



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES
CIUDAD REAL
TESIS DOCTORAL

**Estudio de la morfología de las partículas Diésel mediante análisis
fractal**



PRESENTADA POR:

Juan José Expósito
González

DIRIGIDA POR:

D. Magín Lapuerta Amigo
D. Francisco José Martos Ramos

Agradecimientos

REDACTAR una Tesis es un proceso largo y laborioso. A veces uno desespera y quiere abandonar, porque este camino que hoy termina (o comienza, según se mire) se me ha hecho largo. Largo en el tiempo, largo por



UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA
DEPARTAMENTO DE MECÁNICA APLICADA E INGENIERÍA DE PROYECTOS
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

Estudio de la morfología de las partículas Diésel mediante análisis fractal

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:
Juan José Expósito González

DIRIGIDA POR:
Dr. D. Magín Lapuerta Amigo
Dr. D. Francisco José Martos Ramos

Ciudad Real, 201X

TESIS DOCTORAL

Estudio de la morfología de las partículas Diésel mediante análisis fractal

PRESENTADA POR:

Juan José Expósito González

DIRIGIDA POR:

Dr. D. Magín Lapuerta Amigo

Dr. D. Francisco José Martos Ramos

TRIBUNAL CALIFICADOR

Presidente:	Dr. D.
Secretario:	Dr. D.
Vocales:	Dr.
	Dr. D.
	Dr.

Suplentes:	Dr. D.
	Dr. D.

Ciudad Real, XX de XXXXX de 201X

Lista de Símbolos

Latinos

A	Área proyectada.
a	Coeficiente de correlación.
b	Coeficiente de correlación.
	Distancia.
C	Brillo.
c	Círculo.
	Coeficiente de correlación.
D	Dimensión.
d	Diámetro.
	Distancia.
h	Factor incluido en la expresión para simplificar la expresión de la función μ .
i	Numeral de la partícula primaria en el aglomerado.
I	Intensidad de radiación.
	Momento de inercia.
J	Número de coordinación.
K	Coeficiente.
k	Prefactor.
L	Espesor.
m	Masa.
	Parámetro de forma de las funciones matemáticas.
N	Número de estructuras elementales.
n	Número.
p	Función de empaquetamiento.
r	Radio.
	Distancia desde el centro de gravedad.
V	Volumen.
X	Coordenada.
Y	Coordenada.
Z	Coordenada.
z	Altura.

Símbolos griegos

α	Ángulo de aplastamiento.
	Función que modifica la masa de una partícula aplastada.
β	Función que modifica el momento de inercia de una partícula aplastada.
δ	Coefficiente de aplastamiento.
γ	Función que modifica el centro de gravedad de una partícula (multi)aplastada.
ρ	Densidad.
μ	Función que relaciona n_{p_o} y i_n para los casos en los cuales $D_f = 2, N = 1$.
ν	Función que relaciona n_{p_o} y i_n para los casos en los cuales $D_f = 2, N = 2$.
η	Función que relaciona n_{p_o} y i_n para los casos en los cuales $D_f = 2, N = 3$.
φ	Ángulo azimutal.
θ	Ángulo polar.

Subíndices

bcc	Cúbico centrado en el cuerpo.
c	Cono.
ext	Extinción de luz.
f	Fractal.
G	Centro de gravedad.
g	Giro.
hc	Empaquetamiento hexagonal compacto.
mss	Esfera multiaplastada.
n	Númeral.
o	Centro geométrico.
p	Partícula.
pix	Píxel.
p_o	Partícula primaria.
s	Hollín.
	Aplastamiento.
sc	Cúbico simple.
	Casquete esférico.
sss	Esfera simplemente aplastada.

Contenido

Índice de Figuras

Índice de Tablas

1

INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

En los últimos años la evolución del parque automovilístico español se ha decantado muy favorablemente hacia la tecnología diésel. Tal y como puede verse en la Figura ??, el número de turismos de motorización diésel matriculados en España desde 1998 ha sido superior al de turismos de motorización gasolina. La misma tendencia puede observarse para los demás tipos de vehículos. Este crecimiento es consecuencia de los avances tecnológicos en los motores diésel, que han consistido primordialmente en mejoras que disminuyen el consumo de combustible de estos motores con respecto a los motores de encendido provocado, con unas prestaciones similares y cumpliendo las exigencias tanto de los usuarios como de las cada vez más exigentes normativas sobre emisiones de partículas.

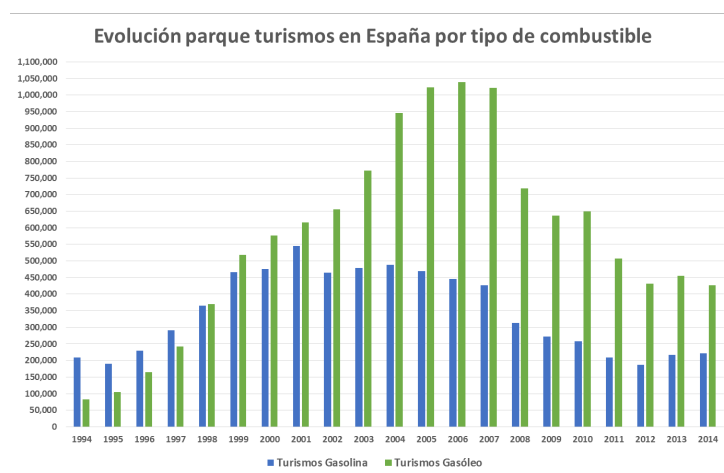


Figura 1.1. Evolución parque turismos en España desde 1984 por motorización.

Fuente: Portal estadístico de la DGT

Actualmente la protección del medio ambiente constituye una prioridad ineludible, particularmente en los países avanzados, aunque se ha extendido a la mayoría del resto de países con el Protocolo de Kyoto (1997) y con las cumbres mundiales de Clima, la última de las cuales se celebró en Nueva York (2014). Esta protección del medio ambiente se ha implementado mediante políticas ambientales que cada vez hacen las legislaciones más estrictas. En Europa actualmente están vigentes la Directiva 98/69/CE y la Directiva 2002/80/CE. En estas Normativas se establecen los valores límites para los motores de encendido por compresión ligeros. De las restricciones para los pesados se encarga la Directiva 2001/27/CE. Todas estas directivas establecen límites en términos de masa de partículas emitidas por kilómetro o por kWh.

Debido a esto, la mayoría de los estudios sobre emisiones de partículas analizan exclusivamente los resultados de emisiones en masa. Sin embargo, también la morfología de las partículas tiene gran importancia dada la notable influencia que ésta tiene sobre la salud humana y sobre el medio ambiente. Por tanto, además de regularse la masa de partículas emitida podría justificarse también algún tipo de regulación sobre el tamaño y la morfología de éstas. En concreto, la legislación medioambiental no es ajena a las normativas sobre el tamaño de las partículas y no es aventurado esperar que en el futuro alguna limitación del tamaño de las partículas se aplique también a las emisiones diésel. Más lejano aún y complejo resulta suponer, de momento, que otros aspectos de la morfología de las partículas puedan llegar a regularse.

Por otra parte, antes de ser expulsadas a la atmósfera, la morfología de las partículas tiene también un importante efecto sobre la eficiencia de retención de las trampas de partículas, consideradas actualmente como uno de los sistemas de postratamiento necesarios en algunas estrategias de reducción de emisiones más interesantes de cara a cumplir las normativas de emisiones de los motores diésel.

Son precisamente los importantes efectos sobre la morfología de las partículas emitidas sobre los filtros de partículas, sobre la salud humana, sobre el medio ambiente y sobre el clima, los que justifican la realización de esta Tesis Doctoral, en línea con el creciente interés científico, como se demuestra en el estudio bibliométrico presentado en el apartado ??.

1.2. Objetivos

Principalmente, esta Tesis Doctoral se centra en tres objetivos, que son:

- Estudio de cómo afecta la no esfericidad de la morfología de las partículas primarias a las características geométricas de los aglomerados diésel. En casi la totalidad de la literatura existente, se parte de la base de que los aglomerados están compuestos por partículas esféricas. Los efectos que pueden llevar a que las partículas no sean perfectamente esféricas son variados y pueden modelarse mediante un parámetro geométrico que permita determinar en qué cuantía la desviación de la idealidad esférica modifica los valores de la geometría fractal. Existen trabajos donde se han modelado estas geometrías, pero la manera en que afectan al prefactor y a la dimensión fractal está menos estudiado. Estos parámetros serán definidos en el capítulo ??. Partiendo de figuras que permiten imponer condiciones de contorno conocidas para dichos parámetros, es posible estudiar cómo se comportan éstos cuando la geometría de las partículas primarias se desvía de la esfericidad.
- Como se ha comentado anteriormente, para estudiar la geometría fractal de los aglomerados se han de asumir una serie de hipótesis que son aceptadas ampliamente en el ámbito de las emisiones de partículas diésel. Sin embargo, existen muy pocas referencias que cuestionen la validez de dichas hipótesis, o al menos, el rango de valores para los cuales su aplicabilidad está fuera de duda. Esta Tesis tiene como objetivo cuestionar algunas de estas hipótesis, entre ellas la hipótesis del número mínimo de partículas primarias para el cual un aglomerado puede ser considerado fractal o cuasi-fractal.
- Los fractales, como se expondrá a lo largo del Capítulo ?? se encuentran en la naturaleza y es el lenguaje geométrico natural. Parece lógico que una metodología de análisis fractal aplicada al campo de emisiones pueda usarse sin muchas modificaciones a otros campos. Como ejemplo de ello, se aplicarán algunas técnicas a la caracterización fractal de rocas y fracturas hidráulicas usadas para la explotación de hidrocarburos.
- Con objeto de poder analizar una gran cantidad de parámetros y de morfologías para su posterior comparación, es necesario disponer de herramientas informáticas flexibles y desarrolladas *ad hoc* para las aplicaciones objeto de interés de esta Tesis. Por ello, otro

objetivo, aunque menor, de esta Tesis es la mejora y desarrollo de aplicaciones donde se implementen las metodologías desarrolladas en esta Tesis.

Para la consecución del primer objetivo se ha partido del enfoque geométrico seguido en la Tesis de Francisco Martos ? y en ?, ?. A través de figuras geométricas cuya dimensión fractal es impuesta se pueden determinar el modelo matemático que siguen los parámetros a estudio y ver la influencia de la hipótesis de no esfericidad en la morfología de las partículas diésel. Para un estudio más pormenorizado se utilizó la herramienta informática que se desarrolló en el Proyecto Fin de Carrera ?. El uso de herramientas informáticas es de vital importancia para el estudio de la geometría de aglomerados bajo ciertas condiciones.

