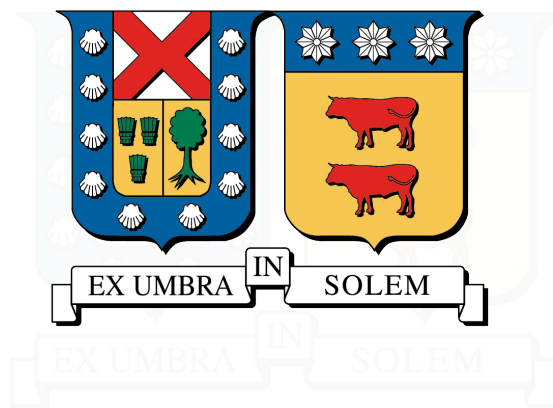


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



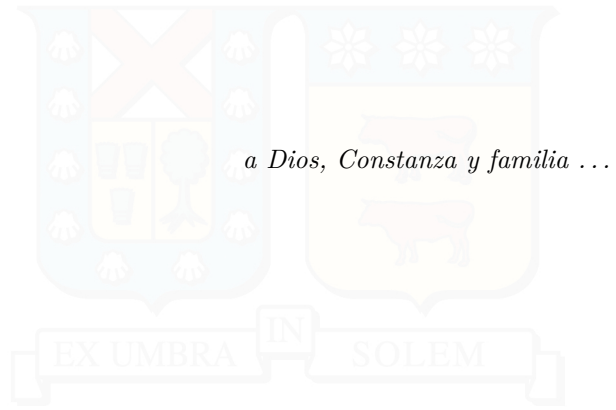
MORFOLOGÍA DEL HOLLÍN EN UNA LLAMA DE VELA

IGNACIO ANDRÉS VERDUGO MONTECINOS

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
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO : Dr. LUIS F. FIGUEIRA DA SILVA - PUC RIO

JUNIO 2020



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer y dar toda la gloria y honra a Dios, porque sin Él no hubiera llegado a este momento y lugar. Agradecer a Constanza, el amor de mi vida, el que Dios puso como mi compañera, por estar en todo mi camino de estudiante, apoyándome en los momentos difíciles y compartiendo los momentos de gozo. Gracias por siempre creer en mi, mi amor.

Quisiera agradecer a la familia por esforzarse para sacar adelante mis estudios, por creer en mi en todo momento. Se todo lo que costó, y el orgullo que significa para ustedes que sea el primer profesional de la familia. También agradezco a los amigos que son como hermanos, Bastian (que es mi hermano), Samuel y Esteban, que estuvieron presentes desde siempre, siempre apañando en todo. Agradezco a mi segunda familia, por estar presentes cuando lo necesité, dándome su amor de forma incondicional, considerándome como un hijo más, especialmente al Pr. Patricio, Pra. Macarena y hermanitas.

A los amigos que formaron parte del proceso universitario: A Iván, Sergio, Julio, Luchín, Jose, Kevin, Fernando y José Ignacio, por compartir alegrías, frustraciones, éxitos y logros en conjunto, además de aguantarme jeje.

A los docentes que desde el colegio se han esforzado por aportar con sus conocimientos, experiencias y sabiduría, para ser parte de mi crecimiento como profesional y como persona. En especial a las Ms. Luisa, Edith y Gloria, que fueron las que más me aportaron en mi tierna infancia.

Al team EC²G, por ser un gran equipo de trabajo y amigos, por recibirme con los brazos abiertos y permitir desarrollarme profesionalmente. A los profesores Andrés y Rodrigo, por su gran dedicación y apoyo en toda esta etapa, por sus consejos, palabras de ánimo y malas bromas, han sido parte importante para mi en este proceso. A Juan José, por su dedicación, ayuda y paciencia en el trabajo de laboratorio, gran parte de este trabajo es gracias a ti. A José Ignacio, por ser el amigo y secretaria con el cual pasamos buenas y malas experiencias, desvelos y comilonas, un buen partner. Finalmente a todos los compañeros de oficina, con los cuales hemos vivido buenos y entretenidos momentos, además de mucho café y procrastinación.

RESUMEN EJECUTIVO

Las emisiones de hollín de la combustión de llamas son relevantes como fuente importante de contaminación atmosférica y como fuente de nanomateriales. Las velas son objetivos interesantes para los estudios de caracterización del hollín, ya que queman combustibles complejos con una gran cantidad de átomos de carbono y producen llamas estables y repetibles. Se caracterizó las distribuciones de tamaño de partícula de hollín en una llama de vela usando la técnica de incandescencia inducida por láser planificada de dos colores con resolución de tiempo (2D-2C TiRe-LII), que se ha aplicado con éxito a diferentes aplicaciones de combustión, pero nunca antes en una llama de vela. Las partículas de hollín se calientan con un plano láser a temperaturas superiores a las temperaturas normales de la llama. Las partículas de hollín incandescente emiten radiación térmica, que decae con el tiempo cuando las partículas se enfrían a la temperatura de la llama. Al analizar el decaimiento temporal de la señal de incandescencia, se obtienen distribuciones de tamaño de partícula de hollín dentro de la llama. Los resultados obtenidos son consistentes con trabajos previos, y muestran que los bordes exteriores de la llama se caracterizan por partículas más grandes (~ 60 nm), mientras que las partículas más pequeñas (~ 25 nm) se encuentran en las regiones centrales. También se muestra que las estimaciones efectivas de temperatura tienen un error máximo de 100 K en los primeros tiempos, que disminuye a medida que las partículas se enfrían.

Palabras clave: Incandescencia inducida por láser, dimensionamiento de hollín, medidas de decaimiento temporal, medición de tamaño de partículas, llamas de vela.

ABSTRACT

Soot emissions from flaming combustion are relevant as a significant source of atmospheric pollution and as a source of nanomaterials. Candles are interesting targets for soot characterization studies since they burn complex fuels with a large number of carbon atoms, and yield stable and repeatable flames. We characterized the soot particle size distributions in a candle flame using the planar two-color time-resolved laser induced incandescence (2D-2C TiRe-LII) technique, which has been successfully applied to different combustion applications, but never before on a candle flame. Soot particles are heated with a planar laser sheet to temperatures above the normal flame temperatures. The incandescent soot particles emit thermal radiation, which decays over time when the particles cool down to the flame temperature. By analyzing the temporal decay of the incandescence signal, soot particle size distributions within the flame are obtained. Our results are consistent with previous works, and show that the outer edges of the flame are characterized by larger particles (~ 60 nm), while smaller particles (~ 25 nm) are found in the central regions. We also show that our effective temperature estimates have a maximum error of 100 K at early times, which decreases as the particles cool.

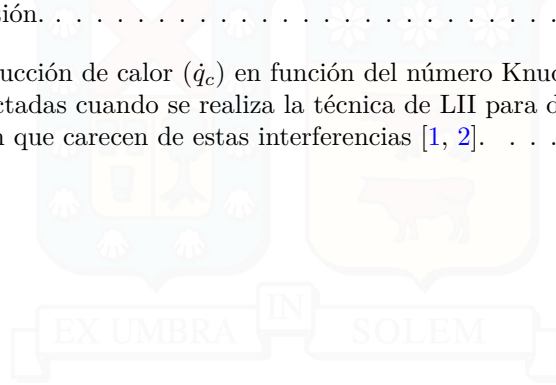
Keywords: Laser induced incandescence, soot sizing, time resolved measurement, particle size measurement, candle flames.

Índice de Contenidos

1. Introducción	1
2. Revisión Bibliográfica	4
2.1. Aplicación de LII en la combustión	4
2.2. Estudios experimentales en velas	6
2.3. Conclusiones Parciales	7
3. Marco teórico	8
3.1. Combustión	8
3.1.1. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes	9
3.2. Llama de difusión laminar	10
3.2.1. Velas	11
3.3. Hollín	12
3.3.1. Proceso de formación del hollín	13
3.3.1.1. Pirólisis	14
3.3.1.2. Germinación (nucleación)	14
3.3.1.3. Crecimiento superficial	15
3.3.1.4. Coalescencia (coagulación)	15
3.3.1.5. Aglomeración	15
3.3.2. Proceso de oxidación del hollín	15
3.3.3. Interacción entre el hollín y la luz	16
3.4. TiRe-LII en dos dimensiones (2D)	17
3.4.1. Entendimiento fundamental	17
3.4.2. Procesos inherentes del LII	18
3.4.2.1. Balance de energía y masa	19
3.4.3. Implementación del LII	23
3.4.3.1. Excitación	23
3.5. Detección	26
3.5.1. Relación entre la señal de incandescencia S_{LII} con la fracción volumétrica de hollín f_v	27
3.5.2. Fracción en volumen de hollín	28
3.5.3. Morfología de partícula primaria	29
3.6. Modelo	31
4. Aparato experimental	36
4.1. Configuración experimental	36
4.2. Procesamiento de data	38
4.2.1. Pulso temporal	39
4.2.2. Fluencia	39
4.2.3. Incandescencia	39
5. Resultados	40
5.1. Temperatura de la partícula primaria de hollín	40
5.2. Decaimiento temporal de la señal LII	40
5.3. Temperatura y del diámetro del hollín	42
6. Discusiones y conclusiones	45
Bibliografía	48

Índice de Tablas

2.1. Resumen de trabajos donde se aplica la técnica de incandescencia inducida por láser (LII) en la combustión.	5
3.1. Regímenes de conducción de calor (\dot{q}_c) en función del número Knudsen (Kn)	21
3.2. Interferencias detectadas cuando se realiza la técnica de LII para detectar hollín, y los rangos de detección que carecen de estas interferencias [1, 2].	24



Índice de Figuras

3.1. Esquematación de las emisiones a través del uso diario de los combustibles y como afecta al cambio climático [3].	10
3.2. Llama de difusión laminar en coflujo en un quemador Santoro. Fuente: Thomson Lab.	11
3.3. Vela referencial a utilizar en el presente trabajo.	12
3.4. Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso.	13
3.5. Zona de los procesos de formación y oxidación del hollín en una llama de difusión laminar. Fuente: Soot: Giver and Taker of Light - by Christopher Shaddix and Timothy Williams [4].	14
3.6. Diagrama de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín.	16
3.7. Ilustración de los mecanismos físicos involucrados en el calentamiento de una partícula de hollín mediante irradiación láser.	19
3.8. Representación esquemática del modelo de conducción de calor de Fuchs aplicado a un agregado de partículas de hollín utilizando el concepto de esfera equivalente.	22
3.9. Curva de fluencia obtenida en el experimento descrito en la Sección 4.1.	25
3.10. Perfil espacial del láser Nd:YAG, obtenido con el perfilador de haz Coherent LaserCam-HR II [véase Sección 4].	26
3.11. Duración temporal de un láser Nd:YAG típico.	26
3.12. Muestra obtenida a través de TEM de un agregado de hollín [5].	31
3.13. Esquemas de la metodología de TiRe-LII: (a) Proceso de calentamiento y propiedades relevantes: HAB es la altura sobre la base, es decir, medida desde la superficie de la piscina de cera; partículas de hollín y agregados dimensiones características; energía láser evolución temporal; temperatura efectiva experimental y teórica decae; y (b) Diagrama de flujo para el diámetro geométrico de partículas de hollín; Paso 1: disminución teórica de la temperatura; Paso 2: disminución efectiva de la temperatura experimental y diámetro medio de Sauter; Paso 3: minimización de errores, propiedad de distribución <i>lognormal</i>	32
4.1. Representación esquemática del aparato experimental, para la realización de la técnica de TiRe-LII en una vela.	37
4.2. Caracterización del láser Nd:YAG usado: (a) Perfil temporal del láser a una fluencia de 0,148 J/cm ² , (b) Espesura del plano láser y (c) Señal promedio normalizada a diferentes fluencias a un HAB \approx 22 m.	38
5.1. Disminución teórica de la temperatura de diferentes diámetros de partículas primarias de hollín, d_s	40
5.2. Decaimiento temporal de la señal de incandescencia, medidas a 20, 40, 300 y 670 ns después del arribo del láser, para las dos longitudes de onda utilizadas en el experimento: (a) Campos de S_{LII} (a.u.) a 450 nm y (b) Campos de S_{LII} (a.u.) a 650 nm.	41
5.3. Decaimiento de las señales de LII y de la temperatura efectiva en dos regiones de la llama de la vela: (1) línea central - (0, 28) mm y (2) $f_{v,max}$ - (2, 22.5) mm: (a) S_{LII} a 450 nm y 650 nm y (b) Temperatura efectiva del hollín (T_e).	42
5.4. Campos de la relación de la señal LII en las dos longitudes de onda de detección [$S_{LII,450}/S_{LII,650}$] a los 20 ns, la temperatura efectiva máxima calculada a los 20 ns [$T_{e,max}$] y y la tasa de disminución de temperatura ajustada entre los 20 y 100 ns [dT_e/dt]: (a) $S_{LII,450}/S_{LII,650}$ a 20 ns, (b) $T_{e,max}$ y (c) dT_e/dt entre los 20-100 ns.	43
5.5. Campos de diámetros promedios: (a) Diámetro promedio de Sauter, d_{32} y (b) Diámetro geométrico promedio, d_{pg}	43

5.6. Resultados de los diámetros de partículas primarias (d_s) [c.f. Ec. (3.29)]: (a) Distribución *Lognormal* del tamaño de partícula de hollín a distintos parámetros (d_{pg} , σ_g) en dos puntos de la llama: (1) línea central y (2) $f_{v, \max}$ y (b) Campo promedio del diámetro primario de hollín, d_s 44

6.1. Evolución vertical del diámetro medio geométrico (d_{pg}) a lo largo de la fracción máxima de volumen de hollín (el campo de incandescencia a 20 ns), y la fracción de volumen de hollín integrada normalizada (β), en comparación con los resultados obtenidos previamente [6]. 46

6.2. Resultados del análisis del error. 47



1 | Introducción

Las velas son una de las tecnologías de combustión más antiguas aún en uso. Representaron un avance tecnológico significativo con respecto a las lámparas de aceite, incluida la falta de goteo y la capacidad de producir una llama estable debido a su mecha autoajutable. Desde las famosas conferencias de Michael Faraday, y aunque su engañosa simplicidad, las llamas de las velas siguen siendo quizás el sistema de combustión no premezclado más arquetípico, y han recibido atención continua de la comunidad de combustión [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Como sistemas de combustión prácticos, las velas incluyen varios procesos complejos en las fases sólida, líquida y gaseosa en un entorno compacto y seguro. La cera de parafina se mantiene en el sistema como un sólido y solo se licua antes de alimentarla a la zona de la llama, lo que representa un atributo importante en términos de seguridad, almacenamiento y transporte. El combustible líquido se alimenta a la llama a través de la mecha a través del movimiento de capilaridad. Cuando el combustible alcanza la parte superior de la mecha, se evapora y el combustible gaseoso se difunde hacia la zona de reacción, una superficie delgada ubicada en el exterior de la llama donde tienen lugar las reacciones de combustión, mientras se descompone térmicamente. En condiciones de gravedad terrestre, los gases boyantes y calientes generados por la energía liberada en las reacciones de combustión se mueven hacia arriba, arrastrando aire fresco a la zona de reacción, asegurando la combustión sostenida en el sistema. Por lo tanto, la gravedad le da a la llama su forma característica, y las velas han sido objeto de importantes investigaciones en condiciones de microgravedad por parte de la NASA [8, 12]. Quizás la característica principal de las llamas de las velas es su luminosidad, y hoy en día sigue siendo una fuente de luz importante. La luminosidad de la llama de las velas se debe a la emisión de radiación térmica por nanopartículas incandescentes a base de carbono, comúnmente conocidas como hollín. Estas partículas se producen dentro de la zona de reacción por un conjunto complicado de reacciones químicas [13, 14] y representan una fuente importante de contaminación por partículas. El enfoque actual para abordar las inquietudes ambientales y de salud de las partículas emitidas por los sistemas de combustión prácticos es diseñar nuevas composiciones de combustible [15] que cumplan con un conjunto cada vez más estricto de requisitos ambientales, incluidas las emisiones de partículas reducidas. Para lograr esto, la química del combustible y los modelos de formación de hollín deben validarse con datos experimentales. Esto se lleva a cabo principalmente mediante el uso de combustibles sustitutos, con un enfoque en la propensión al hollín y la morfología del hollín [16, 17, 18].

Las velas queman ceras de fase condensada, C_nH_{2n+2} , cuyas moléculas tienen un número de carbono n , típicamente entre 19 y 36 [9], que es mayor que el de combustibles de hidrocarburos utilizados actualmente como combustibles sustitutos. Las llamas de las velas son laminares y generalmente estables, y ofrecen la posibilidad de llevar a cabo diagnósticos no intrusivos basados en láser para estudiar la propensión al hollín y la morfología en una geometría ejeimétrica. Por lo tanto, estas llamas podrían convertirse en un objetivo interesante para realizar mediciones de caracterización de hollín, ya que producen llamas estables y repetibles [6].

Más allá de la atención prestada al hollín de las velas debido a su naturaleza contaminante, recientemente se ha considerado una fuente potencial de materiales funcionales [19, 20, 21]. Por ejemplo, la quema de cera de parafina representa una fuente de materia prima utilizada para sintetizar nanotubos de carbono [22, 23] actualmente empleado en aplicaciones electrónicas [24]. El tamaño de los nanotubos juega un papel importante en el rendimiento de los sistemas microelectrónicos, pero se han utilizado métodos intrusivos para determinar este parámetro crucial [25, 26, 27]. Entonces es esencial potenciar las técnicas de medición existentes para mejorar los resultados obtenidos. La fabricación de estos nuevos materiales debe requerir el conocimiento de las propiedades del hollín, como el diámetro de las partículas de hollín, que se encuentran más allá de la fracción habitual de volumen de hollín o las mediciones de temperatura [28].

Trabajos anteriores han demostrado que las capacidades de las técnicas de diagnóstico basadas en láser para arrojar nueva luz sobre los procesos de producción de hollín dentro de las llamas de las velas. Específicamente, Thomsen et al. [6] midió las concentraciones de hollín y las temperaturas en las llamas de las velas, lo que demuestra que el diámetro de la mecha controla la fracción de volumen de hollín. Aunque la morfología del hollín de las llamas de las velas se ha estudiado utilizando métodos intrusivos [29] y técnicas locales no intrusivas [30], ningún estudio ha informado aún mediciones de campo de la morfología del hollín. Este documento está dedicado a la caracterización experimental del diámetro y la temperatura de las partículas de hollín en llamas de vela controladas. La medición del diámetro de partícula se efectúa mediante el uso de la incandescencia inducida por láser de resolución temporal (TiRe-LII), que es posiblemente la técnica no intrusiva más efectiva disponible para este propósito.

La incandescencia inducida por láser (LII) es un diagnóstico no intrusivo *in-situ* que permite estudiar la formación de hollín [31], así como las mediciones de concentración de hollín [32]. En esta técnica, la incandescencia de las partículas de hollín se logra calentando las partículas hasta $\sim 4,000$ K con irradiación láser. Si la señal de incandescencia se analiza temporalmente, se pueden obtener distribuciones de tamaño de partícula de hollín. Esta técnica, conocida como Time Resolved LII (TiRe-LII), se ha aplicado con éxito en varias configuraciones experimentales [33, 34, 35, 36]. Dado que las partículas de diferentes tamaños tendrán una inercia térmica diferente, la señal de incandescencia (S_{LII}) de partículas más pequeñas decae más rápidamente que la señal de partículas más grandes. La distribución del tamaño de partícula se infiere empleando una fluencia del láser, que es energía por unidad de área, que es más pequeña que la utilizada para efectuar la técnica clásica de LII. Se utiliza una baja fluencia para ir disminuyendo los efectos de sublimación de hollín y permitir plantear una ecuación de equilibrio de energía aplicable a este problema y obtener soluciones de forma iterativa para dar cuenta de las diferentes tamaños de partícula. En este caso, se mide una temperatura efectiva de agregado de partículas de hollín utilizando una pirometría óptica de dos colores resuelta en el tiempo, que luego se compara con un modelo numérico LII para inferir un tamaño medio de partículas de hollín [37, 38]. Por lo general, las mediciones de TiRe-LII se han llevado a cabo con tubos foto-multiplicadores (PMT) [30, 39], que proporcionan una buena resolución temporal durante cientos de nanosegundos, pero limitan el análisis a mediciones puntuales. Para superar esta deficiencia, las mediciones planas de TiRe-LII usan cámaras intensificadas (ICCD) para capturar las señales de incandescencia en diferentes tiempos de retraso después del pulso láser [33, 40, 41, 42].

