrían más rápidamente. Por otro lado, las partículas que no se encuentran en regímenes de sublimación presentan decaimientos más lentos, ya que tardan más en enfriarse.

Obtener los tamaños de las partículas primarias d_s no es una tarea sencilla cuando estas partículas se agrupan en agregados. Esto se debe a que el calentamiento y enfriamiento ahora dependen de los tamaños de las partículas que forman el agregado y de la distribución de energía que reciben estas partículas del pulso láser.

La forma de obtener estos tamaños de partículas se basa en mediciones experimentales de estos decaimientos y en su comparación con el modelo teórico basado en el balance de energía mencionado anteriormente. En este balance, el diámetro de la partícula se encuentra como un parámetro fundamental para generar las curvas de temperatura. A través de esta comparación, se puede obtener la distribución del tamaño de partícula, que tiene una media geométrica d_g y una desviación estándar σ_g . Para obtener estos parámetros a partir del modelo teórico, se debe establecer una distribución para los tamaños de partículas. Varios autores han establecido que una distribución lognormal puede representar adecuadamente el comportamiento de estos tamaños.

Se ha utilizado un enfoque para estimar las distribuciones del diámetro de las partículas primarias basado en la disminución de la temperatura efectiva. Se encontró que la tasa de disminución inicial de la temperatura de un conjunto de partículas de hollín en el momento de la temperatura máxima está inversamente relacionada con el diámetro medio de Sauter, d_{32} , de las partículas de hollín primarias poli-dispersas.

4.7. Modelo para una sola partícula calentada por LII

En esta sección se proporciona el modelo para el calentamiento de una partícula. Con este modelo se obtendrán los parámetros de la distribución de tamaños de partículas. Se debe tener en cuenta que si las partículas están dispuestas en agregados, donde la temperatura no es uniforme entre todas las partículas primarias, la técnica sólo podrá entregar un promedio de diámetros de partículas.

La Ecuación 4.18 proporciona el balance de energía de una sola partícula esférica de hollín. El modelo considera la evolución temporal de la temperatura del hollín, la absorción de energía del láser, la radiación, la conducción en el régimen de moléculas libres y la posible sublimación de la partícula [8].

$$\begin{aligned} \frac{1}{6}\pi d_s^3 \rho_s c_s \frac{dT}{dt} = & C_a F_0 q(t) - 8\pi^3 d_s^3 E(m) \frac{k^5}{h^4 c^3} T^5 \int_0^\infty \frac{t^4}{e^t - 1} dt \\ & - \alpha \pi \left(\frac{d_s}{2} \right)^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_g}} \left(\frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \right) \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right) + \frac{\Delta H_v}{M_v} \frac{dM}{dt} \end{aligned} \quad (4.18)$$

En la Ecuación 4.18, ρ_s es la densidad del hollín, c_s es el calor específico, C_a es la sección eficaz de absorción, F_0 es la fluencia del láser, $q(t)$ es el perfil temporal del pulso láser, α es el coeficiente de acomodación térmica, p_g es la presión del gas, T_g y m_g son la temperatura y la masa del gas circundante, γ^* es la razón de calor específico promedio del aire, ΔH_v es la entalpía de sublimación y M_v es el peso molecular de la partícula de hollín.

Una vez obtenida la temperatura para cada diámetro y paso de tiempo, se requiere hacer una suposición sobre la distribución del tamaño de las partículas para el diámetro. En este sentido, se consideran las suposiciones realizadas por [64], obteniendo así la siguiente distribución

$$p(d_s, \sigma_g, d_g) = \frac{1}{d_s \sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left[- \left(\frac{\ln(d_s/d_g)}{\sqrt{2} \ln \sigma_g} \right)^2 \right] \quad (4.19)$$

Esta es una distribución log-normal estándar con parámetros d_g y σ_g , que representan el diámetro geométrico medio y la desviación estándar.

Se desprecian los efectos de *signal trapping* y el modelo para la intensidad total de emisión térmica (TEI, por sus siglas en inglés) de la distribución de partículas en una cierta longitud de onda λ_i se calcula como [8]:

$$\text{TEI}_i \propto \int_0^\infty p(d_s) \frac{2\pi c^2 h}{\lambda_i^5} \left[\exp \left(\frac{hc}{\lambda_i k T(d_s)} \right) - 1 \right]^{-1} \frac{\pi^2 d_s^2 E(m_i)}{\lambda_i} dd_s, \quad (4.20)$$

Además, la temperatura teórica efectiva de la partícula T_e se define de la siguiente manera:

$$\frac{\text{TEI}_1}{\text{TEI}_2} = \frac{E(m_1)}{\lambda_1^6} \frac{\lambda_2^6}{E(m_2)} \frac{\exp(hc/k_B \lambda_2 T_e) - 1}{\exp(hc/k_B \lambda_1 T_e) - 1}. \quad (4.21)$$

Esta ecuación en dos longitudes de onda de detección diferentes puede expresarse en términos de la intensidad total de emisión térmica (TEI) sustituyendo la Ec.(4.20) en la Ec.(4.21):

$$T_e = C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \bigg/ \ln \frac{\int_0^\infty p(d_s) d_s^3 \exp[-C_2/\lambda_1 T(d_s)] dd_s}{\int_0^\infty p(d_s) d_s^3 \exp[-C_2/\lambda_2 T(d_s)] dd_s}. \quad (4.22)$$

$C_2 = hc/k_B$ es la segunda constante de la ley de Planck.

El enfoque numérico para determinar los parámetros de la distribución log-normal de las partículas primarias en cada posición de la llama (d_g y σ_g) se basa en un proceso de optimización que minimiza la suma de los errores relativos de dos contribuciones diferentes. Se compara el decaimiento experimental de la temperatura efectiva T_{eff} con la temperatura efectiva teórica T_e , teniendo en cuenta el rango de mediciones entre 1000 y 5000 ns. Esto aprovecha la firma característica del decaimiento de la temperatura a medida que alcanza su temperatura de estabilidad.

