



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DEPARTAMENTO DE TRANSPORTES Y TECNOLOGÍA DE PROYECTOS Y PROCESOS

GIDAI – SEGURIDAD CONTRA INCENDIOS – INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍA

TESIS DOCTORAL

**MODELADO DE LOS PARÁMETROS TÉRMICOS Y CINÉTICOS PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN AL FUEGO DE MATERIALES**

Doctorando: *Ing. Ind. Alain Alonso Ipiña*

Director de Tesis: *Prof. Dr. Daniel Alvear Portilla*



Santander, Abril de 2017

A mi padre, in memoriam

“Si he visto más lejos es porque estoy sentado sobre los hombros de gigantes”

Isaac Newton

ABSTRACT

This dissertation presents a methodology to analyse the solid phase thermal decomposition of the materials.

The information of decomposition processes provides vital data to interpret the fire behaviour of products. In order to characterize a material in a proper way, it is necessary to know how it is produced the thermal decomposition i.e. thermal and kinetic properties that govern the pyrolysis process due to heating process. The Arrhenius equation establish a relationship between the mass loss and the temperature of the material, in other words, defining the coefficients of the Arrhenius equation provides the information of the pyrolysis process. Those coefficients cannot be obtained directly from the laboratory tests. Thermal analysis techniques are the first step to obtain the Arrhenius equation coefficients and thermal properties.

Thermal analysis techniques have proven to be suitable for acquire thermal and kinetic data of the materials. Those techniques can be classified according the size of the sample. In scale of milligrams, the most common techniques are thermal gravimetric analysis (TGA) that provides information about how the material is losing its weight due to increase of temperature and differential scanning calorimetry (DSC) that offer information about the energy released or absorb by the sample. In scale of grams, cone calorimeter apparatus and fire propagation apparatus (FPA) are the most employed apparatus. Both, obtain the amount of energy released by the sample when it is subjected to a thermal source.

Once the experimental curves are obtained, there are several methods to define the thermal and kinetic properties. They can be classified as model-fitting, isoconversional and numerical approaching methods. presented in this dissertation proposes to create a method that combines a numerical optimization algorithm and a fluid dynamics simulation model (CFD) to obtain a set of kinetic and thermal properties of the materials in milligram scale, by the simultaneous approach of the TGA and DSC curves to experimental ones obtained in the laboratory tests. The assessing of both curves led to

obtain a set of kinetic and thermal parameters that allowed to obtain a comprehensive pyrolysis representation, since it collects all the information of the process, i.e. mass loss process and energy balance. The results of the approaching and conclusions are presented in this document.

Once the set of parameters characterizing the milligram scale material was determined, that set was employed to simulate some cone calorimetric tests for different radiation fluxes by computational fluid model. The data of the simulations were compared with the cone calorimetric laboratory tests. This dissertation presents the results of the comparison between scales (milligrams and grams) of the materials analysed and the effects of the scaling.

To carry out a more complete analysis of the effects of scaling and to be able to extrapolate the conclusions to different materials or families , several types of materials were analysed: lignocellulosic materials, thermoplastic polymers and thermoset polymers.

The materials analysed in this work were tested in laboratory and simulated by computational fluid dynamics models (CFD) under different boundary conditions, i.e. different oxygen levels in the surrounding atmosphere, different radiation flux levels and heating rates.

RESUMEN

Esta tesis presenta una metodología para el análisis del estudio de la fase sólida de la descomposición térmica de los materiales.

La información de los procesos de descomposición proporciona datos vitales para interpretar el comportamiento al fuego de los productos. Para caracterizar un material de manera adecuada, es necesario saber cómo se produce la descomposición térmica, es decir, las propiedades térmicas y cinéticas que gobiernan el proceso de pirólisis que se produce debido al proceso de calentamiento al que se encuentra sometido. La ecuación de Arrhenius establece la relación entre la pérdida de masa y la temperatura del material, es decir, la definición de los coeficientes de la ecuación de Arrhenius proporciona la información necesaria para conocer proceso de pirólisis. Estos coeficientes no pueden obtenerse directamente de las pruebas de laboratorio. Las técnicas de análisis térmico constituyen el primer paso para obtener los coeficientes de ecuación de Arrhenius y propiedades térmicas.

Las técnicas de análisis térmico han demostrado ser idóneas para obtener los datos térmicos y cinéticos de los materiales. Esas técnicas se pueden clasificar según el tamaño de la muestra. En escala de miligramos, las técnicas más comunes son el análisis gravimétrico térmico (TGA) que proporciona información sobre cómo pierde el peso la muestra debido al aumento de la temperatura y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) que ofrece información sobre la energía liberada o absorbida por la muestra con el aumento de temperatura. En escala de gramos, el cono calorimétrico y el *Fire Propagation Apparatus* (FPA) son los equipos más empleados. Ambos, obtienen la cantidad de energía liberada por la muestra cuando se somete a una fuente térmica.

Una vez obtenidas las curvas experimentales, existen varios métodos para definir las propiedades térmicas y cinéticas. Pueden clasificarse como métodos de adaptación de modelos, isoconversional y métodos numéricos. La metodología presentada en esta tesis propone crear un método que, aunando un método de optimización numérica y un modelo de simulación de la fluidodinámica computacional (CFD), obtenga los parámetros cinéticos y térmicos de los materiales en miligramos aproximando de forma simultánea las curvas TGA y DSC simuladas a las experimentales obtenidas en los ensayos de

laboratorio. La evaluación de ambas curvas llevó a obtener un conjunto de parámetros cinéticos y térmicos que permitió obtener una representación de la pirólisis más completa, puesto que recoge toda la información de los procesos, es decir, la pérdida de masa y el balance energético. En este documento se presentan los resultados de la aproximación y las conclusiones del análisis.

Una vez determinado el set de parámetros que caracteriza el material en escala de miligramos, ese mismo set fue empleado para simular mediante un modelo CFD los ensayos de cono calorimétrico para diferentes flujos de calor. Los datos de las simulaciones fueron comparados con ensayos de laboratorio de cono calorimétrico. En esta tesis se presentan los resultados de la comparación entre escalas (miligramos y gramos) de los materiales analizados y los efectos del cambio de escala.

Para llevar a cabo un análisis más completo de los efectos del cambio de escala, y no establecer conclusiones que se puedan limitarse a un material o una única familia, se analizaron varios tipos de materiales: lignocelulósicos, polímeros termoplásticos y polímeros termoestables.

Los materiales analizados en este trabajo fueron ensayados en laboratorio y simulados mediante modelos de fluidodinámica computacional (CFD) bajo diferentes condiciones de contorno, es decir, diferentes niveles de oxígeno en la atmósfera y diferentes niveles de flujos de calor y calentamiento.

AGRADECIMIENTOS

El autor de esta tesis desea expresar su más sincero agradecimiento a todas esas personas sin cuya colaboración y ayuda no hubiese sido llevar a cabo esta tesis.

En primer lugar quisiera agradecer al Profesor Dr. Daniel Alvear por brindarme la oportunidad de iniciarme como miembro de la comunidad científica, su apoyo y consejos en las tareas realizadas. Desearía expresar mi gratitud al proyecto PYRODESING concedido con referencia BIA2012-37890 y cofinanciado con fondos FEDER que ha posibilitado el soporte económico mediante la beca de formación de personal de investigación FPI.

Quisiera expresar mi gratitud a D. Eduardo Puente y D. David Lázaro por su ayuda y consejos en las primeras etapas de la investigación, las más complicadas.

A mis compañeros de GIDAI por su colaboración, consejos y orientación en la realización de esta tesis.

Al Profesor Dr. Carlos Fernandez Pello y su equipo del Combustion Modeling Lab por su colaboración y acogida en la Universidad de Berkeley, California.

Y por último y no menos importante a mis padres por su apoyo y paciencia.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

Abstract.....	i
Agradecimientos.....	v
Índice general.....	vii
Lista de figuras.....	xii
Lista de tablas.....	xix
Capítulo 1: introducción y objetivos.....	2
1. Justificación.....	2
2. Objetivos de la tesis.....	4
3. Tareas.....	5
4. Aportes y resultados.....	6
Capítulo 2: antecedentes.....	9
1. Hipótesis de partida.....	9
2. Trabajos previos realizados.....	9
Capítulo 3: metodología desarrollada. Preparación y ejecución de los ensayos.....	20
1. Materiales analizados.....	20
2. Ensayo de LFA.....	22
3. Ensayo de STA.....	23
3.1. Ensayo termogravimétrico (TGA).....	24
3.2. Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	25
4. Ensayos de cono calorimétrico.....	26
4.1. Medición de la concentración de oxígeno sobre la superficie de la muestra del cono calorimétrico.....	28
Capítulo 4: resultados de los ensayos.....	32
1. Ensayos de LFA.....	32
1.1. Medición de difusividades y conductividades.....	32
1.1.1. Madera de abeto.....	32
1.1.2. Conglomerado.....	33
1.1.3. Cartón corrugado.....	34
1.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).....	34
1.1.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	35

1.1.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	35
1.1.7. Resumen de los datos obtenidos.....	36
2. Ensayos de STA	37
2.1. Madera de abeto	39
2.2. Conglomerado	40
2.3. Cartón corrugado	41
2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	42
2.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	43
2.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	44
3. Ensayos de cono calorimétrico	45
3.1. Ensayos según norma ISO 5660-1:2002	45
3.1.1. Madera de abeto	46
3.1.2. Conglomerado	47
3.1.3. Cartón corrugado	48
3.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	49
3.1.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	50
3.1.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	51
3.1.7. Recopilación de los resultados	52
3.2. Ensayos para la medición de la concentración de los gases sobre la muestra del cono calorimétrico	52
3.2.1. Madera de abeto	56
3.2.2. Conglomerado	58
3.2.3. Cartón corrugado	59
3.2.4. Espuma de poliuretano (PUR).....	61
3.2.5. Policloruro de vinilo (PVC).....	63
3.2.6. Recopilación de los resultados de los ensayos	65
Capítulo 5: metodología desarrollada. Modelo de optimización de variables	68
1. Modelo de pirólisis	68
2. Esquema de reacción	71
3. Modelo de simulación para los ensayos de STA.....	73
3.1. Modelo de para la versión FDS 5.3.3	74
3.2. Modelo de para la versión FDS 6.2.0	77
3.3. Definición de las variables	78

3.3.1. Estudio de sensibilidad	80
4. Algoritmo de aproximación numérica a las curvas TGA y DSC	88
5. Modelo de simulación para los ensayos de cono calorimétrico	95
Capítulo 6: resultados de las simulaciones	99
1. Aproximación numérica a las curvas TGA y DSC	99
1.1. Resultados del método D2TGA.....	99
1.1.1. Madera de abeto	99
1.1.2. Conglomerado	101
1.1.3. Cartón corrugado	103
1.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	105
1.1.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	107
1.1.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	109
1.2. Aproximación numérica empleando FDS 5.3.3	111
1.2.1. Madera de abeto	112
1.2.2. Conglomerado	114
1.2.3. Cartón corrugado	115
1.2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	117
1.2.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	119
1.2.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	121
1.3. Aproximación numérica empleando FDS 6.2.0	123
1.3.1. Influencia de la curva DSC en el error cometido de la aproximación numérica	123
1.3.2. Madera de abeto	130
1.3.3. Conglomerado	132
1.3.4. Cartón corrugado	134
1.3.5. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	136
1.3.7. Espuma de poliuretano (PUR).....	139
1.3.8. Policloruro de vinilo (PVC).....	141
1.4. Comparación resultados entre ambas aproximaciones.....	144
1.4.1. Madera de abeto	145
1.4.2. Conglomerado	146
1.4.3. Cartón corrugado	148
1.4.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	149

1.4.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	150
1.4.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	151
1.4.7. Errores numéricos.....	153
2. Comparación curvas experimentales de cono calorimétrico con las curvas simuladas	154
2.1. Aspectos a considerar durante el cambio de escala.....	154
2.2.1. Inercia térmica	154
2.2.2. Residuo final, ritmo de calentamiento y de pérdida de masa	156
2.2. Comparativa curvas experimentales y curvas simuladas	158
2.2.1. Madera de abeto	159
2.2.2. Conglomerado	160
2.2.3. Cartón corrugado	162
2.2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)	163
2.2.5. Espuma de poliuretano (PUR).....	165
2.2.6. Policloruro de vinilo (PVC).....	166
2.3. Errores cometidos en la aproximación	168
Chapter 7: conclusions and comments	174
1. Numerical approaching to tga and dsc curves.....	174
2. Oxygen content at mixing layer in cone calorimeter test	179
3. Comparison between scales. Effects of the scaling.....	181
Capítulo 8: futuras líneas de investigación.....	195
Bibliografía.....	198

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Esquema de las tareas realizadas para llevar a cabo los objetivos de esta tesis.....	6
Fig 2. Resultados de la aproximación, Mass Loss Rate y Mass Loss para el CPVC y los flujos de calor de $20 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ y $110 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Las líneas representan los datos experimentales y los puntos los datos aproximados. Fuente: [50]	12
Fig 3. Resultados de la aproximación a las curvas HRR del cono calorimétrico. a) HIPS. Fuente: [51] b) PVC. Fuente: [52].....	13
Fig 4. Aplicación del método de D2TGA para distintos ritmos de calentamiento del LLPE. Los diferentes puntos rojos marcan los máximos. Fuente [54].....	13
Fig 5. Aplicación del método de D2TGA para distintos ritmos de calentamiento del LLPE. Los diferentes puntos rojos marcan los máximos. Fuente [57].....	14
Fig 6. Comparación de los cálculos para un modelo de pirólisis de 3 pasos llevado a cabo mediante Gpyro. a) MLR, b) Temperatura superficial. Fuente [40]	15
Fig 7. Esquema de las secciones transversales de los materiales no homogéneos. a) cartón corrugado, b) PVC.....	21
Fig 8. Portamuestras del Laser Flash Analysis.....	23
Fig 9. Esquema del STA empleado. Fuente Netzsch	24
Fig 10. Representación y fotografía de los portamuestras de DSC.....	25
Fig 11. Resultados del análisis STA: curvas TGA y DSC de madera de abeto en atmósfera de aire.....	26
Fig 12. Cono calorimétrico: a) Esquema general, b) Cono calorimétrico del laboratorio del grupo GIDAI.....	27
Fig 13. Modificación del portamuestras del cono calorimétrico. a) Montaje original según norma ISO 5660-1 b) Modificación del montaje, con los tubos analizadores añadidos.....	29
Fig 14. Ubicación de los tubos analizadores sobre el portamuestras. a) Esquema b) Fotografía del montaje.....	29
Fig 15. Ubicación de los tubos de análisis en el portamuestras del cono. a) Esquema b) Fotografía durante el ensayo de cono calorimétrico con los tubos de análisis que muestrean los gases en la zona.	30
Fig 16. Montaje del analizador de gases externo en el cono calorimétrico.....	30

Fig 17. Difusividad del abeto: a) veta horizontal b) veta vertical.	32
Fig 18. Difusividad del conglomerado: a) madera 1 b) madera 2.	33
Fig 19. Difusividad del cartón corrugado.	34
Fig 20. Difusividad del PVC: a) cara superior b) cara interior.	36
Fig 21. Resultados del STA para la madera de abeto: a) TGA y DTGA b) DSC.	39
Fig 22. Resultados del STA para el conglomerado: a) TGA y DTGA b) DSC.	40
Fig 23. Resultados del STA para el cartón corrugado: a) TGA y DTGA b) DSC.	41
Fig 24. Resultados del STA para el LLDPE: a) TGA y DTGA b) DSC.	42
Fig 25. Resultados del STA para el PUR: a) TGA y DTGA b) DSC.	43
Fig 26. Resultados del STA para el PVC: a) TGA y DTGA b) DSC.	44
Fig 27. Resultados del cono calorimétrico para la madera de abeto.	46
Fig 28. Muestra de la madera de abeto ensayada en tres diferentes instantes: a) antes, b) durante, c) después.	47
Fig 29. Resultados del cono calorimétrico para el conglomerado.	47
Fig 30. Resultados del cono calorimétrico para el cartón corrugado.	48
Fig 31. Resultados del cono calorimétrico para el LLDPE.	49
Fig 32. Resultados del cono calorimétrico para la espuma de PUR.	50
Fig 33. Resultados del cono calorimétrico para el PVC.	51
Fig 34. Resultados de la simulación de cono calorimétrico en FLUENT: a) perfil de velocidades (m s^{-1}) b) viscosidad ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$).	53
Fig 35. Resultados de la simulación de cono calorimétrico en FLUENT. Perfil de concentración de oxígeno.	54
Fig 36. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para la madera de abeto: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	56
Fig 37. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	56
Fig 38. Muestra de la madera de abeto ensayada en tres diferentes instantes: a) antes b) durante c) después.	57
Fig 39. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el conglomerado: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	58

Fig 40. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de 25 kW·m ⁻² b) flujo de calor de 50 kW·m ⁻²	58
Fig 41. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el cartón corrugado: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	60
Fig 42. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de 25 kW·m ⁻² b) flujo de calor de 50 kW·m ⁻²	60
Fig 43. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para la espuma de PUR: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	61
Fig 44. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de 25 kW·m ⁻² b) flujo de calor de 50 kW·m ⁻²	62
Fig 45. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el PVC: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	63
Fig 46. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de 25 kW·m ⁻² b) flujo de calor de 50 kW·m ⁻²	64
Fig 47. Aplicación del método de D2TGA a la TGA del cartón corrugado en atmósfera de aire.	72
Fig 48. a) Portamuestras del STA empleado en el laboratorio. b) Esquema de calentamiento del horno del STA. c) Modelo creado en FDS.....	74
Fig 49. Camino térmico entre la muestra y la referencia en el horno del STA.	75
Fig 50. Imagen del modelo de FDS6 para la representación de un ensayo de STA.....	77
Fig 51. Variación de la curva MLR (muestra-referencia), caso de referencia vs caso mutado. Los puntos representan el valor correspondiente al crecimiento del 5 % respecto al valor inicial.	81
Fig 52. Variación de la curva diferencia de temperaturas (muestra-referencia), caso de referencia vs caso mutado. Los puntos representan el valor correspondiente al mínimo de la curva.	82
Fig 53. Sensibilidad sobre la curva TGA. Tres criterios de comparación: a) Temperatura del pico de la curva MLR b) valor del pico de la curva MLR c) Temperatura del 5 % del pico de la curva MLR.	83

Fig 54. Sensibilidad sobre la curva DSC. Tres criterios de comparación: d) área encerrada entre la curva y el eje $y=0$, e) valor del pico del mínimo de la curva, d) temperatura del mínimo de la curva.	84
Fig 55. Comparación para un mismo set de parámetros térmicos y cinéticos. Resolución mediante dos versiones de FDS: a) Curvas TGA. b) Curvas DTGA (MLR).	87
Fig 56. Comparación de sensibilidades: a) Sensibilidad de la MLR para FDS 5.3.3 b) Sensibilidad de la MLR para FDS 6.2.0.	87
Fig 57. Ejemplo del SCE y evolución de una nube de puntos hacia un mínimo global. Fuente: [90]	90
Fig 58. Esquema del proceso de optimización numérica.	95
Fig 59. Representación del modelo de simulación en FDS 6.2.0 del cono calorimétrico.	97
Fig 60. Resultados del método D2TGA para la madera de abeto. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	100
Fig 61. Resultados del método D2TGA para el conglomerado. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	102
Fig 62. Resultados del método D2TGA para el cartón corrugado. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	104
Fig 63. Resultados del método D2TGA para el LLDPE. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	106
Fig 64. Resultados del método D2TGA para el PUR. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	108
Fig 65. Resultados del método D2TGA para el PVC. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N_2	110
Fig 66. Resultados de la aproximación numérica para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N_2 d) DSC atmósfera de N_2	112
Fig 67. Resultados de la aproximación numérica para la madera el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N_2 d) DSC atmósfera de N_2	114
Fig 68. Resultados de la aproximación numérica para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N_2 d) DSC atmósfera de N_2	116

Fig 69. Resultados de la aproximación numérica para LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	118
Fig 70. Resultados de la aproximación numérica para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	119
Fig 71. Resultados de la aproximación numérica para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	121
Fig 72. Resultados de la optimización exclusiva de la TGA para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.	124
Fig 73. Resultados de la optimización para los casos 2 y 3 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.	125
Fig 74. Resultados de dos ensayos de TGA al cartón corrugado en atmósfera de aire y con el mismo ritmo de calentamiento: a) ensayo 1 b) ensayo 2.....	126
Fig 75. Resultados de la optimización para los casos 4 y 5 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.	127
Fig 76. Resultados de la optimización para el caso 6 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.	128
Fig 77. Resultados de la aproximación numérica para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	130
Fig 78. Resultados de la aproximación numérica para el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	132
Fig 79. Resultados de la aproximación numérica para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	134
Fig 80. Resultados de la aproximación numérica para el LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	136
Fig 81. Resultados de la aproximación numérica para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	139
Fig 82. Resultados de la aproximación numérica para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire. c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	141

Fig 83. Resultados de las aproximaciones numéricas para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	146
Fig 84. Resultados de las aproximaciones numéricas para el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	147
Fig 85. Resultados de las aproximaciones numéricas para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire. b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	148
Fig 86. Resultados de las aproximaciones numéricas para el LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	149
Fig 87. Resultados de las aproximaciones numéricas para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	151
Fig 88. Resultados de las aproximaciones numéricas para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N ₂ d) DSC atmósfera de N ₂	152
Fig 89. a) placa térmicamente delgada; b) placa térmicamente gruesa.	155
Fig 90. Comparativa entre las curvas HRR en el cono calorimétrico para la madera de abeto: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	159
Fig 91. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el conglomerado: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	161
Fig 92. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el cartón corrugado: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	162
Fig 93. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el LLDPE. a) flujo de 25 kW·m ⁻² ; b) flujo de 50 kW·m ⁻²	164
Fig 94. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el PUR: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	165
Fig 95. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el PVC: a) flujo de 25 kW·m ⁻² b) flujo de 50 kW·m ⁻²	167

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Trabajos previos realizados para la modelización de parámetros térmicos y cinéticos.	11
Tabla 2. Tipología de los ensayos realizados en laboratorio.	20
Tabla 3. Conductividad térmica obtenida por el LFA para la madera de abeto.	33
Tabla 4. Conductividad térmica obtenida por el LFA para el conglomerado.	34
Tabla 5. Conductividad térmica obtenida por el LFA para el cartón corrugado.	34
Tabla 6. Conductividad térmica por el para el LLDPE.	35
Tabla 7. Conductividad térmica por el para el PUR.	35
Tabla 8. Conductividad térmica por el para el PVC.	36
Tabla 9. Conductividad térmica para los materiales.	37
Tabla 10. Masas iniciales, densidades y atmósferas ensayadas en el STA.	37
Tabla 11. Programa de calentamiento y ensayo de las muestras ensayadas en el STA.	38
Tabla 12. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para la madera de abeto.	46
Tabla 13. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el conglomerado.	48
Tabla 14. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para cartón corrugado.	49
Tabla 15. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el LLDPE.	50
Tabla 16. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para la espuma de PUR.	50
Tabla 17. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el PVC.	51
Tabla 18. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico. Resumen.	52
Tabla 19. Información técnica sobre el modelo de FLUENT construido.	53
Tabla 20. Datos empleados para comparar ambas configuraciones de cono calorimétrico.	55
Tabla 21. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de madera de abeto.	57
Tabla 22. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de conglomerado.	59

Tabla 23. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de cartón corrugado.	61
Tabla 24. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de espuma de PUR	63
Tabla 25. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de espuma de PVC.	64
Tabla 26. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los materiales ensayados.....	65
Tabla 27. Temperaturas de ignición y tiempos de ignición.....	66
Tabla 28. Clasificación de las expresiones matemáticas de los mecanismos de reacción. Fuente [80].....	69
Tabla 29. Estructura genérica de un archivo de entrada para un archivo de entrada en FDS 5.3.3 que modela el horno del STA.....	76
Tabla 30. Estructura genérica de un archivo de entrada para el modelado del STA en FDS 6.2.0.....	78
Tabla 31. Variables para la caracterización de cada material y submaterial en el modelo de pirólisis.	79
Tabla 32. Variables para la caracterización del residuo.	79
Tabla 33. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre la curva TGA.....	83
Tabla 34. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre la curva DSC.	84
Tabla 35. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre las curvas TGA y DSC.....	85
Tabla 36. Variables empleadas en el fichero de entrada usadas para la caracterización del sólido en el modelo de simulación de FDS y que serán optimizadas del material virgen y submateriales.	86
Tabla 37. Variables empleadas en el fichero de entrada usadas para la caracterización del sólido en el modelo de simulación de FDS y que serán optimizadas del residuo.	86
Tabla 38. Variaciones según (15) para el pico de la curva MLR y su temperatura de pico.	88

Tabla 39. Valores inferiores y superiores de cada material para iniciar el algoritmo de SCE.....	93
Tabla 40. Valores de los errores tras los diferentes ciclos en el proceso de optimización.	94
Tabla 41. Estructura genérica de un archivo de entrada para el modelado del cono calorimétrico en FDS 6.2.0.....	96
Tabla 42. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para la madera de abeto.	100
Tabla 43. Descomposición según el método D2TGA para la madera de abeto.	101
Tabla 44. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el conglomerado.	102
Tabla 45. Descomposición según el método D2TGA para el conglomerado.	103
Tabla 46. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el cartón corrugado	104
Tabla 47. Descomposición según el método D2TGA para el cartón.	105
Tabla 48. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el LLDPE.....	106
Tabla 49. Descomposición según el método D2TGA para el LLDPE.....	107
Tabla 50. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PUR.	108
Tabla 51. Descomposición según el método D2TGA para la espuma de PUR.....	109
Tabla 52. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PVC.	110
Tabla 53. Descomposición según el método D2TGA.	111
Tabla 54. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para la madera de abeto.	113
Tabla 55. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	113
Tabla 56. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	113
Tabla 57. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el conglomerado.	114

Tabla 58. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.	115
Tabla 59. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N ₂	115
Tabla 60. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el cartón corrugado.	116
Tabla 61. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.	117
Tabla 62. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N ₂	117
Tabla 63. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el LLDPE.	118
Tabla 64. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.	118
Tabla 65. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N ₂	119
Tabla 66. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PUR.	120
Tabla 67. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.	120
Tabla 68. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	120
Tabla 69. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PVC.	121
Tabla 70. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.	122
Tabla 71. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N ₂	122
Tabla 72. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.	124
Tabla 73. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.	125
Tabla 74. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.	127
Tabla 75. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.	127
Tabla 76. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.	128
Tabla 77. Errores cometidos en todos los casos analizados.	129
Tabla 78. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para la madera de abeto.	131

Tabla 79. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	131
Tabla 80. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	131
Tabla 81. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el conglomerado.	133
Tabla 82. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	133
Tabla 83. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	133
Tabla 84. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el cartón corrugado.	135
Tabla 85. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	135
Tabla 86. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	135
Tabla 87. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el LLDPE.	137
Tabla 88. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el LLDPE.	137
Tabla 89. Descomposición según el método D2TGA.	138
Tabla 90. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	138
Tabla 91. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	139
Tabla 92. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PUR.	140
Tabla 93. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	140
Tabla 94. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	141
Tabla 95. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PVC.	142
Tabla 96. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PVC.	143
Tabla 97. Descomposición según el método D2TGA.	143

Tabla 98. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.	144
Tabla 99. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N ₂	144
Tabla 100. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para la madera de abeto.	146
Tabla 101. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el conglomerado.	147
Tabla 102. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el cartón corrugado.	149
Tabla 103. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el LLDPE.	150
Tabla 104. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el PUR.	151
Tabla 105. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el PVC.	152
Tabla 106. Errores numéricos cometidos en las aproximaciones numéricas realizadas	153
Tabla 107. Números de Biot de los diferentes materiales en los ensayos de cono calorimétrico.	156
Tabla 108. Ritmos de calentamiento de la muestra en los ensayos de cono calorimétrico.	157
Tabla 109. Velocidad máxima de pérdida de masa (s ⁻¹) en los ensayos de laboratorio.	158
Tabla 110. Cantidad de residuo (%) tras el ensayo para los diferentes materiales y ensayos.	158
Tabla 111. Errores entre curva experimental y simuladas para la madera de abeto.	160
Tabla 112. Errores entre curva experimental y simuladas para el conglomerado.	161
Tabla 113. Errores entre curva experimental y simuladas para el cartón corrugado.	163
Tabla 114. Errores entre curva experimental y simuladas para el LLDPE.	164
Tabla 115. Errores entre curva experimental y simuladas para el PUR.	166
Tabla 116. Errores entre curva experimental y simuladas para el PUR.	167

Tabla 117. Errores cometidos en el valor del pico de la curva HRR en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.	168
Tabla 118. Errores cometidos en el tiempo del pico de la curva HRR en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.	169
Tabla 119. Errores cometidos en el tiempo de ignición en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.....	170
Tabla 120. Errores cometidos en la carga de fuego en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.....	171

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo surge de la necesidad de profundizar en el conocimiento de la respuesta de los materiales frente a altas temperaturas. El conocimiento sobre el comportamiento de los materiales cuando se encuentran sometidos a altas temperaturas resulta clave para el desarrollo y mejora de sus prestaciones. Este aspecto es clave, por ejemplo, tanto para aquellos materiales cuyo objetivo sea su empleo como combustibles sólidos para los que se requiere una máxima eficiencia energética, como para aquellos materiales empleados en construcción, transporte, edificación, instalaciones eléctricas, etc., donde se requiere, como parte inherente a su calidad, prestaciones relativas a su reacción al fuego.