El objetivo de este trabajo de investigación es, por lo tanto, presentar información sobre los procesos de producción de hollín dentro de las llamas de las velas, al tiempo que presenta una técnica de caracterización del hollín en su estado del arte actual, a un público multidisciplinario interesado en las implicaciones más amplias de las emisiones de partículas. Se presentan la metodología y el modelo de manera guiada, para que cualquier lector que esté interesado en aplicar esta técnica, pueda entender la técnica de TiRe-LII sin complicaciones.



2 | Revisión Bibliográfica

En este capítulo se muestran los principales trabajos recientes que involucran técnicas láser para el estudio de la formación de hollín y los trabajos relacionados a la formación de hollín en velas.

2.1. Aplicación de LII en la combustión

La técnica de incandescencia inducida por láser (LII por su sigla en inglés) es una técnica bien establecida para el diagnóstico de elementos volátiles, y que se aplica en el área de la combustión principalmente en hollín generado por la combustión. Es una técnica bastante estudiada y que posee aplicaciones en el área industrial y de la investigación, siendo ampliamente utilizada por la comunidad. Michelsen [1] realizó un trabajo recopilando desde la concepción física de la técnica, pasando por teoría y hasta aplicaciones de la misma.

Principalmente la técnica LII mide fracción volumétrica y la morfología del hollín. La primera medición que se realizó para caracterizar las propiedades físicas de la llama, fue realizada por Quay [43] en 1994 para medir la fracción volumétrica de etileno, siguiendo el trabajo teórico de Melton [31]. Por otro lado, el pionero en la determinación de la morfología del hollín fue Will, quien realizó un experimento en dos dimensiones para etano [33] y etileno [40]. La incandescencia inducida por láser en tiempo resuelto (TiRe-LII por su sigla en inglés) fue introducida para dos dimensiones por Will, donde la resolución temporal fue realizada capturando imágenes con una cámara intensificada (ICCD) a dos diferentes tiempos, de manera de obtener la rapidez del enfriamiento de la partícula de hollín. Hadeef *et al.* [44] siguió el mismo camino de Will [33] usando el TiRe-LII de dos dimensiones, para la determinación del tamaño de partícula en una llama estable de difusión laminar de etileno, en el cual las medidas se realizan capturando la dimensión temporal cambiando la ventana de apertura de la cámara intensificada (ICCD) a través del decaimiento de la señal de LII. Un estudio similar fue realizado para un trabajo con diésel por Cenker *et al.* [45], usando dos intervalos de tiempo y dos cámaras. Sun *et al.* [46] añade cuatro cámaras intensificadas cerradas a distintos tiempos a través del decaimiento de la señal de LII. En cambio Tian *et al.* [42], usó las ventajas de las técnicas 2D2C-LII y 2D-TiRe-LII combinadas para implementar un método 2D2C TiRe-LII. El uso de una configuración 2D2C permite obtener una imagen 2D promediada de conjunto de la temperatura de la partícula primaria de hollín, T_p , medida experimentalmente en base a la Ley de Planck, en lugar de resolver el balance de energía de las partículas, esperando minimizar la certeza que surge de las estimaciones de la función de absorción de hollín, $E(m)$, y la energía promedio por unidad de área, F , requeridas para determinar el historial de temperatura de las partículas y, por lo tanto, el diámetro correspondiente. Chen *et al.* [47] obtuvo la morfología del hollín con TiRe-LII comparando sus valores con medidas TEM. Finalmente Patiño *et al.* [48] obtiene en n-heptano la temperatura del hollín con pirometría de dos colores, junto con los diámetros de la partícula de hollín, a través de un proceso iterativo. La cámara intensificada obtuvo

imágenes para cada filtro manteniendo la apertura de la cámara constante y capturando a distintos tiempos la caída de la señal. Los valores de los diámetros calculados fueron comparados con imágenes TEM, obteniendo resultados de acorde a lo esperado.

Will *et al.* [33, 40] y Sun *et al.* [46] utilizan la solución de un balance de energía de una partícula de hollín para estimar el peak de temperatura de la partícula, el cual es obtenido asumiendo un valor estimado de la función de absorción, $E(m)$ y la fluencia local medida. Patiño *et al.* [48] utiliza una forma alternativa para modelar, usando pirometría de dos colores basada en la función de radiación de Planck, como fue propuesta por Snelling [49] para una medición puntual. Crosland *et al.* [50] también utilizó el método de 2D-2C-LII para una calibración independiente de la fracción volumétrica de hollín en dos dimensiones. En este estudio no se analizó el decaimiento temporal de LII, por lo tanto no pudo ser utilizado para la determinación de la morfología del hollín. Cenker *et al.* [45] usó una configuración 2D2C para obtener imágenes 2D de la temperatura de la partícula a través de una llama de aerosol. Sin embargo, las imágenes de la temperatura y dos imágenes LII (a través del decaimiento temporal de LII) no fueron obtenidos para un esparcimiento estático de spray, por eso un ajuste al decaimiento de LII no fue posible. En cambio, se usó un conjunto de T_p promedio como un T_p uniforme estimado en toda la aspersión del aerosol para su posterior cálculo.

En la Tabla 2.1 se muestra un cuadro resumen de los trabajos mencionados anteriormente, que involucran la técnica de LII con sus respectivas variaciones. Se muestra el año para que haya una continuidad temporal y como esta ha ido evolucionando a través de diferentes investigaciones. También se muestra que típicamente se analiza etileno, más que un combustible líquido (como diésel o n-heptano) o un combustible sólido (como cera de vela por ejemplo).

Tabla 2.1: Resumen de trabajos donde se aplica la técnica de incandescencia inducida por láser (LII) en la combustión.

Autores	Año	Técnica	Combustible	Quemador	Propiedades medidas
Quay <i>et al.</i> [43]	1993	LII	Etileno	Santoro	LII 1D, f_v , D_{63}
Will <i>et al.</i> [33]	1995	TiRe-LII	Etano	Gülder	LII 1D, d_s
Will <i>et al.</i> [40]	1996	TiRe-LII	Etileno	Gülder	f_v , d_s , N_p , d_{pg}
Crosland <i>et al.</i> [50]	2011	2D-AC-LII	Etileno	Gülder	LII 1D, f_v , T_p
Hadef <i>et al.</i> [44]	2013	TiRe-LII	Etileno	Gülder	LII 2D, f_v , d_{pg} , T_g
Cenker <i>et al.</i> [45]	2015	TiRe-LII	Diésel	Iny. directa	LII 2D, d_s , d_{pg} , T_{peak}
Sun <i>et al.</i> [46]	2015	TiRe-LII	Etileno	McKenna	LII 1D y 2D, d_s
Tian <i>et al.</i> [42]	2017	2D2C TiRe-LII	Etileno	Shaddix	LII 2D, d_{pg} , T_{peak} , f_v
Chen <i>et al.</i> [47]	2017	TiRe-LII	Etileno	Santoro	LII 1D y 2D, T_g , d_{pg}
Patiño <i>et al.</i> [48]	2020	2D2C TiRe-LII	n-heptano	Gülder	T_{peak} , T_e , d_{pg} , d_{32}

2.2. Estudios experimentales en velas

El modelado de la producción de hollín ha experimentado un desarrollo considerable a medida que aumenta el poder computacional, y las técnicas experimentales más sofisticadas han permitido medir las concentraciones de hollín dentro de las llamas con una mayor resolución espacial. Estos dos factores han permitido el desarrollo de modelos detallados y han dado a los investigadores acceso a bases de datos más completas para la validación del modelo. Los modelos de hollín son críticos en aplicaciones de combustión como turbinas de gas, motores de circuitos integrados y seguridad contra incendios. Para el modelado se busca construir un conjunto de medidas confiables de fracción de volumen de hollín y temperatura en llamas de velas, para ser utilizadas en la validación de modelos de producción de hollín y posteriormente en la obtención de la morfología del hollín. Las llamas de las velas son interesantes por varias razones. En primer lugar, implican la combustión de ceras en fase condensada, cuyas moléculas tienen un número de carbonos n , C_nH_{2n+2} , que generalmente oscila entre 19 y 36 [9, 51], que es más grande que la de los combustibles de hidrocarburos que se usan habitualmente en mediciones experimentales de producción de hollín [52, 53, 54]. Por lo tanto, las ceras utilizadas en las velas son representativas de combustibles de hidrocarburos más grandes y complejos como los que se encuentran en la seguridad contra incendios o en algunas aplicaciones de turbinas [55, 56, 57, 58]. En segundo lugar, a pesar de la complejidad de los procesos de fase sólida y gaseosa que se producen cuando se encienden las velas, son dispositivos seguros y simples, siendo atractivos desde un punto de vista experimental.

Históricamente, las velas han sido una de las tecnologías de iluminación más comunes en el mundo. Han sido estudiados desde el siglo XVII por científicos como Francis Bacon, Humphry Davy y Michael Faraday [59]. Más recientemente, se han realizado investigaciones sobre las llamas de las velas para diferentes aplicaciones y diferentes condiciones, incluidos los efectos de campo eléctrico [7], el parpadeo de las llamas [60], los experimentos de microgravedad [8, 12], las mediciones del punto de humo (*smoke point*) [61], seguridad de fuegos [62, 63], análisis de forma de llama [9], modelos numéricos [63, 64], medidas de temperatura y fracción volumétrica de hollín [6], y medidas puntuales de morfología del hollín [30].

En particular Thomsen *et al.* [6] realizó mediciones de extinción de la luz en llamas de velas, con diferentes diámetros y longitudes de mecha. Las dimensiones de la llama las estimó utilizando imágenes de emisiones de CH^* . Las fracciones de volumen de hollín y las temperaturas se cuantificaron utilizando la técnica de absorción/emisión modulada (MAE por su sigla en inglés). Lo cual permite tener disponible tanto para diferentes largo y diámetro de mecha, un conjunto de data que puede ser utilizada para la elaboración de un estudio para velas con diferentes características.

2.3. Conclusiones Parciales

Finalmente se logra visualizar en Mulay *et al.* [21] (*Review* de la revista *Carbon*) los estudios a la fecha relacionado con el hollín generado por la llama de una vela de parafina, para comprobar si en la literatura existen estudios conducentes a la aplicación de técnicas no intrusivas como lo es el LII, en la determinación de los diferentes diámetros de las partículas de hollín. Solo se encuentra el estudio de Arabanian *et al.* [30] donde se obtiene la morfología del hollín con la técnica TiRe-LII pero para una medición puntual, no para el campo de la llama, tampoco dando las características de la vela, ni la locación donde se hicieron las medidas. Esto deja entrever una veta de estudio por abarcar, la cual es la aplicación de la técnica de TiRe-LII en alguna de sus variantes para este tipo de llama pero para dos dimensiones (2D). Por otro lado, la tendencia en la aplicación de esta técnica, indica que el camino a abarcar es el tomado por Patiño *et al.* [48] aplicando la variante 2C2D-TiRe-LII a una llama de n-heptano.

La elección del diámetro de la vela, su mecha y el largo de este, se hizo en base a la información reportada por Thomsen *et al.* [6], eligiendo un solo un tipo de características, para aplicar la el desarrollo de la técnica 2C2D-TiRe-LII descrito en la Sección 3.6, dando la metodología para la repetibilidad del experimento. En esta ocasión se ocupa un diámetro de mecha (D_{wick}) igual a 3 mm y un largo de esta (L_{wick}) igual a 7 mm. No existió un criterio mayor para la elección de estos valores, que la disponibilidad de este objeto de estudio en el laboratorio, y que además existiese la data de la temperatura de la partícula primaria, T , fracción volumétrica de hollín, f_v y la integración radial de la fracción volumétrica de hollín, β , reportada en el trabajo de Thomsen, las que serán utilizadas para el desarrollo de este trabajo.

3 | Marco teórico

3.1. Combustión

La combustión es el descubrimiento más antiguo de la humanidad y que ha sido usada desde hace aproximadamente un millón de años [65]. Al día de hoy, acerca del 90 % de la energía suministrada en el mundo está abastecida por algún proceso que involucre combustión [66], por lo que es un fenómeno que es necesario estudiar para entender cada vez más su comportamiento, beneficios y contras. Para profundizar en el entendimiento del proceso de combustión, se requieren de algunos conceptos y definiciones claves.

La combustión es una reacción química en la cual se produce intercambio y/o re-ordenamiento de los átomos entre moléculas en colisión. Se genera cuando un comburente (e.g. oxígeno) entra en contacto con un combustible (e.g. metano) y un iniciador (e.g. chispa), desprendiendo calor producto de la reacción, la cual es del tipo exotérmica. El combustible debe ser llevado por sobre la temperatura de ignición para iniciar la combustión.

Para la mayoría de los equipos que utilizan algún mecanismo de combustión para generar calor y potencia, el comburente es simplemente oxígeno en el aire, donde para cálculos prácticos se considera un 21 % de la concentración molar del aire, y el restante 79 % corresponde a nitrógeno. Como la mayor parte del aire es nitrógeno, el cual es básicamente inerte en lo que se refiere a liberación de calor, tiene como resultado que la intensidad en la temperatura de la combustión se ve reducida, debido al gasto de energía térmica utilizada para calentar al nitrógeno durante el proceso. Por tal efecto, para aplicaciones que requieran un intenso calor de combustión de manera eficiente, se utiliza aire con un mayor índice de oxígeno (OI, por su sigla en inglés) u oxígeno puro.

Cualquier material o sustancia que pueda quemarse para liberar energía recibe por nombre combustible, los cuales en su mayoría tienen al carbono (C) e hidrógeno (H) en su composición química. Estos últimos reciben el nombre de hidrocarburos y tienen por notación general C_mH_n , donde $m, n \in \mathbb{N}$, los cuales existen en los tres estados básicos de la materia: gas, líquido y sólido.



Este balance representa la combustión completa del metano produciéndose sólo esos dos productos conocidos, la cual es un resultado idealizado de una suma de varios balances intermedios que ocurren en un tiempo cercano a cero, suponiendo también un suministro de aire suficiente para llevar a cabo esta reacción (F/O \approx 1). El dióxido de carbono (CO_2), el cual es producto de la combustión del metano, es nocivo para la salud humana y el medio ambiente, y es al cual en parte se le ha atribuido el cambio climático.

3.1.1. Emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes

Las emisiones de los procesos de combustión tienen una gran influencia en la calidad del aire, el medio ambiente, el clima y la salud. Causan preocupación por la grave contaminación del aire en las ciudades y las contribuciones al dióxido de carbono antropogénico. Hoy, más del 80 % del consumo mundial de energía primaria depende de los portadores de energía fósil [67].

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

Después de muchos años de estudio, la epidemiología de la exposición humana a partículas en el ambiente ha establecido claramente una correlación estadísticamente significativa entre los niveles de partículas finas y los efectos sobre la salud. Los estudios se han llevado a cabo en varios países y los resultados han demostrado consistentemente un impacto significativo en la salud humana que es atribuible a las partículas ambientales. Además de los problemas respiratorios agudos ya conocidos, las partículas ambientales pueden exacerbar los problemas de salud subyacentes, como la insuficiencia cardíaca congestiva. El impacto en la salud de la exposición a $PM_{2.5}$ y partículas ultrafinas (menos de 100 nm) puede manifestarse en una variedad de síntomas que incluyen una reducción de la variabilidad del ritmo cardíaco. Otros problemas de salud pueden causar una mayor susceptibilidad a partículas finas; La diabetes ha sido recientemente implicada como uno de estos factores. Los efectos a más largo plazo pueden incluir cáncer de pulmón. Existe una correlación significativa entre las muertes por cáncer de pulmón y por causas cardiopulmonares, y la exposición a $PM_{2.5}$ [68].

Los combustibles fósiles representan más del 80,3% de la energía primaria consumida en el mundo, y el 57,7% de esa cantidad se utiliza en el sector del transporte [3]. De esta manera, es posible concluir que los combustibles fósiles son responsables de la emisión de una cantidad significativa de contaminantes en la atmósfera, incluidos los gases de efecto invernadero (GEI). El uso intensivo y poco eficiente de combustibles fósiles para suplir las necesidades energéticas de los humanos durante el siglo pasado redujo sus reservas considerablemente, lo que resultó en el pronóstico de su agotamiento en las próximas décadas. Este fenómeno, conocido como *Peak-Oil* [67], probablemente se caracterizará por la reducción en la producción mundial de petróleo que comenzó en el 2010 en casi todo el mundo. Esta situación está causando una tendencia al alza en el aumento en los precios, conflictos belicosos, lo que hace que algunos gobiernos se preocupen considerablemente por asegurar su seguridad energética. Existe una opinión unánime que dice que la era de la energía barata se ha ido.

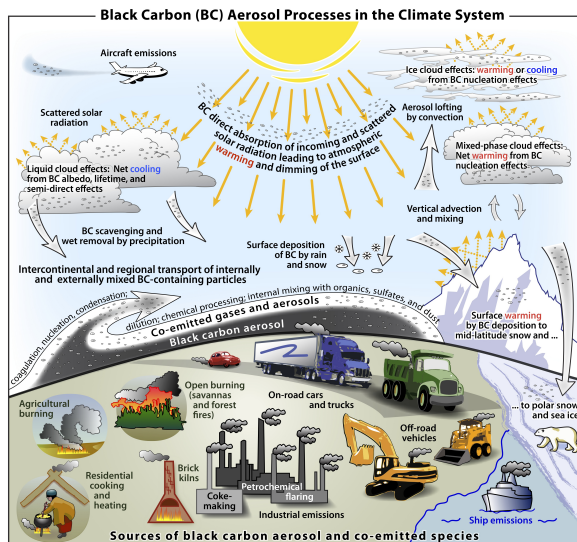


Figura 3.1: Esquematación de las emisiones a través del uso diario de los combustibles y como afecta al cambio climático [3].

Los cambios climáticos, como resultado del calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO_2) producido durante la quema de combustibles fósiles, han causado cambios significativos en los ecosistemas y han provocado casi 150,000 muertes adicionales cada año. El aumento constante de la temperatura promedio de la Tierra amenaza a millones de personas con el creciente riesgo de hambre, inundaciones, escasez de agua y enfermedades como la malaria.

3.2. Llama de difusión laminar

En llamas de difusión laminar, el combustible y el oxidante están separados inicialmente, para luego a través de un proceso de mezcla estos reaccionan para dar origen a la combustión. Los procesos de mezcla y las reacciones químicas ocurren de manera simultánea, llegando el oxidante y el combustible a la zona de reacción desde lados complementariamente opuestos. Algunos ejemplos de llama de difusión son: la llama de una vela, un fósforo, un motor diésel o un quemador Santoro [69] como el cual puede observarse en la Fig. 3.2.



Figura 3.2: Llama de difusión laminar en coflujo en un quemador Santoro.

Fuente: Thomson Lab.

En particular la vela, tal como se define, es una llama de difusión laminar. La llama que produce este elemento, se genera a un ritmo determinado por el ritmo de generación de vapor de combustible (debido a que la combustión se produce en la fase gaseosa) y el ritmo de la mezcla con el oxidante. En una vela, el ritmo de reacción y, por tanto, la longitud de la llama, vienen dados por el ritmo de generación de vapores de combustible, el cual aumenta con la longitud de la mecha.

3.2.1. Velas

El fuego desde su descubrimiento hasta la invención de la ampolleta en el siglo XIX, fue utilizado como la fuente principal iluminación para la humanidad. El ser humano a través de la búsqueda para el transporte y un entorno más seguro para iluminar con fuego, inventó la vela como un sistema de retención de la llama que fuera seguro, duradero y con bajo requerimiento de recursos. Este sistema de iluminación data como uno de los primeros inventos de la humanidad junto a la rueda, el cual tiene un origen aproximado desde hace 5,000 años atrás. Su uso más temprano conocido se remonta a los antiguos egipcios, quienes fabricaron las primeras velas con grasa animal derretida y cera de abeja empapando un papiro, incluso hasta con insectos secos como combustible principal. Con los años su elaboración mantuvo como base la cera de abeja y la grasa animal como composición principal, hasta la revolución industrial donde cambia a la parafina y el ácido esteárico, debido a la facilidad con la que se obtiene como derivado del petróleo.



Figura 3.3: Vela referencial a utilizar en el presente trabajo.

Históricamente, las velas han sido una de las tecnologías de iluminación más comunes en el mundo. Han sido estudiados desde el siglo XVII por científicos como Francis Bacon, Humphry Davy y Michael Faraday. Más recientemente, se han realizado investigaciones sobre las llamas de las velas para diferentes aplicaciones y diferentes condiciones, incluidos los efectos de campo eléctrico, parpadeo de llama, experimentos de microgravedad, mediciones de puntos de humo, seguridad contra incendios, análisis de forma de llama y modelos numéricos.