El valor teórico de d_{32} corresponde a la relación entre el segundo y tercer momento de la distribución, lo que define una relación indirecta entre los dos parámetros de la distribución log-normal.

$$d_{32} = \frac{\int_0^\infty p(d_s, \sigma_g, d_{pg}) d_s^3 dd_s}{\int_0^\infty p(d_s, \sigma_g, d_{pg}) d_s^2 dd_s} \quad (4.23)$$

En este caso, este parámetro se calculó para cada iteración y se comparó con el d_{32} experimental (cf Ecuación 4.23), que también fue modificado por el algoritmo de optimización. Se estimó un valor objetivo inicial de d_{32} a partir de los valores experimentales basados en el decaimiento inicial de la temperatura efectiva de la siguiente manera[8]

$$\left. \frac{dT_{\text{eff}}}{dt} \right|_{T=3400 \text{ K}} = -\frac{\Theta(T_{\text{max}} - T_s)}{d_{32}}. \quad (4.24)$$

La derivada se evaluó cuando la señal de temperatura alcanzó los 3400K, y se estableció T_{max} en 4400K. Para el caso de T_s , puede determinarse a partir del decaimiento experimental de la temperatura, utilizando la Ecuación 4.17 y promediando los valores entre 6200 y 6600 ns. El parámetro Θ representa un conjunto de todas las propiedades térmicas del gas circundante y las partículas de hollín [8]. En general, se modificaron tres parámetros mediante la optimización: d_g , σ_g y el objetivo d_{32} , este último permite desviarse ligeramente de la estimación de la Ecuación 4.24.

5 | Aparato experimental

5.1. Configuración experimental

La Figura 5.1 muestra el arreglo óptico utilizado para realizar los experimentos expuestos en este trabajo. Este trabajo se realizó sobre una llama de difusión laminar de coflujo de aire con un 21 % de índice de oxígeno. Este quemador es de tipo Gulder (2) el cual está constituido por dos tubos concéntricos con un diámetro interno de 10.32 mm y 90 mm para el combustible y el oxidante, respectivamente. Las dimensiones en profundidad se encuentran detalladas por Cepeda [65]. El quemador fue montado sobre estaciones de movimiento lineal motorizado de precisión micrométrica Thorlabs LTS150 (3) con el fin de poder mover el quemador y conseguir mediciones de manera radial y axial. El experimento se llevó a cabo con etileno, debido a que es un combustible ampliamente estudiado por diversos autores sobre el cual se pueden realizar comparaciones de resultados. EL combustible se suministró a razón de 0.194 lpm (litros por minuto) y una corriente de aire de flujo coadyuvante 150 lpm al quemador mediante controladores de flujo térmico de masa serie SLA5000 Brook (1). Esta llama fue estudiada previamente, estableciendo el T_s y f_s mediante mediciones de absorción/emisión de múltiples longitudes de onda [13]. Este conjunto de datos se utilizó para validar la metodología.

- 1 Mass Flow Controllers
- 2 Burner
- 3 Linear Motor Stage
- 4 Micrometer Slits
- 5 Energy Sensor
- 6 Fast Photodiode
- 7 Convex Lens
- 8 Laser Profile
- 9 Oscilloscope
- 10 Relay Optics
- 11 Optical Fiber
- 12 Dichroic Filter
- 13 Gated Photomultipliers
- 14 Pulse Generator

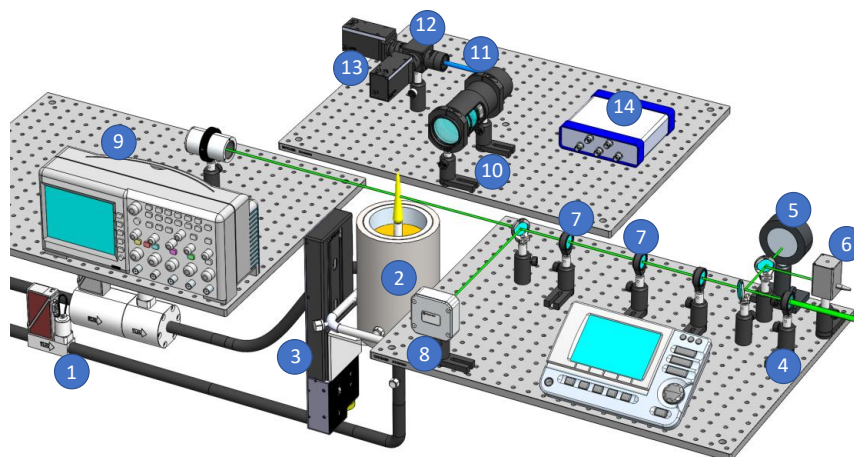


Figura 5.1: Arreglo óptico del experimento.

5.1.1. Adquisición de la señal de LII

Las señales S_{LII} fueron generadas mediante la irradiación láser con el segundo armónico (532 nm) de un haz láser pulsado de ND:YAG (operado a 10 Hz). Se utilizaron rendijas micrométricas verticales y horizontales (4) para recortar la región central del haz y seleccionar una zona rectangular (ancho de $0.207 \times 1.4 \text{ mm}^2$) con una distribución de energía *top-hat* de fluencia 1.03 mJ/mm^2 , monitoreada con una cámara de láser LaserCam-HR II 2/3" (8) y un sensor de energía J-50MB-YAG (5) para llevar un control de la cantidad y distribución de la energía del pulso láser.

Las señales de LII fueron capturadas por un *relay optics* (10), compuesta por dos lentes acromáticas de $f=150 \text{ mm}$, acopladas por una fibra óptica de $600 \mu\text{m}$ (11) al sistema de detección, donde la señal se divide con un filtro dicróico (12) y se mide con dos módulos fotomultiplicadores (13), a dos longitudes de onda (660 ± 5 y $810 \pm 5 \text{ nm}$). La detección de la señal se sincronizó con la irradiación láser utilizando un fotodiodo rápido ET-2030 (6) que midió la duración del pulso láser (12 ns). La salida de voltaje del fotodiodo y los fotomultiplicadores se registraron utilizando un osciloscopio Lecroy WaveSurfer 3104z (9). El sistema de detección se calibró radiométricamente mediante radiancia espectral absoluta con una esfera de integración Labsphere Helios USLR-V08F acoplada a una lámpara de tungsteno (100 W) y un espectrómetro calibrado por el NIST.