De igual modo, mediante el uso de otra herramienta informática ? se puede analizar la dependencia de los resultados con respecto a una de las hipótesis impuestas en los modelos geométricos. Los aglomerados de partículas diésel son asimilados a figuras fractales cuando el número de partículas primarias es superior a cierto número, habiendo un consenso establecido para dicho número, pero sin una justificación lo suficientemente elaborada. La validez en el campo de las partículas diésel, donde los aglomerados tienen usualmente menos de doscientas ($n_{po} < 200$) fue demostrado por ?. Después ha sido utilizado por numerosos autores para la caracterización de hollín ?, ?, ?, ?, ?, ?.

El disponer de una metodología que sólo depende de la geometría y no del proceso que da origen a esa morfología, permite que las técnicas y herramientas desarrolladas en la presente Tesis puedan aplicarse a cualquier campo donde la naturaleza fractal de los fenómenos sea relevante.

1.3. Antecedentes

El Grupo de Combustibles y Motores lleva estudiando las emisiones de los Motores diésel durante más de veinte años. Sus esfuerzos se han centrado en la caracterización de combustibles, tanto convencionales como alternativos. Cuando aún la tecnología de motores de encendido por compresión no había superado a la tecnología de los motores de encendido provocado, aunque estaba cerca de lograr este último hito, se presentó la Tesis de Rosario Ballesteros Yáñez ?. El trabajo de investigación que se presenta en su Tesis Doctoral se enmarca dentro del desarrollo y puesta a punto de herramientas de caracterización y análisis de partículas diésel. Además, los resultados experimentales obtenidos de ensayar combustibles de diferente origen y especificaciones permitieron mejorar el conocimiento que se poseía de los procesos que tienen lugar en el motor y que contribuyen a la generación y emisión de partículas diésel y ayudaron a establecer las directrices en cuanto a búsquedas de posibles nuevos combustibles de automoción y de soluciones óptimas en las que las prestaciones y las emisiones de los motores permaneciesen dentro de unos niveles adecuados. Este trabajo fue el primer estudio que se realizó sobre combustibles y emisiones de partículas diésel dentro de este grupo de investigación y constituyó un antecedente directo de otras Tesis Doctorales.

Tal fue el caso de la Tesis de Francisco Javier Martos Ramos ?. Fue el primer trabajo dirigido hacia la caracterización morfológica de partículas mediante técnicas fractales. Se propone un método teórico-experimental para determinar los parámetros característicos, desde el punto

de vista de la geometría fractal, de las emisiones provenientes de los motores diésel. Como continuación a esta Tesis Doctoral, José Martín Herreros Arellano ? centró su Tesis en estudiar el efecto del modo de funcionamiento y del combustible en la morfología de las partículas diésel. A partir de micrografías donde se estimaban el radio de giro y el área proyectada, se determinaban parámetros morfológicos de las partículas. Desde el punto de vista de emisiones, existen diferentes estrategias en cuanto a carga y regeneración de trampas de partículas. En este contexto, la Tesis de Fermín Olivas Miñana ? se centró en caracterizar la influencia del combustible y de distintas condiciones operativas sobre el tamaño de las partículas, ampliando el estudio presentado en el artículo ?.

Adicionalmente a estas Tesis, cabe mencionar el Proyecto Final de Carrera de Enrique Viera Luis ? que consistió en la implementación de una herramienta informática incluyendo el modelo propuesto en la Tesis de Francisco Javier Martos Ramos ?, ampliado en los artículos ? y complementados por el Proyecto Final de Máster de Juan José Expósito González ?, corrigiendo algunas erratas en las ecuaciones de éste último.

Los modelos empleados tienen hipótesis subyacentes que necesitan de herramientas matemáticas para su validación o para la limitación del rango de validez. En este sentido, el Trabajo Final de Grado de Marcos del Blanco Adán ? desarrolla una metodología computacional ampliamente reconocida y aceptada en el campo de la geometría fractal.

El encuadre de la presente Tesis con referencia a los trabajos citados anteriormente se pueden ver en la Tabla.

1.4. Metodología

La metodología seguida en esta Tesis tiene un carácter eminentemente teórico. A partir de planteamientos matemáticos no excesivamente complejos se pretende ahondar en el conocimiento de aspectos morfológicos de agregados. Sin embargo, debido a que se abordan temas reales, no se descuida la aplicabilidad práctica de los resultados obtenidos. De igual forma se intentará maximizar las sinergias entre la práctica con la teoría, mediante las bases de datos de imágenes acumuladas desde hace años en el Grupo de Combustibles y Motores de la Universidad de Castilla-La Mancha.

La mayor parte de los ensayos se llevaron a cabo en las instalaciones de motores existentes en las Universidades de Castilla-La Mancha y de Málaga. Por un lado, en las primeras hay preparados para diferentes ensayos motores típicos de automoción de inyección directa completamente instrumentados con el triple objetivo de realizar medidas precisas, mantener el control de la instalación y asegurar la repetitividad de las condiciones de ensayo. En estas instalaciones experimentales hay disponibles técnicas experimentales de cierta complejidad que permiten la validación en tendencias de algunos resultados de los modelos planteados, así como otras técnicas experimentales menos complejas cuyos resultados alimentan a los modelos propuestos. Por otro lado, en las últimas hay disponibles técnicas experimentales correspondientes a la visualización de las partículas diésel y su posterior tratamiento digital. Los resultados de estas técnicas son de tipo geométrico y sus resultados son fundamentales para la entrada al modelo planteado sobre la morfología de partículas.

Con anterioridad e independencia a esta Tesis se obtuvieron una gran multitud de imágenes

de aglomerados. Mediante técnicas de tratamiento de imágenes se pueden tratar para obtener parámetros geométricos característicos y usarlos para alimentar los modelos matemáticos de obtención de propiedades geométricas. Las interconexiones entre los métodos experimentales y teóricos se han esquematizado en la Figura.

La incorporación de técnicas de análisis de imágenes de tipo fractal ha permitido calcular la dimensión fractal de aglomerados de geometría conocida. Tal es el caso del método de Box-Counting que se explicará detalladamente en el Capítulo ?? . Éste, junto con el resto de técnicas propuestas componen el conjunto de herramientas informáticas utilizadas.

1.5. Bibliometría

Con el fin de demostrar la actualidad del interés de esta Tesis, se han realizado dos estudios bibliométricos, que se detallan en las Figuras y . Estos estudios bibliométricos se han realizado con el *ISI Web of Knowledge* que tiene en su base de datos todas las publicaciones de interés internacional desde 1945.

1.6. Viabilidad

1.7. Desarrollo del Documento de la Tesis

La memoria de la presente Tesis Doctoral se compone de un total de nueve capítulos. En el primero de ellos se introduce y se justifica el porqué de la realización de este documento. Se hace una breve descripción de la historia y situación actual del grupo de investigación y se encuadra la Tesis Doctoral dentro de la línea de investigación. Igualmente, se expone la metodología seguida para la realización de la Tesis.

El segundo contiene una revisión del estado del arte en la morfología de las partículas en general, y específicamente sobre las partículas diésel. Inicialmente se hace una pequeña revisión a los distintos fenómenos de transporte a los que se pueden ver sometidas las partículas diésel, y que pueden dar lugar a distintos tipos de uniones. Una vez analizado cómo se conforman las partículas diésel desde su nucleación se comentan las distintas maneras de definir el tamaño de éstas y las funciones de distribución típicas. Posteriormente se describen los parámetros utilizados para definir las características morfológicas de las partículas. Se sigue con una descripción de geometrías fractales de campos distintos al de emisión de partículas en procesos de combustión. Finalmente, se comentan las implicaciones de la morfología y el tamaño de las partículas diésel sobre el medio ambiente y sobre la salud pública.

Dada la creciente importancia de los fractales en diversas aplicaciones, el capítulo tercero se centra en los métodos de análisis fractal desde un punto de vista puramente teórico. Se dan ejemplos de fractales conocidos y se hace un recorrido por esta incipiente rama de las matemáticas moderna, con reseñas históricas sobre sus principales contribuyentes. De carácter eminentemente teórico, es el capítulo más general de esta Tesis, aunque incluye aplicaciones a diversas ramas de la ingeniería. Una de ellas, las partículas diésel ocupa un apartado dentro de este capítulo. Se sigue con una descripción de otros fenómenos caracterizados por la geometría fractal, como son la caracterización de rocas y de dinámica de fluidos en medios porosos. Finalmente,

se tocan otros temas adyacentes y que pretenden despertar la curiosidad de la aplicabilidad de las técnicas fractales como son el análisis de mercados y otras ramas del saber.

El cuarto capítulo es una particularización del tercero, centrándose en las partículas diésel. Se comienza dando unos conceptos básicos sobre los métodos geométricos de caracterización de partículas diésel mediante geometría fractal. Estos métodos se centran en la situación ideal de contacto puntual entre partículas. Posteriormente se describe el modelo empleado, desarrollando las ecuaciones matemáticas para los casos estudiados.

El quinto capítulo parte del modelo desarrollado en el capítulo anterior, relajando una de las hipótesis empleadas hasta ese capítulo. Se parte de partículas no esféricas, sino que están aplastadas. Primero se describen los procesos por los cuales la geometría de una partícula primaria podría no ser esférica. Después se define el parámetro físico para modelar esta geometría. Por último, se desarrollan las ecuaciones correspondientes y se compara con los resultados obtenidos en el capítulo cuarto.

En el sexto capítulo se realiza una crítica de las hipótesis del modelo. Se pretende comprobar la robustez de dichas hipótesis empleando diferentes herramientas matemáticas. Primero se introduce el método del Box-Counting que no depende de la geometría subyacente al problema. Se describe en qué consiste dicho modelo en primer lugar. Después, se aplica a figuras conocidas. Esto es necesario para comprobar la validez de este método. Dos hipótesis se ponen a prueba: la primera, la monodispersidad, es decir, la uniformidad en el tamaño de las partículas primarias que componen el aglomerado. La segunda y última, la esfericidad.

Como se ha comentado anteriormente, se dispone de una amplia base de datos con imágenes de aglomerados obtenidos en motores diésel, bien con combustible convencional o biocombustibles. Utilizando las herramientas presentadas en los capítulos anteriores, se pretende caracterizar la "huella" fractal de cada combustible. Para ello, los parámetros geométricos característicos juegan un papel determinante, como se verá en el capítulo 7.

La Tesis termina con las conclusiones que se extraen a partir del trabajo realizado y sugerencias de trabajos futuros que se puedan derivar de lo desarrollado en esta Tesis.

1.8. Resumen del Capítulo

2

PROCESOS DE FORMACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS DIÉSEL

2.1. Introducción

Durante el proceso de combustión que tiene lugar dentro de la cámara de combustión de un motor diésel el carbono y el hidrógeno que constituyen el combustible se oxidan produciendo luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Estos procesos de combustión en motores de combustión interna alternativos permiten al ser humano obtener muchos de los productos y servicios que resultan imprescindibles en la actual sociedad del bienestar. Sin embargo, todo proceso de combustión lleva aparejado un problema de contaminación ambiental. Esto se debe a que la propia composición del combustible, la fluidodinámica de la mezcla aire-combustible y las temperaturas locales dentro de la cámara de combustión hacen que se formen compuestos como el monóxido de carbono, dióxido y trióxido de azufre, compuestos oxigenados de nitrógeno, hidrocarburos y partículas de hollín.