3.3. Hollín

Cuando ocurre un proceso de combustión incompleta de hidrocarburos en fase gaseosa (pirólisis), como resultado aparece una partícula de núcleo carbonoso, la que en la literatura científica suele llamarse hollín (*soot* en inglés). El carbono es el elemento principal responsable de toda la vida orgánica en la tierra. También es la principal fuente de energía (combustible fósil) que alimenta nuestra tecnología moderna. Lenta pero constantemente, estamos comenzando a aprovechar todo el potencial de este elemento simple pero vital. Con los avances contemporáneos en la ciencia moderna, ahora tenemos acceso a potentes técnicas de imagen y caracterización que permiten la visualización de la materia en su nivel más fundamental. Las nanoestructuras de carbono tienen un dominio masivo de aplicaciones que corresponden a sus propiedades multifacéticas. Estos nanomateriales exóticos a base de carbono exhiben propiedades físicas y químicas sin precedentes, como por ejemplo: baja densidad, densidad de corriente mayor al cobre, conductor isotrópico, transparencia óptica y semi-absorción química [70]. Esto puede atribuirse a la presencia de niveles discretos de energía y disposición estructural que son posibles a escala nanométrica. Sin embargo, el proceso de síntesis de tales nanomateriales es complejo y costoso. Por lo tanto, la economía de producción y escalamiento debe abordarse antes de que se puedan desarrollar productos competitivos. Esto implica encontrar fuentes de carbono más baratas y mejores junto con rutas de síntesis que permitan la producción a gran escala de las morfologías deseadas. A

este respecto, las fuentes tradicionales de carbono incluyen grafito refinado o carbono amorfo, que se producen comercialmente. Sin embargo, esta forma de carbono es costosa debido al alto grado de pureza y procesamiento requerido. Por el contrario, la cera de parafina no se considera tradicionalmente como una fuente de carbono de alta pureza y generalmente se emplea para la producción de velas. Las partículas de carbono negro (residual) generadas durante el encendido de las velas, conocidas como hollín, son un contaminante conocido. Por ejemplo para el caso del diésel, su núcleo está principalmente compuesto por carbono el que también puede contener trazas de otros elementos, como el hidrógeno, oxígeno y una fracción orgánica soluble (SOF), la cual incluye hidrocarburos y elementos aromáticos sin quemarse [71, 72, 73]. Por lo que dependiendo de la características del combustible empleado, es que varía la composición del hollín, en cuanto a contenido en carbono, estructura y morfología.

3.3.1. Proceso de formación del hollín

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

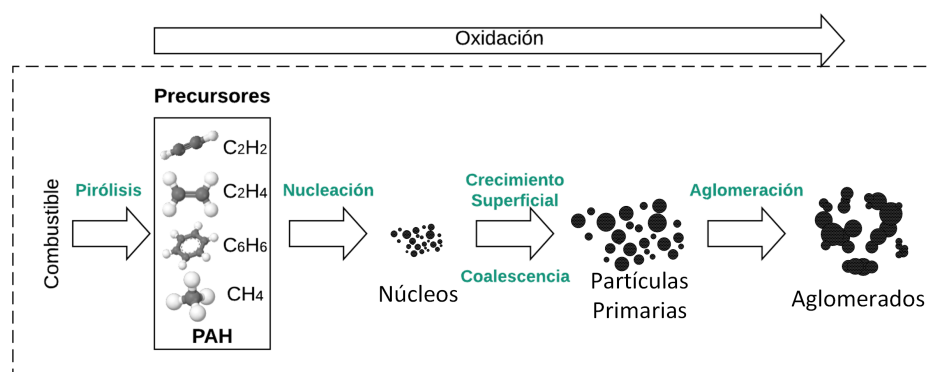


Figura 3.4: Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso.

El entendimiento de los procesos asociados a la concepción del hollín no solo son importantes desde el área científica, sino que hay un especial interés también en las diferentes aplicaciones en los sistemas de combustión y de ingeniería. Un ejemplo serían los sistemas de propulsión, los cuales ante una excesiva producción de hollín y de radiación se generan efectos adversos, especialmente en la cámara de combustión y elementos asociados a los fluidos de escape. Además está estudiado que la emisiones de hollín que tienen las turbinas y motores de combustión interna, son unos de los principales contaminantes asociados al efecto invernadero [74, 75, 76, 77].

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

1300 y 1600 K . Los núcleos no cuentan con una masa significativa, pero contribuyen enormemente a la formación del hollín, pues es a través de la deposición de cadenas que se va produciendo el aumento de masa de las partículas. Este proceso tiene por nombre crecimiento superficial. Como se puede ver en la Fig. 3.5, la nucleación está limitada a la zona entre la pirólisis y la zona de crecimiento.

3.3.1.3. Crecimiento superficial

El decantamiento y adición de cadenas moleculares por sobre la superficie de los núcleos de las partículas formadas en el proceso de nucleación, tiene por nombre crecimiento superficial. Debido a que la zona de germinación es estrecha (véase la Fig. 3.5), se puede decir que este proceso ocurre de forma simultánea al crecimiento superficial. Debido a las altas temperaturas la superficie de las partículas se encuentran calientes, lo que facilita la deposición de los hidrocarburos en estado gaseoso (En su mayoría C_2H_2) aumentando la masa de las partículas, permaneciendo casi invariante el número de ellas. Este crecimiento es sostenido mientras se aleja de la zona de reacción primaria y pasa por zonas más frías menos reactivas, aun donde la concentración de cadenas de hidrocarburos están bajo el límite de nucleación [78]. El tiempo de permanencia de la partícula en la zona de crecimiento superficial tiene una relación proporcional a la masa final (o en la fracción volumétrica f_v), debido a que es en esta zona donde está la mayor tasa de crecimiento. La mayor tasa de crecimiento la tienen las partículas más pequeñas, debido a que poseen mayor número de radicales reactivos [80].

3.3.1.4. Coalescencia (coagulación)

Es el proceso donde se juntan partículas de hollín, con una geometría aproximadamente esférica, en una única partícula igualmente esférica. Esto provoca una reducción en el número de partículas primarias y aumentando la masa unitaria de cada una de las partículas.

3.3.1.5. Aglomeración

Este proceso ocurre gracias que con la cinética de las partículas, estas van chocando, uniéndose entre sí y conservando la forma original antes del choque. Este proceso tiende a formar ramificaciones de partículas primarias de hollín.

3.3.2. Proceso de oxidación del hollín

Desde un punto de vista estequiométrico se define la oxidación como la conversión del carbono desde los hidrocarburos (reactantes), hacia los productos de la combustión. Es un proceso heterogéneo que ocurre en la superficie de las partículas, y que ocurre simultáneamente en todas las etapas de la formación del hollín (véase la Fig. 3.5), donde las especies oxidantes más reactivas dependen del proceso y estado de la mezcla. Se sabe que a temperaturas por sobre los 1300 K ocurre la oxidación de las partículas [81], teniendo una inusual resistencia a este proceso comparadas a otras estructuras carbónicas,

debido a la estructura turbostática que posee la partícula esférica de hollín. Este efecto es sugerido por Smith [82] debido a la similar estructura molecular entre el hollín y el grafito pirolítico.

La oxidación de las pequeñas partículas se considera un proceso de dos etapas: (1) el oxígeno ataca químicamente la superficie de la partícula, es decir, lo absorbe; (2) oxígeno se libera de forma gaseosa desde la superficie, el cual ha reaccionado con parte de del combustible, generando productos de la combustión [81]. Finalmente, Bartok y Sarofim [80] indican que probablemente el radical OH es la especie oxidante en condiciones de mezcla rica y estequiométrica, mientras que para mezclas pobres el hollín se oxida por OH, como por O_2 .

3.3.3. Interacción entre el hollín y la luz

El tamaño de la partícula de hollín se puede determinar con técnica de dispersión de luz o con microscopía [76], pero recientemente la incandescencia inducida por láser (LII por su sigla en inglés) también cumple con el mismo objetivo. La nanoestructura del hollín es importante debido a que las características pueden depender de su morfología, y las cuales dependen a la vez de sus condiciones de formación y del tipo de combustible del cual se originaron.

En general cuando la partícula de hollín absorbe energía de un haz láser, su temperatura incrementa. El fenómeno puede modelarse como la Fig. 3.6. Una onda electromagnética (como la luz) puede ser absorbida o sufrir dispersión [77], la cual puede ser debido principalmente por tres fenómenos dependientes:

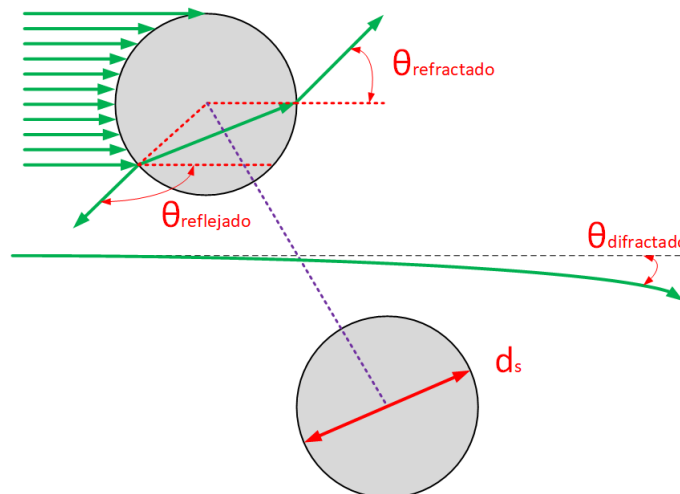


Figura 3.6: Diagrama de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín.

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

debido a los campos magnéticos de las mismas, con un ángulo $\theta_{\text{difractado}}$.

Por otro lado, cuando la partícula no está afectada por la presencia de las partículas de hollín que las rodean, se conoce como dispersión independiente. Así las propiedades de una nube de partículas primarias de diámetro $d_s = 2r_p$, que interactúa con un haz de luz con longitud de onda λ , son controlados por tres parámetros adimensionales independientes [77]:

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

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

3.4. TiRe-LII en dos dimensiones (2D)

3.4.1. Entendimiento fundamental

La de incandescencia inducida por láser con resolución temporal (TiRe-LII) es una herramienta de diagnóstico óptico no intrusivo, que permite la medición directa del tamaño, la concentración, y distribución de partículas de hollín en una llama. Esta técnica consiste en la detección de una señal producida por la incandescencia emitida por las partículas de hollín. Esta se genera al ser calentadas las partículas de hollín mediante los pulsos del láser a altas energías, aumentando su temperatura hasta alcanzar temperaturas cercanas al punto de sublimación del hollín (o sea, a temperaturas cercanas a los 4000 K), como consecuencia de la absorción de energía y de un complejo balance de calor y masa.

Para entender fundamentalmente la técnica de LII hay que profundizar en su principio básico, donde por medio de una excitación producida por un láser con alta energía se produce el calentamiento de las partículas de hollín generadas por una llama, hasta una temperatura cercana a la zona de sublimación. A través de esta técnica, se puede determinar la concentración, la morfología y la temperatura del hollín. Esta metodología utiliza un láser de una duración de nanosegundos para incrementar la temperatura del hollín, para detectar la señal de incandescencia espectral (S_{LII}). Esta técnica se utiliza a dos longitudes de onda diferentes (dos colores) en una tendencia temporal, hasta un tiempo que se presume que las partículas de hollín se enfrían significativamente [1, 83]. Este proceso se analiza para diferentes tiempos, pudiendo medir así la señal espectral que emite la partícula de hollín y su decaimiento temporal. La obtención de la morfología y la temperatura de una partícula de diámetro geométrico (d_{pg}) y una dispersión (σ_g), fueron obtenidas siguiendo la metodología propuesta por Liu *et al.* [38].

3.4.2. Procesos inherentes del LII

La base de los modelos de la técnica de LII, es un balance transiente de la energía sobre una partícula primaria de un agregado de hollín. El balance de energía explica el cambio de la temperatura de la partícula de hollín, después de la absorción de la energía proveniente de un haz láser y el posterior enfriamiento de la partícula a través de diferentes mecanismos de transferencia de calor, todo esto en una escala de nanosegundos. El modelo teórico de la técnica se basa en la conservación de la masa y la energía de una partícula de hollín de tamaño conocido, donde para esto se asumen algunos supuestos para poder aplicar el modelo:

- Los agregados de hollín están compuestos por partículas esféricas monodispersas, donde no hay interferencias entre ellas a lo que respecta al proceso de absorción de energía del haz láser, en conjunto de los mecanismos de transferencia de calor y masa que ocurren.
- La partícula de hollín se trata como una esfera homogénea, completamente de grafito (carbono), en lo que respecta al modelo de sublimación.
- La partícula se considera con un núcleo homogéneo, de tal forma que las propiedades ópticas y físicas no cambian con el ΔT (por ejemplo, el índice de refracción $E(m)$ permanece invariante).

El modelo matemático de LII utiliza un diámetro de partícula teórico (basado en modelos de las propiedades de las partículas, las propiedades del gas de la llama, y de la energía del haz láser) y una temperatura teórica T basada en las mismas propiedades. La ecuación en términos generales para el balance de energía en la partícula de hollín y su interacción con el medio a través de los principales mecanismos de transferencia de calor, puede expresarse como la Ec. (3.2) y visualizado en la Fig. 3.7. Se presenta la ecuación general de balance entre todos los mecanismos considerados

$$\dot{q}_{abs} - \dot{q}_{cond} - \dot{q}_{sub} - \dot{q}_{rad} - \dot{q}_{int} = 0, \quad (3.2)$$

donde

- \dot{q}_{abs} = tasa de absorción de la radiación proveniente de un haz láser.
- \dot{q}_{cond} = tasa de enfriamiento de la partícula de hollín debido a la conducción de calor.
- \dot{q}_{sub} = tasa de enfriamiento de la partícula de hollín debido a la sublimación o evaporación.
- \dot{q}_{rad} = tasa de enfriamiento de la partícula de hollín debido a la radiación de calor.
- \dot{q}_{int} = tasa de almacenamiento de energía interna de la partícula de hollín.

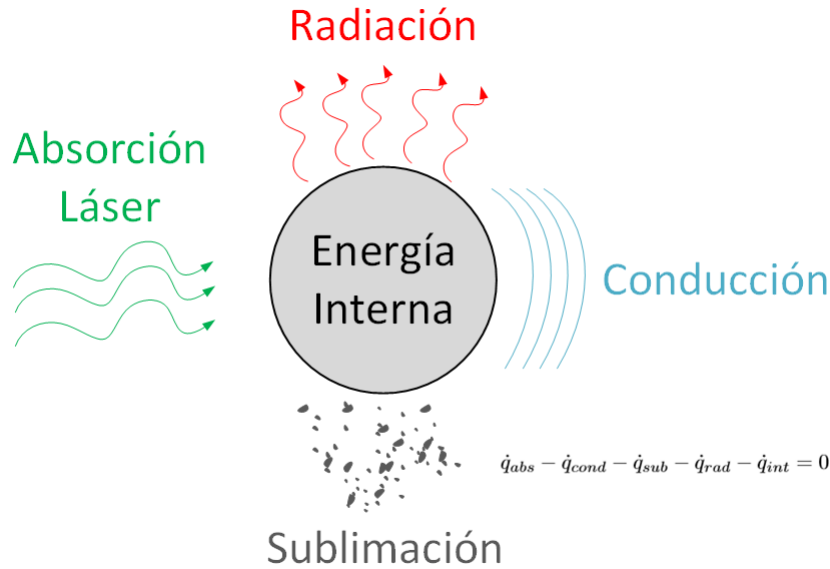


Figura 3.7: Ilustración de los mecanismos físicos involucrados en el calentamiento de una partícula de hollín mediante irradiación láser.

3.4.2.1. Balance de energía y masa

El modelo empleado para calcular de manera teórica la temperatura T de una partícula de hollín, es la Ec. (3.3) la cual se encuentra descrita en [37], pero considerando los principales mecanismos de enfriamiento. Este análisis se realiza para una partícula primaria de hollín, la cual se asume que posee una geometría esférica. Esta es una hipótesis importante, debido a que se asume que la partícula de hollín posee una geometría constante esférica, supuesto que no refleja en su totalidad a la realidad. Por el momento es una de las limitaciones del modelo teórico de la técnica de LII. Quedando como

$$\frac{1}{6}\pi d_s^3 \rho_s c_s \frac{dT}{dt} = C_a F_0 q(t) - \dot{q}_r - \dot{q}_c - \dot{q}_s, \quad (3.3)$$

donde en la Ec. (3.3) los términos que se presentan en orden son: la razón de cambio de la energía almacenada por la partícula, la razón de la absorción de la energía del láser por cada partícula, la tasa de enfriamiento por radiación (\dot{q}_r), la tasa de enfriamiento por conducción de la partícula hacia el gas (\dot{q}_c), y finalmente el enfriamiento debido a la sublimación del hollín. También existen otros fenómenos químicos y físicos durante la aplicación del LII, pero no son importantes bajo las condiciones de bajas fluencias. Michelsen [84] describe en detalle la fotodesorción, el fenómeno de recocido y la oxidación, pero no poseen un impacto significativo en el balance de energía.

Con respecto al balance de masa, se tiene que dos mecanismos son los que actúan principalmente en la pérdida de masa, los cuales son la sublimación y la oxidación, tal como se puede ver en la Ec. (3.4) [1]. Debido a que principalmente se trabajará en fluencias bajas, es que los efectos de la oxidación (ox) no son significativamente relevantes en el análisis, quedando así solamente pérdidas por

efectos de la sublimación (sub),

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{sub}} + \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{ox}}. \quad (3.4)$$

3.4.2.1.1 Absorción de láser y emisión radiativa (\dot{q}_{abs})

El primer término en la ecuación representa al único proceso en el modelo de transferencia de energía y masa que activamente contribuye al almacenamiento de energía interna de la partícula de hollín. El término de la absorción incluye el modelo para una sección efectiva de absorción, ponderado con el perfil de intensidad del pulso láser normalizado de acuerdo a la Ec. (3.5) [85]. Entonces, la transferencia de calor asociada a la absorción del láser queda como

$$\dot{q}_{abs} = C_a F_0 q(t), \quad (3.5)$$

donde C_a es la sección transversal de absorción, F_0 es la fluencia del haz láser (energía por unidad de área) y $q(t)$ es la distribución temporal normalizada de la energía láser. La sección transversal de absorción de las partículas de hollín esféricas se puede simplificar significativamente si se asume que las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente [84, 86]. Al aplicar esta consideración, la sección transversal de absorción para una partícula esférica (C_a) queda expresada por la Ec. (3.6). Donde λ es la longitud de onda de la radiación del láser incidente, d_s es el diámetro de la partícula primaria de hollín, m es el índice refractivo de hollín, y $E(m)$ es la función de absorción del hollín obtenida por Krishnan [87], la cual relaciona las propiedades ópticas de la partícula

$$C_a = \frac{\pi^2 d_s^3 E(m)}{\lambda}. \quad (3.6)$$

El modelo para la función de absorción del hollín para una longitud de onda λ en metros, definido por Krishnan [87], el cual queda expresado por

$$E(m) = 0.232 + 1.2546 \cdot 10^5 \lambda. \quad (3.7)$$

3.4.2.1.2 Conducción (\dot{q}_{cond})

El mecanismo de enfriamiento de la partícula de hollín por conducción, representa la pérdida de la energía de la superficie debido a las colisiones que se generan con las moléculas de gas que la rodean. Se considera que es el mecanismo de transferencia de calor que más influye en la caída de la señal de LII (S_{LII}) en los tiempos más alejados desde la llegada del pulso láser.

En condiciones de bajas presiones, es decir con bajas concentraciones de moléculas de gas, la conducción de calor se da en el régimen libre molecular (*free molecular regime* [88], por su nombre en inglés). Pocas moléculas impactan contra el hollín, pero cuando lo hacen transportan la energía cedida lejos de la partícula sin chocar con otras moléculas de hollín, es decir, cada ocurrencia de colisión molécula-partícula conducirá energía al medio. Esto significa que el enfriamiento por conducción

dependerá proporcionalmente a la tasa de colisión molécula-partícula, además de la probabilidad de intercambio energético durante las colisiones, por lo que depende de la presión del medio que rodea a la partícula. Ahora si se da el caso de altas presiones, es decir alta concentraciones de moléculas, la probabilidad de colisión será mucho mayor donde tendría una tendencia constante o continua, por eso se llama régimen continuo.