La señal $S_{PMT,\lambda}$ se midió radialmente cada 0.2 mm , ubicada a 30 mm de altura sobre el quemador (HAB por sus siglas en ingles). Para reducir el ruido inherente del detector generado por los fotomultiplicadores, se promediaron setenta y cinco mediciones en cada posición radial. Todo el decaimiento de $S_{PMT,\lambda}$ se generó uniando tres ventanas de detección temporal ($-600:1000$, $1000:2200$ y $2200:10000 \text{ ns}$), obtenidas retrasando la apertura de la compuerta del fotomultiplicador con un generador de pulsos externo Quantum Shappire 9250+ (14), también sincronizado con el pulso láser.

Finalmente, los resultados fueron procesados a través de códigos realizados en Python. Estos códigos presentan las ecuaciones y modelos descritos a lo largo de este trabajo.

6 | Resultados

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos de la campaña experimental. Junto con esto, también se presenta la metodología para validar el proceso de optimización y selección de la distribución del tamaño de partícula.

6.1. Validación Numérica

Un aspecto fundamental para iniciar el análisis del modelo numérico de decaimiento de temperatura es el estudio y validación de la metodología de optimización utilizada para predecir la distribución de tamaños de partículas (PSD, por sus siglas en inglés).

Por esta razón, se llevó a cabo una etapa de validación de esta metodología de optimización.

Para realizar este proceso de validación de la metodología de optimización, fue necesario generar curvas sintéticas de decaimiento de temperatura mediante el balance de energía mencionado anteriormente. Estas curvas tendrían una distribución de tamaño de partícula conocida, donde se establecieron los parámetros para estas curvas, tanto el diámetro medio geométrico d_g como la desviación estándar geométrica σ_g .

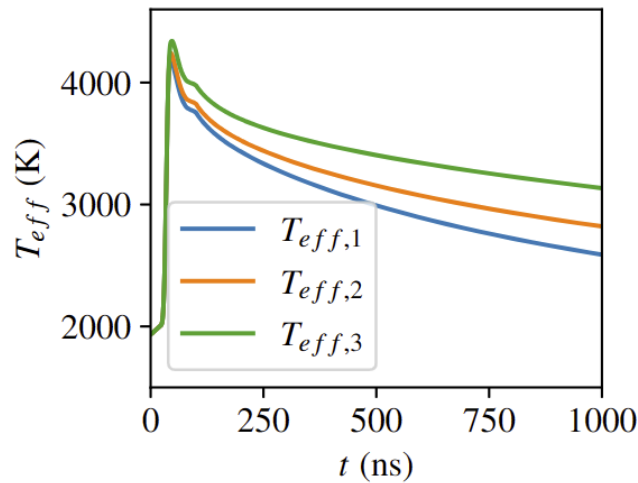


Figura 6.1: Curvas teóricas con distribuciones de tamaño de partícula impuestas.

En la Figura 6.1, se pueden apreciar las curvas de decaimiento de temperatura con una distribución de tamaño de partículas impuesta. Para la primera curva, $T_{eff,1}$, está asociada a una distribución con $d_{g,1} = 10nm$ y $\sigma_{g,1} = 1.4$. Para $T_{eff,2}$ se tiene $d_{g,2} = 20nm$ y $\sigma_{g,2} = 1.6$, y finalmente $T_{eff,3}$ con $d_{g,3} = 40 nm$ y $\sigma_{g,3} = 1.8$. Como se puede apreciar, el decaimiento más lento está asociado a $T_{eff,3}$, que tiene el tamaño de partícula más grande.

Estas curvas descritas cumplen la función de representar los datos reales del decaimiento de temperatura experimental. Ahora, se deben ingresar al modelo de optimización y corroborar que la distribución de tamaño de partícula para cada curva sea congruente con lo que se impuso inicialmente.

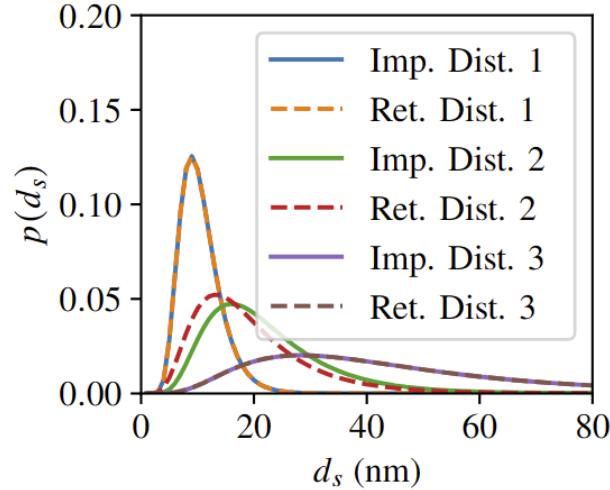


Figura 6.2: Distribuciones de tamaño de partícula impuestas y entregadas por el modelo de optimización.

Como se puede apreciar en la Figura 6.2, todas las curvas presentan una buena congruencia entre la distribución impuesta y la entregada por el modelo de optimización. En el caso de la curva 2, se observa una sobre estimación en el diámetro geométrico medio d_g , lo que genera una variación en los resultados del 14.4 %.

Considerando los resultados anteriores, se puede comprobar que el modelo de optimización resulta un buen predictor de la distribución del tamaño de partícula.

6.2. Decaimiento temporal de la señal LII

A continuación, se presenta la señal de LII detectada por los fotomultiplicadores y registrada por el osciloscopio. Como se mencionó en la Sección 5.1, se detectaron radialmente varios puntos en la llama a una altura de 30 mm sobre el quemador. Con el fin de realizar un análisis exhaustivo de los resultados, se seleccionaron tres puntos principales para el análisis. Estos puntos se encuentran a 0.5, 2.5 y 2.7 mm desde el centro de la llama. Se eligieron estos puntos debido a que representan de manera significativa la distribución de tamaños y fracción en volumen de las partículas de hollín. Además, estos puntos han sido estudiados por otros autores [8], lo que permite realizar comparaciones.