El enfoque tradicional de caracterización de un material ante variaciones térmicas provocadas por un fuego es el realizado mediante el método prueba-error (procesos de certificación) y el análisis de la carga energética total disponible o carga de combustible. Esta forma de evaluar las prestaciones y comportamiento del material, además de resultar económicamente muy costoso, proporciona únicamente el resultado final del material, perdiéndose información de los procesos de reacción impidiendo aportar más conocimiento para reducir las ineficacias del proceso de diseño.

Esta tesis aborda la tarea de comprensión y análisis de los procesos de reacción que se producen en el calentamiento del material, a través del estudio de los parámetros cinéticos que caracterizan los procesos de combustión y descomposición que experimentan los materiales.

El análisis del proceso de combustión de los materiales sólidos puede ser dividido en dos fases: una fase gaseosa y una fase sólida.

La fase gaseosa de los procesos asociados a los fenómenos de combustión ha sido ampliamente estudiada, e incluso se han desarrollado modelos computacionales que han resultado fundamentales en el entendimiento que hoy poseemos acerca de estos procesos. Estos procesos de combustión están industrialmente muy extendidos, tanto en lo que respecta a la obtención

de energía (motores, calderas, reactores, etc.) como en el aprovechamiento termodinámico de los gases resultantes de la combustión (aviones, barcos, etc.). Esto ha propiciado que exista gran cantidad de datos acerca de los parámetros a utilizar en la fase gas de estos modelos.

Por otra parte, la caracterización de la fase sólida, o pirólisis, no ha tenido el mismo grado de desarrollo. En las últimas décadas, se han llevado a cabo numerosos estudios que tratan de obtener, mediante ensayos experimentales, los parámetros que determinan y caracterizan la respuesta de un sólido ante un ataque térmico.

Los modelos empleados para la caracterización del proceso de pirólisis de los materiales han evolucionado de forma paralela a las capacidades computacionales y a la adquisición de destrezas en la aplicación de nuevos ensayos de caracterización de materiales que provienen de campos como el de la ingeniería química. Así, se utilizan modelos que no sólo caracterizan las propiedades térmicas de los materiales (conductividad, calor específico, emisividad, ...), sino también los mecanismos y ritmos de reacción de los procesos de pérdida de masa asociados a las reacciones de descomposición, propiedades que comúnmente se asocian al denominado triplete cinético, definido por la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción. Esta tesis abarca estudio y caracterización de la fase sólida de la combustión del sólido.

Para obtener la información y caracterizar los materiales en fase sólida se emplean comúnmente las siguientes técnicas experimentales, que se pueden clasificar según el tamaño de la muestra en dos tipos: escala de miligramos donde se emplearán el equipo de análisis STA (*Simultaneous Thermal Analysis*), que lleva a cabo de manera simultánea un análisis termogravimétrico (TGA – ASTM-E11131 o ISO 11358-1 [1] [2]) y un análisis de calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* DSC - ASTM-E1356 o ISO 111357-1 [3] - [4]) y el equipo de ensayo LFA (*Laser Flash Analysis* – ASTM-E-1461 o ISO 22007-4 [5] [6]), y la escala de gramos en la cual se suelen emplear los equipos de cono calorimétrico (ASTM-E-1354-16a o ISO 5660-1 [7] [8]) y FPA (*Fire Propagation Apparatus* – ASTM E2058-13a o ISO 12136 [9] [10]).

Las técnicas de análisis en la escala de miligramos permiten obtener la información del comportamiento del material según el calentamiento, como por ejemplo la pérdida de masa (curva TGA), la energía liberada o absorbida por el material (curva DSC) y la difusividad a distintas temperaturas (LFA). Las técnicas de TGA y DSC permiten el controlar la

concentración de los gases la atmósfera del ensayo, así como el ritmo de calentamiento al que se somete a la muestra.

Las técnicas de análisis en la escala de gramos permiten caracterizar una muestra de mayor tamaño. Esta tipología de análisis ofrece información sobre la pérdida de masa y energía liberada durante el proceso de calentamiento de la misma. En esta escala, el control de los gases de la atmósfera es más complejo. El ensayo de cono calorimétrico normalizado es ejecutado en la atmósfera ambiente mientras que el ensayo de FPA normalizado permite la modificación del nivel de concentración de oxígeno durante el ensayo.

Los ensayos anteriormente citados permiten la caracterización y estudio de la pirólisis y de la combustión de los materiales obteniendo las curvas del comportamiento del material e identificando los fenómenos químicos y físicos que ocurren durante el calentamiento del mismo. Para identificar y caracterizar estos fenómenos numéricamente, habitualmente son empleados distintos modelos de pirólisis que se implementan en los diferentes software de simulación mediante ecuaciones como la de Arrhenius [11] apoyados en los diferentes tipos de métodos de aproximación y optimización numérica, o bien en los métodos denominados de *fitting* o isoconversionales.

En este trabajo se analizó y creó, en escala de miligramos, una metodología que permite obtener las propiedades termogravimétricas y la energía liberada por los materiales mediante la aproximación numérica a las curvas experimentales de TGA y DSC simultáneamente. Posteriormente con esas propiedades cinéticas obtenidas, se definió un modelo de simulación computacional simulando el ensayo de cono calorimétrico tras el cual se comparan los resultados de la simulación con los ensayos de cono calorimétrico realizados en el laboratorio. Se estudió para cada material diversos flujos de calentamiento y atmósferas, analizando los efectos del cambio de escala. Este trabajo ha permitido sentar las bases para la descripción computacional de ensayos de diferentes escalas.

2. OBJETIVOS DE LA TESIS

Esta tesis plantea la consecución del siguiente objetivo:

Obtener un método que, combinando la información de la parte termogravimétrica y la parte energética, es decir, de los resultados de ensayos termogravimétricos (TGA) y de

calorimetría diferencial (DSC) de un material dado, se obtenga su esquema global de reacción y sus propiedades térmicas y cinéticas, aproximando numéricamente ambas curvas de forma simultánea que permita mejorar la predicción del comportamiento del material en escalar de tamaño mayor.

3. TAREAS

Para la realización y consecución de los objetivos de esta tesis, se exponen a continuación las tareas llevadas a cabo:

1. Revisión bibliográfica de trabajos realizados anteriormente en la temática.
2. Definición y ejecución de los ensayos en escala de miligramos: ensayos de STA y LFA.
3. Definición y ejecución de los ensayos en escala de gramos: ensayos de cono calorimétrico.
4. Definición del mecanismo de pirólisis, del esquema de reacción y de las variables térmicas y cinéticas para la definición del modelo computacional de fluidos que permita realizar las simulaciones del ensayo de STA para cada uno de los materiales analizados.
5. Realización de la aproximación numérica a las curvas obtenidas en los ensayos de STA, realizando la aproximación a la pérdida de masa y la energía liberada o absorbida. Obtención del set de parámetros térmicos y cinéticos.
6. Definición del modelo de simulación computacional con el set de parámetros obtenido anteriormente, para la simulación un ensayo de cono calorimétrico.
7. Análisis y comparación de los resultados obtenidos, experimentales y computacionales en el cono calorimétrico. Establecimiento de similitudes y diferencias entre las escalas de miligramos y gramos analizadas comparando: tiempo de ignición, máxima velocidad de cesión de calor y cantidad de energía total liberada. Análisis de la atmósfera y nivel de oxígeno sobre la muestra en el cono calorimétrico en la cual se lleva a cabo la descomposición térmica del material y comparación con el ensayo de STA.

El esquema de las tareas representadas es el indicado en la Fig 1:

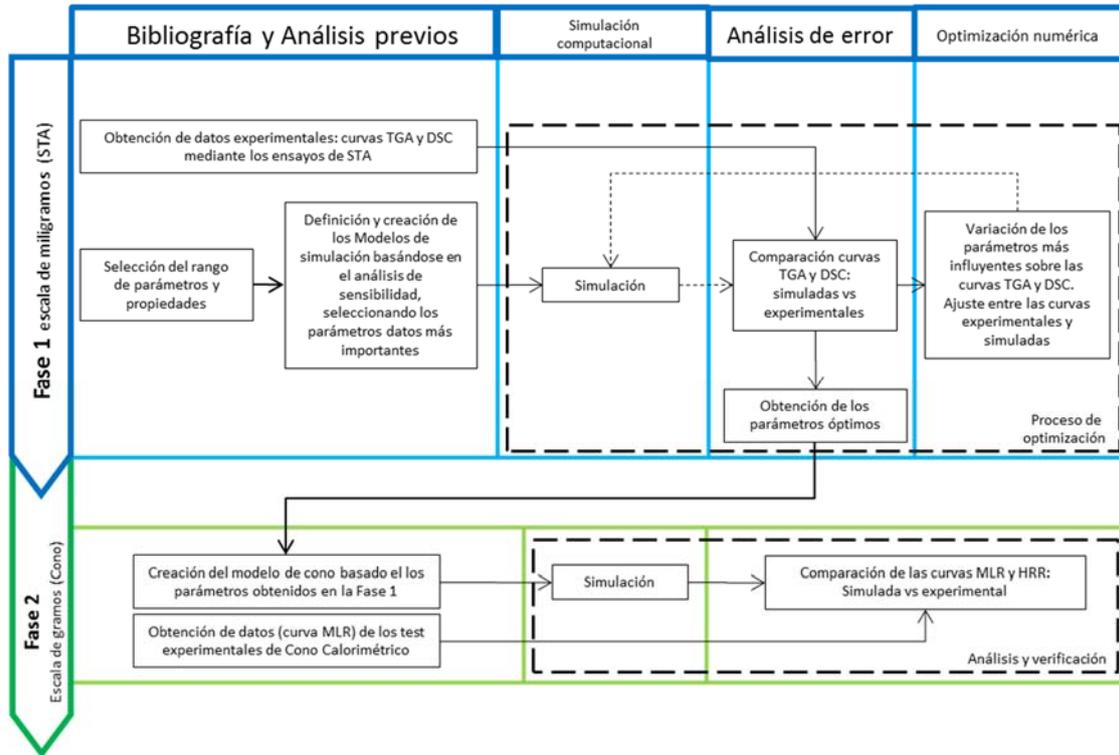


Fig 1. Esquema de las tareas realizadas para llevar a cabo los objetivos de esta tesis.

4. APORTES Y RESULTADOS

El presente trabajo pretende constituir un paso significativo en la caracterización térmica de los materiales, aunando de forma simultánea la caracterización térmica basada en el análisis termogravimétrico y el análisis energético.

Este enfoque permitirá conocer, no sólo cómo se descompone el material (pérdida de masa), sino también evaluar la energía que desprende o absorbe el material, ofreciendo un análisis más completo sobre el proceso de pirólisis del material.

Una vez establecidas y determinadas las propiedades térmicas y la cinética de la descomposición del mismo mediante el análisis del STA, se analizan los efectos de un cambio de escala (muestras de un tamaño superior) en el análisis térmico, sentando las bases para la descripción computacional de ensayos de diferentes escalas.

Los resultados obtenidos muestran cómo la caracterización y aproximación numérica a la curva TGA con el modelo de pirólisis y el esquema de reacción genérico para los materiales analizados obtiene buenos resultados y errores numéricos muy bajos. La aproximación

numérica a la curva DSC no es tan precisa como la aproximación a la curva TGA. En el presente documento se exponen los diferentes intentos de aproximación de la curva DSC, proponiendo finalmente el método que menos error comete en la aproximación.

Los datos de las variables cinéticas y térmicas, obtenidos gracias a la aproximación numérica, fueron empleados para simular esos mismos materiales en los ensayos de cono calorimétrico. Los resultados de estas simulaciones fueron comparados con los datos experimentales obtenidos en el cono calorimétrico.

El cambio de escala entre ensayos, de escala de miligramos a escala de gramos, fue analizado teniendo en cuenta varios factores: el espesor térmico de las muestras ensayadas en el cono calorimétrico (factor relacionado con la inercia térmica), qué ritmo de calentamiento del cono se aproxima más al ritmo de calentamiento del STA, qué atmósfera empleada en los ensayos STA consigue que los datos obtenidos se aproximen más a los resultados del cono calorimétrico (donde la atmósfera de ensayo es del 21% de O₂). Adicionalmente, pese a que los ensayos de cono calorimétrico son ejecutados siempre en esa atmósfera, se estudió el porcentaje de oxígeno sobre la muestra durante el ensayo, con el objeto de analizar si se mantiene la concentración inicial de oxígeno durante la aparición de la llama o si desciende la concentración. Los resultados mostraron que no siempre se mantiene el nivel del 21 % inicial.

Los resultados obtenidos en la comparación muestran cómo el factor de inercia térmica es muy importante a la hora de caracterizar el material en el cono calorimétrico. Este factor no se tiene en cuenta en la caracterización en los ensayos de STA debido al tamaño de las muestras. De entre las diferentes muestras ensayadas en el cono, las que pueden considerarse como térmicamente delgadas obtienen una muy buena representación, puesto que es una característica que cumplen las muestras ensayadas en el STA.

Como norma general, los ensayos de cono realizados a un ritmo elevado obtienen una mayor similitud en comparación con los ensayos de STA.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

1. HIPÓTESIS DE PARTIDA

La respuesta de un material cuando experimenta un calentamiento a altas temperaturas puede caracterizarse a partir de la definición de un esquema reactivo global basado en los cambios apreciables del ritmo de pérdida de masa y cuyas reacciones (cada una de ellas) están definidas por un número de parámetros físicos y químicos que pueden obtenerse mediante ensayos termogravimétricos y de calorimetría diferencial y una optimización computacional controlada de los mismos frente al propio ensayo.

La realización de esta tesis parte de la siguiente hipótesis:

Si los parámetros físicos y químicos que definen al material se obtienen de una forma más completa, combinando la información de la parte termogravimétrica y la parte energética, se mejorará la predicción del comportamiento del material en escalar de tamaño mayor.

2. TRABAJOS PREVIOS REALIZADOS

Las técnicas de análisis térmico [12], que vienen empleándose de manera habitual para la obtención de las propiedades cinéticas y térmicas de los materiales [13], permiten caracterizar la fase sólida de la descomposición térmica de los materiales.

Para poder obtener los valores numéricos de las propiedades térmicas y cinéticas de las curvas que proporcionan las técnicas de análisis térmico existen varios métodos: los denominados de *fitting* (Cheng y Fong, Freeman-Carrol, Chang) como los utilizados en los trabajos [14], [15] y [16] o los denominados como “isoconversional” (Vyazovkin, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose) como por ejemplo empleados en los trabajos [17] [18] [19]. Estos métodos obtienen los valores cinéticos y térmicos de una forma directa. En el trabajo de Şerbănescu [20] se recoge una breve revisión de todos estos métodos aplicados al estudio de la pirólisis de la celulosa.

Otra forma comúnmente utilizada, especialmente en los últimos años y en paralelo con la evolución de las capacidades computacionales, ha sido el empleo de métodos numéricos para la determinación de las propiedades térmicas y cinéticas. Esta metodología resulta especialmente empleada cuando se utilizan programas de simulación computacional que tienen implementados modelos de pirólisis para la caracterización de la misma como Gpyro [21], ThermaKin [22], FireFOAM [23] o FDS [24].

El trabajo de Lautenberger y Fernández-Pello “*Optimization algorithms for material pyrolysis property estimation*” [25] recopila los trabajos realizados empleando esta técnica, clasificándolos por el material, el método numérico de estudio y el tipo de experimento realizado. La siguiente Tabla 1 muestra los trabajos recogidos en este trabajo:

Autor/es	Año	Referencia	Método Numérico	Tipo de estudio	Materiales analizados
de Ris & Yan	1998	[26]	Excel	FPA	Conglomerado, contrachapado
Kanevce et al.	1999	[27]	NR/SD	A medida	Compuesto fenólico
Şahin et al.	2001	[28]	GA	TGA	Pentaborato de amonio
Zhao & Dembsey	2005	[29]	Excel	FPA	Madera, FRP
Theuns et al.	2005	[30]	DSM	Slab	Conglomerado
Rein et al.	2005	[31]	GA	TGA	Espuma de PU
Rein et al.	2006	[32]	GA	TGA	Espuma de PU
Lautenberger et al.	2006	[33]	GA	Cono	Madera, PMMA, Espuma
Lee	2006	[34]	Manual	Cono	Madera, PMMA, Espuma
Lautenberger	2007	[35]	GA	Cono, TGA	Madera, PMMA, PU, intumescence
Matala	2008	[36]	GA, Manual	Cono, TGA	Madera, PVC, PMMA
Saha et al.	2008	[37]	HGA	TGA	PET, LDPE, PP
Reddy et al.	2008	[38]	GA	TGA	Madera, PVC, PMMA
Matala et al.	2008	[39]	GA	TGA	Madera, PVC, PMMA

Lautenberger et al.	2008	[40]	GA	TGA, FPA	Compuesto de polyester
Lautenberger et al.	2009	[41]	GA	Cono	PMMA, PE
Lautenberger & Pello	2009	[42]	GA	Cono, TGA	Madera, PMMA, PU, intumescence
Lautenberger & Pello	2009	[43]	GA	Cono	Madera
Bustamante	2009	[44]	GA	TGA	PU
Kim et al.	2009	[45]	GA	TGA, FPA	Compuesto de polyester
Webster	2009	[46]	SHC	Cono	Alfombra, FRP, panel fenólico
Matala et al.	2009	[47]	GA	Cono	PVC, PMMA, cable eléctrico
Webster et al.	2010	[48]	SHC	Cono	Alfombra
Chaos et al.	2010	[49]	SCE	FPA	Cartón corrugado, CPVC
Chaos et al.	2010	[50]	SCE	FPA	PMMA, Cartón corrugado, CPVC

Tabla 1. Trabajos previos realizados para la modelización de parámetros térmicos y cinéticos.

De entre los trabajos que se muestran en la Tabla 1, son destacables los trabajos de Rein y otros [31] donde se emplearon algoritmos genéticos (GA) para la estimación de las propiedades térmicas y la temperatura de la superficie de materiales como la madera y espuma de PMMA en los ensayos de cono calorimétrico. Otro trabajo interesante de Rein y otros [32] se emplearon algoritmos genéticos para la determinación de las propiedades cinéticas de la espuma de poliuretano (PUR) en ensayos de TGA. En la Tabla 1 se recoge también la tesis doctoral de Webster [46] en la cual se emplearon algoritmos genéticos y el método numérico *stochastic hill-climber* (SHC) para determinar el ritmo de pérdida de masa en ensayos de cono calorimétrico. En el trabajo de Ghorbani y otros [48] se proponen varios modelos de pirólisis con un mecanismo de una única reacción para realizar una aproximación numérica en cono calorimétrico, analizando los tejidos empleados en los tapizados de los muebles.

Por último, cabe destacar de entre los trabajos de la anterior tabla, el trabajo de Chaos y otros [50] donde se empleó el método numérico *Shuffle Complex Evolution* (SCE) para determinar

las propiedades del cartón corrugado, el CPVC y el PMMA mediante modelos de pirólisis implementados en programas de simulación CFD, donde se aproximaron numéricamente las curvas TGA y MLR en este caso ensayadas mediante FPA. La Fig 2 muestra los resultados para el modelado del CPVC.

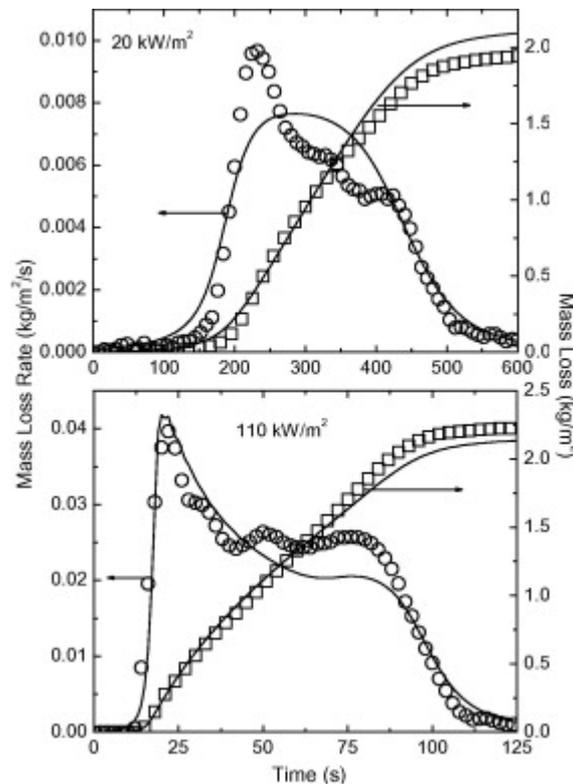


Fig 2. Resultados de la aproximación, Mass Loss Rate y Mass Loss para el CPVC y los flujos de calor de $20 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y $110 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Las líneas representan los datos experimentales y los puntos los datos aproximados.

Fuente: [50]

Más recientemente (fuera de los trabajos recogidos en la Tabla 1), Stoliarov y otros [51] [52] emplearon como entorno de trabajo el software de modelización Thermakin. Estos trabajos se centraron en elaborar un modelo de pirólisis y ajustar las variables que componen dicho modelo mediante los datos obtenidos con distintas técnicas de análisis como DSC, TGA, MCC (*Microscale combustion calorimetry*). Con esos datos se comprobó la aproximación de dicho modelo de pirólisis a las curvas experimentales HRR del cono calorimétrico en varios flujos. Los trabajos se dividieron en el estudio de polímeros sin residuo tipo char (PMMA, HIPS, PS, HDPE) y polímeros tipo char (PC, PVC). La Fig 3 muestra los resultados de un material para cada uno de los trabajos.

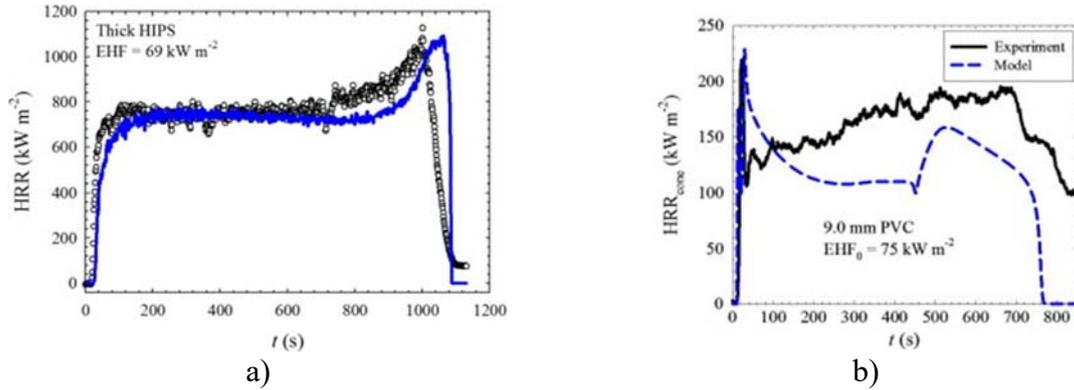


Fig 3. Resultados de la aproximación a las curvas HRR del cono calorimétrico. a) HIPS. Fuente: [51] b) PVC.

Fuente: [52]

Otro trabajo a destacar es el trabajo de Capote y otros [53] donde se emplearon técnicas analíticas para obtener el triplete cinético a partir de las curvas TGA y DSC, y se tomaron como valores para iniciar la aproximación a la curva HRR del cono calorimétrico mediante los algoritmos evolutivos implementados en el software Gpyro.

Un trabajo a destacar y sobre el que se basa parte de esta tesis, es el método para la determinación del esquema de reacción elaborado por Lázaro y otros [54], en el cual se analiza la caracterización de los mecanismos y ritmos de reacción de procesos de pérdida de masa asociados a la liberación de combustibles volátiles (triplete cinético) basándose en los cambios de la curva TGA y sus derivadas DTGA y D²TGA. La Fig 4 muestra la aplicación del método a la descomposición del LLDPE.