Un número adimensional que ayuda en la determinación de los límites entre un régimen y otro se llama número de Knudsen, el que se encuentra definido en la Ec. (3.8), donde λ_g es la distancia libre molecular del gas o la distancia media de recorrido libre de una molécula de gas, y L_c es el largo (diámetro) o distancia característica de la partícula promedio. En el Cuadro 3.1 se puede observar la división de los regímenes de conducción de calor (\dot{q}_c) en función del número de Knudsen. Debido a que se trabajará en condiciones de bajas presiones (1 atm), el régimen libre molecular cobra más importancia al análisis de este trabajo, por lo que la tasa de transferencia de calor por conducción (\dot{q}_c) se asume bajo este régimen ($Kn \gg 1$), quedando como

$$Kn = \frac{\lambda_g}{L_c}. \quad (3.8)$$

Tabla 3.1: Regímenes de conducción de calor (\dot{q}_c) en función del número Knudsen (Kn)

Kn	$\ll 0,01$	$0,01 - 1$	$\gg 1$
Régimen	Continuo	Transición	<i>Free - molecular</i>

La elección del modelo de enfriamiento por conducción requirió bastantes estudios, debido a la existencia de varios modelos para describir este fenómeno y la nula existencia de un consenso común [89, 90, 91, 92]. Para este trabajo se decidió trabajar con el modelo de enfriamiento por conducción de Fuchs [92], dado a que se detalla en la literatura como el mecanismo más preciso para el modelado de nanopartículas esféricas [37].

El modelo de conducción de calor de Fuchs representa la separación de la vecindad de una partícula de hollín, en una región interna y externa. Para esto modela una esfera límite de diámetro δ , donde al interior de esta esfera la conducción de calor se acomoda al régimen libre molecular, y fuera de ella al régimen continuo. En la Fig. 3.8 se representa el principio de la aproximación de Fuchs. Se definen además algunos parámetros internos de la esfera como T_δ y λ_δ , que representan la temperatura dentro de la esfera y la distancia libre de la esfera, es decir, la distancia entre la esfera equivalente y límite.

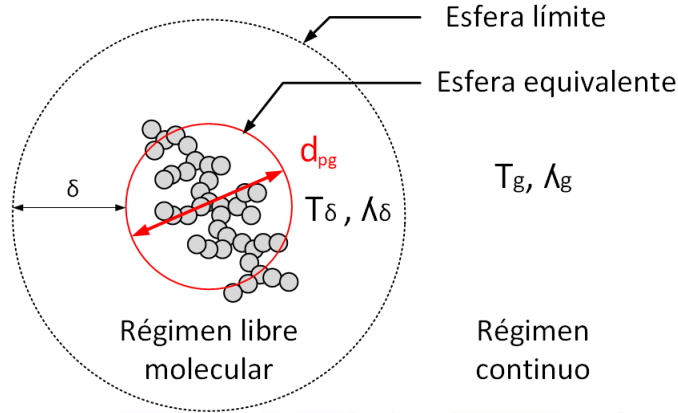


Figura 3.8: Representación esquemática del modelo de conducción de calor de Fuchs aplicado a un agregado de partículas de hollín utilizando el concepto de esfera equivalente.

Debido a que se produce el fenómeno de conducción entre la esfera y el gas, sumado a que se analiza para condiciones de una llama laminar a presión atmosférica, se analiza el caso del límite de la esfera, por lo que la ecuación para el régimen libre molecular queda finalmente como

$$\dot{q}_c = \alpha \pi \left(\frac{d_s}{2} \right)^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_g}} \left(\frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \right) \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right), \quad (3.9)$$

donde α , p_g and T_g son respectivamente el coeficiente de acomodación térmico del hollín, el cual especifica la energía transferida entre una superficie compuesta de átomos que vibran térmicamente y una molécula de gas que colisiona, la presión del gas ambiente, y la temperatura del gas, m_g la masa de las moléculas del gas, k la constante de Boltzman, y γ^* el valor promedio de la constante adiabática del gas

$$\frac{1}{\gamma^* - 1} = \frac{1}{T - T_g} \int_{T_g}^T \frac{dT}{\gamma - 1}. \quad (3.10)$$

3.4.2.1.3 Sublimación (\dot{q}_{sub})

La sublimación es el paso desde el estado sólido de la materia hacia el gaseoso, y en el hollín ocurre cuando hay un estímulo grande de energía como lo es este caso la fluencia del láser. Cuando la temperatura de las partículas de hollín bordean los 4000 K, ocurre una pérdida de energía por la sublimación del carbono. En simultáneo ocurre un proceso de pérdida de masa y de energía. La implementación de este modelo de transferencia de calor es uno de los más difíciles, tanto que constituye una de las razones para trabajar en baja fluencia para determinar la morfología del hollín.

El modelo de sublimación utilizado en este trabajo fue el descrito en [37], el cual tiene sus orígenes en el modelo de Melton [31]. Considerando el caso de una partícula primaria esférica, la tasa de enfriamiento por sublimación se puede escribir como:

$$\dot{q}_s = - \frac{\Delta H_v}{M_v} \frac{dM}{dt} \quad (3.11)$$

donde el peso molecular promedio del vapor de hollín (M_v) y la entalpía de formación de los clusters de carbon sublimado (ΔH_v), son funciones polinómicas de la temperatura (T) de una partícula [37]. Asumiendo que la superficie de la partícula es estacionaria y que el gas sublimado se transporta esencialmente por difusión, la ecuación de la conservación de la masa se puede escribir como la Ec. (3.13), donde α_M es el coeficiente de acomodación másico, el cual representa la probabilidad de que ocurra una absorción reversible de una especie en fase gaseosa al colisionar esa especie con la superficie del hollín, p_v es la presión parcial promedio del gas y W_v es la masa promedio del vapor de hollín, el cual es una función dependiente de la temperatura del hollín en K,

$$W_v = 17.179 + 6.8654 \cdot 10^{-4}T + 2.9962 \cdot 10^{-6}T^2 - 8.5954 \cdot 10^{-10}T^3 + 1.0486 \cdot 10^{-13}T^4. \quad (3.12)$$

Además R_m y R_p es la constante universal de los gases asociada a la masa efectiva y presión efectiva del gas, respectivamente

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{\pi d_p W_v \alpha_M p_v}{R_p T} \left(\frac{R_m T}{2\pi W_v} \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

3.4.2.1.4 Radiación (\dot{q}_{rad})

La emisión de energía en los distintos espectros, representan el mecanismo de pérdida de energía por radiación. Este proceso es el responsable de generar la señal espectral detectada mediante la técnica del LII, y juega un papel fundamental en la experimentación. A pesar de su importancia en la técnica, la tasa de enfriamiento por radiación de la partícula de hollín es despreciable frente a los otros mecanismos a presión atmosférica [31, 93], por lo que suele omitirse. En este caso particular, se consideró dentro del modelo por la importancia del mecanismo, más que por su impacto.

La teoría de Rayleigh, o también conocida como *Rayleigh-Debye-Gans Polydisperse Fractal Aggregate* (RDG-PFA), permite modelar la radiación total emitida por una partícula, considerando la emisividad espectral para el régimen de Rayleigh, a través de

$$\dot{q}_r = 8\pi^3 d_p^3 E(m) \frac{k^5}{h^4 c^3} T^5 N_p \int_0^\infty \frac{t^4}{e^t - 1} dt, \quad (3.14)$$

donde las constantes h , k and c representan la constante de Planck, la constante de Boltzmann, y la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente. Además, N_p es el número de átomos de la partícula de hollín (para el análisis de la partícula de hollín, solo es carbono) y la integral da como resultado un valor constante de 24.886.

3.4.3. Implementación del LII

3.4.3.1. Excitación

La intensidad de la señal de LII depende de muchos factores, pero el factor más importante es la temperatura de las partículas de hollín calentadas por el láser. La longitud de onda de detección también afecta la intensidad LII y la relación señal sobre ruido (señal/ruido). Estos factores, y otros

analizados con posterioridad, deberán ser considerados en la aplicación de la técnica LII para realizar medidas cuantitativas de la morfología, y posiblemente en un futuro cercano, de la fracción volumétrica de hollín.

3.4.3.1.1 Longitud de onda del láser y filtros

La técnica de LII se realiza habitualmente en la zona visible o cercana al infra rojo (IR) del espectro electromagnético, debido a la disponibilidad de altas energías del láser en esas zonas. La longitud de onda fundamental (1064 nm) y el segundo armónico (532 nm) del láser Nd:YAG son las longitudes de onda más comunes utilizadas en la empleación de la técnica LII [1, 94]. Cuanto más corta es la longitud de onda de excitación y mayor es la fluencia del láser, mayor es la probabilidad de fluorescencia de especies evaporadas excitadas electrónicamente o del entorno de fase gaseosa, y por lo tanto, generalmente se prefieren las longitudes de onda cercanas al infra rojo (IR). La supresión de la señal interferente se simplifica con la excitación cercano al infrarrojo. En una situación experimental desconocida, es útil verificar los espectros de emisión de la señal antes de elegir los filtros de detección para garantizar que no se vean bandas de emisión molecular fuertes dentro del rango de detección en la parte superior de la S_{LII} [2, 95, 96]. Las longitudes de onda en la región visible y ultravioleta (UV) pueden excitar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH por su sigla en inglés), que luego emiten fluorescencia, particularmente cuando los PAH están calientes producto del láser. Este fenómeno es denominado fluorescencia inducida por láser (LIF por su sigla en inglés).

Los rangos de longitud de onda para los filtros recomendados para la detección de hollín, se muestran en la Tabla 3.2. Estas regiones espectrales generalmente se eligen para eliminar las interferencias espectrales más prominentes en las mediciones de hollín, que surgen de la emisión de la banda de Swan del C_2 excitado a 468, 516, 550 y 580–620 nm. Las altas fluencias pueden conducir a la sublimación del hollín y a las interferencias de la emisión de C_2 en estas longitudes de onda visibles e incluso cercanas al IR [1, 2]. La emisión del C_3 excitado también puede interferir con las mediciones de LII a longitudes de onda de 360-440 nm. Aunque se supone comúnmente que el LIF de los PAH y otras especies se desplaza hacia el rojo en relación con la longitud de onda de excitación, la fluorescencia se puede desplazar hacia el azul. Los enfoques de discriminación por polarización con filtros, se pueden usar para reducir las interferencias de LIF de especies tales como los PAH.

Tabla 3.2: Interferencias detectadas cuando se realiza la técnica de LII para detectar hollín, y los rangos de detección que carecen de estas interferencias [1, 2].

Tipo de emisión	PAH-LIF		Emisión de C_2		Emisión de C_2 y C_3	
Longitud de onda	532 nm	1064 nm	532 nm	1064 nm	532 nm	1064 nm
Fluencia	0-3.5 J/cm ²		>0.25 J/cm ²	>0.5 J/cm ²	>0.35 J/cm ²	>1 J/cm ²
Tiempo de desfase	<20 ns	Interferencia no observada	<40 ns	-	<40 ns	
Bandas sin interferencia	680-820 nm	-	400-456, 490-500, y 580-820 nm		-	580-820 nm

3.4.3.1.2 Fluencia del láser

La señal de LII posee una relación no lineal con la temperatura de la partícula de hollín. La magnitud de la S_{LII} aumenta de forma no lineal con fluencia hasta que la partícula alcanza la temperatura de sublimación. El valor máximo de la señal resuelta en el tiempo se vuelve independiente de la fluencia por encima de la fluencia en la que T_{max} alcanza el punto de sublimación. Es un parámetro importante a analizar, debido a que por simplificación conviene trabajar en la zona donde comienza a subir la curva antes de llegar al *peak*. Esta zona se llama *plateau* y es donde el aumento de la fluencia del láser, no aumenta la señal captada (S/R) debido al efecto de la sublimación. En la Fig. 3.9, puede observarse como es el comportamiento de la señal de LII de una zona de la llama. Se puede divisar como comienza a subir al momento de recibir esta energía, hasta el *plateau*, que es la zona donde empieza a decaer el crecimiento de la señal.

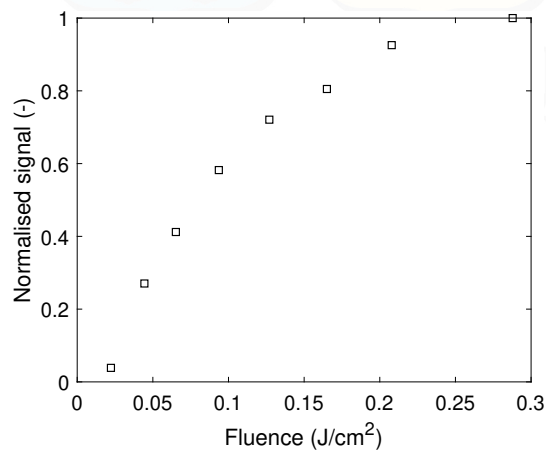


Figura 3.9: Curva de fluencia obtenida en el experimento descrito en la Sección 4.1.

3.4.3.1.3 Perfil espacial del láser

El perfil espacial del láser puede tener un efecto significativo en la señal de LII. Desde la perspectiva del análisis la configuración más utilizada es la homogénea (*top-hat* por su concepto en inglés), debido a que todos los puntos de la llama, en teoría, debiera recibir la misma fluencia [1], pero en la práctica no es el más fácil de utilizar. En la Fig. 3.10 se puede observar el perfil inicial del láser de 9 mm de diámetro, el cual presenta una forma anillada. Una de las formas de uniformizar el perfil espacial del láser, es seleccionando la zona central con una apertura (en este caso se utilizó un iris, en este caso una golilla metálica), logrando seleccionar la porción central más uniforme. Luego de el paso por el tren óptico, se genera el plano láser, el cual posee un perfil cercano al *top-hat*, tal como se puede ver en la Sección 4.1.

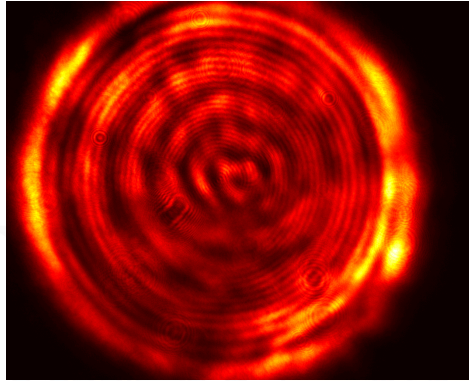


Figura 3.10: Perfil espacial del láser Nd:YAG, obtenido con el perfilador de haz Coherent LaserCam-HR II [véase Sección 4].

3.4.3.1.4 Perfil temporal y espacio-temporal del láser

La gran mayoría de las mediciones de LII son realizadas con láser Nd:YAG con una duración temporal entre 7-10 ns, considerando el ancho a media altura de la Fig. 3.11 (FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum). Este es el tiempo que dura el calentamiento de la partícula de hollín gracias a la radiación del láser en ella. En la Fig. 3.11 se puede observar una curva típica de la duración del láser.

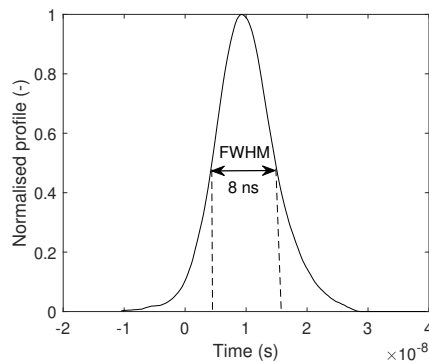


Figura 3.11: Duración temporal de un láser Nd:YAG típico.

La curva se encuentra normalizada por el valor *peak* de voltaje medido por el osciloscopio, y el tiempo de duración se considera midiendo la anchura a media altura (Full Width at Half Maximum, FWHM por su sigla en inglés) de la curva, dando como resultado 8 ns de duración para el láser.

3.5. Detección

La detección depende en gran medida, del propósito de la medición. Las medidas de fracción en volumen son obtenidas de la intensidad de la señal, para las partículas individuales temporalmente integradas. Estas mediciones son implementadas de manera diferente a las medidas del tamaño de

partícula primaria del hollín. Debido al enfoque del trabajo solo se analizará esta última medida, debido a que la fracción en volumen de hollín fue realizada anteriormente por Thomsen [6] por lo que se utilizan algunos resultados de ella, para obtener los de este trabajo. Por otro lado, se captura la S_{LII} con una cámara intensificada ICCD, con un tiempo de exposición de 20 ns, considerando la Tabla 3.2 donde se muestran las interferencias con los PAH.

3.5.1. Relación entre la señal de incandescencia S_{LII} con la fracción volumétrica de hollín f_v

La señal de incandescencia, S_{LII} que un fotodetector captura da como resultado la emisión de radiación, \dot{q}_r , de una distribución de partículas de hollín calentadas. Esta señal se puede determinar a partir de la Ec. (3.14) cuando se integra en un ángulo sólido, Ω , como sigue [97]:

$$S_{LII} = V_{mv} \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{t_0} C_n(t) W(t) \int_0^\infty N(d_s) \int_0^\infty \dot{q}_{abs} I_\lambda^{bb} d\lambda d(d_s) dt, \quad (3.15)$$

donde V_{mv} es el volumen de medición, C_n es el número de partículas por unidad de volumen, λ es la longitud de onda de la señal, $W(t)$ es la función de muestreo (definida más adelante), $N(d_s)$ es la distribución normalizada de diámetro, i.e. $\int N(d_s) d(d_s) = 1$ y ϵ_λ es la emisividad de las partículas. Para simplificar la discusión, se considera que las variaciones temporales del pulso láser se descuidan y que la fluorescencia del vapor de la sublimación de las partículas de hollín es insignificante en el rango espectral estudiado.

La señal integrada, Ec. (3.15), tiene en cuenta la variación temporal del pulso láser, el comportamiento de los fotodetectores y el procesamiento de la señal. Así, $W(t)$, modela la integración de la señal captada por el fotodetector y podría representarse, por ejemplo, por la función de Dirac, $\delta(t - t_0)$, que ciertamente no es el caso en el presente trabajo.

Melton *et al.* [31] fue el primero en demostrar que existe una dependencia entre d_s y S_{LII} , cuando la fluencia del láser es lo suficientemente alta como para que la sublimación sea el principal proceso responsable de la pérdida de energía de las partículas. La señal S_{LII} se obtuvo en respuesta a un pulso láser idealizado, basado en las leyes de radiación del cuerpo negro y el balance de energía de las partículas de hollín, teniendo en cuenta que las partículas de hollín alcanzan una temperatura cercana al punto de sublimación y tienen dimensiones más corta que la longitud de onda de detección ($d_s < \lambda$). Por otro lado, gracias al supuesto de cuerpo negro y para partículas pequeñas, Zhao et al. [97] logra estimar la temperatura del hollín introduciéndola en la Ec. (3.15), obteniendo la ecuación a continuación:

$$S_{LII} = C_{cal} \int_0^{t_0} C_n(t) W(t) \int_0^\infty N(d_s) \int_0^\infty d_s^x d\lambda d(d_s) dt, \quad (3.16)$$

donde C_{cal} es una constante de calibración, y x factor de dependencia de la señal LII con d_s igual a:

$$x = 3 + 0,154/\lambda. \quad (3.17)$$

Si la señal se mide a una longitud de onda dada, $S_{LII}^{\lambda_{det}}$, mientras que para un intervalo de tiempo dado Δt , la integración de la función de Delta-Dirac es igual a 1. La integración del lambda es despreciable,

por lo que no se añade a la expresión, es decir, x no sufre mayor variación. Por lo que la Ec. (3.16) puede simplificarse como:

$$S_{LII}^{\lambda_{det}} = C_{cal} C_n(t) \int_0^{\infty} N(d_s) d_s^x d(d_s). \quad (3.18)$$

Por otro lado, para un tiempo determinado el número de partículas por unidad de volumen, C_n , se asume como constante, así la fracción volumétrica de hollín se define como:

$$f_v = \frac{\pi}{6} C_n \int_0^{\infty} N(d_s) d_s^3 d(d_s). \quad (3.19)$$

Suponiendo $x = 3$, combinando las Ec. (3.18) y (3.19), se obtiene finalmente:

$$S_{LII}^{\lambda_{det}} = C_{cal} f_v. \quad (3.20)$$

3.5.2. Fracción en volumen de hollín

Los primeros trabajos con la técnica de LII fue para determinar la fracción volumétrica de hollín [43]. La señal fue obtenida a través de tubos foto multiplicadores (PMT, por su sigla en inglés), pero para mediciones puntuales de la llama. Una aproximación a la medición completa de la llama, se realiza con un láser de LII pulsado para dos dimensiones, con una cámara intensificada con apertura y con filtros de detección adecuados. La cámara se debe encontrar en un plano ortogonal a la llama, para incrementar la medición volumétrica de hollín. La señal es detectada gracias a una iluminación en dos dimensiones del láser.