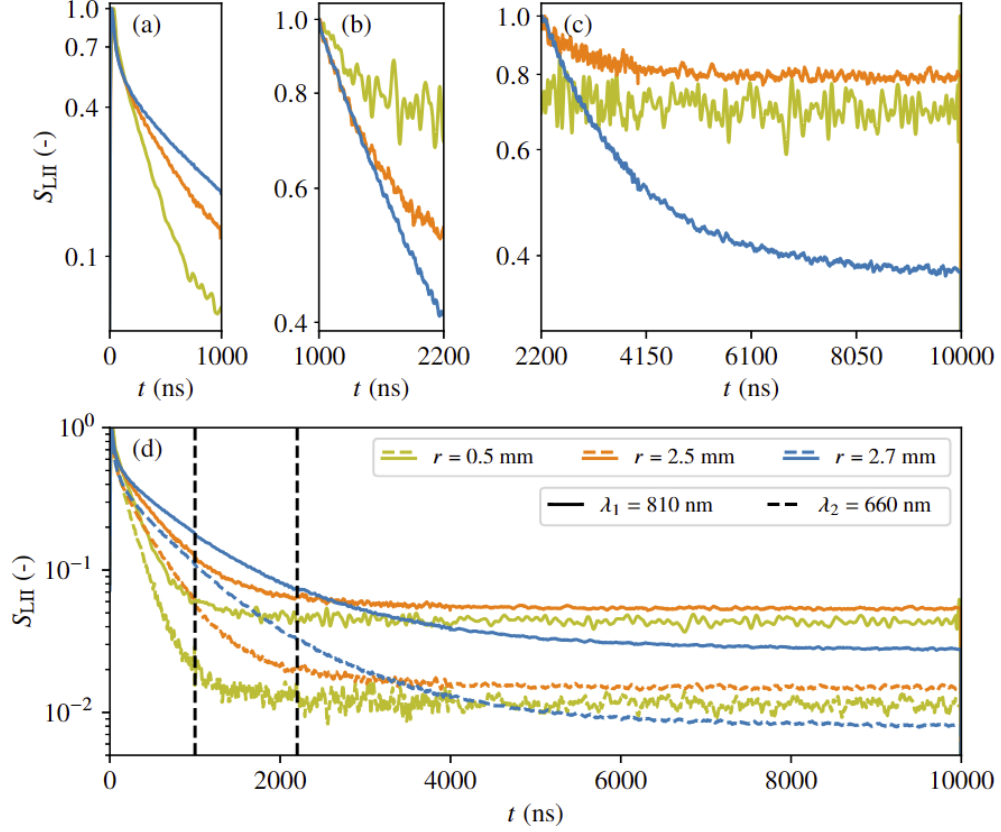


Figura 6.3: Señal de LII capturada en 660 y 810 nm en un régimen de no sublimación a a) $r = 0.5 \text{ mm}$, b) $r = 2.5 \text{ mm}$ y c) $r = 2.7 \text{ mm}$

Las señales presentadas en la Figura 6.3 están normalizadas por su valor máximo respectivo ($S_{LII,\lambda_1,max} = 49.6, 2.22, 9.90$, y $S_{LII,\lambda_2,max} = 70.3, 8.04, 2.49 \text{ GW/m}^3/\text{sr}$) y se muestran en escala logarítmica. Cabe mencionar que la curva completa se utiliza para obtener el decaimiento de temperatura, las dos primeras ventanas temporales son fundamentales para el cálculo de la distribución de tamaños de partículas, y la última ventana (donde la señal casi se ha desvanecido) se utiliza para estimar la temperatura del hollín. En la ventana (a), se puede observar que la señal de LII decae rápidamente en la posición radial cercana al centro de la llama, a diferencia de las otras posiciones más cercanas al borde de la llama, donde la señal comienza a caer a tiempos más largos ($>10000 \text{ ns}$) en la posición $r = 2.7 \text{ mm}$. La señal $S_{LII,\lambda}$ alcanza su valor mínimo en 2100, 5600 y aproximadamente 9500 ns para los radios 0.5, 2.5 y 2.7 mm, respectivamente.

Con estas señales, se pueden apreciar diversos efectos antes de proceder a los siguientes procesos de análisis. En primer lugar, se observa un decaimiento más pronunciado en la posición más cercana al centro de la llama, lo que sugiere que las partículas de menor tamaño se encuentran en esta zona y su tamaño aumenta a medida que se acercan al borde de la llama. También se puede verificar que la señal se vuelve más ruidosa en la posición radial del centro de la llama en comparación con las otras dos posiciones, debido a que en esta zona la fracción en volumen de hollín es menor, lo que implica una menor concentración de hollín para emitir señal de incandescencia. Para estas posiciones radiales, las mediciones de f_s fueron determinadas como 1.2, 1.9 y 5.6 ppm, respectivamente [13]. Esto también

explica por qué la señal en las posiciones cercanas al borde de la llama tiene mayor intensidad.

6.3. Decaimiento de temperatura y morfología de la partícula de hollín

El decaimiento de la temperatura efectiva en las tres posiciones radiales se muestra en la Figura 6.4. La primera posición radial está cerca del eje central de la llama, mientras que la segunda y tercera están cerca del borde de la llama, donde en una llama de difusión laminar de un combustible líquido (como etileno) tiende a producir una mayor cantidad de hollín. Considerando una fluencia media del láser, el decaimiento de la temperatura se encuentra en un régimen de no sublimación, lo que adquiere relevancia para conservar la fiabilidad de los modelos utilizados para el modelado teórico del decaimiento de temperatura. Se observa que la temperatura local del hollín aumenta al acercarse al borde de la llama, cerca de la zona de reacción. Esto es consistente con las mediciones experimentales típicas basadas en técnicas de láser no intrusivas. El método de TiRe-LII de alto rango dinámico [26] que se ha descrito en la Subsección 4.6.2, permite maximizar la relación señal-ruido, extrayendo información de todo el decaimiento de la temperatura realizando ajustes sobre la ganancia de los fotomultiplicadores en cada parte del decaimiento. La primera ventana temporal de la señal de temperatura (<1000 ns) se utiliza para determinar el diámetro medio de Sauter (d_{32}), mientras que la segunda y tercera ventana temporal (>5000 ns) se utilizan para obtener los parámetros de la distribución de tamaños de partículas. Los resultados muestran una muy buena concordancia en la obtención de todo el decaimiento de la temperatura efectiva del hollín experimental T_{eff} , determinando también las distribuciones de tamaño de partículas en cada caso.