Las partículas de hollín han sido objeto de estudio en muchos trabajos, véase por ejemplo [1] u otros muchos autores. La inmensa mayoría de ellos basan sus argumentaciones sobre las emisiones de partículas en los procesos de formación de éstas en el interior de la cámara de combustión. Existen otros tantos autores que estudian el comportamiento y los efectos de las partículas fuera del vehículo, cuando llegan a la atmósfera, como por ejemplo [2] y [3]. La razón por la que predominan estos estudios es porque tanto en la cámara de combustión como en la atmósfera, la actividad química es muy importante, a pesar de que en la cámara de combustión lo es con cinéticas muy rápidas (tiempos de residencia muy cortos) y en la atmósfera lo es con cinéticas muy lentas (tiempos de residencia muy largos). Por esto mismo hay pocos autores que estudien la evolución de las partículas a lo largo del tubo de escape. Pero si el aspecto de las partículas que se estudia es el de su morfología, el tránsito de éstas por el tubo no deja a las partículas inalteradas. Por esta razón, esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de algunas características morfológicas de las partículas diésel en diversos puntos de escape, si bien nuevamente es necesario recurrir a los procesos de formación en la cámara para explicar muchas de las observaciones.

Las características morfológicas en las que se centra esta Tesis son el tamaño y la irregularidad de las partículas diésel. Este capítulo comienza con un epígrafe donde se exponen los distintos fenómenos de transporte que actúan sobre la partícula condicionando el movimiento de ésta en el seno del gas portador. Posteriormente, se describen los distintos fenómenos de transporte que conducen a la conformación de las partículas de hollín hasta adquirir la forma en que circundan el gas. Primero se estudia la generación y el crecimiento de las partículas primarias, posteriormente se describen las distintas uniones a las que se pueden ver sometidas, y por último se estudia cómo la temperatura puede afectar a la estructura de las partículas. Una vez que se ha analizado cómo se pueden conformar las partículas de hollín, se exponen las distintas definiciones de los diámetros característicos de las partículas y las funciones de distribución que los representan.

Por último, se resumen los distintos efectos que tienen las partículas diésel sobre la salud humana y sobre el medio ambiente. Se definirán distintos parámetros para cuantificar dicho impacto y cómo se miden las emisiones. Este estudio del impacto sobre la salud humana y el medio ambiente justifica la realización de estudios como éste, que tienen como objetivo conocer más y mejor la conformación y morfología de las partículas diésel. Dicho conocimiento permi-

tirá diseñar estrategias más adecuadas para reducir en la medida de lo posible este impacto sobre la salud pública y el medio ambiente.

2.2. Procesos de formación de las partículas

2.2.1. Introducción

Los aglomerados diésel de hollín están compuestos por partículas primarias. Tal y como se explica en ? se considera como partícula primaria a cualquier materia presente en los gases de salida que se encuentre en estado líquido o sólido en condiciones aproximadamente ambientales. La consecuencia directa de esta definición es que a la hora de analizar las emisiones de partículas es imprescindible estudiar el proceso de dilución del escape con el aire ambiente. Las partículas primarias presentan geometrías muy similares a esferas, como se muestra en la Figura *incluir referencia a la figura*. Además, tanto el diámetro medio de estas partículas como la desviación típica del diámetro medio varían muy poco en función de las distintas condiciones de funcionamiento del motor, ?, ?. Es usual describir las partículas primarias con una función de distribución de tamaños uniforme, es decir monodispersa, con diámetros medios del orden de 25 nm, ?, ?. Aunque dos aglomerados tengan el mismo número de partículas primarias, éstas se disponen en cada aglomerado de manera distinta, haciendo que cada uno tenga una forma irregular distinta, con diferente compactación y tamaño, y por lo tanto con diferente densidad aparente, ?. Contrariamente a las partículas primarias, los aglomerados no son uniformes ni en tamaño ni en forma. En realidad son polidispersos, así que para su descripción es necesario hacer un estudio estadístico.

Como argumenta R. Ballesteros ? y se encuentra sucintamente expuesto en ?, los procesos físicos y químicos que intervienen en la cámara de combustión de las partículas diésel son numerosos y complejos. Debido a que estos procesos físicos y químicos pueden ocurrir tanto en la línea de escape como en el momento de dilución en la atmósfera (Figura ??), se considera que una determinación exacta de las emisiones de partículas requiere una simulación de estos procesos de dilución, procesos que obligan a distinguir entre partículas primarias, aquellas que se forman directamente como producto de la combustión y se miden justo a la salida del cilindro, y partículas secundarias, resultantes de alguno de los procesos atmosféricos mencionados anteriormente, tanto en el escape como ya directamente en la atmósfera, y que se recogen usualmente mediante sistemas de dilución situados al final del sistema de escape o en una derivación del mismo. Son precisamente estas partículas secundarias aquellas que son limitadas en las diferentes normativas mundiales.

En este apartado, se describirán las características físicas y químicas de las partículas partiendo del estudio del substrato inicial (hollín), sus principales mecanismos de formación, así como su composición y sus características morfológicas:

1. Hollín.
2. Formación de las partículas y composición.
3. Distribución de tamaños de partículas

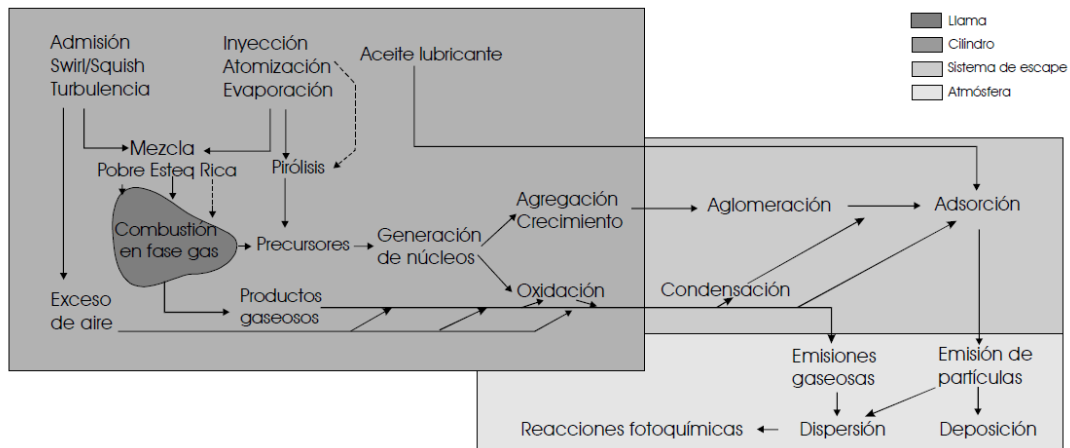
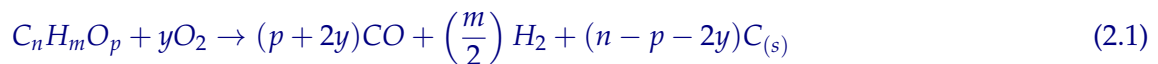


Figura 2.1. Esquema de formación y emisión de partículas

2.2.1.1. Hollín

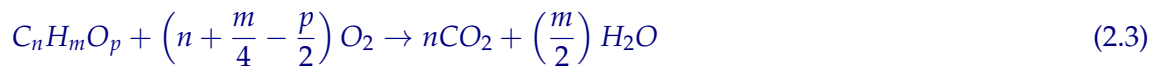
Existe un límite teórico para la aparición de partículas de hollín que se puede calcular planteando la siguiente reacción para un combustible genérico oxigenado:



Según la reacción ??, planteada inicialmente para combustibles convencionales ?, el límite de dosado local que favorece la aparición de hollín se calcula para $n = 2p + y$. En esas condiciones la relación masa de combustible frente a masa de agente oxidante es igual al:

$$\frac{m_f}{m_{O_2}} = \frac{12n + m + 16p}{(n - p)16} = \frac{0,75 + 0,0625 \frac{m}{n} + \frac{p}{n}}{1 - \frac{p}{n}} \quad (2.2)$$

Si se plantea la reacción estequiométrica ??:



La relación entre la masa de combustible y la masa de agente oxidante para esta reacción es:

$$\left(\frac{m_f}{m_{O_2}}\right)_e = \frac{12n + m + 16p}{\left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right) 32} = \frac{0,375 + \frac{m}{n} + 0,5 \frac{p}{n}}{1 + 0,25 \frac{m}{n} - 0,5 \frac{p}{n}} \quad (2.4)$$

Teniendo en cuenta las expresiones ?? y ?? se puede calcular el dosado relativo que se plantea como límite teórico para la aparición de hollín como:

$$F_r = \frac{2 + 0,5 \frac{m}{n} - \frac{p}{n}}{1 - \frac{p}{n}} \quad (2.5)$$

La figura ?? representa este límite teórico en función de la relación m/n y p/n del combustible. Si se asume, de acuerdo con el modelo de Dec, que una de la principales fuentes de formación de hollín en motores diésel es la región de combustión premezclada rica que tiene lugar tras el *lift off*, cuyo dosado relativo se encuentra alrededor de 4 %, se puede comprobar que existen algunos combustibles con altos valores de m/n y p/n (estos últimos combustibles oxigenados) cuyos valores de dosado relativo límite de formación de hollín es claramente superior.

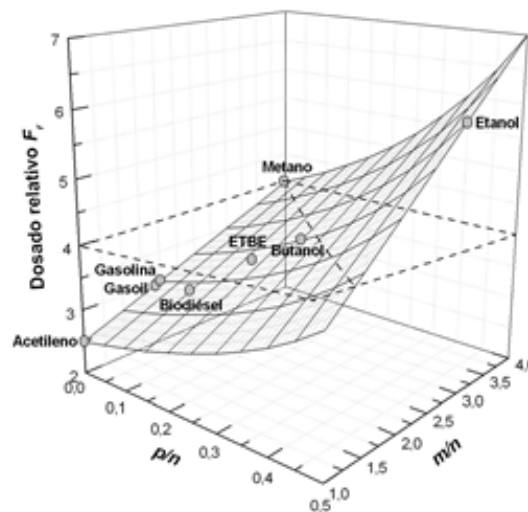


Figura 2.2. Límite teórico de aparición de hollín

Los mecanismos que envuelven el proceso de generación de partículas de hollín han sido extensamente estudiados. En general, los investigadores coinciden en la mayor probabilidad de colisión de dos compuestos aromáticos policíclicos, que conduce a asumir que la primera partícula carbonosa o núcleo de hollín que se forma se produce tras esta colisión, dando lugar a una partícula tridimensional. Otra de las vías de formación de núcleos de hollín pasa por reacciones de deshidrogenación de moléculas del combustible bajo temperaturas locales muy elevadas sin pasar por la formación de especies aromáticas precursoras. La formación de hollín en motores diésel por esta ruta no es predominante debido a las temperaturas características del proceso de combustión en estos motores (Figura ??).