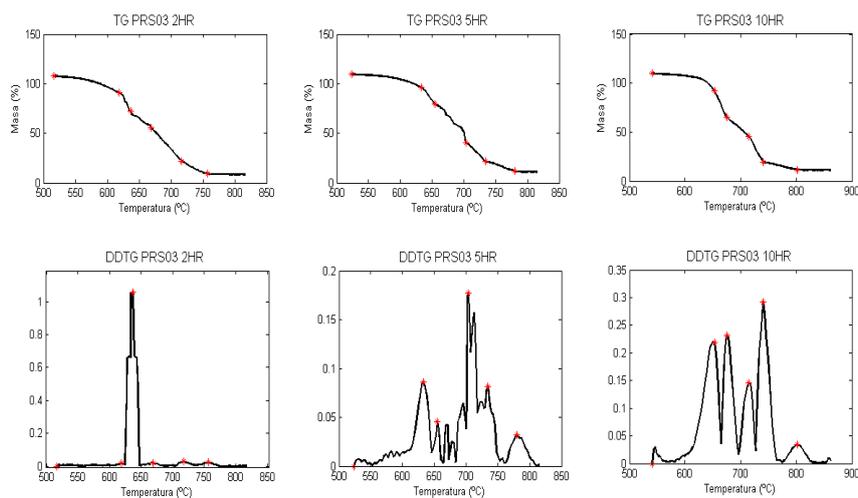


Fig 4. Aplicación del método de D²TGA para distintos ritmos de calentamiento del LLDPE. Los diferentes puntos rojos marcan los máximos. Fuente [54]

Existen también trabajos donde se han analizado las capacidades de los métodos numéricos en relación al número de reacciones en su modelado, al rango de entrada de las variables, de la diversidad de la familia de los datos de entrada, etc. El trabajo de Puente y otros [55] presenta un análisis realizado en un método de optimización basado en algoritmos genéticos de los efectos de acotar los rangos de partida en la búsqueda de un significado físico, en la optimización y la variabilidad que los resultados de esta metodología producen en la evolución de los distintos parámetros durante la caracterización.

También hay trabajos donde se analizan para un mismo material, la precisión de los resultados de los diferentes modelos de pirólisis en la aproximación. En el trabajo de Ghorbani y otros [56] se propusieron varios modelos pirólisis con una única reacción, para caracterizar mediante métodos numéricos la combustión del PVC en el cono calorimétrico bajo varios flujos.

Un trabajo a destacar sobre el empleo del método de aproximación SCE es el de Hasalová y otros [57] que empleó el método SCE para determinar los parámetros cinéticos de la madera de haya. Este trabajo va más allá, analizando el efecto del número de iteraciones y de la inicialización de los parámetros en la eficiencia de la búsqueda de la solución. La siguiente Fig 5 muestra los resultados para dos ritmos de calentamiento de TGA, y 10 formas de aproximación para cada uno.

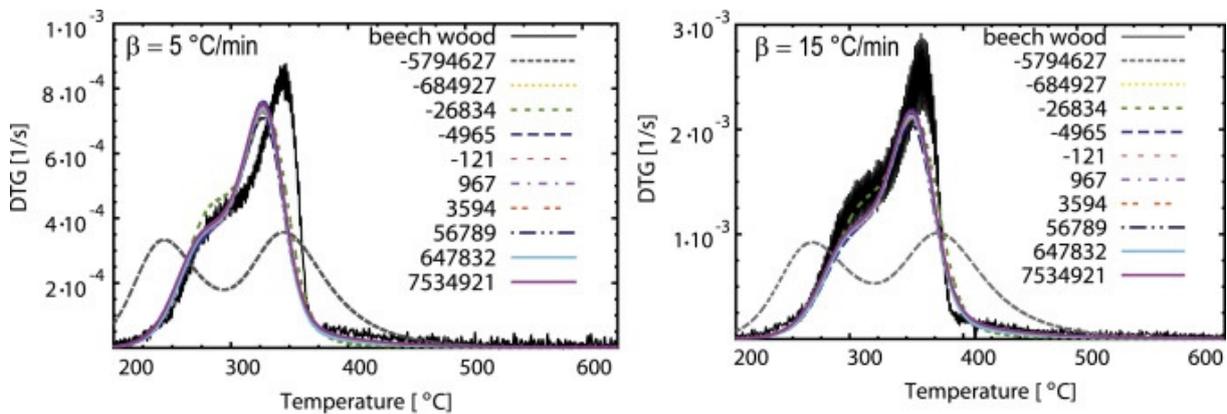


Fig 5. Aplicación del método de D2TGA para distintos ritmos de calentamiento del LLPE. Los diferentes puntos rojos marcan los máximos. Fuente [57]

Todos estos trabajos mencionados anteriormente, de análisis del combustible en su fase sólida buscan la aproximación y optimización a las curvas TGA, en caso de tratarse de ensayos en la escala de microgramos, o bien a la curva del ritmo de pérdida de masa o *Mass Loss Rate* (MLR) en el caso de tratarse de un análisis de *bench-scale*, es decir, basándose en cómo varía la masa durante el calentamiento de la muestra. Aunque hay algunas excepciones, donde adicionalmente a la optimización y análisis de las curvas relacionadas con la masa, se incorporan como objetivo a optimizar características relacionadas con la energía como por ejemplo la temperatura superficial.

Trabajos como el de Lautenberger y otros [40], en donde adicionalmente al objetivo de la aproximación a la curva MLR obtenida de ensayos en FPA, se empleó la temperatura superficial para caracterizar un retardante en base a polyester mediante un modelo numérico que considera un mecanismo de reacción de 3 pasos. Análogamente Lautenberger y otros [42] emplearon también la temperatura superficial junto a la MLR como objetivo de optimización para cuatro experimentos térmicos diferentes empleando el software Gpyro. La siguiente Fig 6 muestra la aproximación llevada a cabo en [40] para el compuesto de fibra reforzado de polyester ensayado en el FPA con un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Se puede ver que analizó tanto la MLR a), como la temperatura superficial b), entre otras temperaturas.

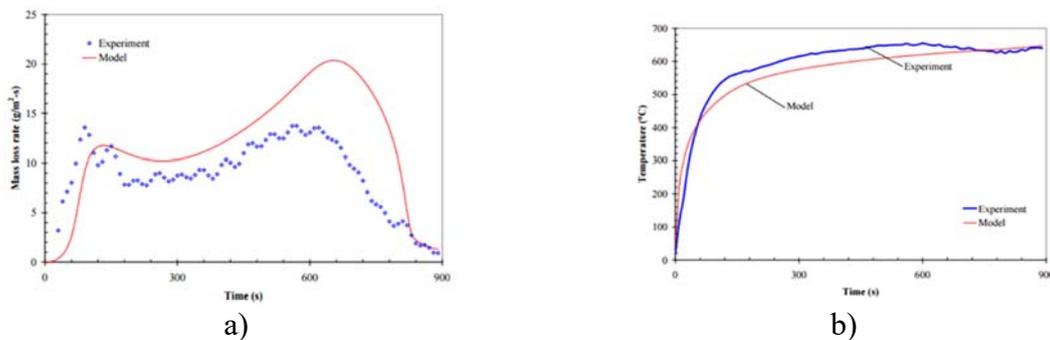


Fig 6. Comparación de lo cálculos para un modelo de pirólisis de 3 pasos llevado a cabo mediante Gpyro. a) MLR, b) Temperatura superficial. Fuente [40]

En la ingeniería de protección ante incendios es razonable considerar el calor de reacción como un objetivo a analizar y a tener en cuenta en los experimentos y en su caracterización. Por ello parece razonable considerar, como nuevo objetivo en la caracterización, la energía liberada o requerida por la muestra durante su calentamiento.

Teniendo en consideración la idea expuesta en el párrafo anterior, recientemente en los últimos años, se han realizado trabajos incorporando al objetivo de la aproximación de la masa o de su ritmo de pérdida, objetivos adicionales como la temperatura superficial, o los picos de la curva DSC para establecer los valores del calor de reacción.

A parte de los trabajos anteriormente citados [40] [42], en los trabajos de Stoliarov y otros [58] y [59] se emplearon las curvas TGA y DSC para ajustar el modelo numérico que permitió obtener las propiedades cinéticas de dos tipos de polímeros atendiendo al tipo de residuo que generan, tipo carbonizado y no carbonizado. En el estudio realizado por Stoliarov y otros [60] los autores proponen un método para emplear la curva DSC en la determinación del calor de gasificación, aplicando este método al estudio de 10 polímeros comúnmente empleados la industria. En el trabajo de Stoliarov y otros [61] se realizó un estudio global, con varias técnicas de laboratorio, para la obtención de un modelo de pirolisis y un set de parámetros térmicos y cinéticos, basándose en las curvas TGA, curvas DSC, técnicas de absorción infrarroja y gasificación por radiación. En el trabajo de Witkowski y otros [62], la curva DSC y el calorímetro de flujo *pyrolysis-combustion* fueron empleados para realizar y obtener un modelo de pirolisis para el cartón corrugado. Por último, en el trabajo de Li y otros [63], se emplearon algoritmos genéticos para optimizar las curvas TGA y obtener así las propiedades cinéticas, al mismo tiempo que los picos de las curvas DSC fueron empleados para caracterizar y determinar el calor liberado en los procesos de pirolisis.

Todos estos trabajos previos, muestran que la inclusión de la energía o la temperatura superficial como objetivo adicional al de la masa, proporcionan un modelo de pirólisis más completo y un set de parámetros térmicos que caracterizan de una forma más global el material de estudio.

Los trabajos realizados previamente y citados en este apartado que utilizan métodos numéricos para la caracterización del material, utilizan únicamente la masa o su ritmo de pérdida como objetivo a aproximar u optimizar numéricamente, independientemente de la escala en la que se haya estudiado el material; miligramos (TGA) o en escala de gramos (cono calorimétrico, FPA, ...). En la escala de miligramos, estos trabajos plantean exclusivamente el empleo de la curva DSC para obtener la información que permita calcular las variables mediante los valores del área bajo sus picos.

La tesis presentada en este documento, emplea ambas curvas de forma simultánea, la masa (TGA) y la energía (DSC) para la obtención de un set de parámetros mediante el empleo de métodos de aproximación numérica empleando como objetivo de aproximación y optimización numérica., que posteriormente analizará su idoneidad y en qué circunstancias se muestra válida cuando la muestra se ve sometida a un calentamiento diferente, realizado en una escala diferente.

En este aspecto, integrando ambas curvas existe un trabajo previo de Alvear y otros [64] donde se realizó una primera aproximación a esta idea. Mediante algoritmos genéticos y analizando las curvas TGA y DSC se obtuvieron las variables para caracterizar el LLDPE en atmósfera inerte y oxidante. Posteriormente se compararon esas variables con un ensayo de cono con un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Uno de los aspectos estudiados en esta tesis, siendo un factor importante para establecer un completo análisis de las variables que influyen en el cambio de escala (de escala de miligramos a escala de gramos), es el análisis de la concentración de oxígeno sobre la muestra que combustiona en el cono calorimétrico. Habitualmente, los ensayos de cono calorimétrico normalmente son realizados en atmósfera de aire, como por ejemplo los realizados por Lautenberger y otros [42], Stoliarov y otros [52] [51]. Esto se debe a que la propia configuración del cono calorimétrico hace que el control de los gases de la atmósfera que rodean a la muestra sea una tarea compleja.

Pese a ello, existen algunos trabajos como, por ejemplo, los de Liu y otros [65], Sacristán y otros [66], Witkowski y otros [67], Lyon y otros [68], Scharrel y otros [69] y Fina y otros [70] que analizan a diversos niveles de oxígeno la combustión de las muestras y ponen de manifiesto la influencia de la cantidad de oxígeno en la reacción. En estos trabajos se indica que una vez producida la llama sobre la muestra, la llama consume todo el oxígeno que hay en la interfase entre la superficie superior que combustiona y la llama. Esta hipótesis se denomina hipótesis de oxígeno cero y, por lo tanto, haría suponer que el material ensayado en el cono se descompone en una atmósfera inerte mientras la llama tiene aparición durante el ensayo.

De entre los trabajos citados anteriormente, los trabajos de Liu y otros [65] y Sacristán y otros [66], analizaron a diferentes niveles de concentración de oxígeno, la cantidad de residuo producido por polímeros en ensayos de TGA y de cono calorimétrico, encontrando una buena relación entre ellos cuando la TGA se realiza en atmósfera inerte. En ese aspecto, en el trabajo

de Kim y otros [71] se sugiere que los datos de TGA obtenidos en atmósferas inertes son más útiles que los obtenidos en atmósferas oxidantes (en presencia de oxígeno). En el trabajo de Lyon y otros [72], ya se recogía la importancia de la oxidación de los materiales con residuos tipo carbonoso (*char*), puesto que cantidad de esos residuos en el cono tras los ensayos coincidía con los experimentos de TGA al menos hasta los 900 °C. Todo esto, hace que habitualmente sean empleados los datos de los estudios de TGA ensayados en una atmósfera inerte.

No obstante, recientemente los trabajos de Li y otros [73] y Semmes y otros [74] mostraron la influencia de la atmósfera en el ensayo de cono, mediante una modificación del mismo denominada *Controlled Atmosphere Pyrolysis Apparatus* (CAPA), en la cual la zona de ensayo está aislada del resto y se puede controlar la concentración de los gases. En el trabajo de Marquis y otros [75] se analiza la precisión y la repetitividad de los datos obtenidos en los ensayos de cono calorimétrico cambiando la concentración de oxígeno en la atmósfera. Además, se muestra la influencia en las curvas HRR de dicha concentración para la combustión del PMMA. Teniendo en cuenta los resultados mostrados en estos últimos estudios, y dada la influencia de la atmósfera en la combustión de la muestra en el cono, se realizaron ensayos de cono calorimétrico tomando datos la concentración del nivel de oxígeno sobre la muestra mediante una modificación del portamuestras.

**METODOLOGÍA DESARROLLADA. PREPARACIÓN Y EJECUCIÓN DE
LOS ENSAYOS**

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA DESARROLLADA. PREPARACIÓN Y EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS

En este capítulo se exponen las tareas y metodología llevada a cabo para la ejecución de los ensayos de laboratorio. En esta primera fase de las tareas desarrolladas incluye la realización de todos los ensayos de laboratorio, para obtener los diferentes datos experimentales, tanto para los ensayos de muestras en escala de miligramos como para ensayos en muestras de escala de gramos. La siguiente Tabla 2 muestra la tipología de ensayos ejecutados.

Tipología del ensayo	Tamaño de la muestra
Ensayo LFA (Laser Flash Analysis)	Miligramos
Ensayo STA (Simultaneous Thermal Analysis)	Miligramos
Ensayo de cono calorimétrico	Gramos

Tabla 2. Tipología de los ensayos realizados en laboratorio.

Los ensayos STA tienen como objetivo proporcionar las curvas TGA y DSC que serán las empleadas por el método numérico de optimización SCE para la obtención de las curvas simuladas y por lo tanto las variables que caracterizarán el proceso de pirólisis del material.

Los ensayos de LFA serán realizados para la obtención de las conductividades de los materiales.

Los ensayos de cono calorimétrico son ejecutados con los mismos materiales que los empleados en los ensayos de STA, proporcionarán las curvas HRR que se compararán con las simulaciones de cono calorimétrico que se ejecutarán con las variables térmicas y cinéticas obtenidas en la etapa de aproximación numérica (aproximación a las curvas TGA y DSC).

1. MATERIALES ANALIZADOS

Para la realización de esta tesis y con el objetivo de que los resultados y las conclusiones que se obtengan en la misma no se limiten a un solo material o sean debidos al comportamiento de

una familia de materiales, se han analizado diversos materiales de de varias familias. Los materiales empleados y estudiados en este trabajo son:

- Madera de abeto
- Conglomerado
- Cartón corrugado
- Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)
- Espuma de poliuretano (PUR)
- Policloruro de vinilo (PVC)

Los materiales estudiados se pueden clasificar en tres grandes familias: materiales lignocelulósicos (ambas maderas y el cartón) que en el proceso de pirólisis se caracterizan por la creación de una capa de residuo carbón o *char*; plásticos termoestables (PUR) cuya característica principal de la descomposición térmica es que no puede derretirse sino que de fase sólida pasa directamente a fase gas; y por último, plásticos termoplásticos (LLDPE y PVC) que al contrario que los termoestables antes de pasar a la fase gas puede pasar a fase líquida.

Con esta variedad de materiales se pueden extrapolar las conclusiones y resultados obtenidos a varias familias de materiales.

Todos los materiales ensayados tienen una sección homogénea excepto el cartón corrugado y el PVC. Para estos dos materiales la sección transversal es heterogénea, y ambas secciones son como las mostradas por la Fig 7:

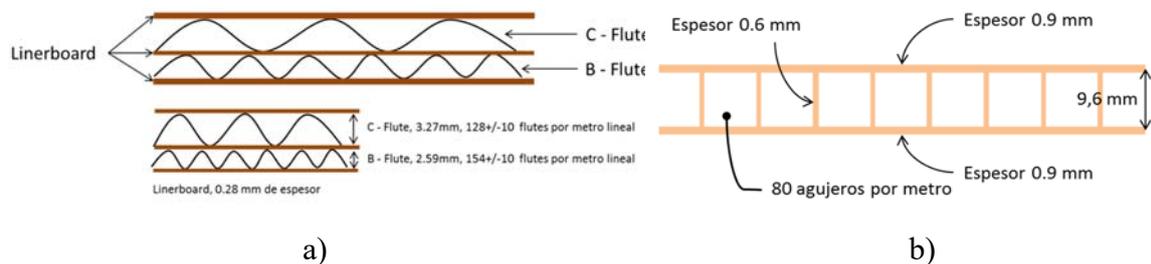


Fig 7. Esquema de las secciones transversales de los materiales no homogéneos. a) cartón corrugado, b) PVC.

2. ENSAYO DE LFA

Los ensayos LFA tienen como objetivo la obtención de la difusividad del material a diferentes temperaturas, y por lo tanto, la conductividad. Además, mediante el ensayo de LFA es posible obtener la capacidad térmica (C_p) del material. El trabajo de Parker y otros [76] realiza una completa descripción de esta metodología de ensayo.

En esta tesis el método LFA se ha realizado para la obtención de la conductividad de los materiales. Este aspecto es importante puesto que está relacionado con el concepto de delgadez térmica. La delgadez térmica es un indicador que revela si en un material, que está aumentando de temperatura, se produce en su interior un gradiente térmico o no. Para conocer si un material es considerado como térmicamente delgado, es decir, que todo el material se está calentando de forma homogénea y no hay gradientes en su interior, se emplea el número de Biot. Para calcular este número se necesita entre otros datos la conductividad térmica del material. El cálculo del número de Biot y una explicación detallada del mismo se realiza en el apartado 2.1 del capítulo 6.

Las muestras para los ensayos de LFA se introdujeron en la cámara de aclimatación. La preparación de las muestras se llevó a cabo según las indicaciones recogidas en la norma ASTM-E-1461 [6]. De acuerdo a la norma, las muestras deben ser redondas de un diámetro de 8 mm, con sus caras planas, paralelas y con un espesor entre 0.1 mm y 3 mm. Todas las muestras ensayadas deben tener un recubrimiento de grafito en el inicio del ensayo.

Debido a la dificultad de obtener muestras de estas características no todos los materiales se han podido ensayar. Los materiales que no han podido ser ensayados se han documentado a través de la bibliografía.

La siguiente Fig 8 muestra el portamuestras empleado en el análisis LFA. Las muestras deben colocarse en los huecos de las piezas circulares.



Fig 8. Portamuestras del Laser Flash Analysis.

3. ENSAYO DE STA

Este tipo de ensayo combina de forma simultanea dos técnicas de análisis: uno termogravimétrico (TGA) y un análisis de calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*) (DSC).

Para la realización de estos ensayos se prepararon las muestras con una masa de entre 5 y 20 mg de cada una. La cantidad de masa de la muestra recomendada según la ASTM-E-1131 [2] debe ser de entre 10 y 30 mg, pero debido a la baja densidad de algunos materiales analizados en este trabajo, la masa de algunas muestras fue inferior a la recomendada, por la incapacidad técnica de incluir más masa dentro del portamuestras. Posteriormente, cada una de las muestras fueron almacenadas en la cámara de aclimatación de muestras al menos 5 días antes del ensayo, tal y como se indica en la norma. La siguiente Fig 9 muestra el esquema del aparato de ensayo STA.

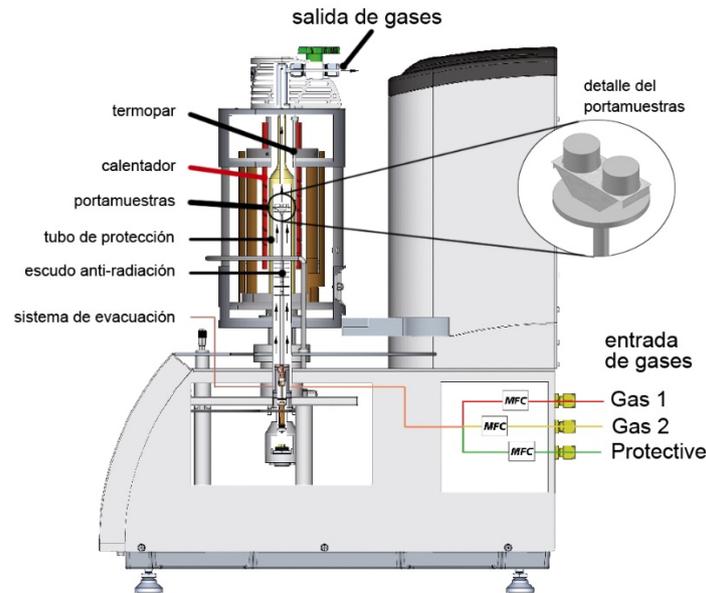


Fig 9. Esquema del STA empleado. Fuente Netzsch

3.1. Ensayo termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG o TGA) permite analizar la variación de masa de una muestra en función del aumento de la temperatura en el modo de barrido o como en función del tiempo en el modo isotérmico. La célula de carga del aparato de medición TGA registra en todo momento del ensayo el peso de la muestra.

Las curvas TGA proporcionan información sobre la producción de fenómenos físicos como la desorción, la absorción, la sublimación y la vaporización, así como fenómenos químicos como la deshidratación, la descomposición y las reacciones solido-gas como la oxidación y la reducción. Todos estos fenómenos llevan asociado un cambio de masa, por lo que la TGA se muestra como una herramienta eficaz para el análisis del proceso de pirólisis.

Las curvas TGA son habitualmente empleadas para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales cuando son sometidos a un calentamiento y para examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra. En esta tesis, además se emplearán las derivadas de la curva TGA, DTGA y D2TGA para la determinación de los mecanismos de reacción, como se explicará posteriormente en el apartado 2 del capítulo 5.

El análisis de TGA y sus resultados dependen en gran medida de las condiciones experimentales utilizadas, tales como la masa de la muestra, el volumen, forma física, la forma y la naturaleza del portamuestras, el tipo y presión de la atmósfera en la cámara, y la velocidad del barrido (ritmo de incremento de calor).

Por último, y como se ha comentado en el apartado de la introducción del capítulo 1, el empleo de las curvas DSC complementan los datos obtenidos por las curvas TGA debido a que hay procesos que no llevan asociados cambios de masa. Procesos como la fusión, la cristalización o la transición vítrea, ocurren con una masa constante que no reflejarían variación alguna en la curva TGA, aunque si en la curva DSC.

3.2. Ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Un análisis de DSC mide los cambios de energía producidos en la muestra ensayada durante el calentamiento, enfriamiento o si la muestra es mantenida a temperatura constante durante un periodo de tiempo. Al mismo tiempo se obtiene como resultado las temperaturas a las que se producen esos procesos. La medición se basa en la variación de la energía de la muestra respecto de la referencia inerte (que no contiene material alguno), lo que permite encontrar y medir cuantitativamente las transiciones ocurridas en la muestra ensayada. Tanto el portamuestras o crisol de la muestra como el de la referencia están compuestos por el mismo material, tal y como se muestra la Fig 10.

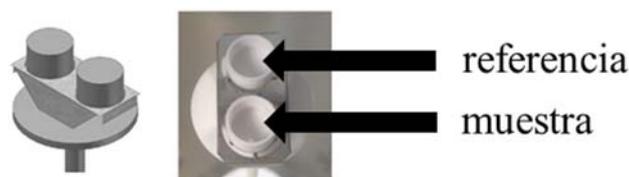


Fig 10. Representación y fotografía de los portamuestras de DSC.

Mediante un ensayo de DSC se pueden detectar diversos tipos de transiciones ocurridas en la muestra ensayada debido al calentamiento. Una de las transiciones más comunes es la fusión cristalina, que queda representada como un pico en la curva del flujo de calor. La fusión es un proceso endotérmico ya que la muestra debe absorber energía para llevar a cabo la fusión. El área bajo la curva del pico proporciona el valor del calor de combustión (ΔH_f), lo cual debe hacerse con sumo cuidado en la elección de los límites de integración.

Un equipo de DSC tiene como principal objetivo medir el flujo de calor, esto es, el flujo de energía dentro y fuera de la muestra en función de la temperatura o del tiempo. Adicionalmente, un equipo de DSC permite obtener el calor específico de un material cuantitativamente, mediante la integración de la curva del calor específico se puede obtener la entalpía, que es la energía necesaria para calentar el material a una temperatura dada.

Los ensayos de STA de este se realizaron con un ritmo de calentamiento de 10 Kmin^{-1} , desde la temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta los $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Los portamuestras (Fig 10) empleados para los ensayos son de alúmina (Al_2O_3), con un diámetro de 6 mm y sin tapa. Los ensayos de STA han sido realizados en dos tipos de atmósferas, en función del nivel de concentración de oxígeno: atmósfera inerte (N_2) y en atmósfera oxidante (concentración de oxígeno del 21 %)

En la siguiente Fig 11 se pueden observar, para una muestra de madera de abeto analizada en atmósfera de aire y con un ritmo de calentamiento de 10 Kmin^{-1} , las curvas TGA y DSC. En el eje de ordenadas se muestra la masa (%) y la energía liberada con el criterio *exo-up*, es decir, las reacciones hacia el eje y positivo son exotérmicas.

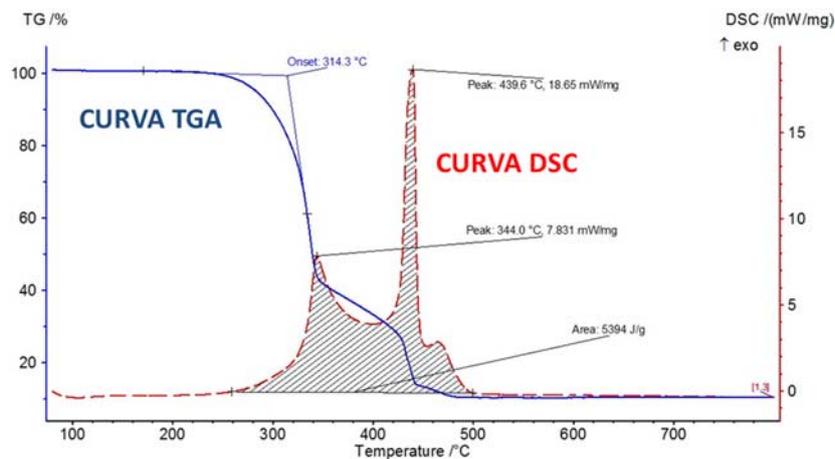


Fig 11. Resultados del análisis STA: curvas TGA y DSC de madera de abeto en atmósfera de aire.

4. ENSAYOS DE CONO CALORIMÉTRICO

El cono calorimétrico [7] [8] fue desarrollado con el objetivo de disponer de un aparato de ensayo que permitiese medir la tasa de cesión de calor (*Heat Release Rate* - HRR) de pequeñas muestras (escala de gramos) (*bench-scale*). La siguiente Fig 12 muestra una imagen del cono calorimétrico empleado para la realización de este estudio.