La razón para aproximar proporcionalmente la fracción volumétrica de hollín (f_v) con la señal máxima de LII, véase Ec. (3.20), es obtenida del hecho que las partículas primarias de hollín son absorbedoras y emisoras. Es decir, en la aproximación de Rayleigh la energía absorbida y emitida por sus escalas con volumen y no con superficies para los objetos macroscópicos [1, 37]. Cuando todas las partículas alcanzan la señal máxima en el *peak* de temperatura cercano (punto de *cuasi*-sublimación, dependiente de la fluencia), la señal *peak* está relacionada con la fracción volumétrica o de masa de la partícula, lo cual es comprobable a través de mediciones experimentales. Melton en su análisis original propuesto para la señal pulsada de LII [31] incluyó la dependencia de la magnitud de la señal al tamaño de la partícula, y a parámetros experimentales relevantes que deben ser tomados en cuenta [83] para obtener una dependencia medible con la fracción volumétrica de hollín. Para las mediciones con la cámara utilizada, las elecciones respecto al ancho de apertura y el tiempo de desfase con respecto al láser son importantes. Esto, para discriminar la S_{LII} del LIF (fluorescencia inducida por láser, por su sigla en inglés) de los C_2 o PAHs, y la dispersión elástica de la luz láser, una detección desfasada (relativo al arribo del láser al volumen de control) es utilizada por la comunidad. Para el caso del experimento propio, el desfase de la llegada al láser se calcula considerando los siguientes tiempos:

- Envío de la señal digital desde el generador de pulso al láser, el cual considera también el tiempo de viaje de la señal en el cable. Para esto se puede considerar una aproximación de la velocidad de la señal a la constante de la velocidad de la luz en el vacío, c .

- Emisión del láser desde la cavidad que contiene el conmutador Q (Q-Switch)¹.
- Tiempo de emisión desde el láser, hasta la llegada a la llama.
- Tiempo que demora la señal de LII emitida desde la llama, hasta que la cámara ICCD la procese.

Debido a que principalmente la señal de LII opera en los nanosegundos (10^{-9} s), no son despreciables estos pequeños tiempos, por lo que todos estos tiempos de viaje deben ser incluidos dentro del desfase temporal del láser. Se calcula que el desfase, considerando todos estos aspectos, es de 20 ns.

Por otro lado, la fluencia con que opera el láser depende fuertemente de cuanto es la señal que percibe la ICCD. En la Fig. 3.9 se puede visualizar que la dependencia de la S_{LII} con la intensidad de la fluencia exhibe un comportamiento no lineal complicado, y que puede variar según la madurez de la partícula de hollín en función de la altura sobre el quemador (HAB) y/o con la composición química de la partícula. Usando fluencias cerca de la zona del *plateau*, donde las señales pulsadas de LII aparecen independientes de la fluencia debido a que la curva se aplana, es decir, no aumenta la señal captada por la cámara aumentando la fluencia del láser.

Una propiedad de la fracción volumétrica del hollín es el β , el cual se define como la integración radial de la evolución de f_v con respecto al HAB. En la Ec. (3.21) se puede ver esta propiedad definida matemáticamente para describir este fenómeno, el cual gracias a lo descrito anteriormente, puede ser relacionado a la señal de LII en el *peak*, a través de un valor normalizado por el máximo. La curva resultante de esta integración radial permite observar las zonas de formación y oxidación, según el HAB en el que se encuentre, obteniendo un valor máximo que sirve de separación entre estas dos zonas.

$$\beta = 2\pi \int_0^{\infty} f_v(r)rdr. \quad (3.21)$$

En este trabajo no es obtenido directamente esta propiedad física de la llama, pero se utiliza el valor normalizado de β , el cual se obtiene de una relación proporcional entre la S_{LII} en el *prompt* (aproximadamente 20 ns desde la llegada del láser a la llama) y f_v . Por otro lado, se obtiene la curva del β para la vela utilizada desde el trabajo de Thomsen [6], para ser utilizada en la comparación de la Fig. 6.1.

3.5.3. Morfología de partícula primaria

La determinación del tamaño de partícula primaria o su distribución con un láser pulsado de LII, está basado en el principio físico del enfriamiento de la partícula después del calentamiento por el láser, a través de diferentes mecanismos de transferencia de calor; los mecanismos físicos por los que se produce el enfriamiento de la partícula de hollín son principalmente la conducción, la radiación y la sublimación. El tamaño de la partícula primaria posee una dependencia con el decaimiento de la señal de LII, medida utilizando la detección de decaimiento temporal de la S_{LII} (TiRe-LII, por su sigla en inglés). Debido a que el enfriamiento de las partículas dependen del área de superficie de cada una, el ratio de las señales detectadas a dos tiempos distintos de desfase está principalmente determinado por el tamaño de partícula primaria.

¹Se recomienda al lector ingresar al manual del láser utilizado (Litron Aurora OPO).

A altas fluencias del láser, el decaimiento del ratio de las señales está fuertemente afectada por la sublimación de las partículas. Debido a las incertezas en el modelo de sublimación y la dificultad en su implementación, las mediciones para los diámetros de partícula primaria deben ser llevadas preferentemente en régimen de baja fluencia. En estas condiciones, el enfriamiento de la partícula está dominado principalmente por el régimen de conducción. Con este mecanismo dominando, el decaimiento de la temperatura de una partícula primaria aislada podría ser bien aproximada a un decaimiento exponencial simple, como el cambio de temperatura con el tiempo es proporcional a la diferencia de temperatura entre la partícula y el gas de la llama.

En bajas fluencias, el ratio del decaimiento inicial la señal de LII es a veces más rápida que los modelos existentes de la LII. Este efecto ha sido llamado “enfriamiento anómalo”, y las razones de este comportamiento no está entendido del todo [1]. Una explicación para este comportamiento es por el coeficiente de acomodación térmica y, por lo tanto, la velocidad de enfriamiento conductivo se mejora para superficies con contenido de hidrógeno relativamente alto; esta mejora disminuye a medida que la superficie de la partícula se oxida y se recuece mientras la partícula está caliente, es decir, durante la parte inicial de la curva de decaimiento. Es por ello, que se realizó en el presente trabajo un análisis tomando la señal de LII de forma experimental y no modelada, debido a los problemas que ello conlleva.

La evaluación del decaimiento de la señal, requiere el conocimiento del *peak* de la temperatura, el cual es inferido de la medición pirométrica de la temperatura. La determinación de los tamaños de partículas primarias, d_s , generalmente se complica por la agregación de partículas. Si los agregados están dentro del límite RDG-FA, las partículas grandes y pequeñas dentro de estos agregados se calientan a la misma temperatura final. La temperatura medida es válida para todas las partículas dentro del volumen de control, asumiendo que todas son iluminadas de manera homogénea (debido al perfil *top-hat*, logrado por el arreglo óptico descrito en la Sección 4), esto también implica que las partículas se enfriarán al mismo valor de temperatura. Con el incremento el retraso después de la llegada del láser, sin embargo, una dispersión en el valor de la temperatura se desarrolla debido a la dependencia del tamaño en las tasas de enfriamiento, y la temperatura efectiva medida está sesgada por las partículas primarias más grandes.

Los tamaños de partículas primarias generalmente se infieren mediante la comparación de las desviaciones de S_{LII} medida con la simulada basada en un modelo LII. Sin embargo, determinar la distribución de tamaños de partículas primarias a partir de decaimiento de la S_{LII} , es un problema mal planteado porque existen distribuciones muy diferentes que pueden dar como resultado trazas de señal similares. Es por ello que se asume una distribución probabilística conocida, como la *lognormal*, como la función que muestra cual es la dispersión de una partícula de hollín en un volumen de control. Este supuesto considera que las partículas son monodispersas.

Un enfoque para estimar las distribuciones del diámetro de partículas primarias basado en la disminución de la temperatura efectiva, identificó que la tasa de disminución de temperatura inicial de un conjunto de partículas de hollín en el momento de la temperatura máxima de partículas de hollín es inversamente proporcional al diámetro medio de Sauter, d_{32} , de las partículas de hollín primario poli-dispersas.

El enfriamiento de la partícula es mucho más complicada en agregados debido a que las partículas individuales son escudadas por sus vecinas, lo que hace depender el enfriamiento de el número de partículas primarias por agregado, y su morfología, y los efectos de la distribución del tamaño de partícula primaria pueden enmascarse en la práctica por los efectos agregados. En estos casos donde la morfología del agregado puede complicar los cálculos del enfriamiento de la partícula, se asume un diámetro geométrico de la partícula (d_s en la figura, d_{pg} de acá en adelante), la cual es una circunferencia que encierra completamente el agregado del hollín, como puede verse en la Fig. 3.8.

En la Fig. 3.12 se muestra a continuación un agregado de hollín real, obtenido a través de TEM. Esta figura muestra de una manera práctica donde se encuentra la partícula primaria de hollín, a que es lo que se refiere con aglomerado de hollín y la circunferencia que encierra el aglomerado representaría a lo que es el diámetro geométrico (d_{pg}) de hollín.

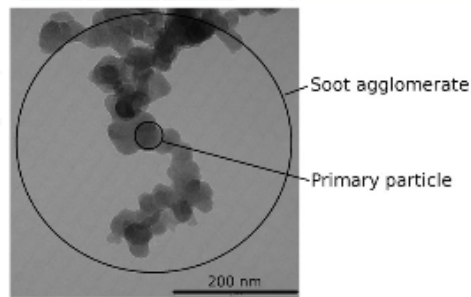


Figura 3.12: Muestra obtenida a través de TEM de un agregado de hollín [5].

Cuando la temperatura de las partículas de hollín en el volumen de control no es uniforme, la pirometría óptica de dos colores proporciona una temperatura de partícula promedio ponderada o efectiva. En el presente estudio, consideramos un perfil de energía espacialmente uniforme del láser, y que la no uniformidad de la temperatura de hollín se debe a la distribución del diámetro de partícula primario. La distribución de las partículas primarias puede aproximarse a una distribución *lognormal* (vea Ec. (3.28)). En la sección 3.6 se encuentra el detalle de las ecuaciones, referencias y la metodología utilizada para obtener los resultados, por lo que se recomienda al lector hacer énfasis en esta lectura.

3.6. Modelo

La técnica de incandescencia inducida por láser (LII) se usa ampliamente para estudiar la formación de partículas de hollín dentro de las llamas [98]. Esta técnica se realiza mediante la aplicación de un pulso láser de nanosegundos que aumenta la temperatura de las partículas de hollín a niveles donde surgen señales de incandescencia detectables (S_{LII}) [83, 99]. Después de la irradiación con láser, la S_{LII} decae a medida que la temperatura de las partículas de hollín vuelve a la temperatura de la llama. Dado que las partículas de hollín más pequeñas se enfrían más rápido que las más grandes [31, 100], debido a la mayor relación de área de superficie a volumen, la distribución del tamaño de partícula de hollín puede determinarse a partir del estudio de decaimiento temporal de la S_{LII} . Esto se puede realizar

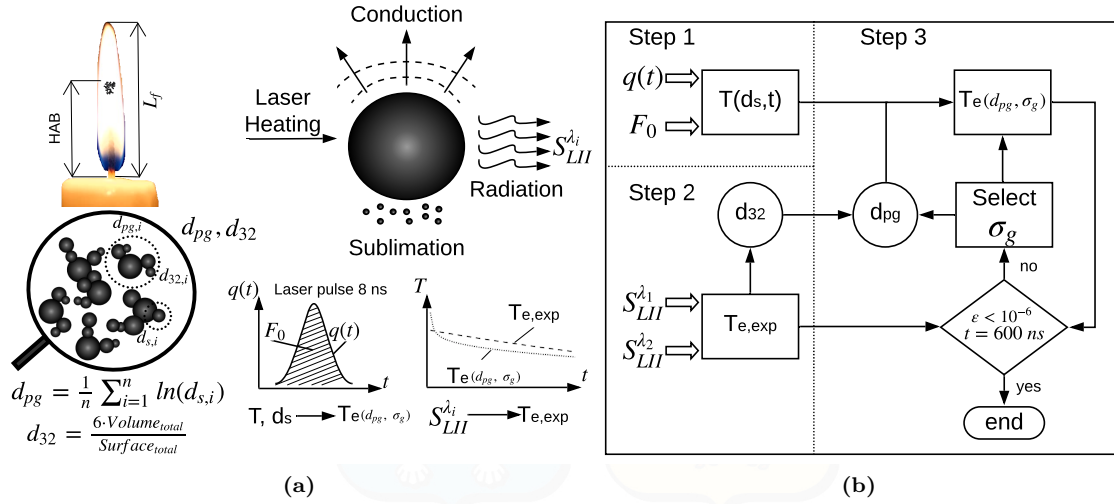


Figura 3.13: Esquemas de la metodología de TiRe-LII: (a) Proceso de calentamiento y propiedades relevantes: HAB es la altura sobre la base, es decir, medida desde la superficie de la piscina de cera; partículas de hollín y agregados dimensiones características; energía láser evolución temporal; temperatura efectiva experimental y teórica decae; y (b) Diagrama de flujo para el diámetro geométrico de partículas de hollín; Paso 1: disminución teórica de la temperatura; Paso 2: disminución efectiva de la temperatura experimental y diámetro medio de Sauter; Paso 3: minimización de errores, propiedad de distribución *lognormal*.

comparando la disminución de la temperatura del hollín medida con los resultados de temperatura calculados, obtenidos asumiendo una distribución de probabilidad de tamaño de partícula primaria del hollín [1, 83]. En este sentido, el historial de tiempo de temperatura, $T(t)$, de una sola partícula primaria de hollín, con diámetro d_s , densidad ρ_s y calor específico c_s , puede ser modelado por la ecuación de balance de energía [37]:

$$\frac{1}{6} \pi d_s^3 \rho_s c_s \frac{dT}{dt} = C_a F_0 q(t) - \dot{q}_r - \dot{q}_c - \dot{q}_s, \quad (3.22)$$

que establece que la tasa de cambio de energía interna es igual a la suma de la absorción de energía del láser y la pérdida de energía por radiación térmica, \dot{q}_r , conducción, \dot{q}_c , y sublimación, \dot{q}_s . Tenga en cuenta que otros procesos físicos y químicos, como la fotodesorción, el recocido y la oxidación de hollín, pueden surgir durante el enfriamiento de partículas, pero podrían considerarse insignificantes cuando se usan frecuencias láser bajas o moderadas [84], que es el caso del presente trabajo.

A continuación se muestra en la Fig. 3.13 dos esquemas que representan la metodología de TiRe-LII. La Figura 3.13a muestra el proceso de calentamiento y enfriamiento de la partícula de hollín, dando origen al decaimiento de la temperatura efectiva del hollín, lo que permite el cálculo de los diferentes diámetros. Mientras la Figura 3.13b muestra un diagrama lógico de como llevar a cabo los procesos.

Los diferentes procesos que influyen en la descomposición del tiempo de las partículas de hollín [Ec. (3.22)] deben modelarse adecuadamente, para permitir determinar los diámetros de partículas, a partir del historial de la temperatura medida. En el término de irradiación láser, C_a es la sección transversal de absorción, F_0 es la fluencia láser y $q(t)$ es el historial de densidad de potencia del pulso láser [85].

En el límite de Rayleigh, la sección transversal de absorción es dada por:

$$C_a = \frac{\pi^2 d_s^3 E(m)}{\lambda}, \quad (3.23)$$

Donde $E(m)$ es la función de absorción del hollín [87, 101], y λ representa la longitud de onda del láser irradiante.

La energía perdida por la radiación térmica está dada por [84]:

$$\dot{q}_r = 8\pi^3 d_s^3 E(m) \frac{k^5}{h^4 c^3} T^5 N_p \int_0^\infty \frac{t^4}{e^t - 1} dt, \quad (3.24)$$

donde h , k and c son las constantes de Planck, de Boltzmann y de la velocidad de la luz en el vacío, respectivamente. N_p es el tamaño agregado y la integración da un valor constante de 24.886 [93]. En condiciones de presión ambiental, la energía perdida por la radiación térmica podría considerarse insignificante [31, 93].

Usando la hipótesis del régimen de libre molecular para el enfriamiento de partículas de hollín por conducción [88] y el enfoque de Fuchs [92], la velocidad de enfriamiento de conducción de partículas de hollín puede estimarse como:

$$\dot{q}_c = \alpha \pi \left(\frac{d_s}{2} \right)^2 \frac{p_g}{2} \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_g}} \left(\frac{\gamma^* + 1}{\gamma^* - 1} \right) \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right), \quad (3.25)$$

donde α , p_g y T_g son, respectivamente, el coeficiente de acomodación térmica del hollín [37], la presión atmosférica del gas y la temperatura [6]. La masa de la molécula de gas circundante es m_g y γ^* representa el valor promedio de la relación de calores específicos del gas circundante [88].

La energía perdida debido a la sublimación de partículas puede modelarse como [31, 37]:

$$\dot{q}_s = - \frac{\Delta H_v}{M_v} \frac{dM}{dt}, \quad (3.26)$$

donde M_v es el peso molecular del hollín y ΔH_v representa la entalpía de formación de los clusters de carbono. El ratio de pérdida de masa de la partícula debido a la sublimación, dM/dt , puede ser escrita como [31]:

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{\pi d_s W_v \alpha_M p_v}{R_p T} \left(\frac{R_m T}{2\pi W_v} \right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

donde α_M es el coeficiente de acomodación de la masa, p_v es la presión parcial promedio, R_p y R_m son la constante universal de los gases expresadas en diferentes unidades y W_v la masa promedio de los *clusters* sublimados [37].

Siguiendo a [102, 103], la distribución de probabilidad del diámetro de las partículas primarias de hollín dentro del volumen de control, podría ser asumido que exhibe una distribución *lognormal* del tamaño, es decir,

$$p(d_s) = \frac{1}{d_s \sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[- \left(\frac{\ln (d_s/d_{pg})}{\sqrt{2 \ln \sigma_g}} \right)^2 \right], \quad (3.28)$$

donde d_{pg} y σ_g , representan el diámetro de partícula geométrico promedio y la desviación geométrica de la partícula de hollín, respectivamente. El diámetro de la partícula primaria, d_s , fue obtenido del primer momento de la distribución *lognormal* para valores dados de d_{pg} y σ_g , siguiendo

$$\mathbb{E}[d_s^1] = \exp \left\{ \ln(d_{pg}) + \frac{[\ln(\sigma_g)]^2}{2} \right\}. \quad (3.29)$$

Si el volumen de la sonda láser es lo suficientemente pequeño como para permitir la suposición de un camino ópticamente delgado, y las partículas de hollín se distribuyen uniformemente, la intensidad de emisión térmica total modelada de esta distribución de partículas a la longitud de onda λ_i , puede ser expresada como [38]:

$$TEI_i \propto \int_0^\infty p(d_s) \frac{2\pi c^2 h}{\lambda_i^5} \left[\exp \left(\frac{hc}{\lambda_i k T(d_s)} \right) - 1 \right]^{-1} \frac{\pi^2 d_s^3 E(m_i)}{\lambda_i} d(d_s), \quad (3.30)$$

donde $T(d_s)$ es una solución de la Ec. (3.22). Luego, el historial de tiempo de temperatura efectivo teórico puede obtenerse a partir de la relación de emisión térmica total en dos longitudes de onda diferentes ($\lambda_1 > \lambda_2$), mediante el uso de la ecuación de pirometría de dos colores [104]:

$$T_e(d_{pg}, \sigma_g) = \frac{hc}{k} C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) / \ln \frac{\int_0^\infty p(d_s) d_s^3 \exp[-C_2/\lambda_2 T(d_s)] d(d_s)}{\int_0^\infty p(d_s) d_s^3 \exp[-C_2/\lambda_1 T(d_s)] d(d_s)}, \quad (3.31)$$

donde $C_2 = hc/k$ es la segunda constante de Plank y la aproximación de Wien, $\exp(hc/k\lambda T) \gg 1$, fue utilizada.