El hollín formado se compone de partículas carbonosas (partículas primarias) estructuradas en redes cristalinas que contienen alrededor de un 1 % en peso de hidrógeno, es decir, la proporción correspondiente a la fórmula empírica media de C_8H (Figura ??). Cada átomo de hidrógeno, que se separa durante la deshidrogenación, activa a otra molécula produciendo su nucleación y crecimiento, adoptando estructuras en forma de red. Este proceso tiene lugar principalmente en la superficie de llamas poco expuestas al oxígeno del aire en un rango estrecho de altas temperaturas. La microestructura de las partículas primarias es similar a la del grafito, en la que la red cristalina está formada por estructuras hexagonales denominadas láminas de grafeno. Estas láminas de grafeno se unen formando cristales (típicamente se encuentran alrededor de 2 a 5 láminas por cristal), que a su vez se unen con diferentes orientaciones for-

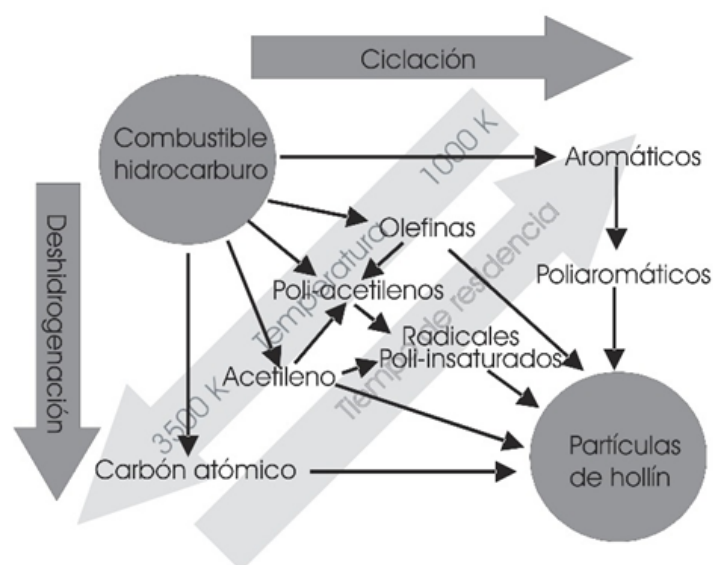


Figura 2.3. Esquema de los procesos de formación de hollín

mando las partículas primarias de hollín (del orden de $10^3 - 10^4$ cristales y $10^5 - 10^6$ átomos de carbono por partícula primaria).

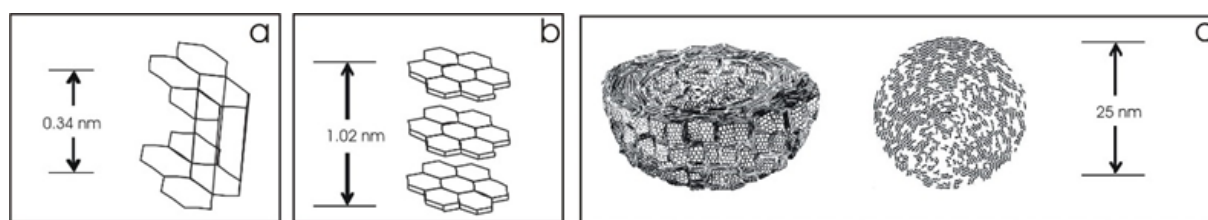


Figura 2.4. Esquema de formación de partículas primarias de hollín: (a) láminas de grafeno (b) cristales y (c) partículas primarias

A continuación se describe brevemente cada una de las etapas que conducen a la formación de partículas de hollín desde la llama al sistema de escape (Figura ??):

1. Formación de especies precursoras.
2. Generación o nucleación de partículas de hollín (partículas primarias).
3. Oxidación de las partículas.
4. Crecimiento de la superficie de las partículas y aglomeración de las mismas.
5. Condensación y/o adsorción de hidrocarburos en la superficie de las partículas.

Por la válvula de escape pueden salir partículas primarias de hollín además de aglomerados de partículas primarias de hollín (partículas secundarias).

2.2.1.2. Nucleación de las partículas

es el proceso en el que se produce la formación de una fase sólida (partículas de hollín) desde una fase vapor en regiones localmente ricas de combustible y alta temperatura (entre

1300-1600 K). Este proceso, generalmente, consiste en la adición de pequeños hidrocarburos radicales (acetileno y otros precursores en fase gas) a moléculas aromáticas de mayor tamaño, hasta que éstas alcanzan un tamaño suficiente como para convertirse en un núcleo de partícula con un diámetro en el rango de 1-2 nm y 10 uma (unidades de masa atómica). Este núcleo posteriormente en la etapa de crecimiento superficial irá progresivamente disminuyendo su proporción de hidrógeno. Debido a su pequeño tamaño estas partículas no contribuyen significativamente a la masa total de hollín, pero sí tienen una influencia muy significativa en la producción final de hollín, ya que actúan como núcleos para el posterior crecimiento superficial. La nucleación tiene lugar cerca de la zona de reacción primaria donde la temperatura y la concentración de radicales e iones son máximas, tanto en llamas premezcladas como en difusivas.

2.2.1.3. Crecimiento superficial de las partículas

El crecimiento de la partícula puede deberse al propio crecimiento superficial de la partícula, a la coagulación entre partículas, a la agregación o a la aglomeración. El crecimiento de la partícula por coagulación, agregación y aglomeración, se trata en los epígrafes posteriores.

1. Superficial: en esta etapa se produce la adición de masa en la superficie de una partícula ya nucleada. En este proceso se añaden hidrocarburos en fase gas, generalmente acetilenos e HAP, en los sitios reactivos de la superficie de las partículas y a alta temperatura. Esta etapa suele ocurrir simultáneamente a la nucleación, no pudiéndose distinguir entre el final de la nucleación y el comienzo del crecimiento superficial. Aquí es donde se produce la mayor parte de la masa de hollín, por tanto es importante el tiempo que se encuentran las partículas en esta etapa para determinar la cantidad másica y volumétrica de hollín, mientras que el número de partículas no se ve afectado por este proceso. El crecimiento superficial continúa desde la zona de reacción primaria hasta otras regiones con una menor temperatura y menor concentración de hidrocarburos. La tasa de crecimiento superficial de las partículas de menor tamaño es más alta que las de mayor debido a que tienen más sitios activos (con radicales activos) por unidad de masa ?.
2. Coagulación: es un fenómeno físico, no químico. La coagulación o coalescencia se produce por colisión de dos partículas primarias aproximadamente esféricas, obteniéndose una única partícula resultante manteniendo la identidad esférica y cuya masa es la suma de las masas de las dos partículas primarias que intervienen en la colisión. Por tanto, este proceso resulta en una reducción significativa del número de partículas, un aumento del tamaño de las mismas manteniendo constante la masa de las partículas ?.

2.2.1.4. Oxidación

La oxidación es el proceso mediante el cual se produce la conversión de carbono o hidrocarburos a productos de la combustión, que generalmente son CO (oxidación parcial), CO_2 (oxidación completa) y agua. Aunque el oxidante inicialmente es el oxígeno del gas admitido, otros productos de la disociación de éste (como el oxígeno atómico) y de las primeras etapas de la combustión (el radical hidroxilo OH) actúan como oxidantes de los propios productos

intermedios generados y en particular del hollín formado. La oxidación por el radical OH es predominante bajo condiciones ricas y estequiométricas del combustible, mientras que en condiciones localmente pobres (alto dosado) participan tanto el radical hidroxilo como el oxígeno molecular. El proceso de oxidación a CO y CO₂ tanto de los HAP como del hollín es un proceso que compite con el de formación y como resultado de estos dos procesos contrapuestos se obtiene su tasa neta de formación. El proceso de oxidación del carbono perteneciente a una partícula de hollín se produce en dos etapas. En la primera etapa se produce la adsorción del oxidante a la superficie de la partícula y en la segunda se produce la desorción del producto oxigenado (CO ó CO₂) desde la superficie de la partícula. El proceso de oxidación comienza a temperaturas superiores a 1300 K debido a la microestructura tipo grafitica que dota de una gran resistencia a la oxidación de las partículas. El modelo más usado respecto de la oxidación es el modelo semiempírico de Nagle y Strickland-Constable que correlaciona la oxidación de pirografito para presiones parciales de oxígeno entre 0.1 y 0.6 atmósferas y un rango de temperaturas de 1100-2500 K. En general, se puede afirmar que la velocidad de oxidación se incrementa hasta los 2000 K, siendo a partir de este punto cuando la velocidad de oxidación permanece prácticamente constante, como puede observarse en la Figura ??.

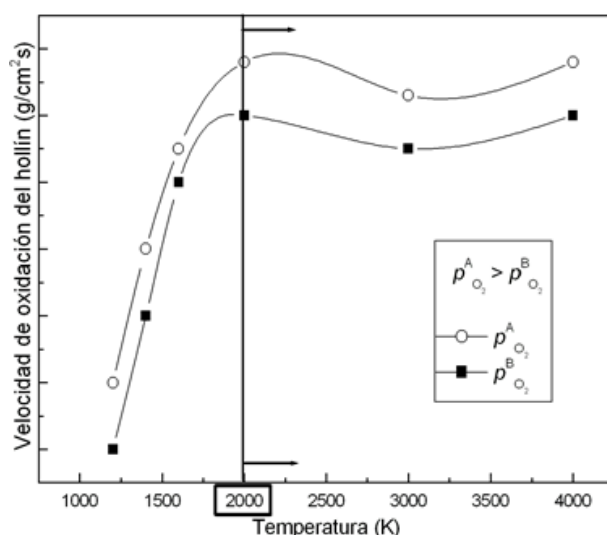


Figura 2.5. Velocidad de oxidación del hollín en llamas

2.2.1.5. Aglomeración y agregación

Estos dos conceptos son ligeramente diferentes, la agregación es la unión de partículas mediante fuerzas cohesivas atómicas o moleculares produciendo agregados lineales de gran estabilidad. Y la aglomeración es la unión mediante fuerzas de cohesión débiles como por ejemplo la tensión superficial. En la mayoría de las situaciones se usan los términos de agregación (agregado) y aglomeración (aglomerado) indistintamente para referirse a la consecuencia de las colisiones entre partículas y/o aglomerados/agregados de partículas (Figura ??). La aglomeración, al igual que la coagulación, supone una considerable disminución del número de partículas/aglomerados y un aumento del tamaño de los aglomerados, mientras que no se modifica la masa de las partículas. Una vez se han formado las partículas primarias, en primer lugar éstas colisionan entre sí formando aglomerados de mayor tamaño compuestos por

varias partículas primarias. Pero a continuación, pueden producirse colisiones entre partículas primarias y los aglomerados y colisiones entre los aglomerados. En función de la relación entre el camino libre medio (distancia que recorre una partícula/aglomerado entre colisiones sucesivas) y el tamaño de la partícula/aglomerado existen diferentes tipos de aglomeraciones (en régimen balístico y limitadas por difusión) que tienen como consecuencia la forma del aglomerado, que es cuantificada por medio de su dimensión fractal.