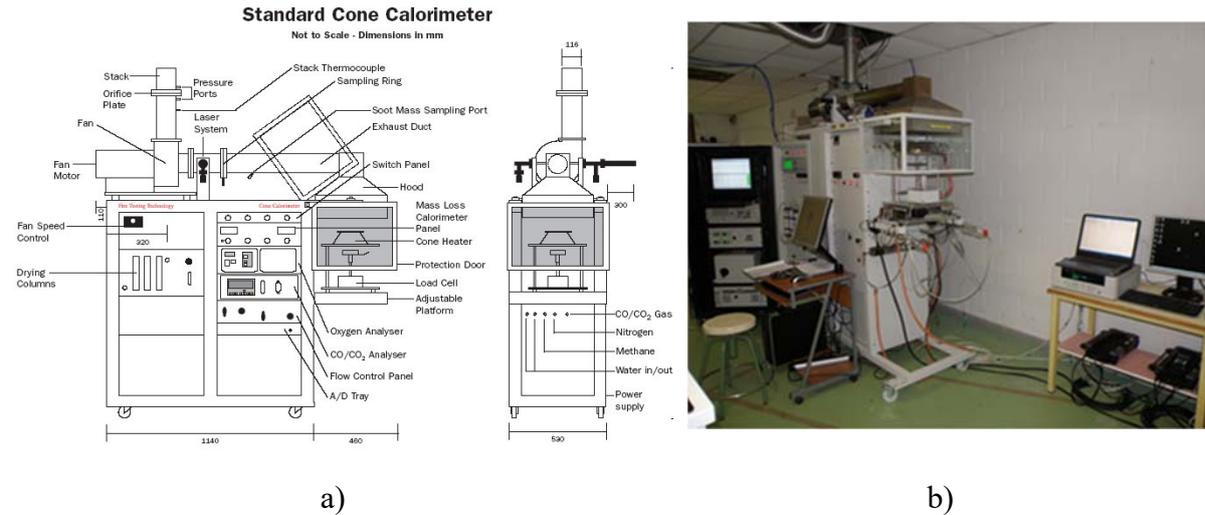


Fig 12. Cono calorimétrico: a) Esquema general, b) Cono calorimétrico del laboratorio del grupo GIDAI

El cono calorimétrico puede proporcionar sobre la muestra a ensayar un flujo de calor máximo de $100 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ que, debido a su configuración, es aproximadamente uniforme sobre la superficie de la muestra.

La emisividad del quemador es 0.99 y el producto emisividad por el factor de forma que es 0.73. Por tanto, el flujo de calor por radiación que se alcanza en la muestra es:

$$\dot{q}_e'' = 0.73 \sigma (T_h^4 - T_o^4) \quad (1)$$

En donde T_h es la temperatura del quemador del cono y T_o es la temperatura ambiente (en K).

El quemador troncocónico irradia calor como un cuerpo gris que opera a un máximo de temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, la radiación emitida por el quemador está en valores semejantes al rango que puede obtenerse en incendios en la edificación (temperatura del incendio en recintos cerrados aproximadamente unos $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Para la realización de los ensayos de esta tesis no se han empleado temperaturas tan elevadas. Los ensayos realizados en el cono calorimétrico se han realizado a dos flujos de calor: $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

El principio de medición del aparato se basa en que la HRR emitida por los materiales en combustión es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno empleada en el proceso de combustión. Para la mayoría de los combustibles se obtiene que generan $13.1 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$ de O_2 consumido. El oxígeno consumido se calcula a partir de las mediciones que se toman en el conducto de extracción y el flujo volumétrico de aire introducido.

El HRR se obtiene a partir de este oxígeno consumido aplicando la siguiente expresión:

$$\dot{q} = (13.1 \times 10^3) \times 1.1C \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e} \frac{(0.2095 - X_{O_2})}{(1.105 - 1.5X_{O_2})}} \quad (2)$$

Donde la \dot{q} es la HRR (kW), C es el coeficiente del orificio de la placa ($kg^{1/2}m^{1/2}K^{1/2}$), Δp es el descenso de presión a través del orificio de la placa (Pa), T_e es la temperatura del gas en el orificio de la placa (K) y X_{O_2} es la medida de la fracción molar de X_{O_2} en los gases de combustión.

Las muestras preparadas para este ensayo tienen unas dimensiones 100x100 mm² y de un espesor que varía según el material hasta un máximo 50 mm. Una vez preparadas las muestras se midieron sus dimensiones (sección y espesor) y sus masas antes de ser introducidas en la cámara de aclimatación, al menos, 7 días antes de los ensayos, tal y como se indica en la norma para este tipo de ensayos [8].

4.1. Medición de la concentración de oxígeno sobre la superficie de la muestra del cono calorimétrico

Adicionalmente a los ensayos de cono calorimétrico según la norma [8], se repitieron los ensayos con los mismos materiales y las mismas condiciones, pero con un portamuestras que permitía el análisis de la concentración de oxígeno en la superficie de la muestra durante el ensayo.

Los ensayos de cono calorimétrico se desarrollan habitualmente en la atmósfera ambiente (21 % de concentración de O₂)

Para medir la concentración de oxígeno en la superficie de la muestra durante el ensayo, se realizó una modificación a la cazoleta que contiene la muestra consistente en dos tubos analizadores que muestrean un pequeño caudal de gases durante el ensayo en la zona donde se sitúan. Adicionalmente, y para medir la temperatura en la superficie y en la cara no expuesta de la muestra, se instalaron dos termopares. La modificación del portamuestras se muestra en la siguiente Fig 13.

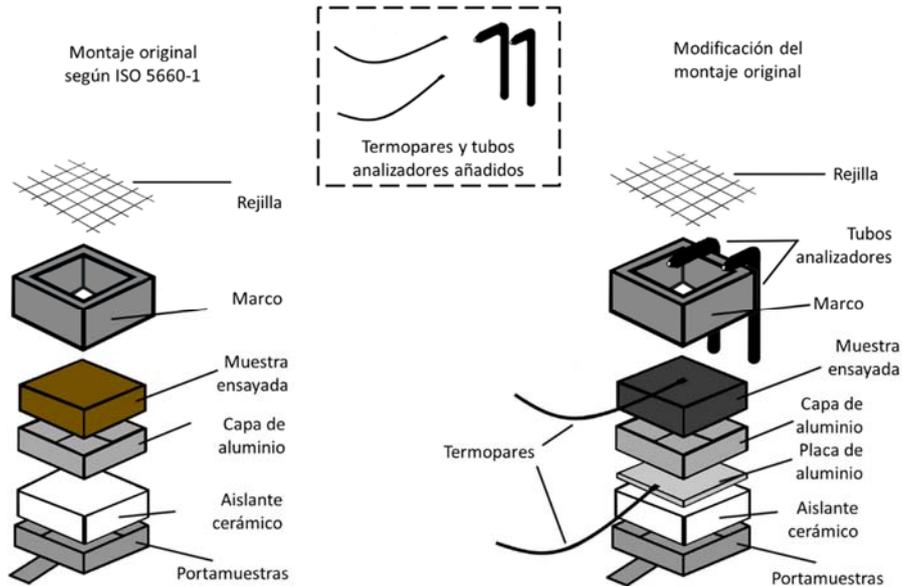


Fig 13. Modificación del portamuestras del cono calorimétrico. a) Montaje original según norma ISO 5660-1 b) Modificación del montaje, con los tubos analizadores añadidos.

La Fig 14 muestra la ubicación de los tubos analizadores sobre el portamuestras.

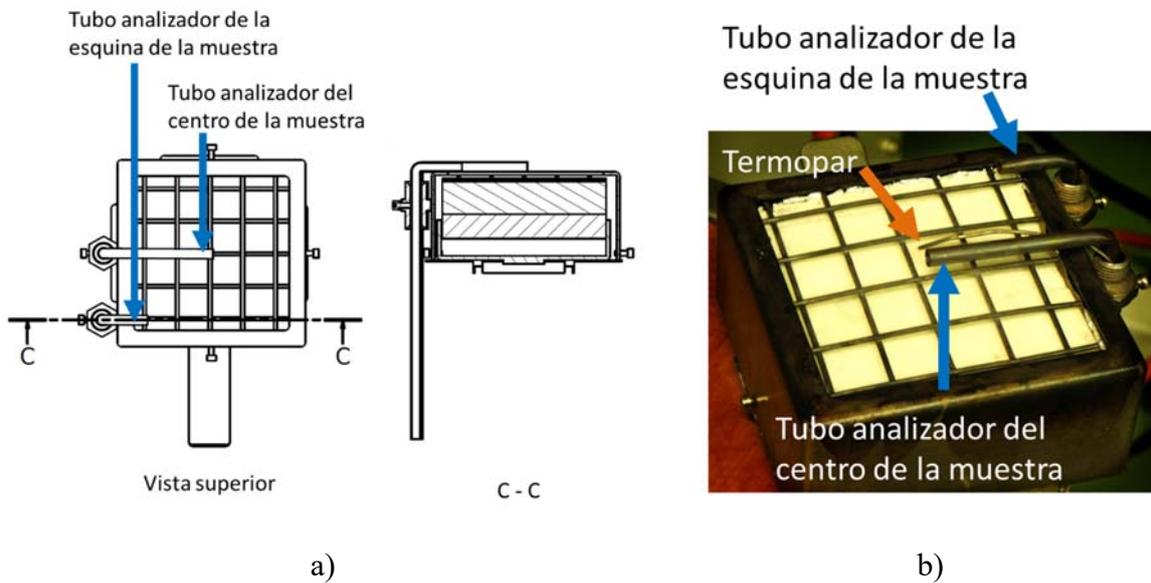


Fig 14. Ubicación de los tubos analizadores sobre el portamuestras. a) Esquema b) Fotografía del montaje.

La Fig 15 muestra la ubicación de los tubos analizadores durante el ensayo.

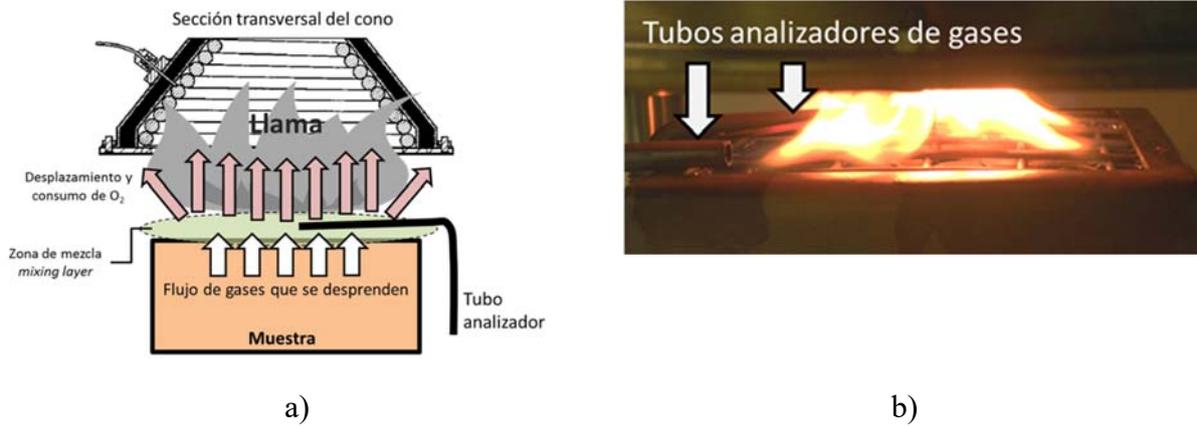


Fig 15. Ubicación de los tubos de análisis en el portamuestras del cono. a) Esquema b) Fotografía durante el ensayo de cono calorimétrico con los tubos de análisis que muestrean los gases en la zona.

Estos tubos analizadores están conectados a un analizador de gases externo, que es el que mide la concentración de oxígeno en la zona de mezcla (*mixing layer*), mediante un filtro de partículas sólidas que evita que las partículas sólidas más grandes obstruyan el aparato y un pequeño depósito de gases. El analizador externo de gases extrae muestras de gas con un caudal constante de $1.25 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En la siguiente Fig 16 se muestra el montaje del sistema añadido al cono para la medición de los gases sobre la superficie de la muestra.

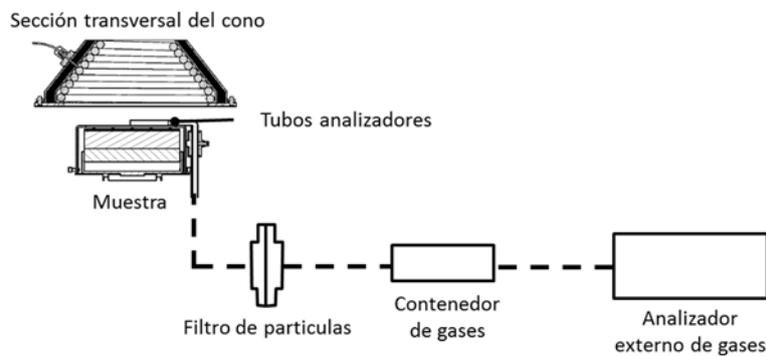


Fig 16. Montaje del analizador de gases externo en el cono calorimétrico.

Esta metodología desarrollada en la elaboración de esta tesis se puede encontrar en el trabajo de Alonso y otros [77] en el cual se analizaron dos clases de polímeros más.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

CAPÍTULO 4: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

En este capítulo se exponen los resultados de los ensayos realizados en el laboratorio: ensayos de LFA, STA y cono calorimétrico para los materiales analizados en esta tesis: madera de abeto, conglomerado, cartón corrugado, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), espuma de poliuretano (PUR) y policloruro de vinilo (PVC).

1. ENSAYOS DE LFA

Con estos ensayos, tal y como se indicó en el apartado 2 del capítulo 3, pueden obtenerse las difusividades, y por lo tanto, determinar las conductividades de los materiales. La máquina de ensayo de LFA empleada en los ensayos de este trabajo ofrece mediciones de difusividad hasta los 200 °C.

1.1. Medición de difusividades y conductividades

1.1.1. Madera de abeto

Sobre las muestras de abeto se realizaron dos tipologías de ensayo debido a la orientación de las fibras de la madera. Un tipo de ensayo fue con la muestra cortada en perpendicular a la veta de la madera y otro con el corte paralelo a la veta. La Fig 17 muestra los resultados del ensayo.

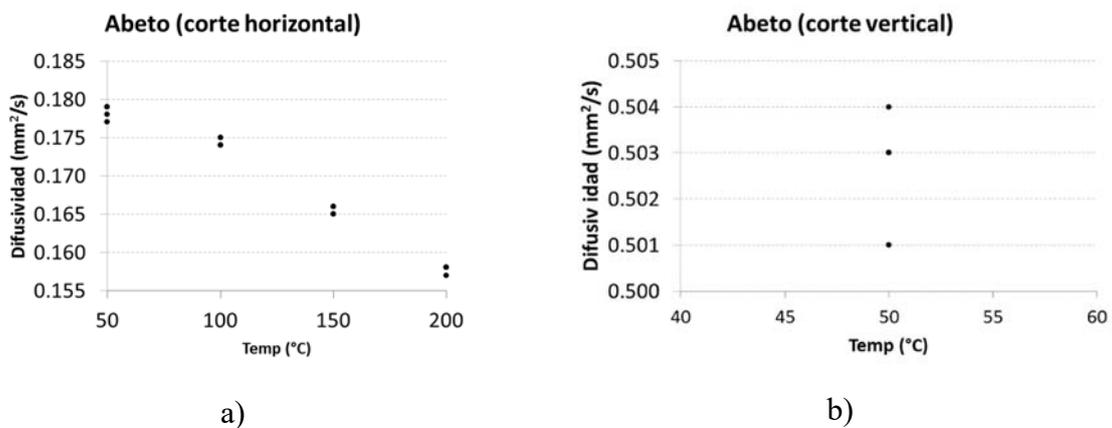


Fig 17. Difusividad del abeto: a) veta horizontal b) veta vertical.

Se puede observar cómo existe una diferencia de difusividades según la disposición de la veta de la madera, siendo mucho más alta cuando el corte es en vertical (perpendicular a la veta). La difusividad empleada para el cálculo del número de Biot, que se emplea en esta tesis, fue la obtenida en el corte vertical que es la posición en la que se sitúa la veta en el cono calorimétrico. Además, se puede ver cómo con el aumento de la temperatura la difusividad descende.

Las conductividades calculadas por el LFA son las mostradas a continuación en la Tabla 3:

Temperatura (°C)	50	100	150	200
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.10	0.11	0.09	0.09

Tabla 3. Conductividad térmica obtenida por el LFA para la madera de abeto.

1.1.2. Conglomerado

El conglomerado de madera está formado por dos tipos de madera unidas entre sí mediante una resina formando varias capas. Se prepararon y se ensayaron ambas capas de madera. Los resultados se muestran en la Fig 18

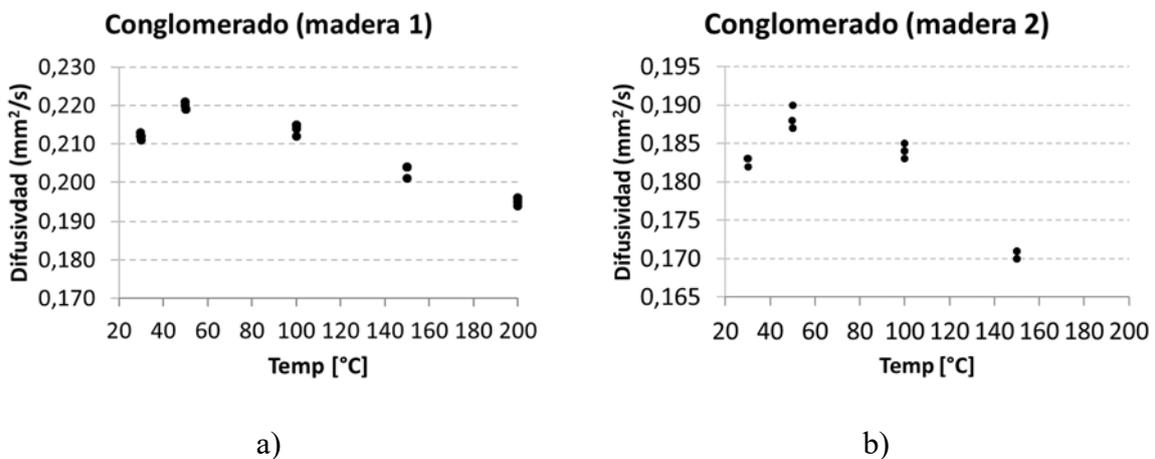


Fig 18. Difusividad del conglomerado: a) madera 1 b) madera 2.

Se puede observar cómo existe una ligera diferencia de difusividades según la tipología de la madera que compone el conglomerado. La madera empleada para el cálculo del número de Biot fue la madera 1, por ser la más abundante en la sección que conforma el conglomerado.

Las conductividades calculadas por el LFA son las mostradas a continuación en la Tabla 4:

Temperatura (°C)	30	50	100	150	200
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12

Tabla 4. Conductividad térmica obtenida por el LFA para el conglomerado.

1.1.3. Cartón corrugado

En el caso del cartón corrugado se obtuvieron los resultados mostrados por la Fig 19. Las muestras son de cartón macizo, es decir, se ensayó la parte superior plana del cartón (*lineboard* superior mostrado en la Fig 7a), no la sección con la flauta corrugada, de tal forma que la sección ensayada es maciza.

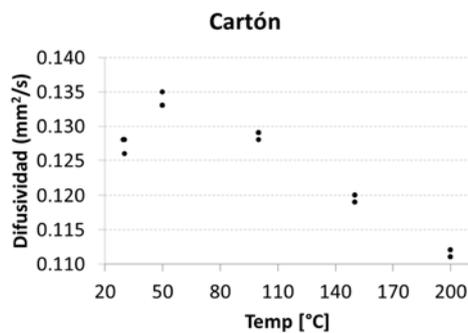


Fig 19. Difusividad del cartón corrugado.

Las conductividades calculadas por el LFA para el cartón corrugado son las mostradas a continuación en la Tabla 5. La difusividad tiende a descender con el aumento de la temperatura a partir de los 50 °C.

Temperatura (°C)	30	50	100	150	200
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.17	0.18	0.17	0.16	0.15

Tabla 5. Conductividad térmica obtenida por el LFA para el cartón corrugado.

Al igual que en los otros materiales lignocelulosos, la conductividad disminuye con la temperatura, siendo máxima en los 50 °C.

1.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

Este material debido a su dificultad para obtener unas muestras concordes con la norma ASTM-E-1461 [6], no pudo ser ensayado, por lo cual se recurrió a referencias bibliográficas para

obtener la conductividad del mismo. La conductividad para el LLDPE según el trabajo realizado por An y otros [78] se muestra en la siguiente Tabla 6:

Temperatura (°C)	30	200
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.21	0.21

Tabla 6. Conductividad térmica por el para el LLDPE.

1.1.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La espuma de poliuretano no pudo ser ensayada en el LFA por los mismos motivos que en LLDPE. Los valores de conductividad fueron obtenidos mediante bibliografía. El valor de la conductividad del LLDPE puro se obtuvo del estudio llevado a cabo por Pau y otros [79] donde se recogen varios trabajos que analizan la conductividad las espumas de PUR según las diferentes densidades de la misma. La siguiente Tabla 7 recoge esos valores.

Temperatura (°C)	30
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.04 – 0.08

Tabla 7. Conductividad térmica por el para el PUR.

Los datos obtenidos son a 30 °C, no se ha podido obtener valores para una temperatura superior. En la realización de este trabajo se ha supuesto que esa conductividad se mantiene constante hasta los 200 °C.

1.1.6. Policloruro de vinilo (PVC)

Para el PVC se ensayaron ambas caras (superior e inferior Fig 7b) puesto que una de las dos caras cuenta con un acabado superficial que puede suponer alguna variación en la difusividad, y por lo tanto, en la conductividad. La siguiente Fig 20 muestra los valores obtenidos para amabas caras.

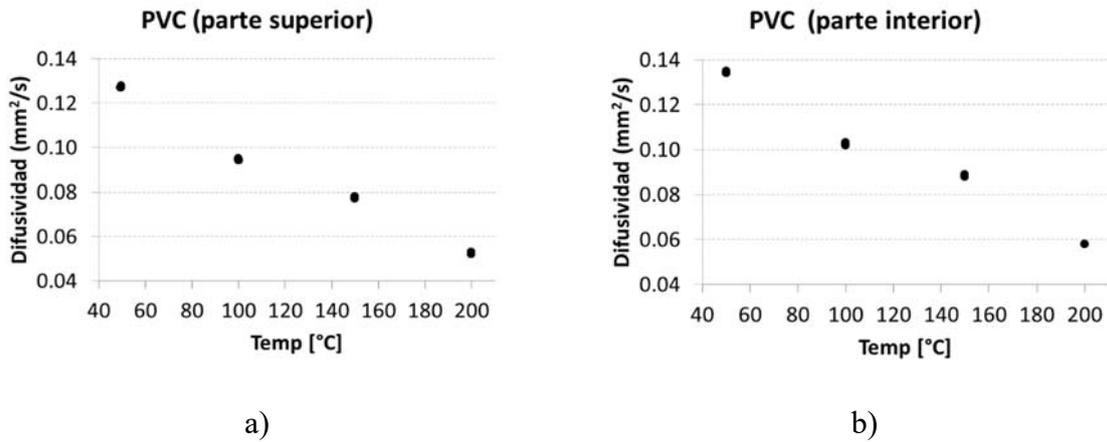


Fig 20. Difusividad del PVC: a) cara superior b) cara interior.

Se observa que, para ambas caras, la difusividad tiene valores muy similares. Al igual que los otros materiales ensayados, se observa que la difusividad tiende a descender con el aumento de la temperatura.

La siguiente Tabla 8 muestra los valores de la conductividad para el PVC.

Temperatura (°C)	50	100	150	200
Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.18	0.16	0.14	0.12

Tabla 8. Conductividad térmica por el para el PVC.

La conductividad disminuye con la temperatura.

1.1.7. Resumen de los datos obtenidos

Se recoge en este apartado, a modo de resumen, la Tabla 9 que contiene los datos de conductividad para los diferentes materiales obtenidos, tanto en los ensayos como en la bibliografía utilizada.

Temperatura (°C)	Conductividad térmica (k)(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)				
	30	50	100	150	200
Madera de abeto	-	0.10	0.11	0.09	0.09
Conglomerado	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12
Cartón	0.17	0.18	0.17	0.16	0.15
LLDPE	0.33	-	-	-	0.22
PUR	0.04 – 0.08	-	-	-	-
PVC	-	0.18	0.16	0.14	0.12

Tabla 9. Conductividad térmica para los materiales.

La tabla anterior muestra una tendencia a la disminución de la conductividad con el aumento de la temperatura.

Gracias a los valores de la conductividad se calculará el número de Biot en el apartado 2.1. del capítulo 6 en este documento.

2. ENSAYOS DE STA

La siguiente Tabla 10 recoge las propiedades físicas de las muestras ensayadas en el STA.

Material	Atmósfera de ensayo	Masa inicial del ensayo (g)	Densidad de la muestra (kg/m ³)
Madera de abeto	Aire (21 % O ₂)	9.90	395.1
	Inerte (N ₂)	11.25	
Conglomerado	Aire (21 % O ₂)	9.58	545.1
	Inerte (N ₂)	12.97	
Cartón corrugado	Aire (21 % O ₂)	18.92	562
	Inerte (N ₂)	5.73	
LLDPE	Aire (21 % O ₂)	6.94	948.5
	Inerte (N ₂)	9.92	
PUR	Aire (21 % O ₂)	2.63	44.4
	Inerte (N ₂)	3.06	
PVC	Aire (21 % O ₂)	12.82	1523.3
	Inerte (N ₂)	13.82	

Tabla 10. Masas iniciales, densidades y atmósferas ensayadas en el STA.

La Tabla 11 mostrada a continuación recoge los programas de calentamiento en el horno del STA para las diferentes muestras. Todas las muestras son calentadas hasta los 800 °C (excepto para el LLDPE que se calentó hasta los 600 °C puesto que a partir de esa temperatura ya se ha degradado en su totalidad) desde la temperatura inicial, y se volvieron a enfriar a esa misma temperatura. Los datos del enfriamiento no son utilizados.

Material	Atmósfera	Estado	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Ritmo (°C·min ⁻¹)
Madera de abeto	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-10
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-10
Conglomerado	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	30	800	10
		Enfriamiento	800	30	-10
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20
Cartón corrugado	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	27	800	10
		Enfriamiento	800	30	-10
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20
LLDPE	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	27	800	10
		Enfriamiento	600	30	-10
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	26	800	10
		Enfriamiento	600	30	-20
PUR	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	27	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20
PVC	Aire (21 % O ₂)	Calentamiento	28	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20
	Inerte (N ₂)	Calentamiento	24	800	10
		Enfriamiento	800	30	-20

Tabla 11. Programa de calentamiento y ensayo de las muestras ensayadas en el STA.

A continuación, se exponen las curvas obtenidas en los ensayos: TGA (%) que indica la masa de la muestra durante el ensayo, DTGA o MLR (%·°C⁻¹) que es la derivada de la TGA e indica el ritmo de pérdida de masa y DSC (mW·mg⁻¹) que indica la energía liberada por la muestra si es positiva o absorbida por la muestra si es negativa, pues el criterio es el *exo-up*, es decir, las

reacciones exotérmicas son en el sentido y positivo y en el sentido negativo las reacciones endotérmicas.