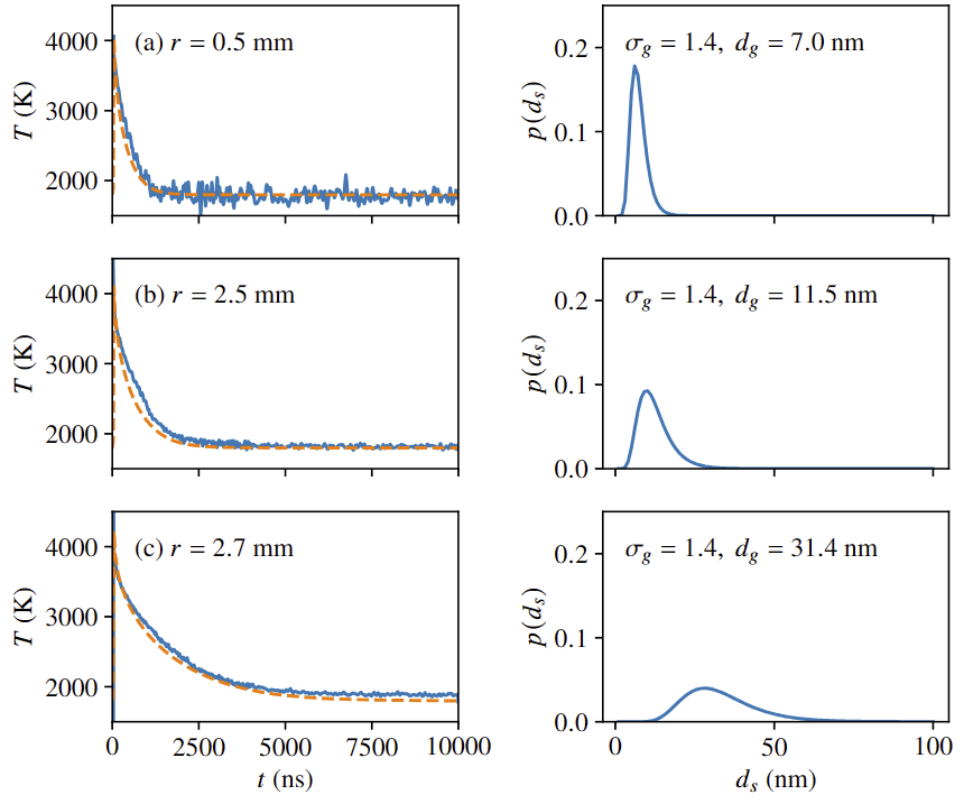


Figura 6.4: Decaimiento de la temperatura efectiva experimental (líneas sólidas) y teórica (línea punteada) junto con su distribución de tamaño de partícula en las tres posiciones radiales (a) $r = 0.5$ mm, (b) $r = 2.5$ mm y (c) $r = 2.7$ mm

La diferencia en el decaimiento de la temperatura entre los tres radios está relacionada con la distribución de diámetros de las partículas. Las regiones más cercanas al eje central, con una fracción de volumen de hollín baja (cf. Figura 6.5), presentan partículas más pequeñas en comparación con el borde de la llama. Esto indica procesos de formación menos intensos en esta zona en comparación con el borde. Por lo tanto, esta zona tiene un rápido decaimiento de la temperatura debido al rápido enfriamiento de las partículas debido a su menor tamaño. La última ventana temporal del decaimiento de la temperatura (>8000 ns) se utiliza para determinar la temperatura del hollín. Cabe destacar que este es un parámetro fundamental para obtener la temperatura efectiva teórica de las partículas. Esta técnica es una mejora del método para determinar T_s , ya que no se necesita una técnica adicional para estimar este valor.

6.4. Temperatura del hollín

La temperatura del hollín debe ser obtenida al momento que el efecto del calentamiento por el pulso láser se este terminando. Esto quiere decir cuando la señal de incandescencia este casi en su valor de vuelta al valor de la medición del fondo del fotomultiplicador, pero unos momentos antes para asegurar que los modelos de temperatura efectiva para la señal de incandescencia aun sean

validos.

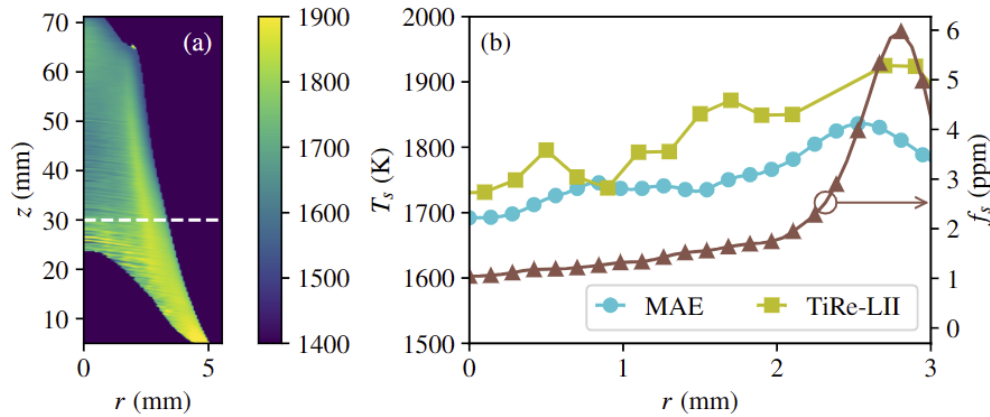


Figura 6.5: (a) Temperatura del hollín obtenida a través de técnicas de absorción y emisión. (b) Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos a través de técnicas de absorción/emisión con los obtenidos a través de TiRe-LII.

La Figura 6.5 (a) muestra el campo de temperatura del hollín obtenido mediante mediciones de absorción/emisión [66]. Se seleccionó una distancia HAB (altura sobre el quemador en ingles) de 30 mm para comparar con la técnica TiRe-LII, marcada como una línea discontinua blanca. A esta altura sobre el quemador, existe un gradiente considerable con respecto a la fracción de volumen de hollín cerca de los bordes de la llama (cf. Figura 6.5 (b)) debido a que en estas llamas de difusión tienden a tener sus zonas más reactivas en estas posiciones.

Además, a esta altura sobre el quemador, se midieron valores más altos de T_s en los bordes de la llama (*peak* de 1835 K a 2.5 mm) y disminuyen hacia el eje central de la llama (1692 K a 0 mm). La Figura 6.5(b) muestra la comparación entre la temperatura del hollín obtenida por MAE (Absorción/Emisión) y TiRe-LII.