Por otro lado, después del pulso láser, el decaimiento temporal de la temperatura efectiva de la distribución de partículas de hollín, se pudo determinar a partir de la señal de TiRe-LII medida como:

$$T_{e,exp} = \frac{hc}{k} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \left[\ln \left(\frac{S_{LII,\lambda_1} E(m_2) \lambda_1^6}{S_{LII,\lambda_2} E(m_1) \lambda_2^6} \right) \right]^{-1}, \quad (3.32)$$

donde la relación de pirometría en dos colores fue usada. Además, el diametro promedio de Sauter (d_{32}) puede estar aproximado con la tasa de disminución de temperatura inicial de la siguiente manera [38]:

$$\left. \frac{dT_e}{dt} \right|_{t=\tau_{max}} = - \frac{\Theta(T_{max} - T_0)}{d_{32}}, \quad (3.33)$$

el cual esta evaluado en el tiempo ($t = \tau_{max}$) donde el *peak* de la temperatura efectiva (T_{max}) es observado, el cual ocurre típicamente 20 ns tras la aparición del pulso láser [38, 41, 42]. También, T_0 representa la temperatura inicial del hollín, que puede determinarse utilizando una técnica de pirometría de dos colores, en ausencia de irradiación láser. El parámetro Θ representa una agrupación de todas las propiedades del gas circundante y las propiedades térmicas del hollín [38].

Bajo el supuesto de que la distribución de probabilidad del diámetro de partícula del hollín posee un comportamiento *lognormal*, el diámetro promedio de Sauter (d_{32}) está relacionado con dos parámetros de la distribución probabilística (d_{pg} , σ_g) por:

$$d_{32} = d_{pg} \exp [2.5(\ln \sigma_g)^2]. \quad (3.34)$$

Esos parámetros de la distribución del hollín (d_{pg} , σ_g) son estimados por la minimización de la diferencia entre el valor calculado teóricamente [Ec. (3.31)], $T_e(d_{pg}, \sigma_g)$, y el medido de la temperatura efectiva del hollín [Ec. (3.32)], $T_{e,exp}$, de acuerdo al proceso iterativo de la Fig. 3.13b.

En efecto, el diámetro promedio de Sauter (d_{32}) obtenido desde la temperatura efectiva experimental (paso 2), Ec. (3.33), es usada como un parámetro requerido para el cálculo de una temperatura efectiva del hollín modelada [Ec. (3.31)], y esto corresponde a los parámetros de la distribución *lognormal* (paso 3), d_{pg} y σ_g , los cuales se relacionan a través de la Ec. (3.34). Para este propósito, la Ec. (3.3) es resuelta numéricamente dentro de una gama de diámetros de partículas primarias de hollín esférico ($d_s \in [1, 105]$ nm) [38] (paso 1).

La diferencia entre el decaimiento de la temperatura efectiva calculada numéricamente y obtenida experimentalmente, se reduce iterativamente hasta alcanzar un error mínimo. La calidad de los resultados de la estimación de los parámetros, se evalúa considerando el error absoluto (ϵ), que compara los valores de temperatura efectiva modelados y medidos en cada ubicación de la llama:

$$\epsilon = |T_{e,exp} - T_e(d_{pg}, \sigma_g)|. \quad (3.35)$$

Adicionalmente, se usa el test estadístico Chi-Cuadrado (χ^2) debido a que se utiliza como una prueba adecuada con el fin de evaluar la congruencia de las temperaturas efectivas [102]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[T_{e,exp,i} - T_{e,i}(d_{pg}, \sigma_g)]^2}{\sigma_g^2}. \quad (3.36)$$

donde N representa el número de mediciones experimentales de TiRe-LII.

4 | Aparato experimental

4.1. Configuración experimental

La configuración experimental utilizada para las mediciones de TiRe-LII se muestra en la Fig. 4.1. En la configuración adoptada, el segundo armónico (532 nm) del láser Nd: YAG Litron Aurora II (1), con un diámetro de haz de 9 mm y una tasa de repetición de 10 Hz, se ha utilizado para excitar la incandescencia (S_{LII}) de las partículas de hollín formadas en la llama de una vela (10). La vela está compuesta de parafina Sasolwax 6203 y ha sido fabricadas de acuerdo a los procedimientos detallados en todas partes [6]. Estas velas se caracterizan por los valores de diámetro y longitud de $D_{wick} = 3$ mm y $L_{wick} = 7$ mm, respectivamente. Se han elegido estos valores de diámetro y longitud, ya que corresponden a los experimentos más estables realizados previamente [6], y dan lugar a llamas que funcionan también por debajo del punto de humo. La altura de la llama de la vela del grupo de cera (L_f) es consistente con las mediciones anteriores [6, 9], que se han realizado para $D_{wick} = 3$ mm y $L_{wick} = 7$ mm.

Como lo demuestra la Ec. (3.22), la caracterización precisa del pulso láser es primordial para la técnica TiRe-LII. En consecuencia, la Fig. 4.2a muestra el perfil temporal de un pulso láser típico (8 ns duración aproximadamente), que se ha medido con un fotodiodo rápido ET-2030 (2) acoplado a un osciloscopio de 1 GHz [LeCroy Wavesurfer 3104Z (11)]. Se utiliza un iris para seleccionar una porción central de 6 mm de diámetro del haz láser que se expande, con la ayuda de una lente convexa esférica ($f = 750$ mm) y una lente cilíndrica cóncava ($f = -50$ mm) para formar un plano láser delgado, que cruza la línea central de la llama. Como se puede observar en la Fig. 4.2b, el grosor del plano es de $120 \mu\text{m}$, mientras que su altura es de 65 mm. Tenga en cuenta que el grosor del plano es aproximadamente 1/10 del diámetro máximo de la llama, 2 mm. Para corregir tanto la no homogeneidad de la intensidad del láser como las fluctuaciones del disparo por disparo, las distribuciones de energía espacial y temporal correspondientes se asignan respectivamente con un perfilador de haz [Coherent LaserCam-HR II] (3) y mediante un sensor de energía [Coherent J-50MB-YAG] (4), que se acopla a un medidor de energía Coherent Labmax TOP (7).

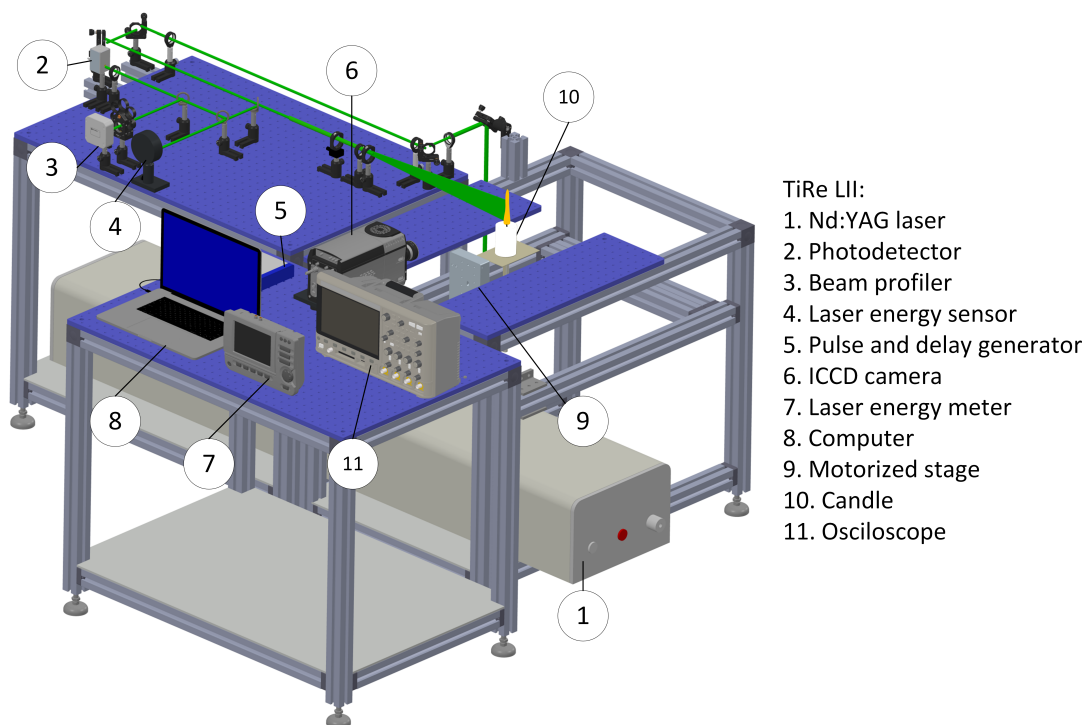


Figura 4.1: Representación esquemática del aparato experimental, para la realización de la técnica de TiRe-LII en una vela.

La señal de incandescencia láser emitida por las partículas de hollín, se captura con una cámara CCD intensificada [Andor Istar DH334T] con una matriz de $1024 \times 1024 \text{ px}^2$ (6), que se combina con una lente Nikon AF Nikkor 50 mm ($f/1.4$). La señal LII primero pasa a través de filtros Thorlabs de banda estrecha (40 nm FWHM) centrados a 450 nm o a 650 nm, que se han seleccionado para mejorar la relación señal/ruido. Todos los dispositivos de medición están sincronizados con un generador de impulsos externo [Quantum shappire 9200] (5). Se ha utilizado un motor lineal motorizado (9) para levantar progresivamente la vela a medida que se consume la cera, asegurando así que la llama se encuentre en la misma región de medición durante todas las pruebas. Dado a que la técnica TiRe-LII requiere que las partículas de hollín iluminadas con láser se calienten por debajo de la temperatura de sublimación de carbono, se debe tener cuidado al seleccionar la fluencia del láser. En consecuencia, la curva de fluencia normalizada de la llama de la vela, que se muestra en la Fig. 4.2, indica que la región de la meseta debe alcanzarse más allá de $0,16 \text{ J/cm}^2$. Luego, para reducir el efecto de sublimación de hollín, se ha utilizado una fluencia del plano láser de $0,148 \text{ J/cm}^2$ en este trabajo para obtener el S_{LII} .

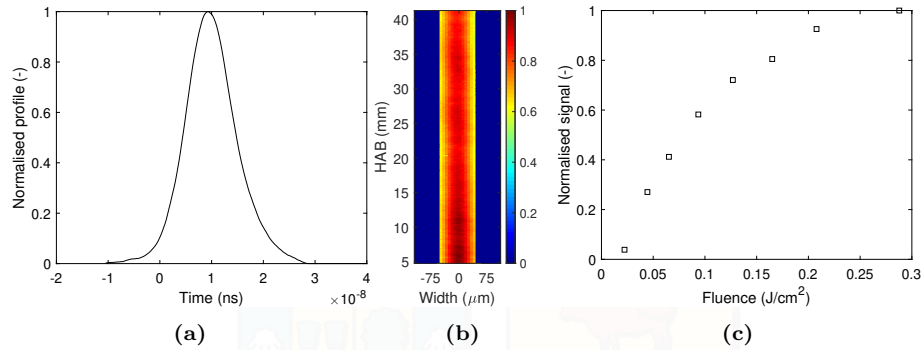


Figura 4.2: Caracterización del láser Nd:YAG usado: (a) Perfil temporal del láser a una fluencia de $0,148 \text{ J/cm}^2$, (b) Espesura del plano láser y (c) Señal promedio normalizada a diferentes fluencias a un HAB $\approx 22 \text{ m}$.

Con el fin de mejorar la relación señal-ruido, se ha utilizado un *binning* de $2 \times 2 \text{ px}$, lo que resulta en una escala de 12.6 px/mm . Para cada medición después de la llegada del pulso láser, se han capturado 200 imágenes para cada longitud de onda. La incertidumbre efectiva de la temperatura del hollín puede estimarse siguiendo trabajos anteriores [105], y se atribuye a la separación de la longitud de onda [104], la desviación estándar de las imágenes de incandescencia debido al ruido inherente de las cámaras ICCD y el valor de la función de absorción, que actualmente es objeto de debate [ver 1, y las referencias dentro]. También se debe enfatizar que, según el conocimiento de los autores, el valor de $E(m)$ en llamas de velas no se ha informado previamente. Por lo tanto, se asume una correlación clásica [87] en este estudio.

En el presente estudio, las ventajas de las técnicas 2D2C-LII y 2D-TiRe-LII se combinan para implementar el método 2D2C-TiRe-LII. Sin embargo, el lector debe tener en cuenta que las siguientes restricciones son inherentes al estudio desarrollado:

1. se debe mantener una ubicación fija de la punta de la llama de la vela en todo momento, para lograr una llama de vela estable;
2. la S_{LII} se promedia sobre el tiempo de puerta más corto posible (20 ns) de la cámara ICCD alrededor del valor *peak*;

Para evaluar la confiabilidad de los resultados, se ha adoptado un modelo LII bien establecido y un método de análisis de errores para la estimación del tamaño de partícula [dado en la sección 3.6] del diámetro de partícula y la temperatura para el conjunto de mediciones de llama de vela.

4.2. Procesamiento de data

El procesamiento de la información obtenida en los equipos experimentales es una de las partes más críticas del trabajo, debido al orden de las magnitudes como el tiempo (ns) y las dimensiones (nm). Se tienen principalmente cuatro equipos con los que se obtiene la información, de los cuales van detallados a continuación.

4.2.1. Pulso temporal

El pulso láser se desvía en un porcentaje que no sature el fotodiodo (2), potencia controlada mediante filtros neutrales (ND), para luego ser detectada por el osciloscopio (11). La búsqueda se debe realizar en el orden de los nanosegundos, debido a que no posee una duración mayor a los 10 ns. La data de voltaje que entrega el osciloscopio se guarda con el tiempo en un archivo .csv, el cual puede ser trabajado como Excel (.xlsx), para luego ser incluido en el código de Morfología (Código integrado para la obtención de los datos buscados en el siguiente trabajo). No hay que hacer depuración de data.

4.2.2. Fluencia

Con la cámara perfiladora espacial, se pueden obtener imágenes del espesor del plano láser. Esta medida no posee muchas variaciones, por lo que no es necesario tomar más de 20 imágenes. Es necesario realizar un código para obtener el espesor del plano láser, para el cálculo de la fluencia. Con papel fotográfico se puede obtener el largo de él. El área del plano se calcula simplemente como ancho por largo. Con el sensor de energía (4) se puede obtener la energía del haz de luz láser, el que dividido por el área del plano, permite obtener la fluencia. Este parámetro es importante, debido a que se debe realizar la curva de fluencia para encontrar el punto de sublimación del hollín o *plateau*, para trabajar bajo de él. Se deben realizar varias medidas para formar esta curva (Veáse Fig. 4.2c).

4.2.3. Incandescencia

Es lo primordial a medir para obtener la morfología del hollín. Esta se obtiene gracias a la radiación que emite las partículas de hollín al absorber la energía que trae el plano láser. Esta es captada a través de la cámara ICCD (6) y traspasada al visor Andor en el computador (8). Para este efecto se capturan en promedio 200 imágenes, por la variación entre medidas.

Se requiere obtener una imagen representativa del campo de la llama para cada tiempo, por lo que se requiere calcular un promedio de las 200 imágenes captadas por la cámara ICCD. Para esto, se empleó un módulo de extracción de data para los archivos .SIF, lo que reduce en el tiempo de procesamiento, al no tener que extraer las imágenes y volverlas a cargar. Con el mismo procedimiento se procede a captar imágenes del plano láser para la corrección de las imágenes de incandescencia, y la escala a la cual fue tomada la imagen, para lo cual es empleada sólo una regla. De este proceso se obtienen:

- Ejes X e Y desde las imágenes de la escala.
- Matriz del plano láser, el cual sirve para corregir las imágenes de incandescencia.
- Las imágenes temporales de incandescencia, las que sirve para la obtención del decaimiento temporal de la señal de LII, para posteriormente el cálculo de la temperatura y de la morfología del hollín.

5 | Resultados

5.1. Temperatura de la partícula primaria de hollín

Como primer paso de análisis, la Ec. de equilibrio de energía de una sola partícula de hollín (Eq. (3.22)) se resuelve para diámetros de partículas esféricas en el rango $d_s \in [1, 105]$ nm. La temperatura de partícula inicial supuesta (2,000 K) empleada en los procesos iterativos, es una temperatura de llama de difusión típica, y la fluencia aplicada durante 8 ns aproximadamente, es 0.148 J/cm^2 . Los historiales de temperatura teóricos resultantes pueden observarse en la Fig. 5.1, donde el período de calentamiento inicial que ocurre durante el pulso del láser calienta las partículas de hollín a temperaturas superiores a 3,000 K, en un período muy corto. Esta figura también permite verificar que el tiempo de disminución de la temperatura de las partículas de hollín más pequeñas es del orden de unos pocos nanosegundos, mientras que las partículas más grandes muestran temperaturas superiores a 2,500 K incluso después de $2 \mu\text{s}$. Entonces queda claro que la tasa de decaimiento temporal de la temperatura puede usarse con el propósito de discriminar entre partículas de hollín primarias con diámetros que abarcan varios órdenes de magnitud, como lo subrayaron anteriormente varios trabajos [36, 38, 41, 48]. Tenga en cuenta que, en el marco de la técnica TiRe-LII, la temperatura calculada se utiliza para determinar la temperatura efectiva teórica $[T_{e,i}(d_{pg}, \sigma_g)]$ a través de la Ec. (3.31).

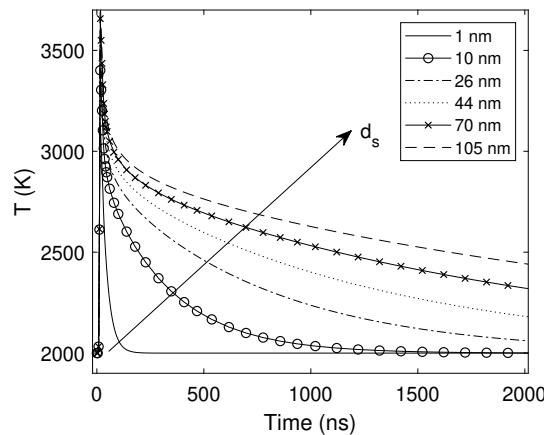


Figura 5.1: Disminución teórica de la temperatura de diferentes diámetros de partículas primarias de hollín, d_s .

5.2. Decaimiento temporal de la señal LII

El comportamiento del decaimiento temporal de las señales LII sin procesar es la cantidad fundamental utilizada en la técnica TiRe-LII. La figura 5.2 permite observar esta descomposición a lo largo de la llama de la vela estudiada. Tenga en cuenta que, dado que se supone la simetría axial, solo

se presenta aquí la mitad de la llama de la vela directamente expuesta a la señal del láser, y que el origen de la coordenada vertical, HAB (Altura sobre el quemador), se encuentra en la superficie de la piscina de cera de la vela.

Cada uno de los campos de intensidad LII dados en esta figura es el resultado de promediar 200 imágenes instantáneas, cada una de las cuales corresponde a la cámara ICCD cerrada a 20 ns. Durante los experimentos, el retardo de apertura de la cámara con respecto al pulso láser se ha variado de 20 a 1,000 ns. En la Fig. 5.2 se representan imágenes representativas del proceso de descomposición, tomadas con los retrasos de 20, 40, 300 y 670 ns. Estos valores de retardos se han elegido para representar el comportamiento de la señal LII de llegada, corto tiempo, tiempo intermedio y largo plazo. Las figuras 5.2a y 5.2b también muestran la desintegración temporal en las dos longitudes de onda de detección utilizadas en este estudio, es decir, $\lambda = 450$ y 650 nm, respectivamente. Estas longitudes de onda de detección se han elegido para evitar la fluorescencia de las especies de llama en fase gaseosa (PAH y otras) [106, 107], para tener en cuenta la sensibilidad espectral de la cámara, para proporcionar una separación espectral adecuada. De hecho, la intensidad de emisión de las partículas es mayor para $\lambda_2 = 650$ nm que para $\lambda_1 = 450$ nm [104], y esta opción permite reducir la pérdida de la relación de señal debido a la variación de eficiencia cuántica de la cámara ICCD.

Esta figura permite observar que la señal LII es algo más grande para la longitud de onda más larga, y que hay un máximo de señal local en cada HAB, posiblemente destacando la posición de la fracción de volumen de hollín más alta. Además, las intensidades de LII son más altas en 20 ns, con una región *peak* ubicada alrededor de $HAB \approx 20$ mm. Por lo tanto, esta región particular de alta intensidad se usa aquí para fines de análisis, ya que se puede suponer que un factor proporcional fijo entre la intensidad S_{LII} y f_v [1, 18] existe.