Los resultados muestran cómo habitualmente el residuo (% masa) en caso de que el ensayo sea ejecutado en atmósfera inerte (N₂) es mayor que en atmósfera de aire. Además, se aprecia que cuando los ensayos son ejecutados en atmósfera de aire, la energía liberada por la muestra tiene un valor superior (DSC) que cuando son ejecutados en atmósfera inerte, que prácticamente se mantiene en valores próximos al 0.

2.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 21 muestra los resultados para el abeto. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O₂ del 21 %) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N₂).

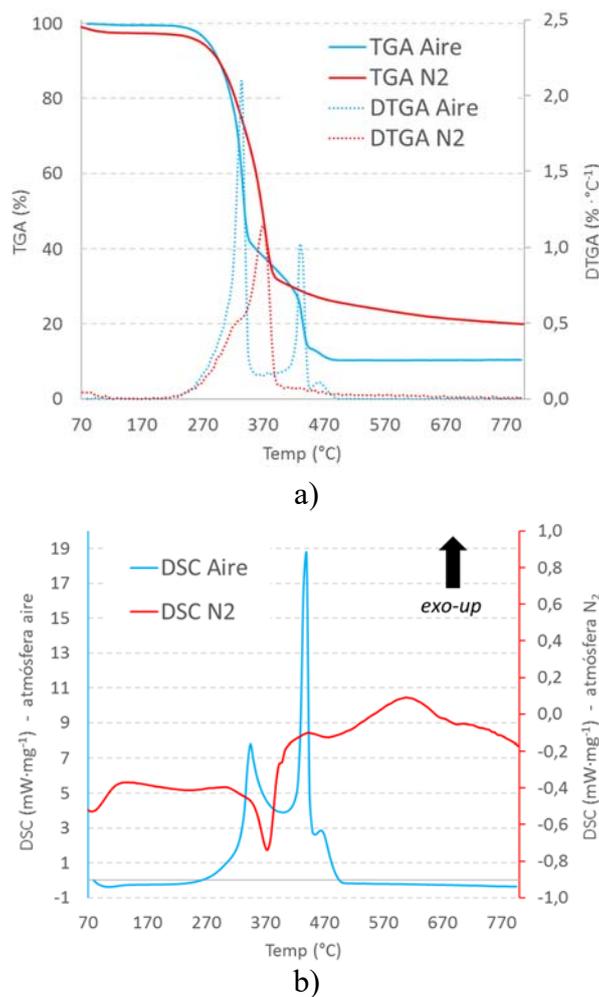
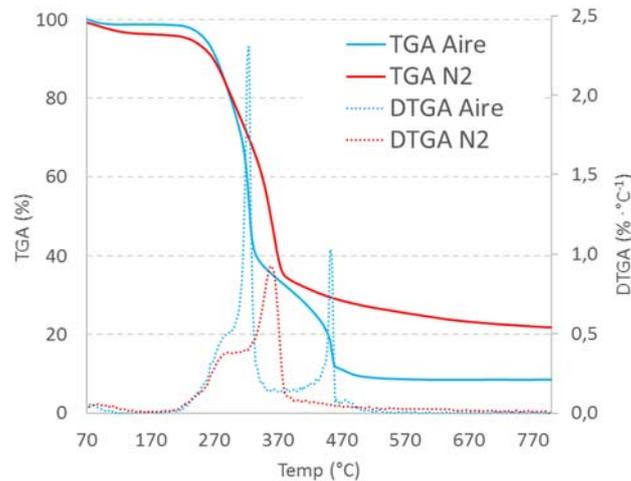


Fig 21. Resultados del STA para la madera de abeto: a) TGA y DTGA b) DSC.

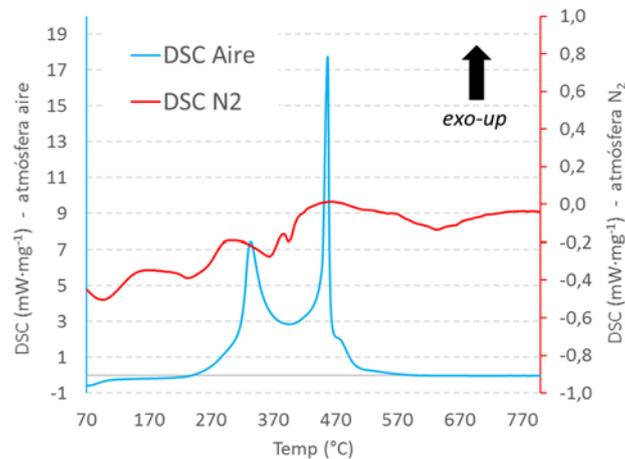
Se puede observar cómo para ambas atmósferas el descenso de masa comienza prácticamente a la misma temperatura, aproximadamente 250 °C. En atmósfera inerte prácticamente hay un descenso hasta los 370 °C, hecho que también ocurre en presencia de oxígeno, con la diferencia que en la atmósfera oxidante la descomposición sigue hasta llegar en torno al 10 % de masa. La energía liberada por la muestra en la atmósfera oxidante es mucho mayor que en la atmósfera inerte, que oscila en torno al 0, con una parte endotérmica en la reacción.

2.2. Conglomerado

La siguiente Fig 22 muestra los resultados para el conglomerado. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O₂ del 21 %) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N₂).



a)



b)

Fig 22. Resultados del STA para el conglomerado: a) TGA y DTGA b) DSC.

En el caso del conglomerado, las curvas muestran un comportamiento similar al de la madera de abeto. El primer descenso ocurre prácticamente a la misma temperatura para ambas atmósferas, aproximadamente 250 °C. En atmósfera inerte, se aprecia un descenso pronunciado hasta los 370 °C y luego un lento descenso hasta que quede un residuo de entorno el 20 % de la masa inicial. En cambio, en atmósfera oxidante, esa segunda parte continúa perdiendo masa a ritmo de hasta de $1\% \cdot C^{-1}$ hasta que la masa final es del entorno del 10 %. Misma situación con la energía se repite con grandes energías generadas en atmósfera oxidante y valores entorno al 0 en atmósfera inerte.

2.3. Cartón corrugado

La siguiente Fig 23 muestra los resultados para el cartón corrugado. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O_2 del 21 %) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N_2).

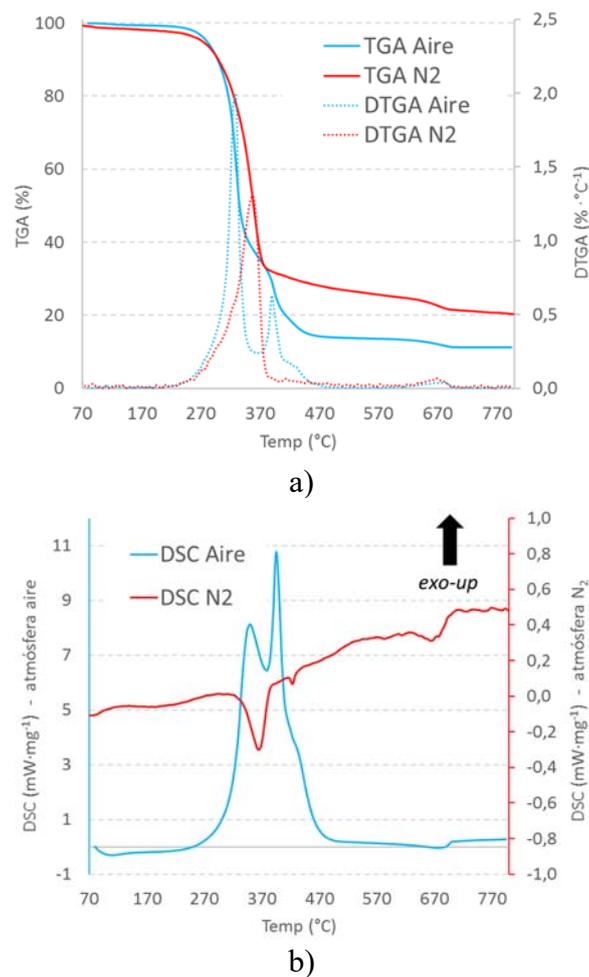


Fig 23. Resultados del STA para el cartón corrugado: a) TGA y DTGA b) DSC.

El cartón muestra un comportamiento similar al de las dos maderas analizadas. Con un primer descenso de masa a la misma temperatura, aproximadamente 250 °C, hasta los 370 °C. Nuevamente, en la atmósfera inerte tras ese descenso hay una lenta degradación hasta que queda un residuo del entorno al 20 %. Mientras que en la atmósfera de aire tras el primer descenso se produce un segundo descenso hasta que el residuo es del 10%. La energía tiene el mismo comportamiento, obteniendo unos valores de DSC exotérmicos muy elevados en atmósfera oxidante y prácticamente nulos en atmósfera de N₂.

2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La siguiente Fig 24 muestra los resultados para el LLDPE. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O₂ del 21 %) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N₂).

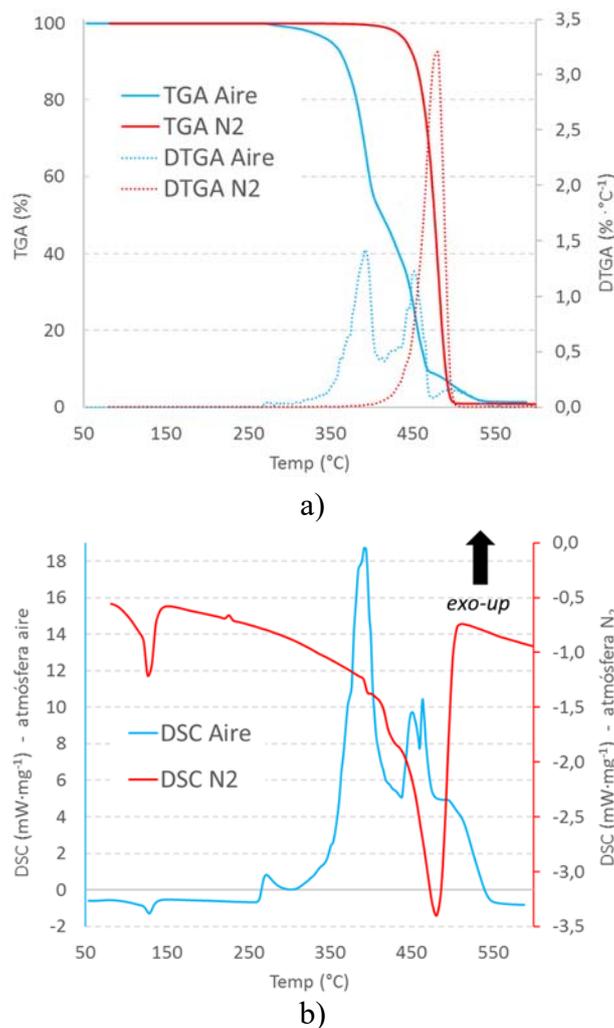


Fig 24. Resultados del STA para el LLDPE: a) TGA y DTGA b) DSC.

En este caso, en atmósfera de N_2 , existe una única caída de masa producida a partir de los $450\text{ }^\circ\text{C}$, descendiendo la masa hasta el 0% prácticamente. La energía en el proceso es endotérmica, es decir, requiere energía para que se produzca ese descenso de masa. En atmósfera de aire, el descenso de masa se da en dos etapas hasta el 0% de masa, con dos ritmos diferentes y produciéndose el descenso a partir de los $350\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso la energía producida en el proceso es exotérmica con valores de pico cercanos a $19\text{ (mW}\cdot\text{mg}^{-1})$.

2.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 25 muestra los resultados para la espuma de PUR. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O_2 del 21%) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N_2).

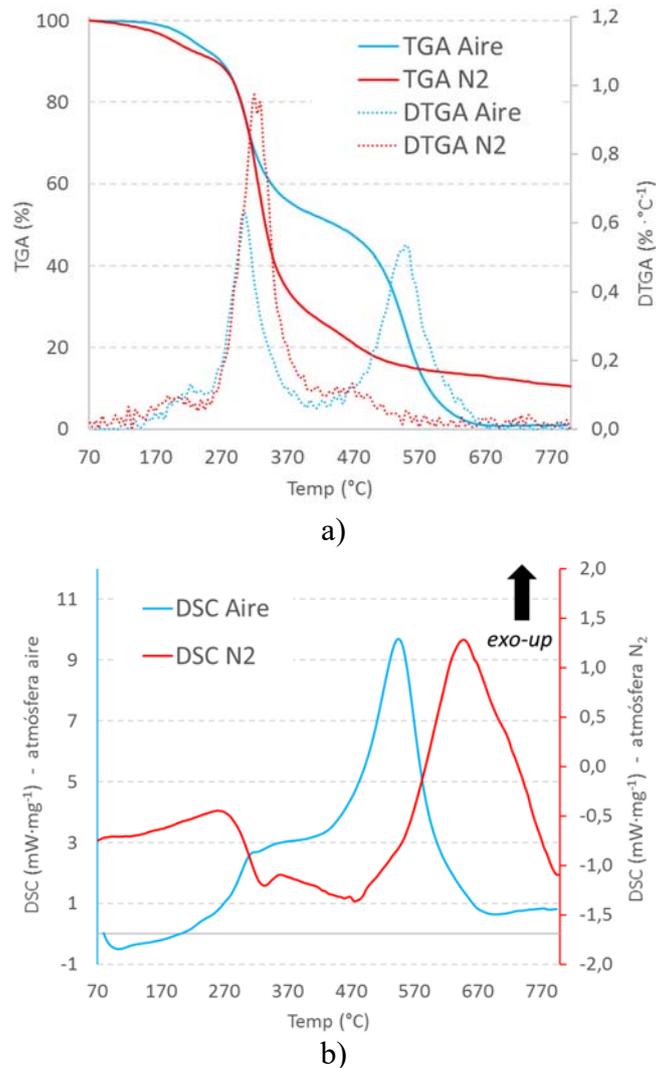
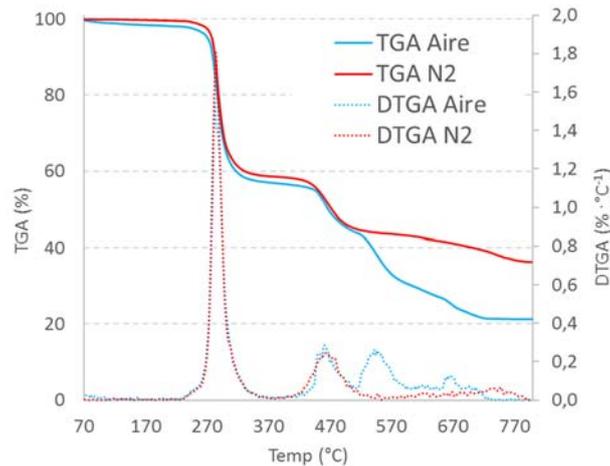


Fig 25. Resultados del STA para el PUR: a) TGA y DTGA b) DSC.

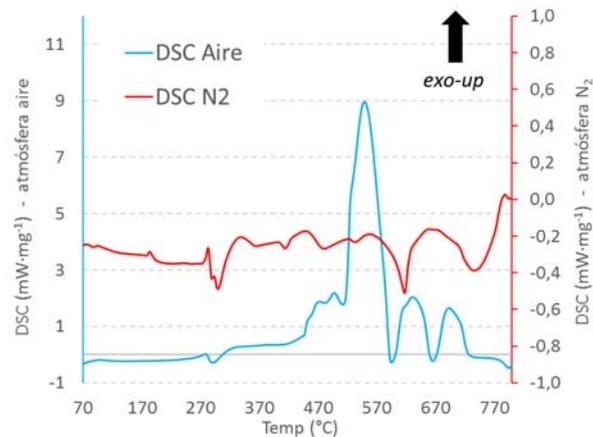
La espuma de PUR sufre el primer descenso de masa prácticamente a la misma temperatura para ambas atmósferas, en torno a los 200 °C. En atmósfera inerte el descenso de masa se produce hasta que la masa es del 10 %, mientras que en atmósfera oxidante se produce hasta el 0 % de masa. En atmósfera de aire se puede apreciar un descenso en dos etapas. Nuevamente, la energía liberada en el ensayo con atmósfera de aire es mucho más grande que en la atmósfera inerte.

2.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 26 muestra los resultados para el PVC. En color azul se representan las curvas obtenidas en atmósfera de aire (concentración de O₂ del 21 %) y en color rojo las curvas obtenidas en atmósfera inerte (N₂).



a)



b)

Fig 26. Resultados del STA para el PVC: a) TGA y DTGA b) DSC.

El primer descenso de masa se produce en este material de forma idéntica para ambas atmósferas debido a que el descenso es producido por la pérdida del cloro en torno a los 270 °C. La reacción en la cual se produce la pérdida del cloro es endotérmica y absorbe la misma cantidad de calor en ambas atmósferas. Para el PVC las diferencias entre ambas atmósferas empiezan en torno a los 470 °C, donde en atmósfera de aire, la masa comienza a descender hasta que el residuo es de en torno al 20 %, mientras que en atmósfera inerte el residuo es de en torno al 35 %. La energía liberada en atmósfera de aire es muy superior a la liberada en atmósfera de N₂.

3. ENSAYOS DE CONO CALORIMÉTRICO

Los ensayos de cono calorimétrico se realizaron con dos flujos diferentes de calor: 25 kW·m⁻² y 50 kW·m⁻² de acuerdo con la norma ISO 5660-1 [8] como se mencionó en el apartado 4 del capítulo 3.

Por la propia construcción del cono calorimétrico, no existe la posibilidad de modificar la atmósfera donde se sitúa la muestra, por lo que todos los ensayos se ejecutaron en la atmósfera ambiente con una temperatura media en el laboratorio de 20 °C y una concentración de oxígeno del 21 %.

Como se mencionó en el apartado 4.1 del capítulo 3, no sólo se realizaron los ensayos establecidos por la norma, sino que también se realizó una modificación en el portamuestras del cono, que permitió medir la concentración de oxígeno sobre la superficie de la muestra durante el ensayo. Los apartados 3.1 y 3.2 del presente capítulo recogen los resultados de ambas tipologías de ensayos.

3.1. Ensayos según norma ISO 5660-1:2002

Los resultados obtenidos ejecutando el ensayo según norma se exponen en este apartado, mostrando las curvas HRR_{pua} (*Heat Release Rate per unit area* – kW·m⁻²).

Para todos los materiales analizados, los resultados muestran cómo los ritmos de pérdida de masa y el calor producido son mayores para cuando el flujo de calor de 50 kW·m⁻². Las cantidades de residuo tras el ensayo también son inferiores cuando el flujo de calor del cono es

de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Los tiempos de pico de las curvas HRR y MLR muestran que para el flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ la ignición tarda menos tiempo en producirse.

3.1.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 27 recoge los resultados de los ensayos del cono calorimétrico para la madera de abeto bajo los flujos de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

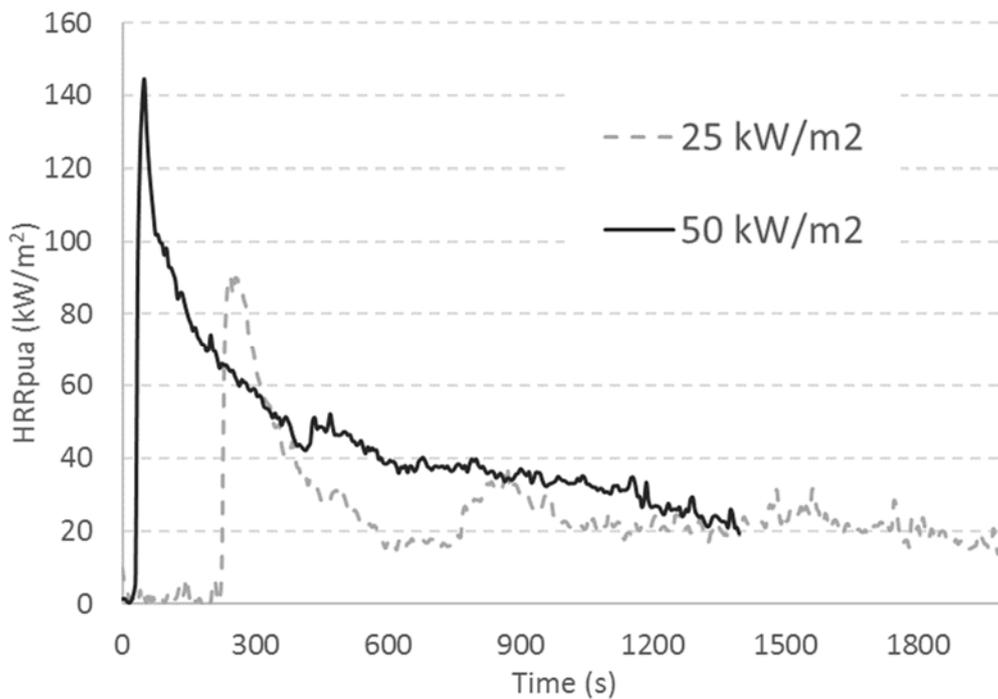


Fig 27. Resultados del cono calorimétrico para la madera de abeto.

En la Tabla 12 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	51.00	10.96	90.09	245	218	427.06
50	50.21	7.04	144.44	50	25	547.29

Tabla 12. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para la madera de abeto.

Se observa cómo bajo un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, el tiempo de ignición se adelanta prácticamente 200 segundos y el pico de HRR es muy superior en comparación con el flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, donde debido a que la fuente es menor, tarda más tiempo y el pico de energía liberado es menor.

Para ambos casos la masa final es similar, aunque inferior cuando el flujo es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Debido a esta circunstancia, la carga de fuego es superior cuando el ensayo se ejecuta bajo un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

La siguiente Fig 28 muestra ver la secuencia de un ensayo de cono, con la muestra de madera de abeto antes, durante y después del ensayo de cono.

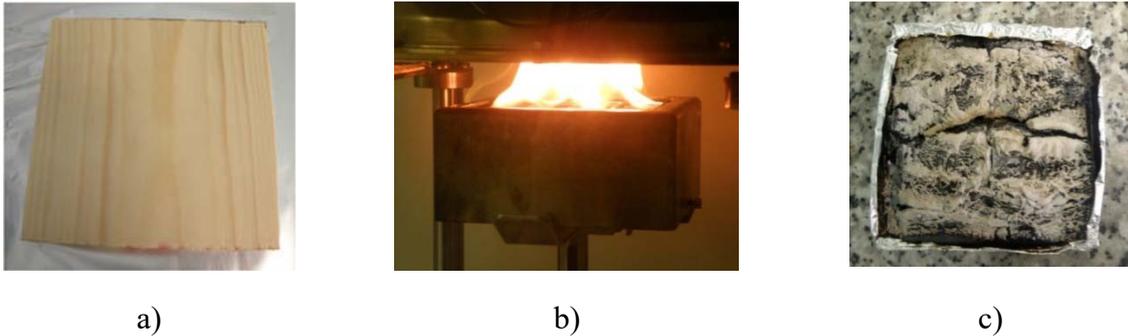


Fig 28. Muestra de la madera de abeto ensayada en tres diferentes instantes: a) antes, b) durante, c) después.

3.1.2. Conglomerado

La siguiente Fig 29 recoge los resultados para las muestras de conglomerado bajo los flujos de calor $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

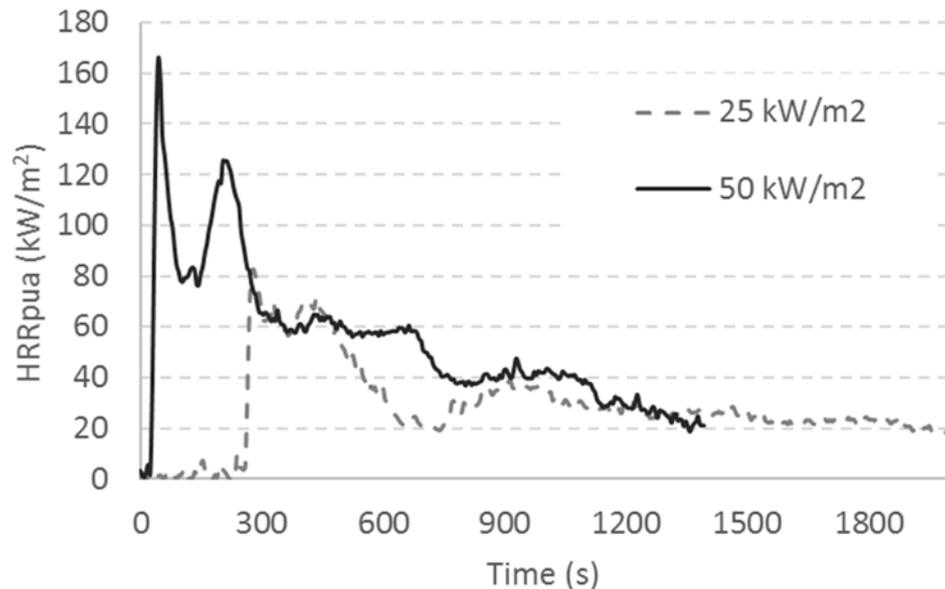


Fig 29. Resultados del cono calorimétrico para el conglomerado.

En la Tabla 13 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR (kW·m ⁻²)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	55.00	16.74	83.18	280	256	519.64
50	55.10	14.13	165.63	45	24	663.92

Tabla 13. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el conglomerado.

Se observa, nuevamente cómo bajo un flujo de 50 kW·m⁻² el tiempo de ignición se adelanta prácticamente 235 segundos y el pico de HRR es muy superior en comparación con el flujo de 25 kW·m⁻², donde debido a que la fuente es menor, tarda más tiempo y el pico de energía liberado es menor. Para ambos casos la masa final es similar, aunque inferior cuando el flujo es de 50 kW·m⁻². Debido a esto, la carga de fuego es superior cuando el ensayo se ejecuta bajo un flujo de 50 kW·m⁻².

3.1.3. Cartón corrugado

La siguiente Fig 30 recoge los resultados para el cartón corrugado bajo los flujos de calor del cono de 25 kW·m⁻² y de 50 kW·m⁻².

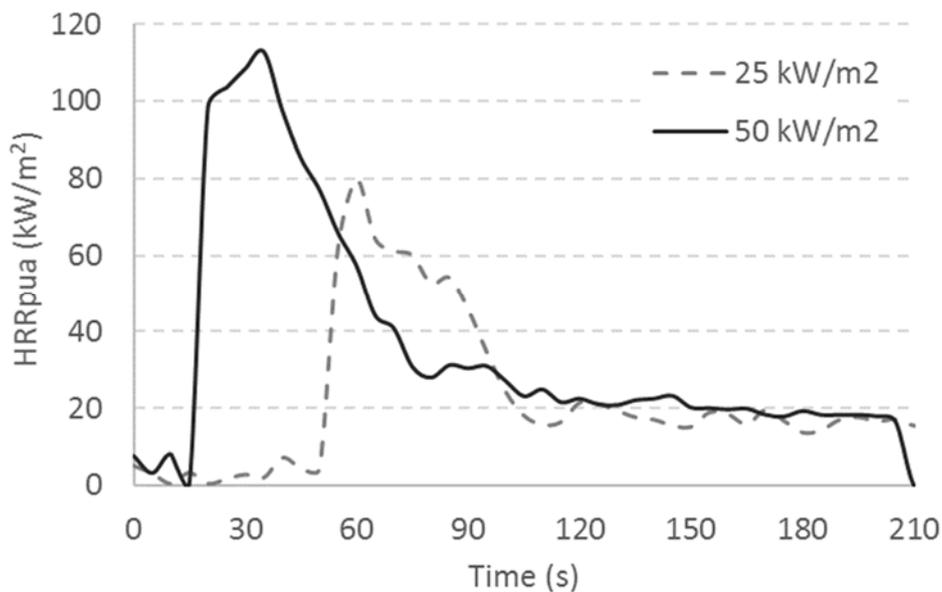


Fig 30. Resultados del cono calorimétrico para el cartón corrugado.