Algunas de estas estructuras de hollín formadas durante estos procesos son muy estables, pero otras tienen reacciones de formación muy reversibles, y el contacto con radicales hidroxilo a alta temperatura favorece su reconversión a hidrocarburos aromáticos policíclicos.

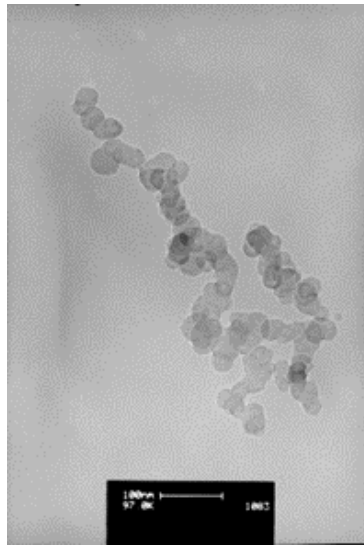


Figura 2.6. Microfotografía TEM de un agregado de hollín recogido por termofóresis y compuesto por partículas primarias

La simulación de los procesos de aglomeración requiere conocer el comportamiento espacial que tienen los aglomerados y cómo van formando aglomerados mayores y por tanto desapareciendo los de menor tamaño. Las hipótesis que hay que tener en cuenta se deben por un lado al propio movimiento de los aglomerados y por otro lado las debidas al propio proceso de colisión. El movimiento del aglomerado en el fluido requiere del estudio de toda la fluidodinámica de la partícula en el seno del fluido, cuestión que no se trata en esta tesis. Los tipos de colisiones que se pueden dar entre los aglomerados, aparte de la coagulación y la agregación, los resume P. Meakin et al [?], y son:

- Aglomeración limitada por difusión.
- Aglomeración balística.
- Aglomeración limitada por reacción.

Los tres tipos de aglomeraciones anteriores a su vez se subdividen en dos, aglomeración partícula-racimo y aglomeración racimo-racimo, de manera que existen 6 formas distintas de formación de aglomerados.

Cuando las partículas son muestreadas en el tubo de escape (lejos ya de la zona de reacción), la estructura que presentan puede ser debida a aglomeración balística o a aglomeración limi-

tada por difusión, dependiendo de la temperatura del gas de escape, del recorrido libre medio entre partículas y del tamaño de éstas, λ , y por tanto de las condiciones de operación del motor.

2.2.1.5.1 Aglomeración limitada por difusión

La aglomeración limitada por difusión es la denominada DLA (*Diffusion-Limited Aggregation* o *Agglomeration*). Si el camino libre medio entre los aglomerados o entre el aglomerado y la partícula primaria es pequeño frente al tamaño de las partículas, entonces la colisión entre las partículas es poco energética. En este caso las partículas se unen por uno o varios puntos de contacto sin perder su forma original. El contacto se produce por movimiento difusivo, básicamente. Si la aglomeración es del tipo partícula-racimo, entonces se demuestra que el aglomerado resultante tiende a una formación simétrica respecto a su centro de gravedad, de manera que las partículas se van aglomerando al racimo original de forma radial. El racimo crece simétricamente, tomando una forma de esfera porosa. Se demuestra que la dimensión fractal, que se define más adelante, tiende a 2.5, λ .

El otro caso es el de colisión entre dos racimos cualesquiera que se denomina DLCA (*Diffusion-Limited Cluster Aggregation* o *Agglomeration*). En este caso los racimos recorren un camino aleatorio antes de colisionar, de manera que colisionan por uno o varios puntos. Después de la colisión los racimos originales permanecen inalterables en forma. Con este tipo de colisiones se consiguen aglomerados muy enracimados tendiendo a estructuras con forma de cadenas. La dimensión fractal media tiende a 1.8, λ .

2.2.1.5.2 Aglomeración balística

En el proceso de colisión balística, el camino libre medio entre las partículas que colisionan es muy grande respecto al tamaño de ambas partículas. Por ello, la energía cinética de las partículas es muy grande en el momento de la colisión. Este tipo de aglomeración es caracterizada porque las trayectorias trazadas por las partículas son muy rectilíneas, a diferencia de las colisiones DLA, en las que las trayectorias son de tipo aleatorio.

Si la aglomeración es entre una partícula primaria y un racimo, entonces la partícula primaria impacta contra el racimo introduciéndose dentro de él, ya que la energía cinética es elevada en el momento del impacto. El aglomerado tiende a ser una esfera más compacta, de manera que la dimensión fractal tiende a 3.0.

Si la aglomeración se produce entre dos racimos, entonces se incrustan uno en otro produciendo un aglomerado de tipo cadena con una dimensión fractal superior que en el caso de una aglomeración de tipo DLA. En este caso la dimensión fractal tiende a 1.95, λ .

2.2.1.5.3 Aglomeración limitada por reacción

En los dos casos anteriores todas las colisiones producen un aglomerado de mayor dimensión, desapareciendo los dos aglomerados originales. En este caso, RLA (*Reaction Limited Aggregation* o *Agglomeration*), para que se forme un aglomerado nuevo, los dos aglomerados originales, además de contactar, deben superar alguna fuerza exterior, como puede ser la debida a cargas eléctricas ó potenciales químicos. De esta manera, para que dos aglomerados colisionen,

la energía de colisión tiene que ser superior que en los dos casos anteriores. Si la aglomeración es entre una partícula primaria y un racimo, el aglomerado resultante tiende a ser una esfera compacta, cuya dimensión fractal tiende a 3.0. En el caso de aglomeración entre dos racimos, la dimensión fractal tiende a ser superior a 2.0, según P. Meakin et al ? la dimensión fractal tiende a 2.09.

2.2.2. Colisiones entre partículas

Tras la colisión entre dos partículas puede suceder que éstas se disgreguen en más de dos partículas o que se unan. Que ocurra una u otra cosa depende, fundamentalmente, de la energía cinética de ambas partículas en el momento de la colisión y de las fuerzas coercitivas internas que tenga cada partícula. Por lo general, la colisión entre partículas tiene como consecuencia la unión de las dos partículas que colisionan, las cuales dejan de existir como tales, para formar parte de una partícula nueva cuya masa es la suma de las masas de las partículas y cuya velocidad es aquella que cumple la conservación de la cantidad de movimiento. Esta descripción de las colisiones es muy simple, pues en realidad en la formación de la partícula nueva intervienen más factores además de la masa de las partículas originales.

La colisión se debe a dos fenómenos principalmente. Por un lado la colisión debida a la difusión, básicamente browniana, entre partículas, y por otro lado la colisión debida a acciones forzadas sobre las partículas, tales como la convección del propio fluido, acciones gravitacionales, acciones magnéticas o eléctricas sobre partículas.

Cuando colisiona una partícula cualquiera de masa m_i con su complementaria hasta m , es decir, con una partícula de masa $m - m_i$, se genera una nueva partícula de masa m . La evolución de la función de distribución de masa de partículas debida a las colisiones se modela mediante la siguiente ecuación integro-diferencial, ?:

$$\frac{dn(m,t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^m K(m_i, m - m_i) n(m_i) n(m - m_i) dm_i - n(m) \int_0^\infty K(m, m_i) n(m_i) dm_i \quad (2.6)$$

donde m es la masa de la partícula formada como consecuencia de la colisión entre dos partículas de masa m_i y $m - m_i$, $n(m_i)$ es el número de partículas con masa m_i . K es la frecuencia de colisiones entre dos partículas cualesquiera. La variación temporal del número de partículas con masa m depende de la producción de partículas de masa m y de la pérdida de las partículas de masa m que se hayan generado en un tiempo anterior. El primer sumando de la derecha de la ecuación ?? representa la producción de partículas de masa m en el instante actual. A este sumando hay que afectarle del coeficiente 0.5, ya que por cada dos partículas que colisionan se forma una nueva partícula. El segundo sumando de la ecuación ?? representa la pérdida de partículas de masa m debida a las colisiones de partículas de masa m con otras para formar partículas mayores. La ecuación ?? no es única: en realidad es un sistema de ecuaciones. Además el término integral no es del todo apropiado ya que las partículas son discretas, por lo que

habría que utilizar sumatorios ?.

$$\frac{dn(m_k)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i=1 \\ j=1}}^{i+j=k} K(m_i, m_j) n(m_i) n(m_j) - n(m_k) \sum_{i=1}^{i=\infty} K(n_m, m_i) n(m_i) \quad (2.7)$$

Si se supone una frecuencia de colisiones constante, K , y un aerosol inicial monodisperso $n(t = 0)$, la solución de la ecuación ?? se reduce a:

$$n(t) = \frac{n(t = 0)}{1 + n(t = 0)Kt} \quad (2.8)$$

Según la ecuación ?? el número de partículas decrece conforme pasa el tiempo, haciendo que el tamaño de las partículas sea más grande.

Para un aerosol polidisperso en el que se suponga que la frecuencia de colisiones sea constante, la ecuación ?? tiene solución analítica, ?. En realidad la frecuencia de colisiones no es constante, sino que depende de la temperatura de las partículas, de la viscosidad dinámica del gas, y de otros muchos factores.

Los otros fenómenos que producen colisiones entre partículas se modelan mediante una función de frecuencia de colisiones específica para caso de estudio, ?. Existen muchos autores que se han dedicado a modelar estas funciones de frecuencia de colisiones, ?, ?, ?, etc.

En cualquier caso, planteamientos como el descrito permiten predecir el crecimiento másico de las partículas, pero no dan información sobre la morfología de las mismas. Para esto, es necesario tener en cuenta que las colisiones pueden tener como consecuencia uniones muy diversas.

2.2.3. Tipos de unión

Simultáneamente al proceso de crecimiento de las partículas primarias, e igualmente una vez terminado éste, las partículas están sometidas a movimientos microscópicos, que tienen como consecuencia frecuentes colisiones entre ellas. Las consecuencias de estas colisiones pueden ser diversas, en función de las condiciones ambientales en las que se encuentran las partículas primarias:

- Coagulación: dos partículas, por ejemplo esféricas, coagulan si como consecuencia de la colisión entre ellas y a causa de las condiciones ambientales de presión y temperatura elevadas, la partícula formada tiende a hacerse esférica y compacta, de manera que las dos partículas originarias pierden su identidad morfológica, ?.
- Agregación: Se puede producir la unión de un número reducido de partículas con distribución de cargas asimétrica a través de fuerzas cohesivas atómicas o moleculares, ?, produciendo agregados lineales de gran estabilidad.