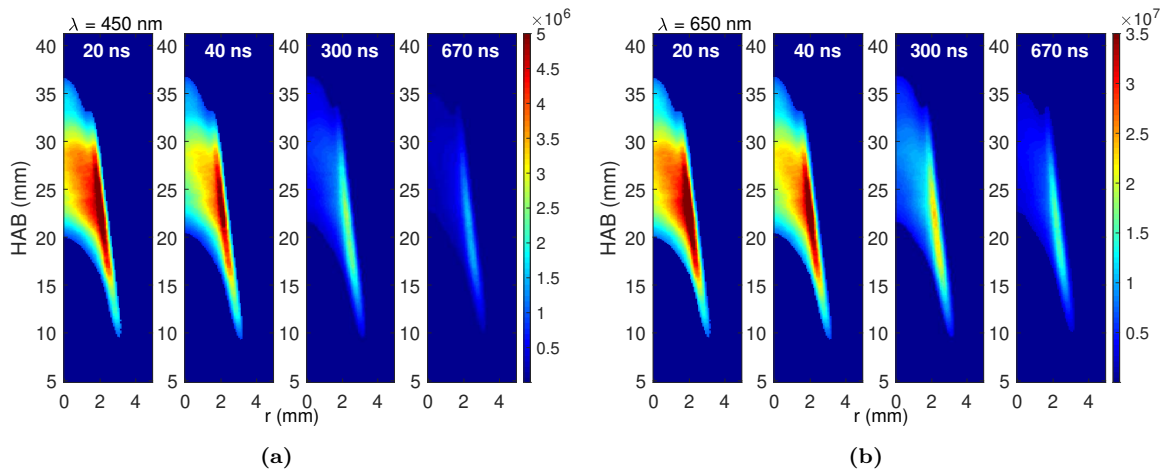


Figura 5.2: Decaimiento temporal de la señal de incandescencia, medidas a 20, 40, 300 y 670 ns después del arribo del láser, para las dos longitudes de onda utilizadas en el experimento: (a) Campos de S_{LII} (a.u.) a 450 nm y (b) Campos de S_{LII} (a.u.) a 650 nm.

La figura 5.3 permite observar el historial de decaimiento de la señal LII para las dos longitudes de onda de medición, es decir, $S_{LII,450}$ y $S_{LII,650}$, en dos ubicaciones diferentes a lo largo de la llama, así

como la temperatura de hollín efectiva correspondiente. Estas regiones corresponden a la posición a lo largo de la línea central de la llama donde se observa la señal LII máxima y a la ubicación de la fracción de volumen máximo de hollín. La figura 5.3a permite verificar que, en ambas regiones, $S_{LII,450} < S_{LII,650}$. Además, en cada longitud de onda, como se esperaba, la señal en la región de fracción de volumen de hollín máximo es mayor que la de la posición central elegida.

La figura 5.3b también muestra un ajuste exponencial de la temperatura efectiva experimental $[T_{e,exp}]$ (Ec. (3.32)), que es necesaria para fines de comparación con una calculada numéricamente, $[T_e(d_{pg}, \sigma_g)]$ (Ec. (3.31)) y, por lo tanto, para obtener los parámetros de la distribución *lognormal*. Se encuentra que la temperatura efectiva experimental [Eq. (3.32)] decae monótonicamente de 3,200 a 2,600 K, como se puede verificar en la Fig. 5.3b. Estos valores de temperatura, más pequeños que el punto de sublimación de carbono, son consistentes con la aplicación deseada de la técnica TiRe-LII.

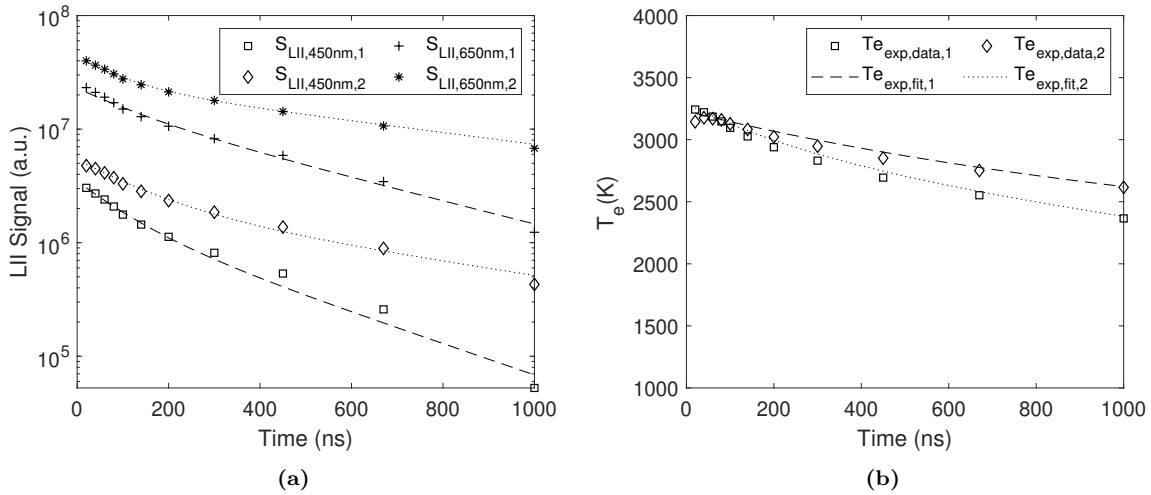


Figura 5.3: Decaimiento de las señales de LII y de la temperatura efectiva en dos regiones de la llama de la vela: (1) línea central - (0, 28) mm y (2) $f_{v,max}$ - (2, 22.5) mm: (a) S_{LII} a 450 nm y 650 nm y (b) Temperatura efectiva del hollín (T_e).

5.3. Temperatura y del diámetro del hollín

Para caracterizar aún más la señal LII en los primeros tiempos, la Fig. 5.4 da los campos de la relación de señal en las dos longitudes de onda de detección ($S_{LII,\lambda_1}/S_{LII,\lambda_2}$), la temperatura efectiva máxima calculada en 20 ns y la tasa de disminución de temperatura ajustada entre 20 y 100 ns. Esta figura permite observar que la relación de señal varía entre 0.3 y 0.5, con los valores más pequeños obtenidos en la porción más baja de la llama, más cerca de la mecha, y el más grande es característico de la región externa oxidante. La temperatura efectiva en este momento temprano es tan alta como 3,200 K, en las regiones más externas de la llama, y desciende a $\sim 3,000$ K hacia el eje de la llama. Esta distribución de temperatura efectiva bastante uniforme indica que, independientemente de su diámetro o concentración, las partículas de hollín se calientan a temperaturas similares mediante el pulso láser. La tasa de disminución de la temperatura correspondiente exhibe un valor absoluto más

alto en las regiones de llama central más internas, y más pequeño en las regiones externas. Además, el *peak* de temperatura efectiva ($T_{e,max}$) y la distribución correspondiente, obtenida por la técnica de dos colores, son bastante similares a los valores reportados previamente obtenidos para fluencias láser comparables ($3,180\text{ K}$ con una fluencia de $0,17\text{ J/cm}^2$) [42].

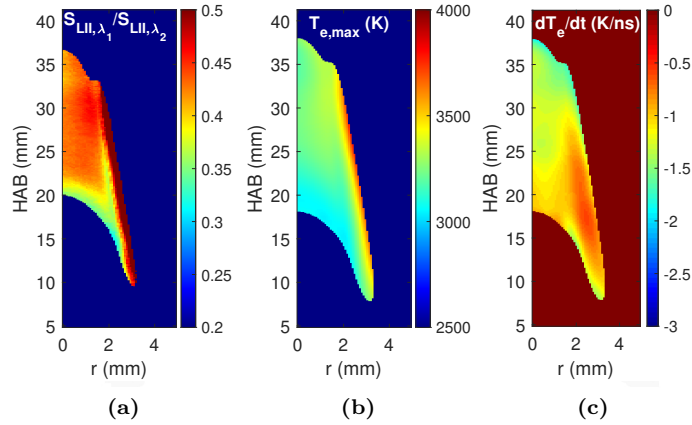


Figura 5.4: Campos de la relación de la señal LII en las dos longitudes de onda de detección [$S_{LII,450}/S_{LII,650}$] a los 20 ns, la temperatura efectiva máxima calculada a los 20 ns [$T_{e,max}$] y la tasa de disminución de temperatura ajustada entre los 20 y 100 ns [dT_e/dt]: (a) $S_{LII,450}/S_{LII,650}$ a 20 ns, (b) $T_{e,max}$ y (c) dT_e/dt entre los 20-100 ns.

La distribución de la disminución de la temperatura efectiva indica que las partículas de hollín más grandes deben ubicarse en las proximidades de la región oxidante, y que debe surgir una distribución de diámetro bastante uniforme a lo largo de la línea central de la llama. De hecho, esto se puede verificar en la Fig. 5.5, donde se proporcionan los diámetros de partículas de hollín obtenidos. En consecuencia, los valores de diámetro medio geométrico y Sauter alcanzan 50 y 60 nm en las regiones más externas de la región de hollín, respectivamente, mientras que los valores correspondientes más pequeños - 35 y 25 nm - surgen cerca de $r = 0$.

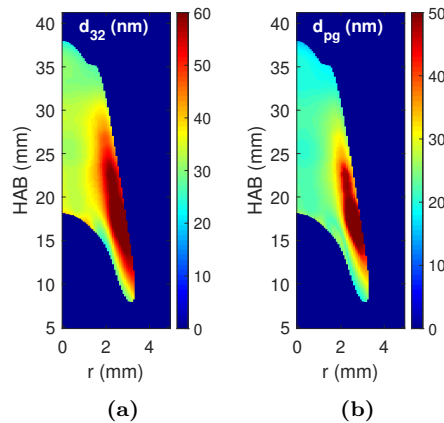


Figura 5.5: Campos de diámetros promedios: (a) Diámetro promedio de Sauter, d_{32} y (b) Diámetro geométrico promedio, d_{pg} .

Para obtener más información sobre la distribución del diámetro de las partículas de hollín dentro de la llama de la vela, la Fig. 5.6 muestra los valores calculados del diámetro de la partícula primaria, d_s , obtenido por la Ec. (3.29). Primero se llama la atención a la Fig. 5.6a, donde las distribuciones de probabilidad del diámetro de partícula primaria se trazan en dos posiciones dentro de la llama. La primera de estas posiciones es característica del comportamiento de la línea central de la llama, y la segunda de la ubicación de la fracción de volumen máximo de hollín. Esta figura indica que se observa una distribución de diámetro de partícula primaria más estrecha en la posición de la línea central, es decir, $20 < d_s < 35$ nm, mientras que una más ancha [$20 < d_s < 90$ nm] caracteriza la región de fracción de volumen de hollín máximo. El campo correspondiente del diámetro de partícula primaria d_s puede verse en la Fig. 5.6b. Se encuentra que estos diámetros varían de 20 nm, cerca de $r = 0$, a 50 nm, en la vecindad de la región de oxidación del hollín, donde la fracción de volumen de hollín es máxima. Como se esperaba, la distribución espacial del diámetro general es similar, independientemente de cuál: d_{32} , d_s o d_{pg} - se considera (cf. Figuras 5.5 y 5.6b).

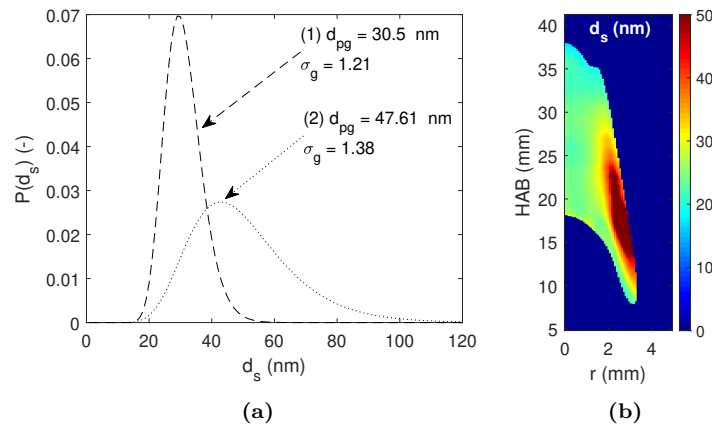


Figura 5.6: Resultados de los diámetros de partículas primarias (d_s) [c.f. Ec. (3.29)]: (a) Distribución *Lognormal* del tamaño de partícula de hollín a distintos parámetros (d_{pg} , σ_g) en dos puntos de la llama: (1) línea central y (2) $f_{v, \max}$ y (b) Campo promedio del diámetro primario de hollín, d_s .

6 | Discusiones y conclusiones

En este trabajo, se utilizó la técnica de incandescencia inducida por plano láser en dos colores con resolución temporal (2D-2C TiRe-LII) para caracterizar una llama de vela que funciona por debajo del *smoke point*. Según el conocimiento de los autores, en la actualidad no hay trabajos que reporten tamaños de partículas de hollín para una llama de vela utilizando esta técnica. Sin embargo, TiRe-LII se ha aplicado a llamas de n-heptano [48], etileno [40, 41, 42, 47] y etano [33], produciendo resultados similares tanto para las distribuciones S_{LII} y diámetro de partícula. Las temperaturas efectivas del hollín disminuyen de 3,200 a 2,600 K, lo que es consistente con las aplicaciones de TiRe-LII en las fluencias láser utilizadas en este estudio. Las partículas de hollín más grandes, con $d_{32} \sim 60$ nm, tienden a ubicarse en los bordes exteriores de la región de hollín, mientras que la línea central de la llama se caracteriza por la presencia de partículas más pequeñas ($d_{32} \sim 25$ nm).

La Figura 6.1 representa la evolución vertical de un conjunto de propiedades que caracterizan la llama de hollín. Siguiendo la línea de fracción de volumen máximo de hollín, esta figura presenta el diámetro medio geométrico, que exhibe un comportamiento no monótono. Las partículas de hollín se detectan primero con $d_{pg} \approx 32$ nm, a $HAB \approx 9$ mm, y se encuentra que el diámetro aumenta hasta 64 nm a $HAB \approx 17$ mm. Luego se observa una disminución del diámetro hasta $HAB \approx 35$ mm, donde se alcanza nuevamente el límite de detección. Siguiendo trabajos anteriores [6], esta figura también muestra la evolución de la fracción de volumen de hollín radialmente integrada con HAB , normalizada con respecto al valor máximo ($\beta = 2\pi \int_0^\infty f_v(r)rdr$). Tenga en cuenta que la relación entre f_v y S_{LII} permite relacionar los valores normalizados de β con la señal de incandescencia, que se toma en la detección inmediata tiempo, donde la señal alcanza su valor máximo. Para este propósito, se puede usar λ_1 o λ_2 , ya que f_v es una propiedad física de la llama. Los resultados de la evolución con la altura de la fracción integrada de volumen de hollín se comparan en la Fig. 6.1 con valores medidos previamente utilizando Emisión de Absorción Modulada (MAE) para la misma llama de vela [6]. Las mediciones anteriores detectaron hollín en cantidades significativas ($\beta = 0.3$) a $HAB \approx 7$ mm, mientras que en este trabajo estas cantidades se observan más abajo ($HAB \approx 11$ mm). Esta discrepancia está relacionada con los diferentes métodos utilizados para determinar β , ya que en el presente trabajo S_{LII} casi desaparece por debajo de $HAB \approx 11$ mm, mientras que el la señal de MAE es bastante fuerte en esas partes inferiores de la llama [6]. Se encuentra que el valor máximo de β se produce casi en la misma posición ($HAB \approx 20$ mm) para las dos mediciones, y la tasa de disminución de la fracción de volumen de hollín integral progresiva con HAB es casi idéntica.

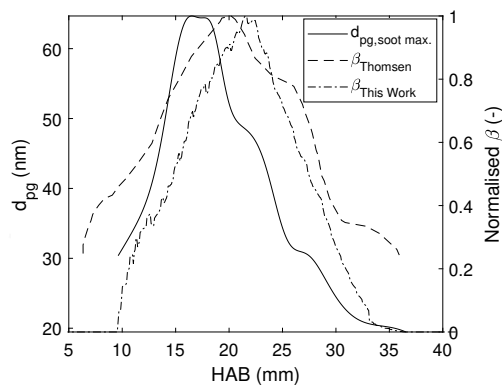


Figura 6.1: Evolución vertical del diámetro medio geométrico (d_{pg}) a lo largo de la fracción máxima de volumen de hollín (el campo de incandescencia a 20 ns), y la fracción de volumen de hollín integrada normalizada (β), en comparación con los resultados obtenidos previamente [6].

Una caracterización final de la aplicación TiRE-LII a la llama de la vela estudiada es el análisis de error de temperatura y diámetro. Para ese fin, la Fig. 6.2 presenta tanto la diferencia de temperatura efectiva (ϵ), dada por la Ec. (3.35), como el estimador de probabilidad normalizado (χ^2), como se define en la Ec. (3.36). La primera figura de mérito, ϵ , se examina en dos momentos diferentes, 20 ns y 600 ns en las Figs. 6.2a y 6.2b, respectivamente. Estas cifras muestran que tanto la magnitud como la distribución de esta medida de error cambian con el tiempo. De hecho, en épocas anteriores el error máximo, que es del orden de 100 K, se encuentra en las partes más internas de la región de medición, mientras que en épocas posteriores el máximo se desplaza hacia los bordes exteriores de esta región. Además, a 600 ns, ϵ es más pequeño que 50 K en la parte central de la llama, pero a 20 ns sigue siendo más grande que 60 K en las partes superiores de la línea central de la llama. Estas diferencias entre las temperaturas efectivas experimentales y teóricas se asocian principalmente a las medidas S_{LII} . Al comparar la relación de señal $S_{LII,\lambda_1}/S_{LII,\lambda_2}$, dada en la Fig. 5.4a, y ϵ a 20 ns (ver Fig. 6.2a), es posible verificar que la mayor diferencia de temperatura se produce en el área del menor valor de relación de señal, y viceversa. Esto subraya la estrecha relación que existe entre la relación de señales y la diferencia de temperatura efectiva. Además, considerando los valores de ϵ a 600 ns (ver Fig. 6.2b), se puede deducir de la Fig. 5.3a que el ratio S_{LII} disminuye con el tiempo, por lo que la diferencia entre la temperatura efectiva es menor en los puntos seleccionados. Como consecuencia, en momentos posteriores, la diferencia de temperatura ϵ es mayor en las zonas de llamas externas, donde la temperatura disminuye más rápido que en las regiones internas.

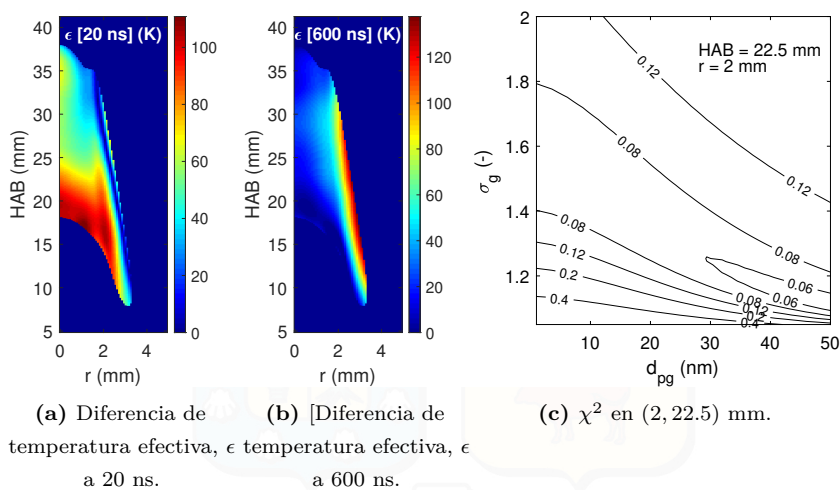


Figura 6.2: Resultados del análisis del error.

El campo del estimador de probabilidad χ^2 representado en la Fig. 6.2c se evalúa en una ubicación radial de 2 mm desde el eje de la llama y una altura de 22.5 mm en función de los parámetros de distribución del diámetro, d_{pg} y σ_g . Se ha elegido esta posición porque corresponde a la región de fracción de volumen de hollín máximo. Esta figura permite observar el valor mínimo de χ^2 que caracteriza la distribución que se muestra en la Fig. 5.6a. La determinación χ^2 se ha realizado para cada par de parámetros, para intervalos de tiempo que van de 20 ns a 1 μ m. El rango estimado para d_{pg} abarca de 0 a 50 nm con un paso de 0.05 nm, y el correspondiente para σ_g es de 1 a 2 con un paso de 0.01. La figura 6.2c indica que existe un mínimo matemático χ^2 para la variación del parámetro elegido de la distribución *lognormal*. En particular, la región de d_{pg} de 30 a 50 nm y σ_g de 1.1 a 1.3 es donde parece un mínimo absoluto, es decir, donde la diferencia entre los valores de las temperaturas efectivas es la más pequeña. Los parámetros de la distribución *lognormal* en esta región (ver Fig. 5.6a) son aquellos que minimizan el valor de χ^2 . Sin embargo, dado que un valor mínimo puede no distinguirse claramente, los valores obtenidos anteriormente (d_{pg} y σ_g dados en la Fig. 5.6a) se supone que son representativos de aquellos que minimizan el valor de χ^2 .