En la Tabla 14 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	8.10	4.64	77.55	60	46	43.96
50	8.15	2.94	112.71	35	9	66.95

Tabla 14. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para cartón corrugado.

Al igual que ocurre con las otras dos maderas, el tiempo de ignición es muy inferior cuando el flujo de calor es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y el pico de HRR es bastante más elevado. La masa restante es menor a mayor flujo de ensayo, que junto a mayores valores de HRR que hacen que la carga de combustible sea superior.

3.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La Fig 31 recoge los resultados para el LLDPE para los flujos de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

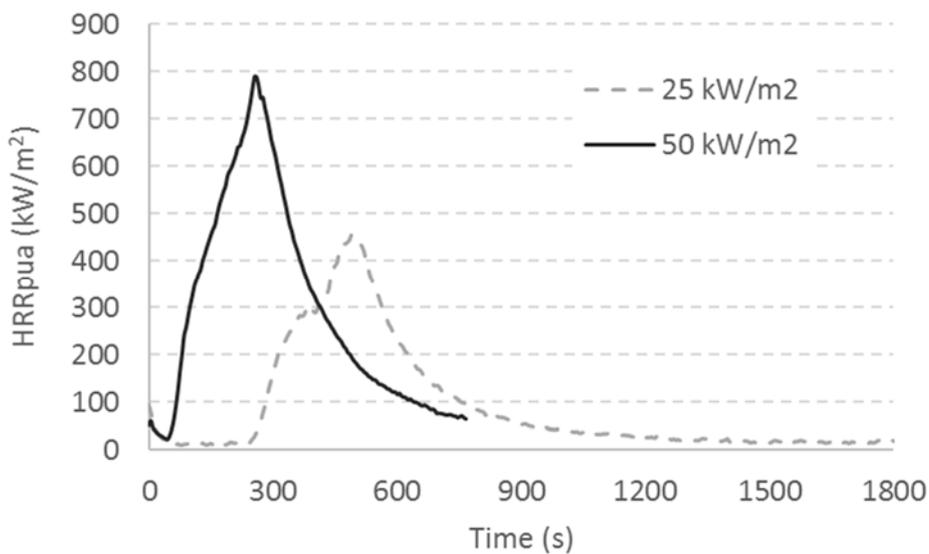


Fig 31. Resultados del cono calorimétrico para el LLDPE.

En la Tabla 15 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR (kW·m ⁻²)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	45.80	2.36	455.16	495	250	1462.34
50	45.80	0.00	788.45	260	50	1986.39

Tabla 15. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el LLDPE.

Al igual que en los casos anteriores, el tiempo de ignición es muy inferior cuando el flujo de calor es de 50 kW·m⁻². El valor de pico de la HRR es superior cuanto mayor es el flujo de calor. Tras finalizar el ensayo, la carga de combustible es superior a un flujo de 50 kW·m⁻² que a un flujo de 25 kW·m⁻².

3.1.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 32 recoge los resultados para la espuma de PUR para los flujos de calor de cono de 25 kW·m⁻² y de 50 kW·m⁻².

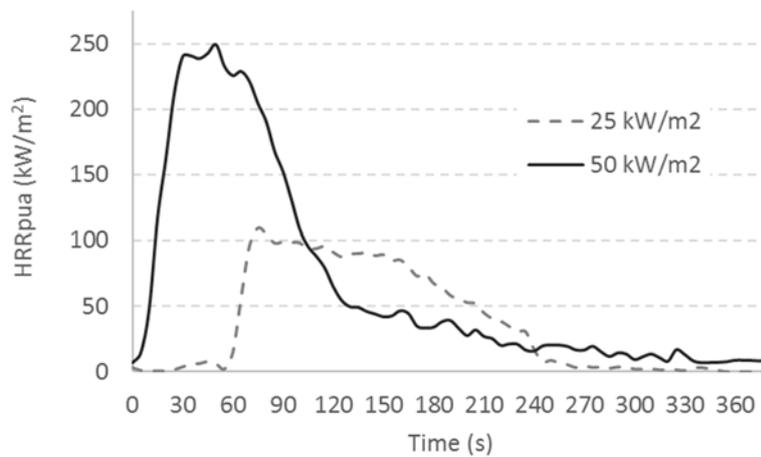


Fig 32. Resultados del cono calorimétrico para la espuma de PUR.

En la Tabla 16 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR (kW·m ⁻²)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	35.60	8.15	109.17	75	53	122.89
50	35.55	4.02	249.31	45	5	226.69

Tabla 16. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para la espuma de PUR.

Comparando ambos flujos, cuando el flujo de calor es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ la ignición se produce antes, la masa restante es la mitad y el pico de HRR es más del doble. La carga de fuego es también superior cuando el flujo es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

3.1.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 33 recoge los resultados para el PVC para los flujos de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

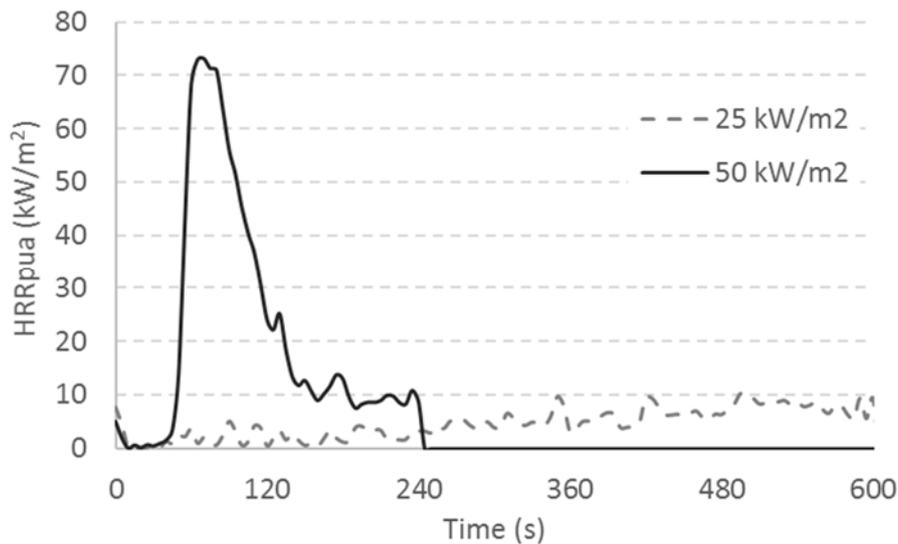


Fig 33. Resultados del cono calorimétrico para el PVC.

En la Tabla 17 se recogen los valores más significativos para ambos ensayos.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)	Carga de fuego (kJ)
25	19.0	14.53	-	-	No ignición	25.11
50	18.9	11.26	73.11	70	44	46.78

Tabla 17. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico para el PVC.

Para el PVC, bajo el flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ no se produce ignición, y por lo tanto, no se obtiene una curva clara de combustión con una subida principal hacia un valor de pico que denota un inicio de la combustión. Bajo este flujo de calor, el material se descompone, pero no combustiona. Bajo el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ si se produce la ignición.

3.1.7. Recopilación de los resultados

La siguiente Tabla 18 recoge todos los valores de las tablas anteriores (Tabla 12 a Tabla 17) para una mejor exposición de los resultados de los ensayos de cono calorimétrico.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Pico HRR (kW·m ⁻²)	Tiempo de pico (s)	Tiempo de ignición (s)
Madera de abeto	25	51.00	10.96	90.09	245	218
	50	50.21	7.04	144.44	50	25
Conglomerado	25	55.00	16.74	83.18	280	256
	50	55.10	14.13	165.63	45	24
Cartón corrugado	25	8.10	4.64	77.55	60	256
	50	8.15	2.94	112.71	35	24
LLDPE	25	45.80	2.36	455.16	495	250
	50	45.80	0.00	788.45	260	50
PUR	25	35.60	8.15	109.17	75	53
	50	35.55	4.02	249.31	45	5
PVC	25	19.0	14.53	-	-	No ignición
	50	18.9	11.26	73.11	70	44

Tabla 18. Valores significativos de los ensayos de cono calorimétrico. Resumen.

Los valores de la anterior tabla revelan que los tiempos de pico de HRR son superiores cuando el flujo es de 25 kW·m⁻² que cuando es de 50 kW·m⁻². El valor máximo de HRR, es mayor cuanto mayor sea el flujo de calor del cono.

La masa del residuo que queda tras los ensayos es menor cuanto mayor sea el flujo de ensayo.

3.2. Ensayos para la medición de la concentración de los gases sobre la muestra del cono calorimétrico

En el apartado 4.1 del capítulo 3 se detalló la modificación realizada para la medición de la concentración de oxígeno sobre la muestra en el cono calorimétrico.

En el presente apartado se muestra la medición del nivel de oxígeno para los distintos flujos de calor ensayados. Además, se muestra la comparación de las curvas HRR según el ensayo

normalizado y las curvas HRR obtenidas con el portamuestras modificado, para mostrar cómo afecta a la combustión la adquisición de los gases sobre la muestra.

Antes de ejecutar los ensayos con la modificación de la cazoleta portamuestras añadiendo los tubos medidores, se realizó una simulación mediante FLUENT® simulando una muestra ideal en la cual pierde masa de forma homogénea en toda la superficie. Se simuló una muestra que en estado estacionario libera un flujo másico de $10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ a una temperatura de $375 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura del cono calorimétrico era de $720 \text{ }^\circ\text{C}$. El gas liberado por la muestra era etileno mezclado con el aire ambiente.

La siguiente Tabla 19 muestra los datos empleados en el software para la simulación.

CFD code	Fluent 13.0.0
Mesh	682581 tetrahedral cells
Viscosity	Laminar (Sutherland model of two constants, C1:1.72e-5, C2:293, viscous heating)
Radiation	Discrete ordinates (6 theta and phi angles, 4 Theta an phi pixels, 10 Flow interactions per Radiation interaction)
Species model	Species transport (Volumetric reactions, inlet diffusion, aggressiveness factor 0.5)
Energy equation	On
Outlet	Pressure outlet (-90 Pa)
General	Pressure based, stationary, gravity (0,0,-9.8 m s^{-2})

Tabla 19. Información técnica sobre el modelo de FLUENT construido.

El análisis estacionario de la simulación se ejecutó teniendo en cuenta el efecto del extractor de humos del cono calorimétrico. Se colocó en el modelo computacional dos *slices* que monitorizaban la velocidad del fluido y su viscosidad. La siguiente Fig 34 muestra los resultados de ambos *slices*.

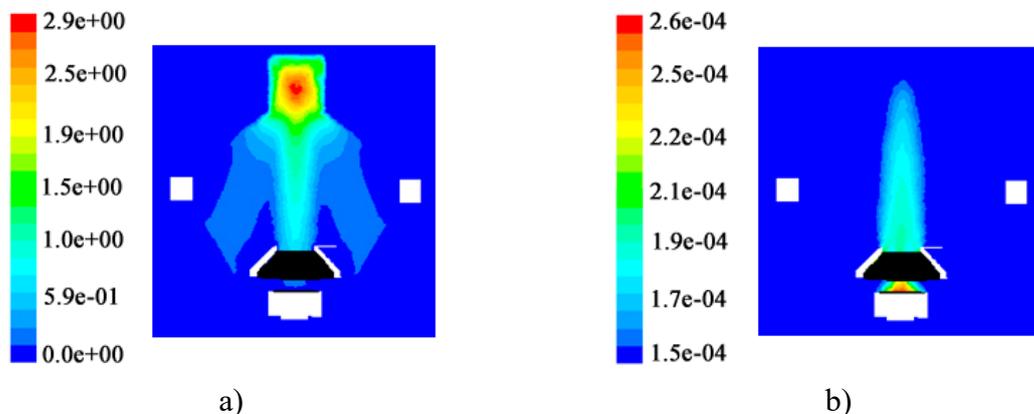


Fig 34. Resultados de la simulación de cono calorimétrico en FLUENT: a) perfil de velocidades (m s^{-1}) b) viscosidad ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$).

La siguiente Fig 35 es el perfil de concentración de oxígeno obtenido en la diagonal del portamuestras del cono.

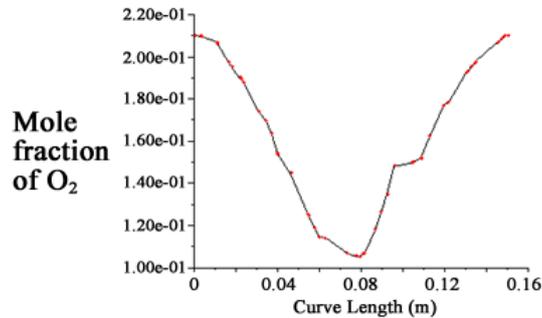


Fig 35. Resultados de la simulación de cono calorimétrico en FLUENT. Perfil de concentración de oxígeno.

Como se puede ver, existe una disminución en la concentración de oxígeno en el centro de la muestra hasta el 10.6 % debido a la combustión y los gases liberados por la misma, y prácticamente no hay disminución alguna en los bordes de la muestra.

Para comprobar que estos ensayos no afectan en modo alguno a la combustión natural de la muestra con respecto a la norma ISO 5660-1, puesto que se extrae un caudal en la zona de la combustión, se compararon las HRR obtenidas en estos ensayos con la modificación del portamuestras con los ejecutados siguiendo la norma (mostrados en el apartado 3.1 de este capítulo).

La siguiente Tabla 20 muestra analíticamente la comparación de ambas configuraciones, la realizada según norma y la modificada para la medición de oxígeno, llevadas a cabo en los ensayos de laboratorio.

De los materiales analizados no se disponen datos del LLDPE. La razón radica en que durante las pruebas realizadas en el cono calorimétrico los vapores salientes del mismo produjeron atascos en la sonda analizadora. El número de muestras disponibles para este ensayo era limitado y no se pudieron repetir los ensayos con el mismo material.

Material	$\dot{q}''_{\text{cono}} \left(\frac{\text{kW}}{\text{m}^2}\right)$	\bar{T} (°C)	$\dot{m}_{\text{avg}} (\times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}})$	$\dot{m}_{\text{peak}} (\times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}})$	$\frac{2\dot{m}_s}{\dot{m}_{\text{avg}}}$	$\frac{2\dot{m}_s}{\dot{m}_{\text{peak}}}$	$\frac{\dot{q}_{\text{gas}}^{\text{peak}}}{\dot{q}_{\text{ISO}}^{\text{peak}}}$
Abeto	25	545.6	2.10±0.32	7.16±0.83	0.54 ^{+0.10} _{-0.11}	0.16±0.01	0.86±0.09
	50	709.7	2.89±0.40	10.13±1.12	0.33 ^{+0.05} _{-0.06}	0.09±0.01	0.78±0.08
Conglome rado	25	571.3	2.57±0.37	7.09±0.82	0.43±0.08	0.16±0.01	0.88±0.09
	50	706.4	3.59±0.47	10.87±1.20	0.26±0.04	0.09±0.01	0.82±0.08
Cartón corrugado	25	488.4	1.84±0.29	5.44±0.65	0.66 ^{+0.13} _{-0.14}	0.22±0.01	0.79±0.08
	50	603.1	2.50±0.36	8.44±0.95	0.42±0.08	0.13±0.01	0.84±0.08
PUR	25	447.3	2.32±0.34	6.43±0.75	0.56 ^{+0.10} _{-0.11}	0.20±0.01	0.43±0.04
	50	574.7	3.01±0.41	14.12±1.52	0.36±0.06	0.08±0.01	0.79±0.08
PVC	*25	402.9	0.75±0.18	3.29±0.44	1.83 ^{+0.65} _{-0.70}	0.42 ^{+0.04} _{-0.06}	-
	50	587.7	2.33±0.34	9.14±1.02	0.46 ^{+0.08} _{-0.09}	0.12±0.01	1.17±0.12

* No hubo ignición.

Tabla 20. Datos empleados para comparar ambas configuraciones de cono calorimétrico.

Donde \dot{q}''_{cono} es el valor del flujo de calor del cono, \bar{T} es la temperatura de ignición de la muestra (en caso de que no exista la ignición es la temperatura media de la muestra durante el ensayo), \dot{m}_{avg} y \dot{m}_{peak} son flujo medio y valor de pico de masa liberado por la muestra durante el ensayo, \dot{m}_s es el caudal de flujo tomado por el analizador (multiplicado por 2 al ser el caudal de dos tubos) y el término $\left(\frac{\dot{q}_{\text{gas}}^{\text{peak}}}{\dot{q}_{\text{ISO}}^{\text{peak}}}\right)$ es el cociente entre el pico de HRR medido en esta configuración de ensayo dividido entre la configuración según norma.

De la anterior tabla se observa que la cantidad de masa de gas liberado por la muestra tomado por los tubos analizadores oscila entre el 20 % y 66 % cuando se compara con la masa media liberada, y entre el 8 % y el 22 % cuando se trata de los valores picos. Aunque estos valores son indicativos, puesto que el sistema puede extraer también parte del aire que rodea la muestra.

De la última columna de la tabla, se observa que el hecho de realizar la modificación para la medición de los gases tiene afección en los valores de los picos de HRR, y por tanto, en la curva, aunque no de forma excesiva como para asegurar que se está alterando el comportamiento de la muestra.

A continuación, se exponen los resultados detallados para cada material. En cada subapartado se muestra la comparación de las curvas HRR (ensayos según norma – ensayos con modificación), y las concentraciones de oxígeno medidas por el analizador externo.

3.2.1. Madera de abeto

La Fig 36 muestra la comparación de las curvas HRR entre los ensayos ISO y los ensayos con la modificación del portamuestras: a) correspondiente a flujo de cono de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, b) correspondiente a un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

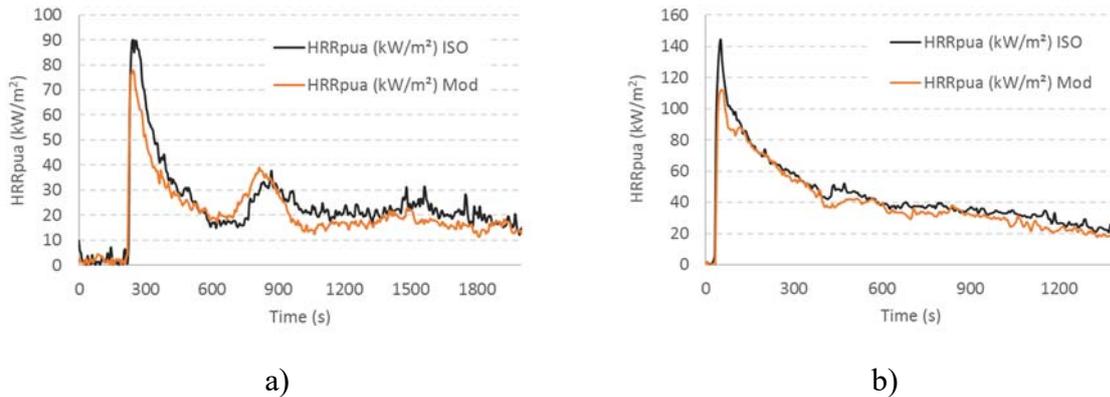


Fig 36. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para la madera de abeto: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para ambos flujos, los valores pico del HRR son levemente inferiores en los ensayos con el portamuestras modificado, aunque ambas curvas tienen la misma forma y los tiempos de pico son similares, por lo que la modificación no altera el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de ensayo.

La siguiente Fig 37 muestra los niveles de oxígeno obtenidos en el medidor de gases externos sobre la superficie de la muestra ensayada (*mixture layer*).

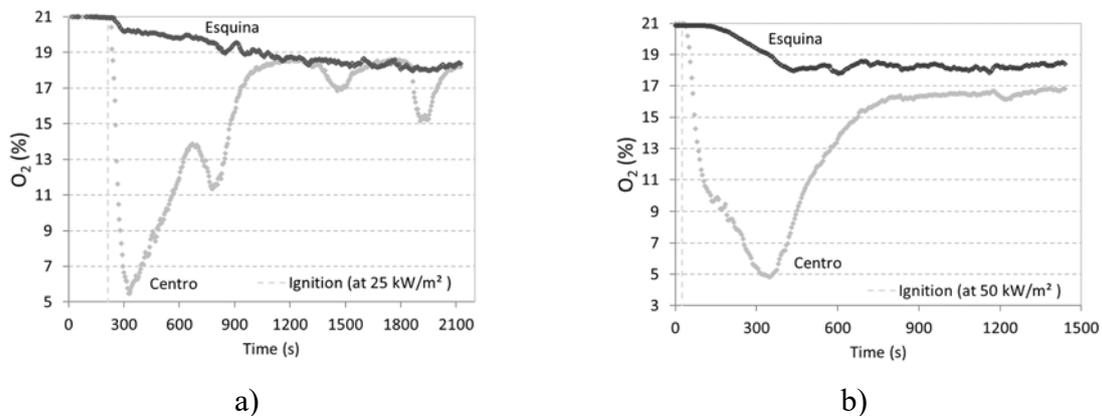


Fig 37. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

El medidor de gases ubicado en el centro de la muestra registra un mayor descenso en el nivel de oxígeno, algo lógico puesto que se sitúa en el centro de la muestra y es menos influenciado por el aire que rodea la muestra.

La siguiente Tabla 21 muestra los valores mínimos de las concentraciones de oxígeno medidas en ambos ensayos. Las últimas dos columnas son los valores normalizados por el valor pico del HRR registrado en el ensayo. Se expresan así estos valores para intentar homogenizar los resultados, con independencia del valor del flujo al que se somete en el cono calorimétrico.

Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Concentración mínima de O ₂ (%)		Concentración mínima de O ₂ (%) normalizada por el valor pico de HRR	
	Tubo central	Tubo en la esquina	Tubo central	Tubo en la esquina
25	5.47	17.96	1.46	17.16
50	4.82	17.81	8.32	17.78

Tabla 21. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de madera de abeto.

La siguiente Fig 38 muestra tres momentos diferentes del ensayo de cono calorimétrico con la modificación de los tubos analizadores de gases.

Bajo el flujo de 50 kW·m⁻² el nivel de oxígeno es algo menor que en el flujo de 25 kW·m⁻² aunque son similares y únicamente varían en torno al 5 %. Esos descensos se producen cuando se producen los mayores valores de HRR.

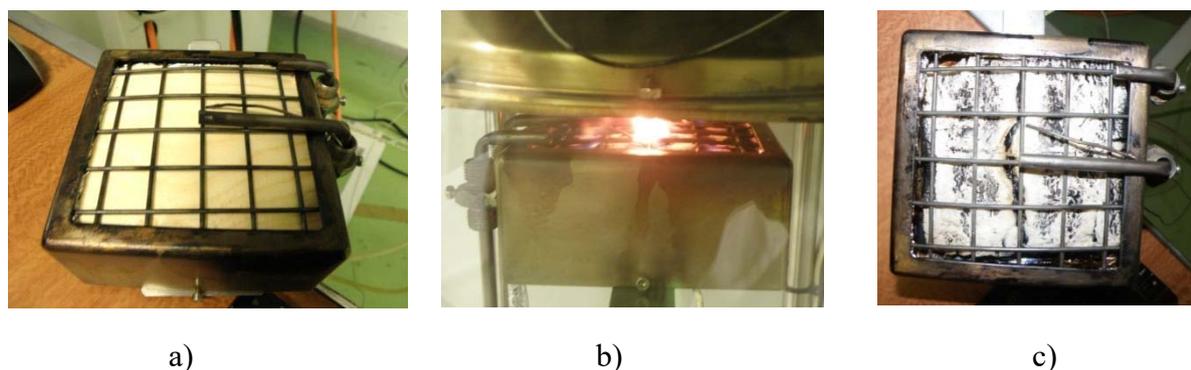


Fig 38. Muestra de la madera de abeto ensayada en tres diferentes instantes: a) antes b) durante c) después.

El resto de materiales analizados en esta tesis se ensayan de forma similar a la secuencia mostrada anteriormente.

3.2.2. Conglomerado

La Fig 39 muestra la comparación de las curvas HRR entre los ensayos ISO y los ensayos con la modificación del portamuestras: a) correspondiente a flujo de cono de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, b) correspondiente a un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

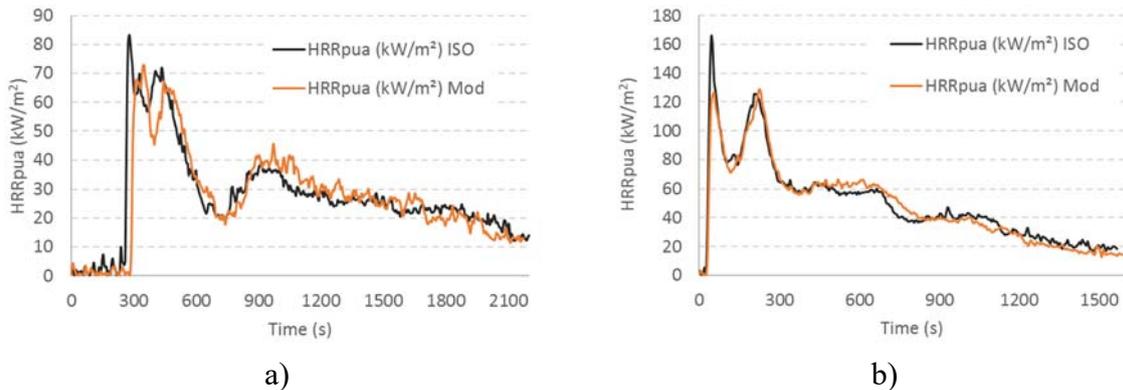


Fig 39. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el conglomerado: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para ambos flujos, los valores de pico HRR son levemente inferiores en los ensayos con el portamuestras modificado, aunque ambas curvas tienen la misma forma y los tiempos de pico son similares, por lo que la modificación no altera el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de ensayo.

La siguiente Fig 40 muestra los niveles de oxígeno obtenidos en el medidor de gases externos sobre la superficie de la muestra ensayada (*mixture layer*).