- Aglomeración: Si en la colisión entre partículas primarias, éstas quedan unidas mediante fuerzas de cohesión débiles, como puede ser la tensión superficial, se forma una nueva partícula en la que la identidad morfológica de las partículas primogénitas no varía sustancialmente. La nueva partícula tiene una estabilidad pequeña.
- Aglomeración con compuestos orgánicos: es aquella aglomeración entre partículas primarias en la que existe un componente orgánico líquido que actúa de interfase o pegamento entre las partículas primarias, ?.

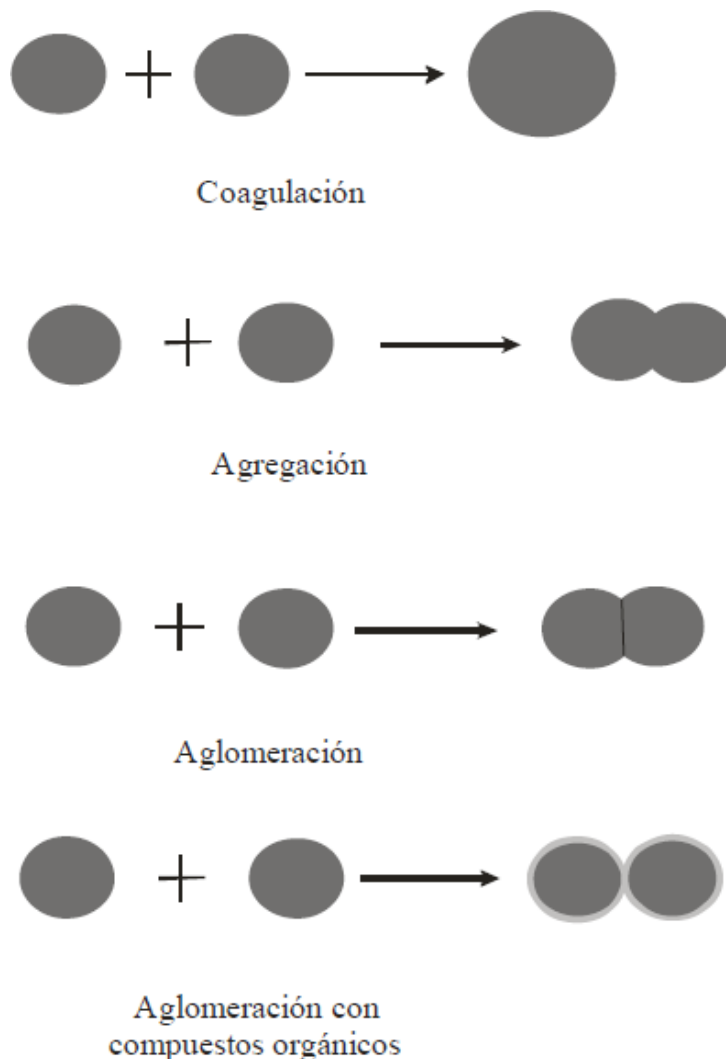


Figura 2.7. Representación de los tipos de uniones entre partículas primarias

En la Figura ?? se esquematizan los tipos de uniones que pueden resultar de las colisiones a las que se pueden ver sometidas las partículas primarias en cualquier punto de la cámara de combustión o en el tubo de escape. A pesar de esta distinción, las palabras *agregación* y *aglomeración* suelen utilizarse indistintamente al describirse los distintos regímenes de crecimiento -no superficial- de las partículas, y las características morfológicas de éstas.

Posteriormente a las colisiones entre partículas primarias se pueden producir colisiones entre partículas primarias y aglomerados y/o colisiones entre aglomerados. Las colisiones entre partículas primarias y aglomerados se clasifican en los mismos tipos que las mostradas en la

Figura ???. Por otro lado las colisiones entre aglomerados provocan la formación de racimos cohesionados mediante fuerzas generalmente débiles, y donde la forma del aglomerado creado respeta la morfología de los aglomerados primogénitos.

El enracimamiento modifica el tamaño y estructura de las partículas, así como su capacidad de adsorción, su aerodinámica y su comportamiento óptico.

En la cámara de combustión predominan las colisiones entre partículas primarias y entre pequeños agregados, aglomerados y partículas primarias, mientras que en el tubo de escape predomina el enracimamiento de aglomerados.

2.2.4. Reestructuración térmica del aglomerado

La reestructuración térmica de las partículas depende del nivel térmico inicial y de la velocidad de enfriamiento. El nivel térmico inicial afecta directamente a la reestructuración térmica. Cuanto mayor sea el nivel térmico inicial mayor será la reestructuración térmica de las partículas. Por otro lado, la velocidad de enfriamiento afecta inversamente a la reestructuración térmica. Cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, menor es el tiempo de residencia a alta temperatura, y como consecuencia menor es la posibilidad de que exista reestructuración térmica.

Dependiendo de la estructura interna del aglomerado, la reestructuración térmica puede afectar a las partículas de dos maneras distintas:

- Si las partículas primarias que componen el agregado o aglomerado están fuertemente unidas unas a otras, pueden conservar durante su exposición a las altas temperaturas su tamaño medio, caso n° 1 de la Figura ???. En este caso, el tamaño y la forma estructural del agregado tienden a conservarse, mientras que los tamaños medios de las partículas primarias aumentan debido al crecimiento superficial de las partículas primarias, ?. Como consecuencia la dimensión fractal tiende a aumentar.
- Si las partículas primarias que conforman el aglomerado están unidas mediante fuerzas débiles, la exposición a las altas temperaturas puede llevar consigo una reestructuración del aglomerado haciendo que se vuelva más compacto y por tanto aumente su dimensión fractal, ?, ?. En este caso, existe reestructuración morfológica sin necesidad de que las partículas primarias sufran crecimiento superficial, ya que éstas varían su posición interna en el aglomerado, ?, ?. Esta reestructuración se muestra en el caso n° 2 de la Figura ??.

El primer tipo de reestructuración térmica puede suceder dentro de la cámara de combustión donde la elevada temperatura favorece la fusión de pequeñas partículas sobre la superficie de los aglomerados. El segundo tipo de reestructuración térmica se puede dar, tanto en la cámara de combustión como en el tubo de escape, si bien es el tipo de reestructuración que predomina en el tubo de escape.

En ambos casos, la reestructuración térmica lleva consigo un cambio en la anisotropía y en el área proyectada de los aglomerados, ya que varía la conformación geométrica de los mismos, ?.

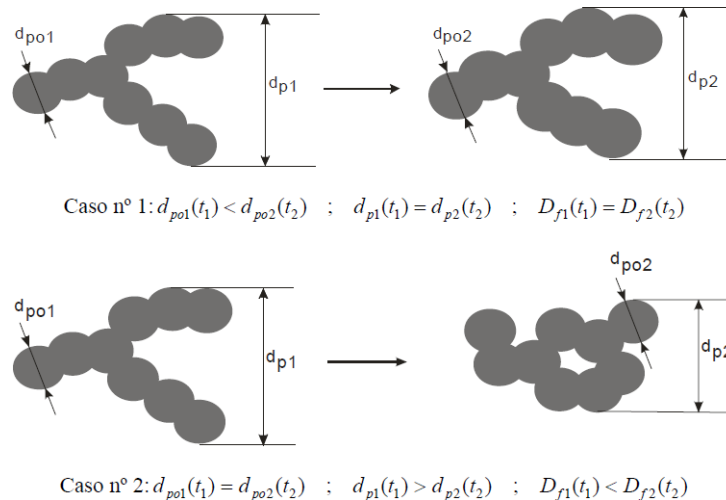


Figura 2.8. Tipos de reestructuración térmica de los aglomerados. Los subíndices 1 y 2 indican los estados previo y posterior a la reestructuración térmica

Por otra parte, dependiendo de la forma del aglomerado y del tamaño de las partículas primarias que lo componen, la velocidad de enfriamiento de la partícula varía, ya que ésta depende principalmente de su área superficial, ?.

2.3. Efectos cuantificables debidos a la morfología de los aglomerados

2.3.1. Introducción

La emisión de partículas constituye uno de los mayores problemas medioambientales atribuidos a los motores diésel. El trabajo europeo APHEIS ?, trató de cuantificar los efectos de la emisión de partículas diésel sobre la salud, en términos de mortalidad prematura y de ingresos en los hospitales. Adicionalmente, la absorción de radiación por las partículas de hollín en todo el rango de longitudes de onda de la radiación solar es conocido y además influye apreciablemente en el clima, ?.

Se sabe que la irregularidad de la partícula diésel afecta directamente al impacto medioambiental y a la salud pública por varias razones:

- Cuanto más irregulares son las partículas mayor es la relación entre el área superficial y el volumen, haciendo que aumente la capacidad de absorción de hidrocarburos.
- La irregularidad de las partículas afecta directamente a la capacidad que tienen éstas de extinguir la radiación luminosa incidente sobre ellas, por lo que afecta a la opacidad del gas portador de las partículas, haciendo que ésta aumente.
- La irregularidad de las partículas afecta al comportamiento aerodinámico de éstas, ralentizando su velocidad de sedimentación y aumentando, por tanto, su probabilidad de entrar en las vías respiratorias humanas.

- La irregularidad de las partículas aumenta la eficiencia de filtrado de los sistemas de retención de partículas tanto artificiales como las propias del cuerpo humano, ?. Concretamente tiene especial interés el conocimiento de la morfología de las partículas para el diseño de los sistemas de postratamiento de los gases de escape del motor diésel (Trampas de partículas).

Otros efectos asociados a la irregularidad de las partículas diésel son los referentes a las propiedades del transporte, como son la difusión energética y de cantidad de movimiento, y las propiedades de radiación de calor, etc. ?. La manera más común de cuantificar la irregularidad de las partículas es mediante la dimensión fractal, como se explica en B.B. Mandelbrot ?. Algunos autores como R.J. Samson et al ?, C. Van Gulijk et al ?, A.V. Filippov et al ?, K.O. Lee et al ?, han utilizado esta manera de cuantificar la irregularidad para muchos ejemplos de gran interés práctico.

2.3.2. Efectos tecnológicos

2.3.3. Efectos sobre la salud pública

Durante la respiración humana no sólo se inhala oxígeno, nitrógeno y el resto de gases que componen el aire, sino que además entran en las vías respiratorias todas las partículas que están en suspensión en el aire. Las partículas con diámetros menores a $2.5\mu\text{m}$ se llaman partículas finas y tienen una deposición alveolar pequeña ya que son interceptadas o filtradas con anterioridad en la parte bronquial. El problema está con las partículas ultrafinas, de tamaño inferior a 100 nm, que sí llegan a la región alveolar y además la tasa de deposición alveolar es muy elevada, ?, como puede verse en la Figura ??.