Se decidió comparar la técnica propuesta en este trabajo con imágenes obtenidas a través de absorción/emisión debido a que esta última técnica presenta una gran resolución espacial en la obtención de temperatura y concentración de hollín, pero también carece de la capacidad de establecer una distribución del tamaño de partícula. En otros escenarios, la técnica de TiRe-LII debía ser provista de datos sobre la temperatura del hollín obtenidos a través de esta técnica o técnicas afines, pero con la modificación expuesta en este trabajo, la técnica se vuelve más autosuficiente. Cabe destacar que el T_s obtenido por TiRe-LII (color oliva) se dedujo cuando T_{eff} alcanzó un valor constante. En promedio, se obtuvieron diferencias de temperatura de alrededor de 70 ± 33 K, siguiendo la misma tendencia. Las diferencias de temperatura podrían atribuirse a los efectos del calentamiento local de la llama por la irradiación láser [26, 67]. Trabajos anteriores informaron un aumento de 100 K (medido por espectroscopia Raman anti-Stokes coherente (CARS) la cual está explicada en la Subsección 4.3.4) en la temperatura local del hollín debido al efecto de la irradiación láser [67].

7 | Discusiones y conclusiones

En el trabajo presentado se adaptó un método secuencial propuesto por Mansmann et al. [26] para obtener la temperatura local del hollín a partir de las mediciones de TiRe-LII. El procedimiento consideró el uso de una ventana temporal dinámica para capturar el decaimiento de la señal de LII hasta que desaparece. Se emplearon tres ventanas con el fin de aumentar la relación señal-ruido. El modelo clásico de TiRe-LII se utilizó para extraer información física adicional basada en un balance de energía para una sola partícula de hollín. Al imponer una distribución de tamaños de partículas, el modelo simula la temperatura efectiva del hollín, el diámetro medio de Sauter y el diámetro medio geométrico de las partículas de hollín. Este modelo se acopló a un procedimiento de optimización para validar la metodología.

La eficacia del método se demostró mediante la prueba de varios casos utilizando simulaciones numéricas. Una vez validado, el procedimiento se aplicó utilizando señales experimentales de TiRe-LII, comenzando por comparar el decaimiento de la temperatura efectiva del hollín en diferentes posiciones radiales dentro de la llama. Finalmente, la temperatura del hollín obtenida mediante TiRe-LII se comparó con los valores de temperatura obtenidos mediante pirometría de absorción/emisión de dos colores. Se encontró una diferencia promedio de 70 K entre ambos métodos, lo que demuestra las capacidades de la técnica propuesta. Se requiere realizar más investigaciones para aplicar este diagnóstico en condiciones turbulentas.

Con respecto a los resultados esperados de la curva teórica generada por el modelo basado en el balance de energía, se puede apreciar un aumento sistemático en el pico de temperatura. En algunos casos, esta temperatura supera los 4000 K, lo que indicaría la presencia de partículas en sublimación que deberían decaer más rápidamente [8]. Una de las causas podría ser que el modelo intenta optimizar los errores en función de una curva de decaimiento medida a largo tiempo (>5000 ns), por lo que sería necesario verificar con una mayor cantidad de datos experimentales si el modelo, tal como se está aplicando actualmente, se comporta correctamente a largo plazo.

Además, en trabajos futuros se podría considerar el uso de un número de ventanas temporales dinámicas en relación con la posición radial que se está midiendo. Como se expone en [26], el decaimiento de la señal y la temperatura están relacionados con la fracción en volumen de hollín en esa zona de la llama, lo que significa que existen zonas donde la señal puede volver a la línea base a tiempos superiores a 10000 ns. En este sentido, las diferencias observadas entre las curvas de decaimiento de la temperatura efectiva experimental y teórica podrían atribuirse a este efecto, donde la señal aún no ha terminado de decaer en ese tiempo. Esto podría mejorar significativamente las diferencias de temperatura del hollín con la técnica de TiRe-LII mencionada en este trabajo y las técnicas ópticas de absorción/emisión.

Es ampliamente conocido que las propiedades ópticas del hollín presentan variaciones espaciales. Además de su dependencia espectral, las propiedades, como la función de absorción $E(m)$, también

exhiben una variación espacial debido a la madurez del hollín. Las partículas de hollín, dependiendo de su posición en la llama, pueden tener diferentes cantidades de compuestos grafitos en su superficie, lo que se relaciona con variaciones en sus propiedades ópticas [58]. Estas variaciones deberían ser consideradas en el modelo de LII para mejorar los resultados obtenidos con la técnica propuesta.

Finalmente, durante el transcurso de los resultados, se observó que en áreas con una fracción en volumen de hollín más baja, la señal de incandescencia era más débil. Este efecto podría contrarrestarse en parte obteniendo una mayor cantidad de imágenes en estas áreas, buscando promediar una mayor cantidad de datos y, con ello, aumentando la relación señal-ruido.

La técnica presentada en este trabajo, inicialmente desarrollada por Mansmann et al. [26], se adaptó para ser capaz de obtener la distribución de tamaño de las partículas primarias de hollín. Como se mencionó en esta sección, hay varios aspectos en los que se puede trabajar para mejorar la técnica. Una vez que se resuelvan estos puntos, se podrá ampliar la metodología para requerir menos información de entrada y permitir cambios de configuración en llamas que se aproximen a la turbulencia. Esto implicará una mayor robustez y versatilidad de la técnica, lo que abrirá nuevas oportunidades de aplicación en diferentes escenarios y condiciones de combustión.