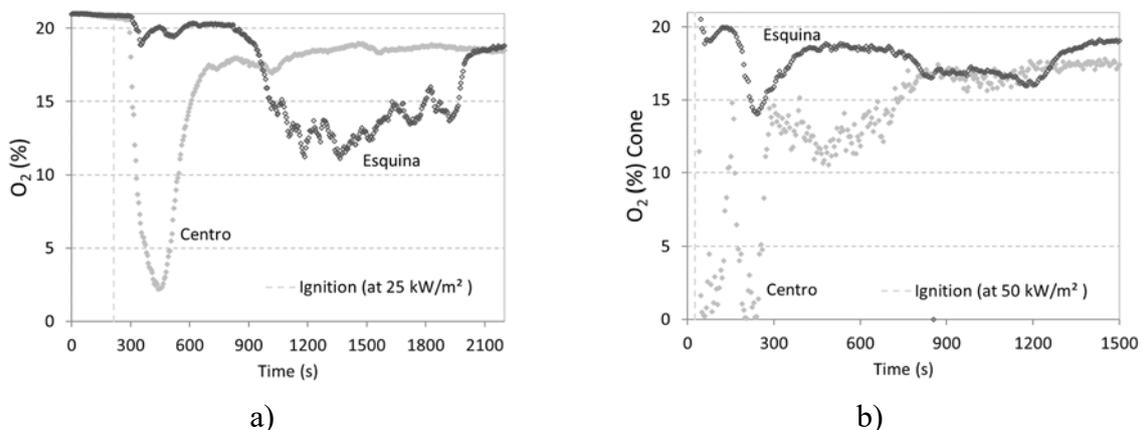


Fig 40. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

El medidor de gases ubicado en el centro de la muestra registra un mayor descenso en el nivel de oxígeno, algo lógico puesto que se sitúa en el centro de la muestra y es menos influenciado por el aire que rodea la muestra. La caída de la concentración de oxígeno es mayor bajo el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Lo valores para el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ son cercanos al 0 % durante unos instantes de tiempo al inicio del ensayo. Cuando el ensayo es con un flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ los valores mínimos de concentración de oxígeno son algo superiores al 5 %. Estos niveles tan bajos de oxígeno coinciden cuando los valores de HRR son los máximos en el ensayo.

La siguiente Tabla 22 muestra los valores mínimos de las concentraciones de oxígeno medidas en ambos ensayos. Las últimas dos columnas son los valores normalizados por el valor pico del HRR registrado en el ensayo. Se expresan así estos valores para intentar homogenizar los resultados, con independencia del valor del flujo al que se somete en el cono calorimétrico.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Concentración mínima de O_2 (%)		Concentración mínima de O_2 (%) normalizada por el valor pico de HRR	
	Tubo central	Tubo en la esquina	Tubo central	Tubo en la esquina
25	2.28	11.24	1.45	7.69
50	0.00	13.96	0.00	16.22

Tabla 22. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de conglomerado.

3.2.3. Cartón corrugado

La Fig 41 muestra la comparación de las curvas HRR entre los ensayos ISO y los ensayos con la modificación del portamuestras: a) correspondiente al flujo de cono de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, b) correspondiente a un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

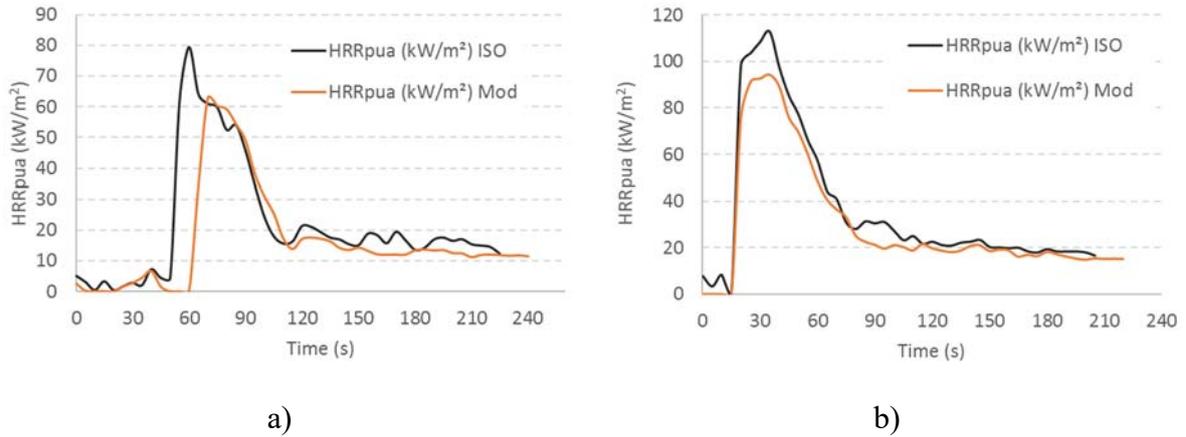


Fig 41. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el cartón corrugado: a) flujo de $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

Para ambos flujos, los valores de pico HRR son algo inferiores en los ensayos con el portamuestras modificado, aunque ambas curvas tienen la misma forma y los tiempos de pico son similares, por lo que la modificación no altera el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de ensayo.

La siguiente Fig 42 muestra los niveles de oxígeno obtenidos en el medidor de gases externos sobre la superficie de la muestra ensayada (*mixture layer*).

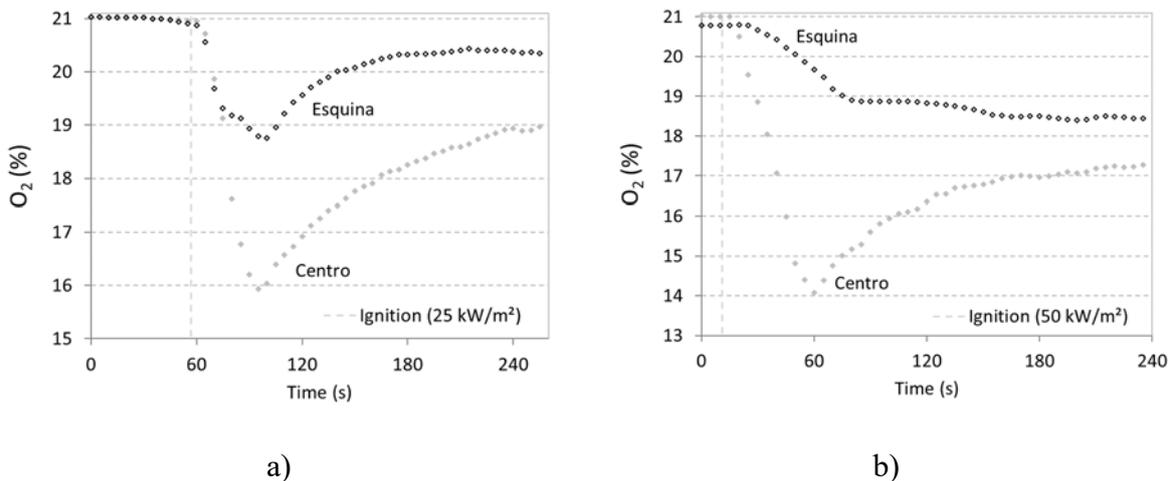


Fig 42. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

El medidor de gases ubicado en el centro de la muestra registra un mayor descenso en el nivel de oxígeno, algo lógico puesto que se sitúa en el centro de la muestra y se ve menos influenciado

por el aire que rodea la muestra. La caída de la concentración de oxígeno es levemente mayor bajo el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Los valores mínimos de concentraciones de oxígeno son superiores al 14 %. Los niveles más bajos de concentración de oxígeno coinciden con los niveles más altos de los valores de HRR.

La siguiente Tabla 23 muestra los valores mínimos de las concentraciones de oxígeno medidas en ambos ensayos. Las últimas dos columnas son los valores normalizados por el valor pico del HRR registrado en el ensayo. Se expresan así estos valores para intentar homogenizar los resultados, con independencia del valor del flujo al que se somete en el cono calorimétrico.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Concentración mínima de O_2 (%)		Concentración mínima de O_2 (%) normalizada por el valor pico de HRR	
	Tubo central	Tubo en la esquina	Tubo central	Tubo en la esquina
25	15.93	18.76	13.74	17.78
50	14.07	18.40	14.03	18.43

Tabla 23. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de cartón corrugado.

3.2.4. Espuma de poliuretano (PUR)

La Fig 43 muestra la comparación de las curvas HRR entre los ensayos ISO y los ensayos con la modificación del portamuestras para la espuma de PUR: a) correspondiente al flujo de cono de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, b) correspondiente a un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

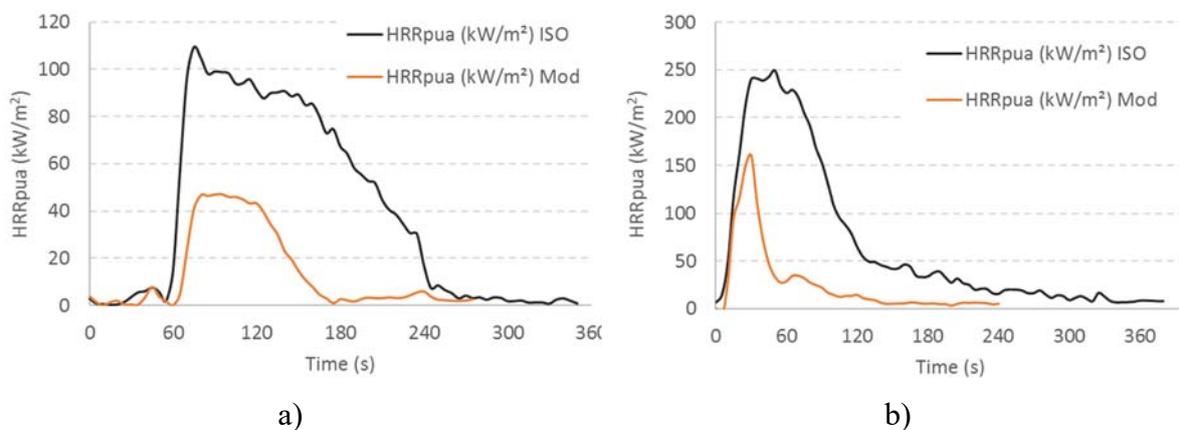


Fig 43. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para la espuma de PUR: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para ambos flujos, los valores de pico HRR son inferiores, con una diferencia mayor en este material que en los anteriormente mostrados en los ensayos con el portamuestras modificado. No obstante, ambas curvas tienen la misma forma y los tiempos de pico son similares, por lo que la modificación no altera en exceso el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de ensayo.

La siguiente Fig 44 muestra los niveles de oxígeno obtenidos en el medidor de gases externos sobre la superficie de la muestra ensayada (*mixture layer*).

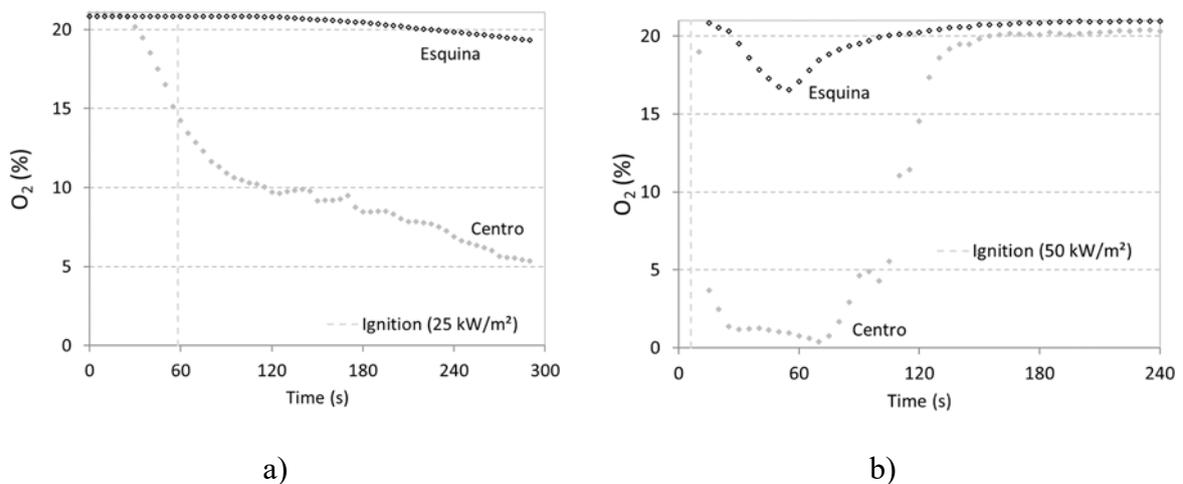


Fig 44. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

El medidor de gases ubicado en el centro de la muestra registra un mayor descenso en el nivel de oxígeno, algo lógico puesto que se sitúa en el centro de la muestra y se ve menos influenciado por el aire que rodea la muestra. La caída de la concentración de oxígeno es mayor bajo el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ descendiendo a una concentración de oxígeno de en torno al 0 %.

La siguiente Tabla 24 muestra los valores mínimos de las concentraciones de oxígeno medidas en ambos ensayos. Las últimas dos columnas son los valores normalizados por el valor pico del HRR registrado en el ensayo. Se muestran así estos valores para intentar homogenizar los resultados, con independencia del valor del flujo al que se somete en el cono calorimétrico.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Concentración mínima de O_2 (%)		Concentración mínima de O_2 (%) normalizada por el valor pico de HRR	
	Tubo central	Tubo en la esquina	Tubo central	Tubo en la esquina
25	5.36	19.34	4.79	19.44
50	0.36	5.17	11.58	18.75

Tabla 24. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de espuma de PUR

3.2.5. Policloruro de vinilo (PVC)

La Fig 45 muestra la comparación de las curvas HRR entre los ensayos ISO y los ensayos con la modificación del portamuestras para el PVC: a) correspondiente a un flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, b) correspondiente a un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

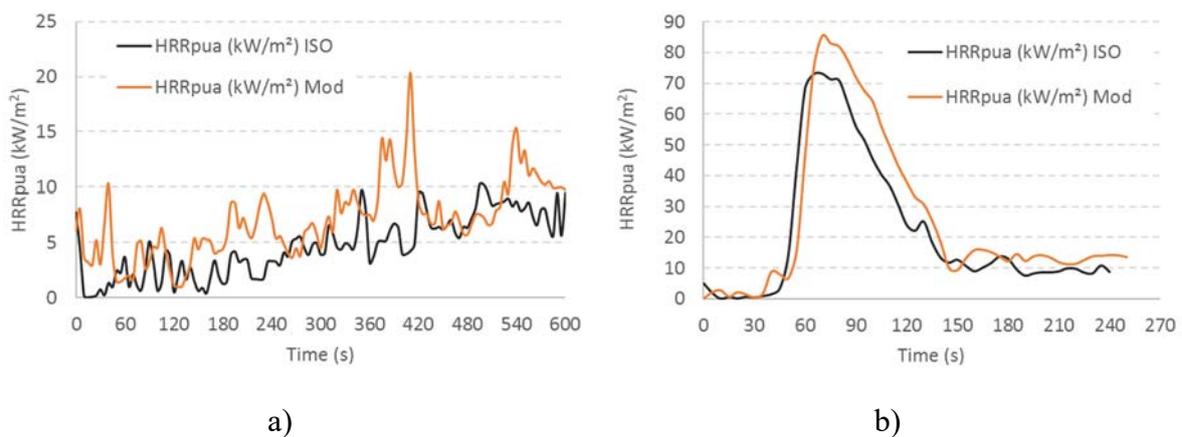


Fig 45. Comparación de las curvas HRR entre ensayos normalizados y ensayos con la modificación del portamuestras para el PVC: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para el flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ no existe la ignición, por lo que ambas curvas no muestran un pico claro de HRR y un preciso momento de la ignición. Esta circunstancia hace que no se pueda analizar el material para este flujo. Para el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, ambas curvas son similares, incluso para el ensayo del portamuestras modificado, los valores de pico HRR son algo superiores. Ambas curvas tienen la misma forma y los tiempos de pico son similares, por lo que la modificación no altera el comportamiento de la muestra bajo las mismas condiciones de ensayo.

La siguiente Fig 46 muestra los niveles de oxígeno obtenidos en el medidor de gases externos sobre la superficie de la muestra ensayada (*mixture layer*).

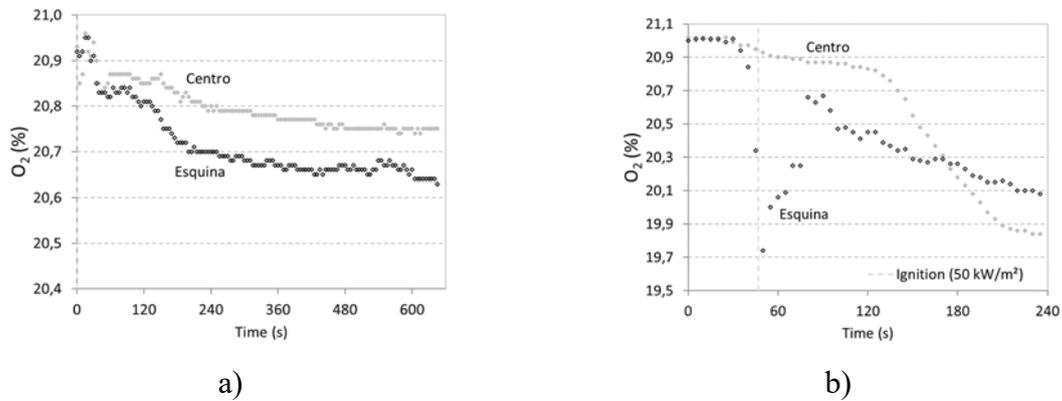


Fig 46. Concentraciones de oxígeno medidos por el analizador externo: a) flujo de calor de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

El medidor de gases ubicado en la esquina del portamuestras revela un descenso en el nivel de oxígeno algo superior. En el caso del flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ no se produce reacción por lo que no se puede obtener información de la ignición en este caso. Para el caso del flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ es el medidor situado en la esquina el que obtiene un descenso mayor al inicio de la combustión, aunque en los instantes anteriores a la finalización del ensayo, es el medidor situado en el centro el que registra un mayor descenso. No obstante, los descensos registrados no son mayores a 2 puntos respecto del inicio del test.

La siguiente Tabla 25 muestra los valores mínimos de las concentraciones de oxígeno medidas en ambos ensayos. Las últimas dos columnas son los valores normalizados por el valor pico del HRR registrado en el ensayo. Se muestran así estos valores para intentar homogenizar los resultados, con independencia del valor del flujo al que se somete a la muestra en el cono calorimétrico.

Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Concentración mínima de O_2 (%)		Concentración mínima de O_2 (%) normalizada por el valor pico de HRR	
	Tubo central	Tubo de la esquina	Tubo central	Tubo de la esquina
25	*20.74	*20.63	*	*
50	19.49	21.28	18.64	18.88

* No hubo ignición. No hay un valor de pico de HRR

Tabla 25. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los ensayos de espuma de PVC.

3.2.6. Recopilación de los resultados de los ensayos

A modo de resumen, y para mostrar los datos en una única tabla, la siguiente Tabla 26 muestra los resultados de las concentraciones mínimas de oxígeno registradas para todos los materiales.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Concentración mínima de O ₂ (%)		Concentración mínima de O ₂ (%) normalizada por el valor pico de HRR	
		Tubo central	Tubo de la esquina	Tubo central	Tubo de la esquina
Madera de abeto	25	5.47	17.96	1.46	17.16
	50	4.82	17.81	8.32	17.78
Conglomerado	25	2.28	11.24	1.45	7.69
	50	0.00	13.96	0.00	16.22
Cartón corrugado	25	15.93	18.76	13.74	17.78
	50	14.07	18.40	14.03	18.43
PUR	25	5.36	19.34	4.79	19.44
	50	0.36	5.17	11.58	18.75
PVC	25	*20.74	*20.63	*	*
	50	19.49	21.28	18.64	18.88

*No hubo ignición. No hay un valor de pico de HRR.

Tabla 26. Valores mínimos de concentración de oxígeno registrados en los materiales ensayados.

En la modificación del portamuestras, además de incluir los tubos para la extracción de los gases, se incluyó un termopar, en permanente contacto con la superficie de la muestra, al menos hasta que la misma empieza a combustionar, momento en el que puede perder el contacto con la misma debido a que la muestra puede disminuir su espesor o bien expandirse, como sucede con las maderas cuando se crea la capa de ceniza.

La siguiente Tabla 27 recoge los valores de temperatura de ignición e instante de ignición. Dichos valores muestran cómo a mayor flujo de calor, el tiempo de ignición es menor.

El instante de ignición es considerado como el momento de tiempo en el cual se produce una llama autosostenible.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Tiempo de ignición (s)	Temperatura de ignición (°C)
Madera de abeto	25	218	389
	50	25	437
Conglomerado	25	256	460
	50	24	311
Cartón corrugado	25	46	274
	50	9	189
LLDPE	25	250	**
	50	25	**
PUR	25	53	353
	50	5	332
PVC	25	*	*
	50	44	284

* No hay ignición. ** No se disponen de los datos.

Tabla 27. Temperaturas de ignición y tiempos de ignición.

Se puede ver cómo para todos los materiales cuando son ensayados bajo un flujo de calor de 50 kW·m⁻² los tiempos de ignición son muy inferiores a los tiempos producidos cuando el flujo de calor del ensayo es de 25 kW·m⁻².

METODOLOGÍA DESARROLLADA. MODELO DE SIMULACIÓN

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA DESARROLLADA. MODELO DE OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES

En este capítulo se exponen los fundamentos para la elaboración del modelo de optimización, en el cual las variables (parámetros cinéticos y térmicos) que lo componen serán optimizadas frente a las curvas TGA y DSC experimentales.

Las fases para la elaboración del modelo de optimización fueron: definición del modelo de pirólisis, definición del esquema de reacción, definición de las variables (estudio de sensibilidad de las mismas sobre las curvas TGA y DSC) e integración del modelo simulación de FDS en el método de optimización numérica (SCE).

Como se mencionó en el apartado 1 del capítulo 3, los modelos de optimización se realizaron para los siguientes materiales: madera de abeto, conglomerado, cartón corrugado, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), espuma de poliuretano (PUR) y policloruro de vinilo (PVC).

1. MODELO DE PIRÓLISIS

Los modelos de pirólisis describen y relacionan cómo se descompone térmicamente un material bajo un flujo externo de calor mediante el mecanismo de reacción.

Existen varios mecanismos de reacción, atendiendo a la forma de las curvas TGA y DTGA. En el trabajo de Dollimore y otros [80] se presenta una compilación de dichos mecanismos de reacción. La siguiente Tabla 28 extraída de ese mismo trabajo resume los mecanismos de reacción.

Mecanismos de reacción	$f(\alpha)$
(1) Curvas de aceleración $\alpha-t$	
Ley potencial	$n \cdot (\alpha)^{(n-1)/n}$
Ley exponencial	α
(2) Curva sigmoideal $\alpha-t$	
Avrami-Erofeev	$2 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1/2)}$
Avrami-Erofeev	$3 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(2/3)}$
Avrami-Erofeev	$4 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(3/4)}$
Prout-Tompkins	$\alpha \cdot (1-\alpha)$
(3) Curvas de deceleración $\alpha-t$	
(3.1) Basadas en modelos geométricos	
Contracción del área	$2 \cdot (1-\alpha)^{(1/2)}$
Contracción del volumen	$3 \cdot (1-\alpha)^{(2/3)}$
(3.2) Basadas en mecanismos de difusión	
Unidimensional	$1/(2 \cdot \alpha)^{(1/2)}$
Bidimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Tridimensional	$1.5 \cdot (1-\alpha)^{(2/3)} [1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^{-1}$
Ginstling-Brounshtein	$1.5 \cdot [(1-\alpha)^{(-1/3)} - 1]^{-1}$
(3.3) Basadas en el "orden" de reacción	
Primer orden	$(1-\alpha)$
Segundo orden	$(1-\alpha)^2$
Tercer orden	$0.5 \cdot (1-\alpha)^3$

Tabla 28. Clasificación de las expresiones matemáticas de los mecanismos de reacción. Fuente [80].

El mecanismo de reacción se expresa habitualmente como $f(\alpha)$, en donde el factor α define el grado de conversión o fracción del reactante, como se expresa en la siguiente ecuación (3):

$$\alpha_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

En donde m_0 es la masa inicial, m_i es la masa en el instante i y m_f es la masa final. El grado de conversión es calculado para cada reacción que toma parte en la reacción de pirolisis del material.

Para relacionar la cantidad de masa que interviene en cada reacción con la temperatura que absorbe la muestra se empleó la ecuación de Arrhenius (4) [81], que permite relacionar el ritmo de pérdida de masa con la temperatura del material.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Donde el miembro $k(T)$ se expresa como en (5):

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

Para el cálculo del factor $f(\alpha)$, en este trabajo se ha empleado el mecanismo de reacción empleado por el software de simulación FDS [82]. FDS emplea un mecanismo de reacción de orden n , lo que significa que el factor $f(\alpha)$ será el siguiente:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{n_j} \quad (6)$$

La ecuación de Arrhenius expresada como se recoge en el *Technical Reference Guide* de FDS [82] es la mostrada en (7):

$$\frac{dY_{s,i}}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{r,i}} r_{ij} + \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_{r,i'}} v_{s'i'j} r_{i'j} (i' \neq i) \quad (7)$$

en donde el término $Y_{s,i}$ es el grado de conversión α_i , esto es la cantidad de masa que reacciona del material i , el término r_{ij} proporciona la relación entre el ritmo de reacción del material i en la reacción j en función de la temperatura T_s , el término $v_{s'i'j}$ expresa la cantidad de residuo producida. La expresión (7) puede expresarse de la siguiente forma (8):

$$r_{ij} = A_{ij} f(\alpha) e^{\left(\frac{-E_{a_{ij}}}{RT_s}\right)} = A_{ij} Y_{s,i}^{n_{s,ij}} e^{\left(\frac{-E_{a_{ij}}}{RT_s}\right)} X_{O_2}^{n_{O_2,ij}} \max[0, S_{thr,i,j}(T_s - T_{thr,i,j})]^{n_{t,ij}} \quad (8)$$

Donde el término X_{O_2} expresa la fracción de volumen de oxígeno en caso de que se produzca una reacción de oxidación y el término $S_{thr,i,j}$ representa el umbral de temperatura que el usuario indica para definir una reacción que ocurre entre un rango de temperaturas. Habitualmente este último término es 0, por lo cual ese término no se tiene en cuenta.

Los términos A_{ij} factor pre-exponencial, $E_{a_{ij}}$ energía de activación y n_j orden de reacción representan los factores más importantes que caracterizan la reacción de pirolisis y son conocidos como triplete cinético, como se expone en el trabajo Matala [83].

El método de optimización numérica empleado en este trabajo obtendrá como resultado los valores del triplete cinético, que proporcionará la información sobre la cinética de la reacción y otros parámetros como la emisividad, conductividad térmica, capacidad calorífica, ... Las

variables empleadas para la caracterización para cada material y reacción se explican en el apartado 3.3 de este mismo capítulo 5.

2. ESQUEMA DE REACCIÓN

Una vez fijado el modelo de pirólisis y su correspondiente mecanismo de reacción es necesario determinar el esquema de reacción, es decir, qué reacciones toman parte en el proceso de pirólisis, cuántas y en qué orden.

Para la obtención del esquema de reacciones, este estudio se basa en la siguiente hipótesis interpretativa fundamental: “cada variación significativa de la velocidad de pérdida de masa será considerada como una componente del mecanismo de reacción”. Expresado de otra forma, cada variación del ritmo de pérdida de masa DTGA (primera derivada de la curva TGA) implica el comienzo o el fin de una reacción principal.