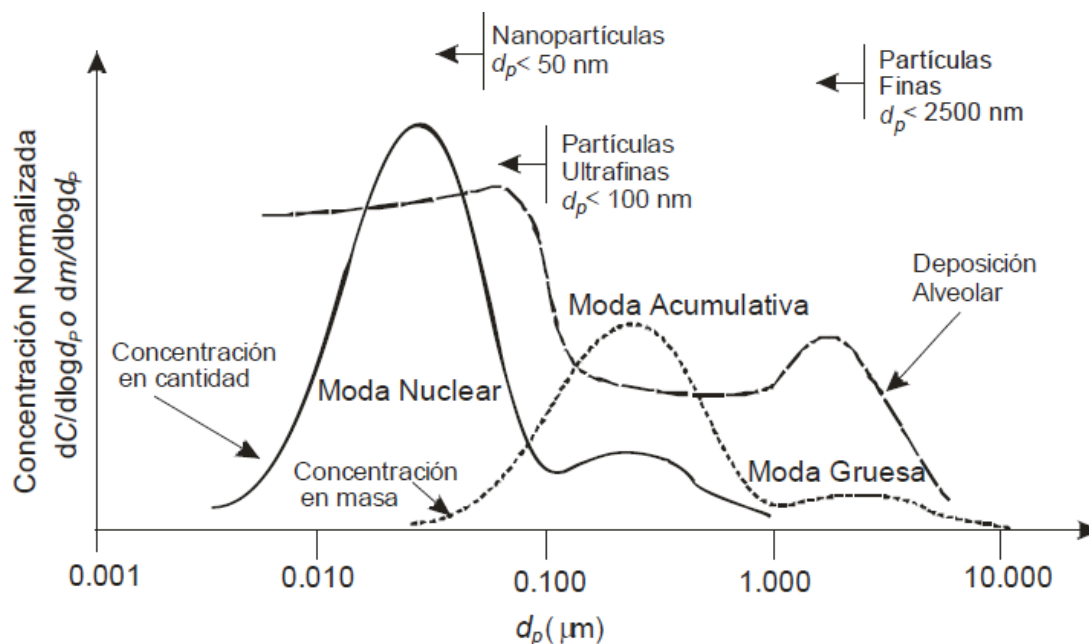
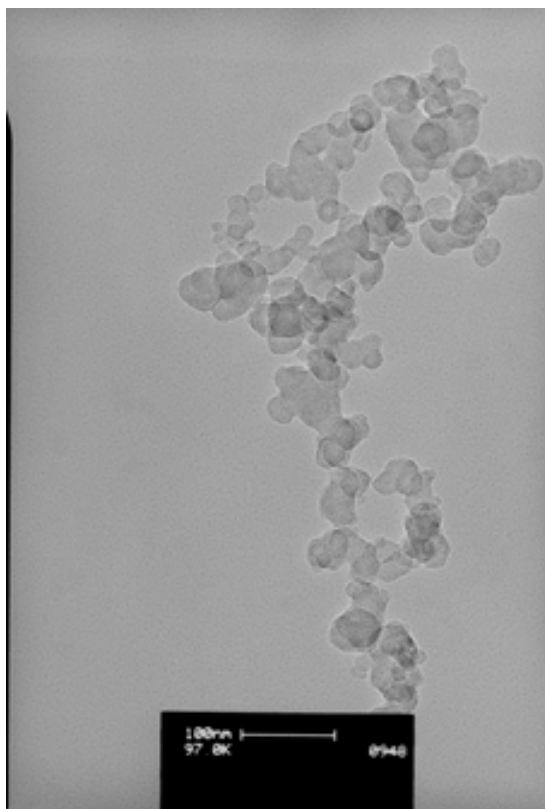


Figura 2.9. Deposición alveolar de las partículas diésel en función de su tamaño, adaptado de D.B. Kittelson ? y de J.M. Desantes et al ?.

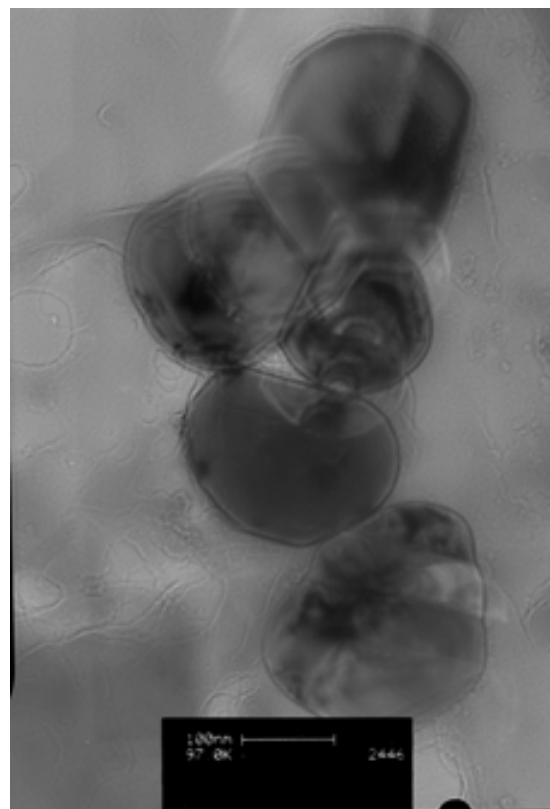
El problema de la deposición alveolar de las partículas ultrafinas, se agrava por la mayor concentración de éstas en el aire. Los motores diésel actuales producen mayor número de par-

tículas ultrafinas que sus predecesores, si bien no existen correlaciones evidentes entre el tipo de motor diésel y su antigüedad con el tipo de partículas emitidas, ?.

El humo producido por los motores diésel tiene menor tasa de deposición en los pulmones que el producido por el tabaco y que el producido por los motores de gasolina, ?. Este estudio experimental comprobó que la tasa de deposición del humo de un motor diésel sobre los pulmones es del 30 %, frente a la del humo del tabaco que es del 36 % y la del humo de un motor de gasolina, que es del 41 %. Estas cifras no son directamente proporcionales a los tamaños medios de movilidad de las partículas que son para el humo del tabaco de 183 nm, para el humo de un motor diésel de 125 nm y para el humo de un motor de gasolina de 69 nm. Tampoco son iguales las tendencias de la tasa de deposición pulmonar al variar el tamaño de las partículas: por ejemplo, la tasa de deposición del humo de tabaco apenas se ve afectada por el tamaño de las partículas, mientras las de los humos de los motores disminuyen al aumentar los tamaños. Los autores atribuyen tales diferencias precisamente a la diferente morfología de las partículas y de las unidades esféricas que las componen (mucho mayores en el caso del humo del tabaco), y señalan mecanismos como la deposición en bifurcaciones bronquiales, que afectan mucho más a las estructuras enracimadas que a las compactas, como puede comprobarse en la Figura ??.



(a) Fotografía de un aglomerado diésel típico



(b) Fotografía de una partícula de humo de tabaco

Figura 2.10. Fotografía de una partícula diésel típica ?? . Fotografía de una partícula perteneciente al humo del tabaco??

Otros efectos que pueden producir las partículas sobre la salud humana son los derivados de la propia naturaleza de estas partículas y de los distintos compuestos químicos que pue-

den llevar absorbidos en su superficie. G. Oberdörster y A. Seaton et al constataron que la inhalación de partículas lleva consigo la inflamación de las vías respiratorias, provocando un considerable daño en las mismas y en el sistema cardiovascular. La parte soluble de la partícula puede traspasar la membrana alveolar pasando a la sangre y distribuyendo su toxicidad por todo el cuerpo, mientras que la parte insoluble se queda alojada en las vías respiratorias, disminuyendo, por tanto la capacidad respiratoria. Por otro lado las partículas están compuestas por PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) que son compuestos cancerígenos. Todos estos efectos son, por tanto, consecuencia indirecta de la morfología de las partículas, en la medida en que ésta influye decisivamente sobre la probabilidad de inhalación de las mismas, y sobre la capacidad de absorción de sustancias tóxicas.

2.3.4. Impacto medioambiental

El impacto medioambiental de las partículas diésel es muy diverso. Las partículas juegan un papel muy importante en la contaminación ambiental y pueden tener un posible efecto sobre el cambio climático, y y .

Las nubes son pequeñas gotas de agua formadas a partir de la condensación del vapor de agua alrededor de un núcleo ya condensado. Las partículas en suspensión son base o núcleos alrededor de los cuáles puede condensar vapor de agua, promoviendo la formación de nubes con consecuencias climáticas adversas. El hollín en suspensión incrementa la dispersión y la absorción de la radiación solar, y reduce la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre, afectando por consiguiente el clima terrestre. Además, puede alterarse la estructura térmica de la atmósfera, reduciendo la probabilidad de lluvias y haciendo, por tanto, menos eficiente la eliminación de contaminantes de la atmósfera.

Existe un fenómeno llamado gravito-fotofóresis por el cuál las partículas tienden a subir en la atmósfera hasta alcanzar alturas desde 20 km hasta 83 km. De esta forma, las partículas quedan suspendidas en la atmósfera según su tamaño. Las más pequeñas quedan en capas superiores y las de tamaño entorno al micrómetro, en capas más bajas de la atmósfera. La presencia de estas capas aumenta tanto la reflexión de la luz solar incidente sobre el planeta, como la dispersión de luz. Al margen de la consecuente disminución de visibilidad, este efecto puede ser tan grande que puede disminuir el flujo neto de energía solar que llega a la corteza terrestre, provocando un enfriamiento en ésta, opuesto al efecto invernadero. Este efecto es más intenso cuanto mayor es la emisividad de la superficie terrestre. Por el contrario, cuando la superficie terrestre es brillante, las capas de partículas dificultan la reflexión provocando un efecto similar y potenciando el efecto invernadero. Coincide, además, que la potenciación del efecto invernadero tiene lugar en zonas más cálidas y desérticas (con superficies más reflectantes) y el enfriamiento superficial, en las zonas más frías y húmedas (por lo general más absorbente). En cualquiera de los dos casos el carácter regional o zonal de este efecto, frente al global del efecto invernadero hace que, más que mitigar o potenciar éste, el efecto más notable de la presencia de las capas de partículas sea el de dificultar la observación del efecto invernadero. El comportamiento óptico de las partículas, responsable de los fenómenos descritos, depende mucho del tamaño y de la irregularidad de las partículas y de la posible presencia en su superficie de hidrocarburos condensados.