Bibliografía

- [1] 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), 2.1, 3.4.1, 3.4.2.1, 3.4.3.1.1, 3.2, 3.4.3.1.3, 3.5.2, 3.5.3, 3.6, 4.1, 5.2
- [2] Fabien Goulay, László Nemes, Paul E. Schrader, and Hope A. Michelsen. Spontaneous emission from c2 and c3 during laser irradiation of soot particles. *Molecular Physics*, 108(7-9):1013–1025, 2010. (document), 3.4.3.1.1, 3.2
- [3] 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. (document), 3.1.1, 3.1
- [4] Christopher R. Shaddix and Timothy C. Williams. Soot: Giver and taker of light: The complex structure of soot greatly influences the optical effects seen in fires. *American Scientist*, 95(3):232–239, 2007. (document), 3.5
- [5] Ulrich Leidenberger, Wolfgang Mühlbauer, Sebastian Lorenz, Sebastian Lehmann, and Dieter Brüggemann. Experimental studies on the influence of diesel engine operating parameters on properties of emitted soot particles. *Combustion Science and Technology*, 184(1):1–15, 2012. (document), 3.12
- [6] M.C. Thomsen, A. Fuentes, R. Demarco, C. Volkwein, J.-L. Consalvi, and P. Reszka. Soot measurements in candle flames. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 82:116 – 123, 2017. (document), 1, 2.2, 2.3, 3.5, 3.5.2, 3.6, 4.1, 6, 6.1
- [7] F B Carleton and F J Weinberg. Electric field-induced flame convection in the absence of gravity. *Nature*, 330:635–638, 1987. 1, 2.2
- [8] H. D. Ross, R. G. Sotos, and J. S. T'ien. Observations of candle flames under various atmospheres in microgravity. *Combust. Sci. Technol.*, 75(1–3):155–160, 1991. 1, 2.2
- [9] P.B. Sunderland, J.G. Quintiere, G.a. Tabaka, D. Lian, and C.-W. Chiu. Analysis and measurement of candle flame shapes. *Proc. Comb. Inst.*, 33(2):2489–2496, January 2011. 1, 2.2, 4.1
- [10] Keiko Okamoto, Akifumi Kijima, Yoshitaka Umeno, and Hiroyuki Shima. Synchronization in flickering of three-coupled candle flames. *Scientific Reports*, 6(1):36145, 2016. 1
- [11] Ting Chen, Xiao Guo, Ji Jia, and Jinghua Xiao. Frequency and Phase Characteristics of Candle Flame Oscillation. *Scientific Reports*, 9(1):342, 2019. 1
- [12] D. L. Dietrich, H. D. Ross, Y. Shu, P. Chang, and J. S. T'ien. Candle Flames in Non-Buoyant Atmospheres. *Combust. Sci. Technol.*, 156(April 207):1–24, 2000. 1, 2.2
- [13] Murray Thomson and Tirthankar Mitra. A radical approach to soot formation. *Science*, 361(6406):978–979, 2018. 1
- [14] Yu Wang and Suk Ho Chung. Soot formation in laminar counterflow flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74:152 – 238, 2019. 1

- [15] M Al-Hasan. Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission. *Energy Conversion and Management*, 44(9):1547 – 1561, 2003. 1
- [16] W. J. Pitz, N. P. Cernansky, F. L. Dryer, F. N. Egolfopoulos, J. T. Farrell, D. G. Friend, and H. Pitsch. Development of an experimental database and chemical kinetic models for surrogate gasoline fuels. In *SAE Technical Paper*. SAE International, 04 2007. 1
- [17] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S.R. Kirby, and A.L. Boehman. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combustion and Flame*, 154(1):191 – 205, 2008. 1
- [18] Muhammad Kashif, Philippe Guibert, Jerome Bonnetty, and Guillaume Legros. Sooting tendencies of primary reference fuels in atmospheric laminar diffusion flames burning into vitiated air. *Combustion and Flame*, 161(6):1575 – 1586, 2014. 1, 5.2
- [19] Xu Deng, Lena Mammen, Hans-Jürgen Butt, and Doris Vollmer. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*, 335(6064):67–70, 2012. 1
- [20] Talal F Qahtan, Mohammed A Gondal, Ibrahim O Alade, and Mohammed A Dastageer. Fabrication of Water Jet Resistant and Thermally Stable Superhydrophobic Surfaces by Spray Coating of Candle Soot Dispersion. *Scientific Reports*, 7(1):7531, 2017. 1
- [21] Manasi R. Mulay, Aditya Chauhan, Satyanarayan Patel, Viswanath Balakrishnan, Aditi Halder, and Rahul Vaish. Candle soot: Journey from a pollutant to a functional material. *Carbon*, 144:684 – 712, 2019. 1, 2.3
- [22] H. Richter, K. Hernadi, R. Caudano, A. Fonseca, H.-N. Migeon, J.B. Nagy, S. Schneider, J. Vandoooren, and P.J. Van Tiggelen. Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames. *Carbon*, 34(3):427 – 429, 1996. 1
- [23] Y. . Li and C. . Hsieh. Synthesis of carbon nanotubes by combustion of a paraffin wax candle. *Micro Nano Letters*, 2(3):63–66, Sep. 2007. 1
- [24] D. Pribat, C. S. Cojocar, M. Gowtham, L. Eude, P. Bondavalli, and P. Legagneux. Carbon nanotubes and semiconductor nanowires for active-matrix backplanes. *Journal of the Society for Information Display*, 15(8):595–600, 2007. 1
- [25] G.Q. Xie, X. Han, and S.Y. Long. Effect of small size on dispersion characteristics of wave in carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures*, 44(3):1242 – 1255, 2007. 1
- [26] Q. Jiang, N. Aya, and F.G. Shi. Nanotube size-dependent melting of single crystals in carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 64(6):627–629, Jun 1997. 1
- [27] N. I. Alekseev and N. A. Charykov. The characteristic size of carbon nanotube bundles. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83(7):1176–1181, Jan 2009. 1
- [28] A. Jerez, J.J. Cruz Villanueva, L.F. Figueira da Silva, R. Demarco, and A. Fuentes. Measurements and modeling of pah soot precursors in coflow ethylene/air laminar diffusion flames. *Fuel*, 236:452 – 460, 2019. 1
- [29] Zhe Zhang, Jinhui Hao, Wenshu Yang, Baoping Lu, and Jilin Tang. Modifying candle soot with fep nanoparticles into high-performance and cost-effective catalysts for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 7:4400–4405, 2015. 1
- [30] A. S. Arabanian, A. Manteghi, F. Fereidouni, and R. and Massudi. Size distribution measurement of candle’s soot nanoparticles by using time resolved laser induced incandescence. *International Journal of Optics and Photonics*, 2(1), 2008. 1, 2.2, 2.3
- [31] Lynn A. Melton. Soot diagnostics based on laser heating. *Appl. Opt.*, 23(13):2201–2208, Jul 1984. 1, 2.1, 3.4.2.1.3, 3.4.2.1.4, 3.5.1, 3.5.2, 3.6, 3.6, 3.6, 3.6

- [32] Christopher R. Shaddix and Kermit C. Smyth. Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 107(4):418 – 452, 1996. 1
- [33] Stefan Will, Stephan Schraml, and Alfred Leipertz. Two-dimensional soot-particle sizing by time-resolved laser-induced incandescence. *Opt. Lett.*, 20(22):2342–2344, Nov 1995. 1, 2.1, 2.1, 6
- [34] H. Bladh, J. Johnsson, and P.-E. Bengtsson. On the dependence of the laser-induced incandescence (lii) signal on soot volume fraction for variations in particle size. *Applied Physics B*, 90(1):109–125, Jan 2008. 1
- [35] Boris F. Kock, Benjamin Tribalet, Christof Schulz, and Paul Roth. Two-color time-resolved lii applied to soot particle sizing in the cylinder of a diesel engine. *Combustion and Flame*, 147(1):79 – 92, 2006. 1
- [36] F. Liu, K.J. Daun, V. Beyer, G.J. Smallwood, and D.A. Greenhalgh. Some theoretical considerations in modeling laser-induced incandescence at low-pressures. *Applied Physics B*, 87(1):179–191, Mar 2007. 1, 5.1
- [37] 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. 1, 3.4.2.1, 3.4.2.1.2, 3.4.2.1.3, 3.4.2.1.3, 3.5.2, 3.6, 3.6, 3.6
- [38] 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, 2006. 1, 3.4.1, 3.6, 3.6, 3.6, 3.6, 5.1
- [39] Randy L. Vander Wal, Thomas M. Ticich, and A. Brock Stephens. Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence? *Combustion and Flame*, 116(1):291 – 296, 1999. 1
- [40] 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. 1, 2.1, 2.1, 6
- [41] Redjem Hadeif, Klaus Peter Geigle, Wolfgang Meier, and Manfred Aigner. Soot characterization with laser-induced incandescence applied to a laminar premixed ethylene–air flame. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(8):1457 – 1467, 2010. 1, 3.6, 5.1, 6
- [42] 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, 2.1, 2.1, 3.6, 5.3, 6
- [43] 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. 2.1, 2.1, 3.5.2
- [44] Redjem Hadeif, Klaus Peter Geigle, Jochen Zerbs, Robert A. Sawchuk, and David R. Snelling. The concept of 2d gated imaging for particle sizing in a laminar diffusion flame. *Applied Physics B*, 112(3):395–408, Sep 2013. 2.1, 2.1
- [45] E. Cenker, K. Kondo, G. Bruneaux, T. Dreier, T. Aizawa, and C. Schulz. Assessment of soot particle-size imaging with lii at diesel engine conditions. *Applied Physics B*, 119(4):765–776, Jun 2015. 2.1, 2.1
- [46] Z.W. Sun, D.H. Gu, G.J. Nathan, Z.T. Alwahabi, and B.B. Dally. Single-shot, time-resolved planar laser-induced incandescence (tire-lii) for soot primary particle sizing in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(3):3673 – 3680, 2015. 2.1, 2.1

- [47] Linghong Chen, Jian Wu, Mingming Yan, Xuecheng Wu, Gérard Gréhan, and Kefa Cen. Determination of soot particle size using time-gated laser-induced incandescence images. *Applied Physics B*, 123(4):96, Mar 2017. 2.1, 2.1, 6
- [48] 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*, 266:117030, 2020. 2.1, 2.1, 2.3, 5.1, 6
- [49] 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. *Appl. Opt.*, 44(31):6773–6785, Nov 2005. 2.1
- [50] B. M. Crosland, M. R. Johnson, and K. A. Thomson. Analysis of uncertainties in instantaneous soot volume fraction measurements using two-dimensional, auto-compensating, laser-induced incandescence (2d-ac-*lii*). *Applied Physics B*, 102(1):173–183, Jan 2011. 2.1, 2.1
- [51] Zixue Su, Wuzong Zhou, and Yang Zhang. New insight into the soot nanoparticles in a candle flame. *Chem. Commun.*, 47:4700–4702, 2011. 2.2
- [52] F. Escudero, A. Fuentes, R. Demarco, J.-L. Consalvi, F. Liu, J.C. Elicer-Cortés, and C. Fernandez-Pello. Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 73:101 – 108, 2016. Special issue on Ninth Mediterranean Combustion Symposium. 2.2
- [53] T.L. [Berry Yelverton] and W.L. Roberts. Soot surface temperature measurements in pure and diluted flames at atmospheric and elevated pressures. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33(1):17 – 22, 2008. 2.2
- [54] S.K. Choi, B.C. Choi, S.M. Lee, and J.H. Choi. The effect of liquid fuel doping on pah and soot formation in counterflow ethylene diffusion flames. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 60:123 – 131, 2015. 2.2
- [55] G.H. Markstein. Radiant emission and smoke points for laminar diffusion flames of fuel mixtures. *Symposium (International) on Combustion*, 21(1):1107 – 1114, 1988. Twenty-First Symposium (International on Combustion). 2.2
- [56] J.B. Moss and I.M. Aksit. Modelling soot formation in a laminar diffusion flame burning a surrogate kerosene fuel. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2):3139 – 3146, 2007. 2.2
- [57] Kaushik Biswas, Yuan Zheng, Chul Han Kim, and Jay Gore. Stochastic time series analysis of pulsating buoyant pool fires. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2):2581 – 2588, 2007. 2.2
- [58] M. Saffaripour, P. Zabeti, S.B. Dworkin, Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G.J. Smallwood, and M.J. Thomson. A numerical and experimental study of a laminar sooting coflow jet-a1 diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):601 – 608, 2011. 2.2
- [59] Michael Faraday. *The chemical history of a candle: a course of lectures*. Book Jungle, 2010. 2.2
- [60] T. Maxworthy. The flickering candle: Transition to a global oscillation and turbulence in a thermal plume. In Uriel Frisch, editor, *Advances in Turbulence VII*, pages 9–10, Dordrecht, 1998. Springer Netherlands. 2.2
- [61] Kathryn M. Allan, John R. Kaminski, Jerry C. Bertrand, Jeb Head, and Peter B. Sunderland. Laminar smoke points of wax candles. *Combustion Science and Technology*, 181(5):800–811, 2009. 2.2
- [62] David L. Urban, DeVon W. Griffin, and Melissa Y. Gard. Comparative soot diagnostics: Preliminary results. In *NASA Conference Publication*, pages 205–210, 1997. Cited By :4. 2.2

- [63] A. Hamins, M. Bundy, and S. E. Dillon. Characterization of candle flames. *Journal of Fire Protection Engineering*, 15(4):265–285, 2005. Cited By :38. 2.2
- [64] M. P. Raju and J. S. T'ien. Modelling of candle burning with a self-trimmed wick. *Combustion Theory and Modelling*, 12(2):367–388, 2008. 2.2
- [65] Steven R. James. Hominid Use of Fire in the Lower and Middle Pleistocene: A Review of the Evidence. *Current Anthropology*, 30(1):1–26, 1989. 3.1
- [66] BP. Statistical Review of World Energy, 2018. Online; acceso 17 de enero del 2019. 3.1
- [67] Hannah Ritchie. Fossil fuels. *Our World in Data*, 2017. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>. 3.1.1
- [68] 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. 3.1.1
- [69] R.J. Santoro, H.G. Semerjian, and R.A. Dobbins. Soot particle measurements in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 51:203 – 218, 1983. 3.2
- [70] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, Mar 2007. 3.3
- [71] A.D.H Clague, J.B Donnet, T.K Wang, and J.C.M Peng. A comparison of diesel engine soot with carbon black. *Carbon*, 37(10):1553 – 1565, 1999. 3.3
- [72] Jinxiang Xi and Bei-Jing Zhong. Soot in diesel combustion systems. *Chemical Engineering & Technology*, 29:665–673, 2006. 3.3
- [73] Heywood J.B. Internal combustion engine fundamentals. ISBN 0-07-028637-X, 1988. 3.3
- [74] Kohse-Hoinghaus K. y Jeffries J.B. Applied Combustion Diagnostics. ISBN 1-56032-938-6, 2002. 3.3.1
- [75] Siegl D. Particulate Carbon: Formation During Combustion. Springer US, ISBN 978-1-4757-6137-5, 1981. 3.3.1
- [76] David Lee Black, Mardson Queiroz McQuay, and Michel P. Bonin. Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22(3):267 – 306, 1996. 3.3.1, 3.3.3
- [77] Modest M.F. Radiative Heat. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. McGraw Hill International, ISBN 0-07-112742-9, 1993. 3.3.1, 3.3.3, 3.3.3
- [78] H.GG. Wagner. Soot formation in combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 17(1):3 – 19, 1979. Seventeenth Symposium (International) on Combustion. 3.3.1.1, 3.3.1.3
- [79] H. Gg. Wagner. *Soot Formation — An Overview*, pages 1–29. Springer US, Boston, MA, 1981. 3.3.1.1
- [80] William Bartok and Adel F Sarofim. Fossil fuel combustion : a source book. *SERBIULA (sistema Librum 2.0)*, 2019. 3.3.1.2, 3.3.1.3, 3.3.2
- [81] 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. 3.3.2
- [82] Owen I. Smith. Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4):275 – 291, 1981. 3.3.2

- [83] 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. 3.4.1, 3.5.2, 3.6
- [84] 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. 3.4.2.1, 3.4.2.1.1, 3.6, 3.6
- [85] 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. 3.4.2.1.1, 3.6
- [86] David Snelling, Fengshan Liu, Greg Smallwood, and Ömer Gülder. Evaluation of the nanoscale heat and mass transfer model of the laser-induced incandescence process for excitation intensity prediction. *Proceedings of the 34th National Heat Transfer Conference*, 01 2000. 3.4.2.1.1
- [87] S. S. Krishnan, K.-C. Lin, and G. M. Faeth. Optical Properties in the Visible of Overfire Soot in Large Buoyant Turbulent Diffusion Flames . *Journal of Heat Transfer*, 122(3):517–524, 02 2000. 3.4.2.1.1, 3.4.2.1.1, 3.6, 4.1
- [88] 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. 3.4.2.1.2, 3.6, 3.6
- [89] Bryan John Mccoy and Chang Yul Cha. Transport phenomena in the rarefied gas transition regime. 1974. 3.4.2.1.2
- [90] The mechanics of aerosols. by n. a. fuchs. translated by r. e. daisley and marina fuchs; edited by c. n. davies. london (pergamon press), 1964. pp. xiv, 408; 82 figures; 40 tables. £6. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 91(388):249–249, 1965. 3.4.2.1.2
- [91] S.K. Loyalka. Mechanics of aerosols in nuclear reactor safety: A review. *Progress in Nuclear Energy*, 12(1):1 – 56, 1983. 3.4.2.1.2
- [92] 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. 3.4.2.1.2, 3.6
- [93] Fengshan Liu, Gregory J. Smallwood, and David R. Snelling. Effects of primary particle diameter and aggregate size distribution on the temperature of soot particles heated by pulsed lasers. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 93(1):301 – 312, 2005. 3.4.2.1.4, 3.6
- [94] R. W. Weeks and W. W. Duley. Aerosol-particle sizes from light emission during excitation by tea co2 laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 45(10):4661–4662, 1974. 3.4.3.1.1
- [95] 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. 3.4.3.1.1
- [96] Randall L. Vander Wal, Kirk A. Jensen, and Mun Y. Choi. Simultaneous laser-induced emission of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons within a gas-jet diffusion flame. *Combustion and Flame*, 109(3):399 – 414, 1997. 3.4.3.1.1
- [97] 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. 3.5.1, 3.5.1
- [98] G. S. Humphries, J. Dunn, M. M. Hossain, M. Lengden, I. S. Burns, and J. D. Black. A simple photoacoustic method for the in situ study of soot distribution in flames. *Applied Physics B*, 119(4):709–715, Jun 2015. 3.6

- [99] H.A. Michelsen. Laser-induced incandescence of flame-generated soot on a picosecond time scale. *Applied Physics B*, 83(3):443, Apr 2006. 3.6
- [100] Nigel P. Tait and Douglas A. Greenhalgh. Plif imaging of fuel fraction in practical devices and lii imaging of soot. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97(12):1619–1624, 1993. 3.6
- [101] H. Chang and T. T. Charalampopoulos. Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 430(1880):577–591, 1990. 3.6
- [102] Thilo Lehre, Beate Jungfleisch, Rainer Sultz, and Henning Bockhorn. Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements. *Appl. Opt.*, 42(12):2021–2030, Apr 2003. 3.6, 3.6
- [103] 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. 3.6
- [104] Fengshan Liu, D. R. Snelling, K.A. Thomson, and G. J. Smallwood. Sensitivity and relative error analyses of soot temperature and volume fraction determined by two-color LII. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 96:623–636, 2009. 3.6, 4.1, 5.2
- [105] F. Escudero, A. Fuentes, J.L. Consalvi, F. Liu, and R. Demarco. Unified behavior of soot production and radiative heat transfer in ethylene, propane and butane axisymmetric laminar diffusion flames at different oxygen indices. *Fuel*, 183:668–679, 2016. 4.1
- [106] 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. 5.2
- [107] Fabien Goulay, Paul E. Schrader, L. Nemes, Mark A. Dansson, and Hope A. Michelsen. Photochemical interferences for laser-induced incandescence of flame-generated soot. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 I:963–970, 2009. 5.2