Bibliografía

- [1] Andrés Amell A. *TIPOS DE LLAMAS. GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DEL GAS Y USO RACIONAL DE LA ENERGÍA*, Medellín, 2009. (document), 4.2.1, 4.2, 4.2.2, 4.3
- [2] Maximilian Lackner. TUNABLE DIODE LASER ABSORPTION SPECTROSCOPY (TDLAS) IN THE PROCESS INDUSTRIES – a REVIEW. *Reviews in Chemical Engineering*, 23(2), January 2007. (document), 4.3.1, 4.4, 4.3.1
- [3] Mark Linne. Advanced laser diagnostics for combustion research, June 2016. (document), 4.5, 4.3.2, 4.8
- [4] Celio Pasquini, Juliana Cortez, Lucas M. C. Silva, and Fabiano B. Gonzaga. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(3):463–512, 2007. (document), 4.3.3, 4.6
- [5] R. F. Begley, A. B. Harvey, and R. L. Byer. Coherent anti-stokes raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 25(7):387–390, October 1974. (document), 4.3.4, 4.7
- [6] 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, October 2013. (document), 4.10
- [7] H.A. Michelsen, C. Schulz, G.J. Smallwood, and S. Will. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 51:2 – 48, 2015. (document), 1, 3.1, 4.11, 4.12, 4.5.1
- [8] Fengshan Liu, Barry J. Stagg, David R. Snelling, and Gregory J. Smallwood. Effects of primary soot particle size distribution on the temperature of soot particles heated by a nanosecond pulsed laser in an atmospheric laminar diffusion flame. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(3-4):777–788, February 2006. (document), 1, 4.5, 4.13, 4.6.4, 4.7, 4.7, 4.7, 4.7, 6.2, 7
- [9] H. Zhao and N. Ladommatos. Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(3):221 – 255, 1998. 1
- [10] Pascale Desgroux, Xavier Mercier, and Kevin A. Thomson. Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1713 – 1738, 2013. 1
- [11] Guillaume Legros, Qianlong Wang, Jérôme Bonnet, 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. 1
- [12] Mohammad Reza Kholghy, Yashar Afarin, Anton D Sediako, Javier Barba, Magín Lapuerta, Carson Chu, Jason Weingarten, Bobby Borshianpour, Victor Chernov, and Murray J Thomson. Comparison of multiple diagnostic techniques to study soot formation and morphology in a diffusion flame. *Combustion and Flame*, 176:567–583, 2017. 1
- [13] 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. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. 1, 5.1, 6.2

- [14] Jérôme Yon, José Morán, Florian Lespinasse, Felipe Escudero, Gilles Godard, Marek Mazur, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Horizontal planar angular light scattering (hpals) characterization of soot produced in a laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 232:111539, 2021. 1
- [15] Timothy Sipkens, Jan Menser, T. Dreier, Christof Schulz, Greg Smallwood, and Kyle Daun. Laser-induced incandescence for non-soot nanoparticles: recent trends and current challenges. *Applied Physics B*, 128, 04 2022. 1
- [16] C. Schulz, B.F. Kock, M. Hofmann, H. Michelsen, S. Will, B. Bougie, R. Suntz, and G. Smallwood. Laser-induced incandescence: recent trends and current questions. *Applied Physics B*, 83(3):333, May 2006. 1
- [17] Lynn A. Melton. Soot diagnostics based on laser heating. *Appl. Opt.*, 23(13):2201–2208, Jul 1984. 1, 3.1
- [18] 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. 1
- [19] Ignacio Verdugo, Juan José Cruz, Emilio Álvarez, Pedro Reszka, Luís Fernando Figueira da Silva, and Andrés Fuentes. Candle flame soot sizing by planar time-resolved laser-induced incandescence. *Scientific Reports*, 10(1):1–12, 2020. 1, 4.6
- [20] B. Tian, C. Zhang, Y. Gao, and S. Hochgreb. Planar 2-color time-resolved laser-induced incandescence measurements of soot in a diffusion flame. *Aerosol Science and Technology*, 51(12):1345–1353, 2017. 1
- [21] 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. 1, 3.1
- [22] Juan J. Cruz, Ignacio Verdugo, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Felipe Escudero, Rodrigo Demarco, Fengshan Liu, Jérôme Yon, Dongping Chen, and Andrés Fuentes. Soot Volume Fraction Measurements by Auto-Compensating Laser-Induced Incandescence in Diffusion Flames Generated by Ethylene Pool Fire. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 7(November):1–11, 2021. 1
- [23] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, and A. B. Stephens. Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 67(1):115–123, July 1998. 1
- [24] Stephan Schraml, Stefan Dankers, Katharina Bader, Stefan Will, and Alfred Leipertz. Soot temperature measurements and implications for time-resolved laser-induced incandescence (tire-lii). *Combustion and Flame*, 120(4):439 – 450, 2000. 1
- [25] H.A. Michelsen, Fengshan Liu, Boris Kock, Henrik Bladh, Andrei Boiarciuc, M. Charwath, T. Dreier, Redjem Hadeif, M. Hofmann, J. Reimann, S. Will, R. Bengtsson, Henning Bockhorn, F. Foucher, K.-P Geigle, Christine Mounaïm-Rousselle, Christof Schulz, Ronnie Stirn, Ben Tribalet, and Rainer Suntz. Modeling laser-induced incandescence of soot: A summary and comparison of lii models. *Applied Physics B*, 87:503, 05 2007. 1
- [26] Raphael Mansmann, Kevin Thomson, Greg Smallwood, Thomas Dreier, and Christof Schulz. Sequential signal detection for high dynamic range time-resolved laser-induced incandescence. *Opt. Express*, 25(3):2413–2421, Feb 2017. 1, 2.1, 3.1, 3.2, 4.6.1.2, 4.6.2, 4.6.2, 6.3, 6.4, 7
- [27] B. Quay, T.-W. Lee, T. Ni, and R.J. Santoro. Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence. *Combustion and Flame*, 97(3):384 – 392, 1994. 3.1