Por otra parte, las partículas son portadoras de sustancias que pueden reaccionar con los distintos gases de la atmósfera o que pueden catalizar reacciones no deseadas en el ambiente, ?. Por ejemplo las partículas de hollín pueden contener SO_2 , el cual puede reaccionar con el agua y producir ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es arrastrado por la lluvia haciendo que ésta sea muy corrosiva, lo que se denomina lluvia ácida.

El impacto medioambiental de las partículas diésel depende directamente de la concentración, de la irregularidad, del tamaño y de la eficiencia a la extinción de luz de las partículas que estén en suspensión en el ambiente. El tiempo medio de residencia en suspensión es mayor cuanto mayor es la irregularidad de las partículas y cuanto menor es el tamaño de éstas, por lo que cuanto mayor es la irregularidad de las partículas y menor el tamaño de éstas, mayor es el impacto medioambiental de las partículas diésel. Igualmente, cuanto mayor es la eficiencia a la extinción de luz de las partículas menor es la visibilidad y mayor es el impacto medioambiental, en cualquiera de las dos formas mencionadas.

3

MÉTODOS DE ANÁLISIS FRACTAL

3.1. Geometría fractal

3.2. Conceptos básicos

3.2.1. Concepto de Dimensión

3.2.2. Dimensión fractal

3.3. Ejemplos de fractales

3.4. Hipótesis del modelado fractal

3.5. Métodos del análisis fractal

3.5.1. Métodos de Box-Counting

3.5.2. Métodos Multifractales

3.5.3. Métodos de Sistemas Funciones Iteradas (IFS)

3.6. Aplicaciones prácticas del análisis fractal

3.6.1. Análisis fractal de partículas diésel

3.6.2. Ejemplos en las ramas de la Biología y de la Botánica

3.6.3. Ejemplos en las ramas de la Geología y de la Geofísica

4

INSTALACIONES EXPERIMENTALES

4.1. Instalaciones de la UCLM

4.2. Instalaciones de la UMA

4.3. Resumen

5

MÉTODOS DE ANÁLISIS FRACTAL PROPUESTOS

5.1. Conceptos básicos

Las partículas emitidas en procesos de combustión, bien sean en llamas en hornos, quemadores o en motores diésel, forman conjuntos de partículas llamados *aglomerados*. Cada partícula constituyente de dicho aglomerado se denomina *partícula primaria*. Asimismo, los aglomerados formados en las tecnologías que involucran suspensiones sólidas coloidales están formados a menudo por partículas primarias (*monómeros*) con formas parecidas a *esférulas*, cuyos diámetros son muy uniformes en tamaño. Algunos procesos de formación de partículas tienen como resultado final la obtención de productos diferentes a los de partida. Tal es el caso de la industria de los pigmentos. Mientras, otros procesos generan subproductos, siendo la formación de hollín en el conducto de escape de un motor Diésel un ejemplo de estos últimos. Aunque los procesos de formación puedan ser muy diferentes, la formación de partículas de SiO_2 y TiO_2 llevan a la formación de partículas cuya apariencia física es muy parecida. Estos son sólo dos ejemplos de una amplia variedad de entornos industriales cuyos procesos conllevan la formación de aglomerados con morfologías que no sólo son similares, sino que también sus propiedades son muy similares las unas de las otras, con independencia del material de entrada al proceso. Las propiedades resultantes dependen fuertemente de la disposición espacial y la morfología, la cual tiene un fuerte impacto en las propiedades finales de los aglomerados.

El último es el caso de los aglomerados de hollín diésel, entre otros ?. En los estudios de simulación, es común asumir un diámetro uniforme para las partículas primarias, ?, ?, ?, ?, ?, ya que se ha probado que la polidispersidad no afecta significativamente a los parámetros morfológicos que describen el aglomerado ?. Estas partículas primarias se disponen en el aglomerado formando racimos irregulares con tamaños, formas y masas diferentes los unos de los otros. Pueden considerarse como estructuras cuasifractales y se acepta que, en el caso de estar compuestos por un número suficiente de partículas primarias pueden describirse mediante la *Ley de Potencias*, siendo la **dimensión fractal** y el **prefactor** como los parámetros característicos ?. Los tamaños tan dispersos de los aglomerados, junto con los bien conocidos efectos medioambientales y sobre la salud que tiene la morfología de los aglomerados (no sólo con respecto al tamaño sino también con respecto a la forma) ?, ? hacen necesaria una descripción cuantitativa adecuada de los aglomerados de hollín.

La forma más común de cuantificar esta irregularidad es usando la dimensión fractal, adoptada de ? partiendo de la propuesta previa de Félix Hausdorff. La aplicación de una dimensión fractal a los aglomerados de hollín diésel supone asumir que estos aglomerados se corresponden con geometrías fractales. Aunque los aglomerados de hollín se pueden clasificar como racimos granulados o granulares siguiendo la concepción original de Mandelbrot, se consideran usualmente estructuras cuasifractales, ya que no pueden ser ciertamente autosimilares (o autoescalares como las denominó Mandelbrot) a menos que estén compuestas de un número muy grande de partículas primarias.

En la literatura se han propuesto diferentes métodos experimentales para determinar la dimensión fractal de aglomerados de hollín a partir de sus imágenes planas obtenidas mediante *Microscopio de Transmisión Electrónica* (TEM por sus siglas en inglés). El más común se basa en ajuste lineal del diámetro de giro frente al número de partículas primarias, en un diagrama

log-log ?

$$\ln(n_{p_o}) = \ln(k_f) + D_f \ln\left(\frac{d_g}{d_{p_o}}\right) \quad (5.1)$$

Este método se deriva de la aplicación de la , la cual está considerada ampliamente como la ecuación característica que gobierna las estructuras fractales o cuasifractales ?, ?, ?, etc. La dimensión fractal se obtiene entonces como la pendiente de la recta de regresión, mientras que el prefactor se identifica con el valor cuya abscisa es cero. Sin embargo, este método tiene cinco desventajas importantes:

1. Es incapaz de dar una dimensión fractal y un prefactor para los aglomerados de forma individual. En cambio, da un valor medio de ambos parámetros para una población grande de aglomerados. Una descripción individual de la morfología del aglomerado abriría las posibilidades de una mejor discriminación de los efectos de las condiciones operativas del motor, tipo de combustible utilizado, condiciones térmicas en el conducto de escape, etc. sobre el tamaño, forma y efectos potenciales medioambientales de las emisiones de hollín. Pocos métodos geométricos se han propuesto para la determinación individual de la dimensión fractal de aglomerados de hollín hasta la fecha ?, ?, ?.
2. El número de partículas primarias que componen el aglomerado es desconocido, y se estima normalmente a través de otra Ley de Potencias distinta que intenta reproducir el solape entre partículas primarias cuando el aglomerado se proyecta en un plano, ?, ?, ?, ?. Sin embargo, el exponente para esta Ley de Potencias adicional, z , no se determina de forma unívoca, ya que de hecho depende de la forma y tamaño del aglomerado ?. El solape y el aplastamiento no deben confundirse: el primero es un efecto visual de las partículas ocultas tras otras partículas en la proyección plana, mientras que el último es un efecto morfológico debido a la colisión de partículas primarias que resulta en geometrías que están lejos de ser esféricas.

$$\ln(n_{p_o}) = \ln(z) + \ln\left(\frac{A_p}{A_{p_o}}\right) \quad (5.2)$$

3. El diámetro de giro del aglomerado se identifica normalmente con el diámetro de giro de su proyección plana ?, ?, ?, a pesar de que se ha probado que subestima el diámetro de giro del aglomerado tridimensional. Este error lleva a que los métodos basados en proyecciones de imágenes planas subestimen la dimensión fractal de las estructuras tridimensionales ?, ?, ?.
4. Se supone tamaño uniforme para las partículas primarias. Esta suposición podría parecer muy restrictiva. De hecho, se puede probar que se puede obtener una distribución de tamaños estadística en todos los procesos que involucran interacción de partículas ?. Sin embargo, el asumir tamaño uniforme para modelar la morfología de los aglomerados constituidos por partículas primarias ha demostrado ser un enfoque correcto al problema.

5. Las partículas primarias se asumen esféricas, sin tener en cuenta los efectos de aplastamiento, que podrían afectar al prefactor y a la dimensión fractal obtenidos γ , β , α .

La investigación doctoral que se desarrollará comienza desde la base del modelo propuesto por γ e intenta resolver los inconvenientes 2 a 4 anteriormente mencionados. La primera parte de esta investigación se dedica al análisis fractal basada no solamente en la forma de los aglomerados a partir de sus proyecciones planas, sino también a partir de su opacidad. La *Ley de Beer-Lambert*, que proporciona la transmitancia lumínica de imágenes de sólidos en escala de grises, se usó como base para determinar el número de partículas primarias ocultas detrás de las visibles. A partir del número de partículas primarias de cada aglomerado individual, su masa, momento de inercia, diámetro de giro se determinaron su densidad aparente y su dimensión fractal sin hipótesis adicionales acerca del solape y sin extrapolación de patrones promedio. Esta metodología ha sido publicada en la revista *Measurement Science and Technology* y se encuentra en el Apéndice ?? al final de esta tesis.

5.2. Hipótesis del primer modelo propuesto

5.2.1. Descripción del modelo

5.2.1.1. Evolución

5.2.1.2. Algoritmo

5.3. Hipótesis del segundo modelo propuesto

5.3.1. Descripción del modelo

5.3.1.1. Evolución

5.3.1.2. Algoritmo

5.4. Resumen

6

GENERALIZACIÓN A AGLOMERADOS CON APLASTAMIENTO

6.1. Prefactor de la Ley de Potencias k_f

6.2. Coeficiente de solape z

6.3. Coeficiente de aplastamiento. Diferencias con el coeficiente de solape

6.4. Casos particulares. Casos límite teóricos

6.4.1. Dimensión fractal 1

6.4.2. Dimensión fractal 1.5

6.4.3. Dimensión fractal 2

6.4.4. Dimensión fractal 2.5

6.4.5. Dimensión fractal 3

6.5. Resumen

7

EVALUACIÓN DE LAS HIPÓTESIS DEL MODELO

7.1. Generación de Aglomerados Fractales Tridimensionales

7.1.1. Introducción

7.1.2. Motivación

7.2. Planteamiento como problema de optimización

7.3. Solución al problema

7.3.1. Metodología

7.3.2. Condiciones de convergencia

7.3.3. Validez y rango de aplicación

7.4. Generación de imágenes bidimensionales

7.5. Método de Box–Counting

7.5.1. Desarrollo

7.5.2. Aplicación a las condiciones de contorno del método

7.5.3. Validación con aglomerados generados aleatoriamente

7.6. Estudio de la Monodispersidad

7.7. Estudio de la Esfericidad

7.8. Resumen

8

APLICACIÓN DEL MODELO

9

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Apéndice: Beer-Lambert

Teoría sobre polinomios factoriales

Desarrollo de las ecuaciones del prefactor para los casos teóricos