- [28] Stefan Will, Stephan Schraml, and Alfred Leipert. Comprehensive two-dimensional soot diagnostics based on laser-induced incandescence (lii). *Symposium (International) on Combustion*, 26(2):2277–2284, 1996. 3.1
- [29] Stefan Will, Stephan Schraml, Katharina Bader, and Alfred Leipert. Performance characteristics of soot primary particle size measurements by time-resolved laser-induced incandescence. *Applied optics*, 37 24:5647–58, 1998. 3.1
- [30] Stephan Schraml, Stefan Dankers, Katharina Bader, Stefan Will, and Alfred Leipert. Soot temperature measurements and implications for time-resolved laser-induced incandescence (tire-lii). *Combustion and Flame*, 120:439–450, 2000. 3.1
- [31] Stefan Dankers, Stephan Schraml, Stefan Will, and Alfred Leipert. Application of laser-induced incandescence for the determination of primary particle sizes of nanoparticles demonstrated using carbon blacks. *Chemical Engineering & Technology*, 25:1160–1164, 2002. 3.1
- [32] Stefan Dankers and Alfred Leipert. Determination of primary particle size distributions from time-resolved laser-induced incandescence measurements. *Applied optics*, 43 18:3726–31, 2004. 3.1
- [33] Iain S. McIntock. The effect of various diluents on soot production in laminar ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 12(3):217–225, 1968. 4.1.1
- [34] A. Sabljic. *ENVIRONMENTAL AND ECOLOGICAL CHEMISTRY - Volume I*. Encyclopedia of Life Support Systems; Chemical Sciences, Eng. EOLSS Publishers Company Limited, 2009. 4.1.3, 4.1.3, 4.1
- [35] 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. 4.1.3
- [36] 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. 4.1.3
- [37] R W Bilger. Turbulent diffusion flames. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 21(1):101–135, 1989. 4.2.2
- [38] Norbert Peters. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 10:319–339, 1984. 4.2.2
- [39] Alan C. Eckbreth. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. CRC Press, January 2022. 4.3
- [40] Michael J. Evans and Paul R. Medwell. Understanding and interpreting laser diagnostics in flames: A review of experimental measurement techniques. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 5, November 2019. 4.3
- [41] Maja S. Rabasovic, Dragutin Sevic, Mira Terzic, and Bratislav P. Marinkovic. Time resolved laser induced fluorescence measurements: Considerations when using nd:yag based system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 279:16–19, 2012. Proceedings of the Fifth International Conference on Elementary Processes in Atomic Systems Belgrade, Serbia, 21-25 June 2011. 4.3.2
- [42] Johannes Arnoldus Koningstein. *Introduction to the Theory of the Raman Effect*. Springer Science & Business Media, 2012. 4.3.4

- [43] K. A. Marko and L. Rimai. Space- and time-resolved coherent anti-stokes raman spectroscopy for combustion diagnostics. *Opt. Lett.*, 4(7):211–213, Jul 1979. 4.3.4
- [44] I Grant. Particle image velocimetry: A review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 211(1):55–76, January 1997. 4.3.5, 4.3.5
- [45] J Lahaye and G Prado. *Morphology and internal structure of soot and carbon blacks. In Particulate carbon, pages 33–55.* Springer, 1982. 4.4
- [46] Morton Lippmann. Toxicological and epidemiological studies of cardiovascular effects of ambient air fine particulate matter (PM_{sub}2.5/sub) and its chemical components: Coherence and public health implications. *Critical Reviews in Toxicology*, 44(4):299–347, February 2014. 4.4
- [47] Bing Hu, Bo Yang, and Umit O. Koylu. Soot measurements at the axis of an ethylene/air non-premixed turbulent jet flame. *Combustion and Flame*, 134(1-2):93–106, July 2003. 4.4
- [48] Andrés Fuentes, Rodrigo Henríquez, Fatiha Nmira, Fengshan Liu, and Jean-Louis Consalvi. Experimental and numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 160(4):786–795, April 2013. 4.4
- [49] B.S. Haynes and H.Gg. Wagner. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4):229–273, January 1981. 4.4.1, 4.4.1.1, 4.4.1.2, 4.4.1.3
- [50] H.GG. Wagner. Soot formation in combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 17(1):3 – 19, 1979. Seventeenth Symposium (International) on Combustion. 4.4.1.1
- [51] William Bartok and Adel F Sarofim. Fossil fuel combustion : a source book. *SERBIULA (sistema Librum 2.0)*, 2019. 4.4.1.3
- [52] A.V. Krestinin. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. *Combustion and Flame*, 121(3):513–524, March 2000. 4.4.1.4
- [53] 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. 4.4.2
- [54] B.R Stanmore, J.F Brilhac, and P Gilot. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39(15):2247–2268, December 2001. 4.4.2
- [55] H. A. Michelsen. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. *The Journal of Chemical Physics*, 118(15):7012–7045, 2003. 4.5.1
- [56] Hope A. Michelsen, Fengshan Liu, Boris Kock, Henrik Bladh, Andrej Boiarciuc, et al. Modeling laser-induced incandescence of soot: A summary and comparison of lii models. *Applied Physics B*, 87:503–521, 01 2007. 4.5.1, 4.5.1, 4.5.1
- [57] David R. Snelling, Fengshan Liu, Gregory J. Smallwood, and Ömer L. Gülder. Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence lii in a laminar coflow ethylene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 136(1):180 – 190, 2004. 4.5.1
- [58] 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. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. 4.5.1, 7
- [59] A.V. Filippov and D.E. Rosner. Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the knudsen transition regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(1):127 – 138, 2000. 4.5.1

- [60] N. A. Fuchs. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica pura e applicata*, 56(1):185–193, Sep 1963. 4.5.1
- [61] R. Foord, R. Jones, C. J. Oliver, and E. R. Pike. The use of photomultiplier tubes for photon counting. *Applied Optics*, 8(10):1975, October 1969. 4.6.1.1
- [62] Raphael Mansmann, Timothy A. Sipkens, Jan Menser, Kyle J. Daun, Thomas Dreier, and Christof Schulz. Detector calibration and measurement issues in multi-color time-resolved laser-induced incandescence. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 125(7):126, July 2019. 4.6.2
- [63] D. R. Snelling, K. A. Thomson, F. Liu, and G. J. Smallwood. Comparison of LII derived soot temperature measurements with LII model predictions for soot in a laminar diffusion flame. *Applied Physics B*, 96(4):657–669, June 2009. 4.6.3
- [64] Stefan Dankers and Alfred Leipertz. Determination of primary particle size distributions from time-resolved laser-induced incandescence measurements. *Appl. Opt.*, 43(18):3726–3731, Jun 2004. 4.7
- [65] Francisco Cepeda, Rodrigo Demarco, Felipe Escudero, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Impact of water-vapor addition to oxidizer on the thermal radiation characteristics of non-premixed laminar coflow ethylene flames under oxygen-deficient conditions. *Fire Safety Journal*, 120:103032, 2021. 5.1
- [66] Juan José Cruz, Felipe Escudero, Emilio Álvarez, Luís Fernando Figueira da Silva, Gonzalo Carvajal, María Thomsen, and Andrés Fuentes. Three-wavelength broadband soot pyrometry technique for axisymmetric flames. *Opt. Lett.*, 46(11):2654–2657, 2021. 6.4
- [67] Emil Nordström, Nils-Erik Olofsson, Johan Simonsson, Jonathan Johnsson, Henrik Bladh, and Per-Erik Bengtsson. Local gas heating in sooting flames by heat transfer from laser-heated particles investigated using rotational cars and lii. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(3):3707–3713, 2015. 6.4