Según la ecuación de Arrhenius (8) el ritmo de pérdida de masa depende de la temperatura, pudiendo ser variable en cada momento, pero de entre todas las reacciones que se producen en el proceso de pirólisis del material hay un grupo de ellas que son dominantes sobre las demás, y cuando una reacción principal tiene lugar, el ritmo de la reacción se puede considerar como constante. Estas reacciones dominantes tienen comienzo y final en los máximos o mínimos de la segunda derivada de la curva TGA, la curva D2TGA. En este trabajo se empleará como esquema de reacción esas reacciones principales.

Esta misma hipótesis fue empleada ya por Lázaro y otros [54] para definir el comienzo y final de las reacciones a través de los máximos de la curva D2TGA y más recientemente en el trabajo de Li y otros [84] aunque en esta ocasión empleando los mínimos de la curva D2TGA en lugar de los máximos.

Para la realización de este estudio se emplearon los máximos locales de la D2TGA como puntos en los que se produce un cambio de reacción. El método D2TGA identifica esos máximos locales con una serie de parámetros (valor del máximo, separación entre máximos y masa hasta donde se desea analizar) que proporcionan un balance entre pocos máximos locales que omitirán demasiada información o demasiados máximos locales que originarán un número elevado de reacciones, de las cuales muchas de ellas no serán principales y provocarán que el proceso de aproximación numérica se ralentice. El criterio del investigador para cada caso

deberá establecer un balance entre un número elevado de máximos locales y un número muy pequeño, que permita obtener el número de reacciones adecuado.

La siguiente Fig 47 muestra un ejemplo de la aplicación del método D2TGA, aplicado a la descomposición del cartón en atmósfera de aire empleado en el análisis.

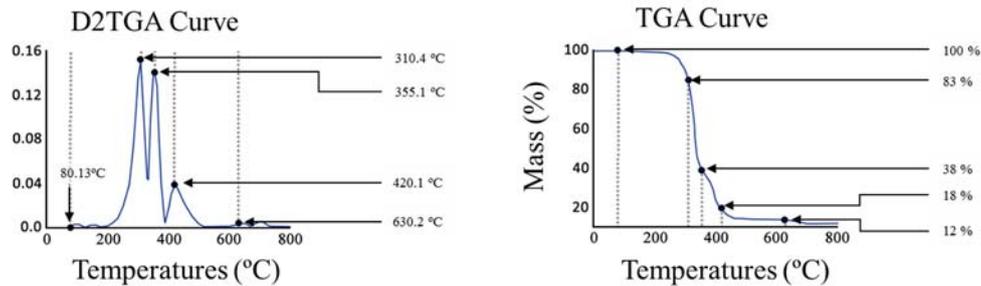
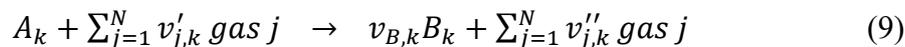


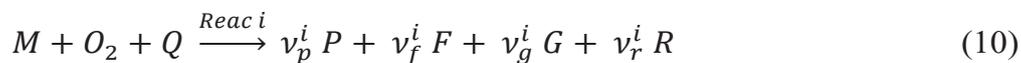
Fig 47. Aplicación del método de D2TGA a la TGA del cartón corrugado en atmósfera de aire.

Una vez determinados los puntos máximos, se puede particularizar para cada reacción la ecuación (8) anteriormente mostrada, dando como resultado la siguiente ecuación (9):



Para cada elemento A_k y B_k se necesitarán definir las propiedades térmicas y cinéticas. Los parámetros $v_{B,k}$ y $v''_{j,k}$ expresan para cada reacción, la cantidad de residuo y la cantidad de gases que se generan respectivamente.

Particularizando la anterior ecuación (9) al fichero de entrada del software FDS, el esquema de reacción genérico será el mostrado en la siguiente ecuación (10):



Donde M es el producto que reacciona, O_2 es el oxígeno consumido por la reacción (en caso de que la reacción consuma oxígeno), Q es el calor absorbido por la reacción para que se desencadene la misma, P es el producto generado en la reacción y que será el reactante en la siguiente reacción en caso de que se produjese, F es el gas reactante que combustiona liberado por la reacción, G es el gas no reactante liberado por la reacción, y por último, R es el residuo de la reacción. Los coeficientes que preceden a cada elemento son los que determinan la cantidad de cada elemento que interviene en cada reacción.

El esquema de reacción propuesto para caracterizar el proceso de pirólisis de los materiales analizados será el de una serie de reacciones “n” no competitivas, es decir que ocurrirán de forma consecutiva. Este esquema permite caracterizar el material de un estado inicial a un estado final pirolizado, produciendo “n” materiales ficticios intermedios. Esta idea ya se ha propuesto y empleado en los trabajos de Hasalová y otros [57], McKinnon y otros [62] y Ding y otros [85].

Las siguientes ecuaciones (11-14) son un ejemplo para un mecanismo de pirólisis de 4 reacciones, donde el material inicial *A* se degrada hasta el *residuo* en el proceso de pirólisis.



3. MODELO DE SIMULACIÓN PARA LOS ENSAYOS DE STA

El modelo de simulación empleado en este trabajo se basa en el mecanismo de reacción utilizado por FDS [82], basado en la ecuación de Arrhenius, tal y como se indica en el apartado 1 del presente capítulo. Por tanto, para realizar la aproximación a las curvas TGA y DSC se necesita elaborar un fichero de entrada de FDS en el cual puedan ser representados y reproducidos los fenómenos producidos en el ensayo de STA.

La elaboración de esta tesis comenzó empleando la versión de FDS 5.3.3 puesto que en ese instante era la última versión disponible del *software* (la versión 6.0.0 no estuvo disponible hasta el 19 de noviembre de 2013). Existen numerosos cambios entre las versiones 5 y 6 de FDS que pueden consultarse en el manual del usuario de FDS6 [24].

Durante la elaboración de esta tesis, dado que la versión 6 del software ya estaba disponible, y debido a que los resultados obtenidos en la aproximación a la curva DSC no eran de la misma calidad que las aproximaciones a la curva TGA, se decidió cambiar a la nueva versión de FDS disponible, la versión FDS 6.2.0. Este cambio de versión de la 5 a la 6, implicó la definición y elaboración de un nuevo fichero de entrada debido a los numerosos cambios entre versiones.

Se exponen a continuación cómo se elaboraron los ficheros de entrada que permiten reproducir y simular un ensayo de STA, tanto en la versión 5.3.3 como en la versión 6.2.0.

3.1. Modelo de para la versión FDS 5.3.3

En esta versión de FDS se elaboró un fichero de entrada que simula el horno de la máquina de STA, tal y como muestra la Fig 48, donde se reprodujeron las paredes del horno que proporcionan el calentamiento de la muestra. Se colocó una muestra que tiene las propiedades del material que se desea determinar y una referencia inerte que está formado por el mismo material, pero sin posibilidad de que se pueda degradar. Esto obedece al funcionamiento del ensayo de STA expuesto en el apartado 3.1 del capítulo 3.

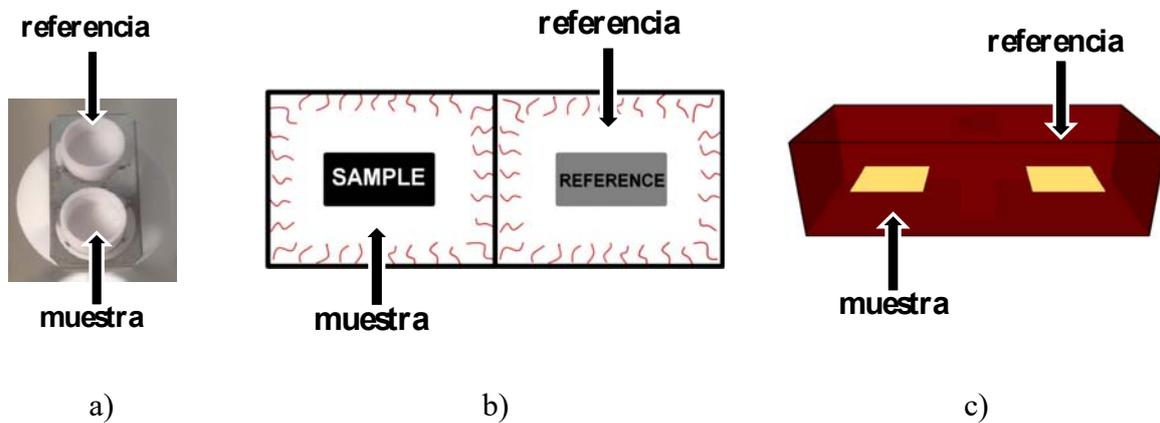


Fig 48. a) Portamuestras del STA empleado en el laboratorio. b) Esquema de calentamiento del horno del STA.
c) Modelo creado en FDS

En el ensayo de STA, la máquina da como resultado del análisis la curva TGA (%) y la curva DSC ($\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$). En la versión FDS 5.3.3. se puede obtener como resultado la masa de la muestra en todo momento, por lo que la comparación entre ambas curvas TGA (experimental y simulada) es sencilla. Por el contrario, no puede obtenerse como salida directa la señal de la curva DSC. Para obtener esta salida se colocaron sendos termopares sobre la muestra y sobre la referencia puesto que en esta versión de FDS se pueden conocer las temperaturas en todo momento. Tal y como funciona el ensayo de STA, la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia, es transformada en la señal DSC.

Para transformar esa diferencia de temperaturas en señal de DSC ($\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$) se empleó un mecanismo similar al presentado en el trabajo [86], donde se realizó una aproximación al modelaje de la energía en un ensayo de STA para el LLPE.

Para convertir la diferencia de temperaturas en señal de DSC se empleó la ecuación (15), que es un modelado del camino térmico entre la muestra y la referencia, como indica la siguiente Fig 49.

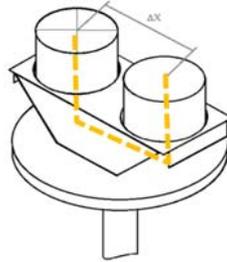


Fig 49. Camino térmico entre la muestra y la referencia en el horno del STA.

$$\dot{q} = k \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (15)$$

Donde k es la conductividad, que particularizando para el portamuestras empleado es de valor $71.6 \text{ (W m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ correspondiente a la del platino; A es el área de la base del portamuestras que corresponde a un valor de $0.1 \text{ (mm}^2\text{)}$ y Δx corresponde a la separación entre la muestra y la referencia. Con esos valores, la expresión que transforma la diferencia de temperaturas en señal de DSC queda indicada en la siguiente expresión (16):

$$\dot{q} = K(T) \cdot \Delta T = \frac{5.7 \times 10^{-4} \partial T}{m(T)} \cdot \Delta T \quad (16)$$

Para obtener la diferencia de temperaturas, la muestra contará con todos los parámetros térmicos y cinéticos que caracterizan el material, mientras que la referencia contará con los mismos parámetros a excepción de los cinéticos (es inerte), es decir, la referencia no se puede descomponer. Así la diferencia de temperaturas es exclusivamente debido a las reacciones cinéticas de la muestra.

La siguiente Tabla 29 muestra la estructura de un fichero de entrada de FDS para el modelado del horno STA empleado. Se trata de un fichero genérico, donde la estructura de entrada de cada material es similar a todos, la única diferencia entre los ficheros son las propiedades que definen cada material y cada submaterial y el número de reacciones. Los valores mostrados para las propiedades y el número de materiales y submateriales de la Tabla 29 son genéricos, no son representativos.

```

&HEAD CHID='Simplex_445' TITLE='Iterations for DSC Parameters'/
&MESH IJK=9 4 3 XB=-0.001 0.008 -0.001 0.003 -0.001 0.002 /
&TIME T_END=3900 WALL_INCREMENT=1 /
&MISC SOLID_PHASE_ONLY=.TRUE., TMPA=30. /
&RADI NUMBER_RADIATION_ANGLES = 20 /
&REAC ID='Ethylene', C=2.00, H=4.00, O=1.00, N=0.00 /
&ZONE /
&MATL ID='MATERIAL_VIRGEN'
  DENSITY = 395.2
  SPECIFIC_HEAT = 1.8073
  CONDUCTIVITY = 0.090104
  EMISSIVITY = 1.1629
  ABSORPTION_COEFFICIENT = 900000000
  N_REACTIONS=01
  RESIDUE(01)='SUBMATERIAL_1'
  NU_FUEL(01)=0.29083
  NU_RESIDUE(01)=0.70917
  NU_WATER(01) = 0
  A(01) = 821800321.6962
  E(01) = 124593.1011
  HEAT_OF_REACTION(01) =200
  N_S(01) = 2.5146 /

"n" submateriales

&MATL ID='base'
  DENSITY =395.2
  SPECIFIC_HEAT = 1.8073
  CONDUCTIVITY = 0.090104
  EMISSIVITY = 1.1629
  ABSORPTION_COEFFICIENT = 900000000
  N_REACTIONS=00/

&SURF ID='Mat25' MATL_ID(01,01)='MATERIAL_VIRGEN' MATL_MASS_FRACTION(01,01)=1.0000 THICKNESS=0.001
BACKING='EXPOSED' STRETCH_FACTOR=1 CELL_SIZE_FACTOR=0.11 H_FIXED=0./
&SURF ID='base' MATL_ID(01,01)='base' THICKNESS=0.001 BACKING='EXPOSED' STRETCH_FACTOR=1
CELL_SIZE_FACTOR=0.11 H_FIXED=0./
&SURF ID = 'HOT' EMISSIVITY = 1.0 RGB = 100,0,0 TMP_FRONT = 800. RAMP_T = 'T RAMP' /
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 0., F = 0.1875 /
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 3900, F = 1 /
&OBST XB=0 0.002 0 0.002 0.0 0.0 SURF_ID='Mat25' /
&OBST XB=0.003 0.004 0 0.002 -0.001 0.002 SURF_ID='HOT' /
&OBST XB=0.005 0.007 0 0.002 0.0 0.0 SURF_ID='base' /
&VENT MB='XMIN' SURF_ID='HOT' /
&VENT MB='XMAX' SURF_ID='HOT' /
&VENT MB='YMIN' SURF_ID='HOT' /
&VENT MB='YMAX' SURF_ID='HOT' /
&VENT MB='ZMAX' SURF_ID='OPEN' /
&VENT MB='ZMIN' SURF_ID='HOT' /
&DUMP SMOKE3D=.FALSE. DT_HRR=30.0 DT_PROF=30 DT_DEVC=30.0 MASS_FILE=.FALSE. DT_PL3D=1000000. /
&DEVC XYZ = 0.001,0.001,0.0, IOR = -3, QUANTITY = 'WALL TEMPERATURE' /
&DEVC XYZ = 0.006,0.001,0.0, IOR = -3, QUANTITY = 'WALL TEMPERATURE' /
&PROF XYZ=0.001,0.001,0, QUANTITY='DENSITY', ID='Densidad', IOR=-3 /
&TAIL /

```

Tabla 29. Estructura genérica de un archivo de entrada para un archivo de entrada en FDS 5.3.3 que modela el horno del STA.

Este fichero de entrada permite obtener los ficheros de salida tras simularlos en FDS que permitirán obtener las curvas simuladas de TGA y DSC.

Los valores de las propiedades térmicas y cinéticas que definen cada material serán los que el método numérico SCE deberá optimizar.

3.2. Modelo de para la versión FDS 6.2.0

Una de las importantes novedades ofrecidas en la versión 6.2.0 de FDS es que ofrece como salida directa el valor de la señal de DSC en ($\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$) además de la señal TGA (%) que ya ofrecía como salida la versión anterior. Por lo tanto, no es necesario realizar una transformación de la diferencia de temperaturas mediante la ecuación (16).

La curva DSC se obtiene en FDS 6.2.0 teniendo en cuenta una serie de requisitos. La muestra ensayada tiene un espesor muy pequeño, se le aplica un coeficiente de convección de un valor elevado, se desactiva el transporte de calor por radiación y además desactivando la medición de la energía en la fase gas. Como resultado, todo el calor generado en la muestra será la energía liberada o DSC. En el manual de usuario de FDS desarrollado por McGrattan y otros [24] aparecen más detalles sobre la reproducción de ensayos STA mediante FDS 6.2.0.

Por lo tanto, en esta versión no es necesario modelar la muestra y la referencia, siguiendo las indicaciones del manual de FDS, sólo es necesario modelar la muestra (propiedades y número de reacciones y materiales) y el ritmo de calentamiento de la misma.

La siguiente Fig 50 muestra la representación del modelo de FDS que simula el horno del STA.

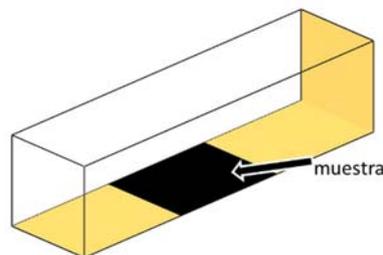


Fig 50. Imagen del modelo de FDS6 para la representación de un ensayo de STA.

La siguiente Tabla 30 muestra la estructura de un fichero de entrada de FDS empleado para el modelado de los ensayos de STA. Se trata de un fichero genérico, los valores numéricos de las propiedades y el número de reacciones representados no son significativos.

```
&HEAD CHID='Simplex_19917' TITLE='Iterations for DSC Parameters by FDS 6/'  
&MESH IJK=3,1,4, XB=-2,2,-0.5,0.5,0,1 /  
&MISC Y_O2_INFITY=0.01, SOLID_PHASE_ONLY=.TRUE. /  
&TIME T_END=10000 /  
&REAC FUEL='PROPANE', SOOT_YIELD=0.020, HEAT_OF_COMBUSTION= 19917/  
&VENT XB=-1,1,-0.5,0.5,0,0,0,0, SURF_ID='SAMPLE' /  
&SURF ID='SAMPLE'  
TGA_ANALYSIS = .TRUE.  
TGA_HEATING_RATE = 10  
TGA_FINAL_TEMPERATURE = 800.0  
THICKNESS = 0.002  
MATL_ID(1,1) = 'MATERIAL_VIRGEN' /  
  
&MATL ID = 'MATERIAL_VIRGEN'  
EMISSIVITY = 0.97459  
DENSITY = 562  
CONDUCTIVITY = 0.21401  
SPECIFIC_HEAT = 2.8209  
N_REACTIONS = 1  
N_S(01) = 2.5851  
A(01) = 3236995577983126  
E(01) = 212079.8316  
ABSORPTION_COEFFICIENT = 900000000  
HEAT_OF_REACTION(01) = 2025.1743  
NU_MATL = 0.85094  
MATL_ID = 'SUBMATERIAL_1' /  
  
"n" submateriales  
....  
&TAIL /
```

Tabla 30. Estructura genérica de un archivo de entrada para el modelado del STA en FDS 6.2.0.

El método de optimización numérica SCE empleado en esta tesis será el que encuentre los valores de las propiedades que definen cada material y submaterial empleado que aparecen en las siguientes Tabla 31 y Tabla 32.

3.3. Definición de las variables

Para la definición de cada una de las reacciones que modelan la pirolisis del material es necesario definir las variables del triplete cinético (A , E_a , n) que gobiernan la cinética de la reacción y las variables que definen las propiedades térmicas del modelo.

El número de variables que caracterizan cada material y submaterial ficticio que modelizan el mecanismo de pirolisis en FDS es de 9, como se expone en la Tabla 31.

Variable	Nombre	Unidades
A	Factor pre-exponencial	s^{-1}
E_a	Energía de activación	$kJ \cdot kmol^{-1}$
n	Orden de reacción	-
H_r	Energía de reacción	$kJ \cdot kg^{-1}$
ρ	Densidad	$kg \cdot m^{-3}$
k	Conductividad térmica	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ε	Emisividad	-
C_p	Capacidad calorífica	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
η	Coefficiente de absorción	m^{-1}

Tabla 31. Variables para la caracterización de cada material y submaterial en el modelo de pirólisis.

Además, adicionalmente se necesitan 5 variables más para caracterizar el residuo. La Tabla 32 muestra las variables necesarias para la caracterización del residuo.

Variable	Nombre	Unidades
ε	Emisividad	-
k	Conductividad térmica	$W \cdot m^{-1} K^{-1}$
C_p	Capacidad calorífica	$kJ \cdot kg^{-1} K^{-1}$
η	Coefficiente de absorción	m^{-1}

Tabla 32. Variables para la caracterización del residuo.

El trabajo de Chaos y otros [87] sugiere el empleo de al menos 9 variables en caso de que se trate de un material que forma un residuo del tipo carbón (*char*) y de al menos 12 variables para los materiales que no forman ese tipo de residuo. Por ejemplo, para un material que se describa con un proceso de dos reacciones, se requerirán un material inicial que se degradará en la primera reacción dando lugar a un submaterial ficticio intermedio, el cual se degradará en la segunda reacción formando un submaterial ficticio final, en este caso el residuo. En este caso serían necesarios 27 o 36 variables dependiendo de si el material dejase un residuo de tipo *char* o no.

Puesto que el número de variables a definir y optimizar por el método numérico SCE es importante, se realizó un estudio de sensibilidad con el objetivo de ver qué variables tienen influencia en las curvas TGA y DSC, y cómo afectan cada una de estas variables, por ejemplo, qué sucede en la curva TGA cuando la conductividad térmica (k) del material inicial desciende

a la mitad con respecto a la inicial. Este estudio de sensibilidad tiene el objetivo final de identificar qué variables pueden ser excluidas del proceso de optimización o bien limitar el rango de variabilidad en sus valores.

3.3.1. Estudio de sensibilidad

El estudio de sensibilidad aplicó un método de Monte Carlo para ver la influencia de cada variable de la Tabla 31 sobre el simulado de las curvas TGA y DSC. En el trabajo de Hammersley [88] se puede encontrar más información sobre los métodos de Monte Carlo.

Para evaluar la sensibilidad de cada variable, tanto del material virgen, submateriales y el residuo, se tomó un archivo de entrada de FDS como caso de referencia con unos valores determinados, con la misma estructura mostrada en la Tabla 29 y que se denominó caso de referencia o base. Cada variable de este caso base fue modificada una por una un porcentaje (tanto incrementándolo como disminuyéndolo) para obtener el caso modificado o mutado. Posteriormente, el resultado del caso modificado fue comparado con el del caso base.

Siguiendo el esquema de reacción expuesto en el apartado 2 de este mismo capítulo, el caso base o de referencia constaba de 3 reacciones, y por tanto, 4 materiales diferentes: material inicial o virgen, submaterial 1, submaterial 2 y residuo. Estas 3 reacciones son suficientes para ver el efecto de la primera reacción, reacciones intermedias y final, además de las propiedades del material virgen, intermedios y residuo.

Las variables analizadas por tanto fueron: ρ , C_p , k , ε , E_a , A , H_r y n para cada material y submaterial y ρ , C_p , k y ε para el residuo. Esto hace un total de 28 variables. El coeficiente de absorción η no se ha incluido en el análisis puesto que las muestras son muy pequeñas y se ha supuesto que todos los procesos ocurren en la superficie. Se ha mantenido un valor muy elevado de 9×10^8 .

Para establecer unos criterios de cómo afecta la modificación de cada variable sobre la curva TGA se tomaron como referencia 3 características para la curva de velocidad de pérdida de masa (*Mass Loss Rate* - MLR) ligada con la curva TGA puesto que es su derivada. Estas 3 características que se emplearán como criterio son:

- a) El valor de pico máximo de la curva MLR.
- b) Temperatura a la que se produce ese máximo de pico.
- c) Temperatura a la que se produce el 5 % del valor del pico.

La siguiente Fig 51 muestra un ejemplo de una modificación de una variable de entrada y cómo afecta a la curva MLR y las características estudiadas.

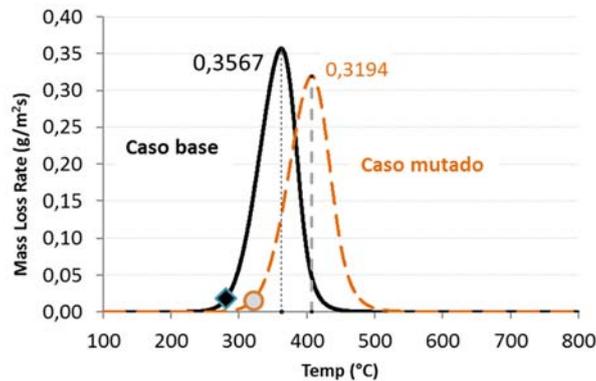


Fig 51. Variación de la curva MLR (muestra-referencia), caso de referencia vs caso modificado. Los puntos representan el valor correspondiente al crecimiento del 5 % respecto al valor inicial.

Análogamente, para poder establecer unos criterios de cómo afecta la modificación de una variable sobre la curva DSC se ha analizado la diferencia de temperaturas existente entre la muestra y la referencia, puesto que es el principio de funcionamiento del análisis DSC, como se ha mencionado en el apartado 3.2. del capítulo 3. Las características ligadas a la curva DSC son:

- d) Área encerrada entre la curva diferencia de temperaturas y el eje $y=0$.
- e) Pico del mínimo de la curva de diferencia de temperaturas.
- f) Temperatura a la que se produce el pico mínimo de la curva de diferencia de temperaturas.

La siguiente Fig 52 muestra un ejemplo de una modificación de una variable de entrada y cómo afecta a la curva de diferencias de temperaturas entre la muestra y la referencia al calentarse.

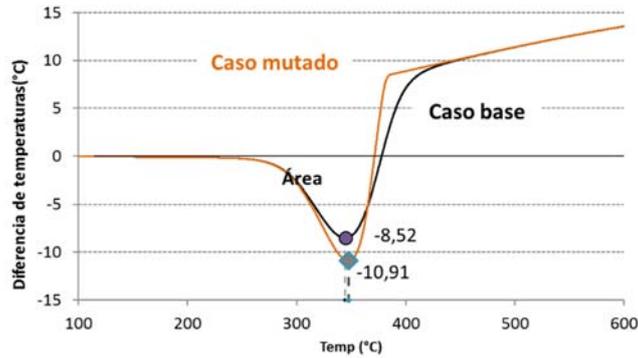


Fig 52. Variación de la curva diferencia de temperaturas (muestra-referencia), caso de referencia vs caso mutado. Los puntos representan el valor correspondiente al mínimo de la curva.

Una vez determinadas las variables a modificar y las características para establecer los criterios de afección sobre las curvas TGA y DSC, se procedió a variar una a una las variables diferentes porcentajes y se compararon las curvas resultantes. La sensibilidad de las variables fue medida tal y como se indica en la siguiente expresión:

$$\frac{\frac{\text{característica de comparación}^j_{\text{caso mutado}} - \text{característica de comparación}^j_{\text{caso base}}}{\text{característica de comparación}^j_{\text{caso base}}}}{\frac{\text{variable}^i_{\text{caso mutado}} - \text{variable}^i_{\text{caso base}}}{\text{variable}^i_{\text{caso base}}}} = \text{sensibilidad variable}^i \quad (17)$$

donde:

j será el número de criterios de comparación, 6 en este análisis.

i será el número de variables a analizar, 28 en este análisis.

Aplicando la expresión (17) a cada una de las variables del estudio, se obtienen la sensibilidad de ambas curvas.

La siguiente Fig 53 muestra la sensibilidad de los tres criterios de comparación para la curva TGA:

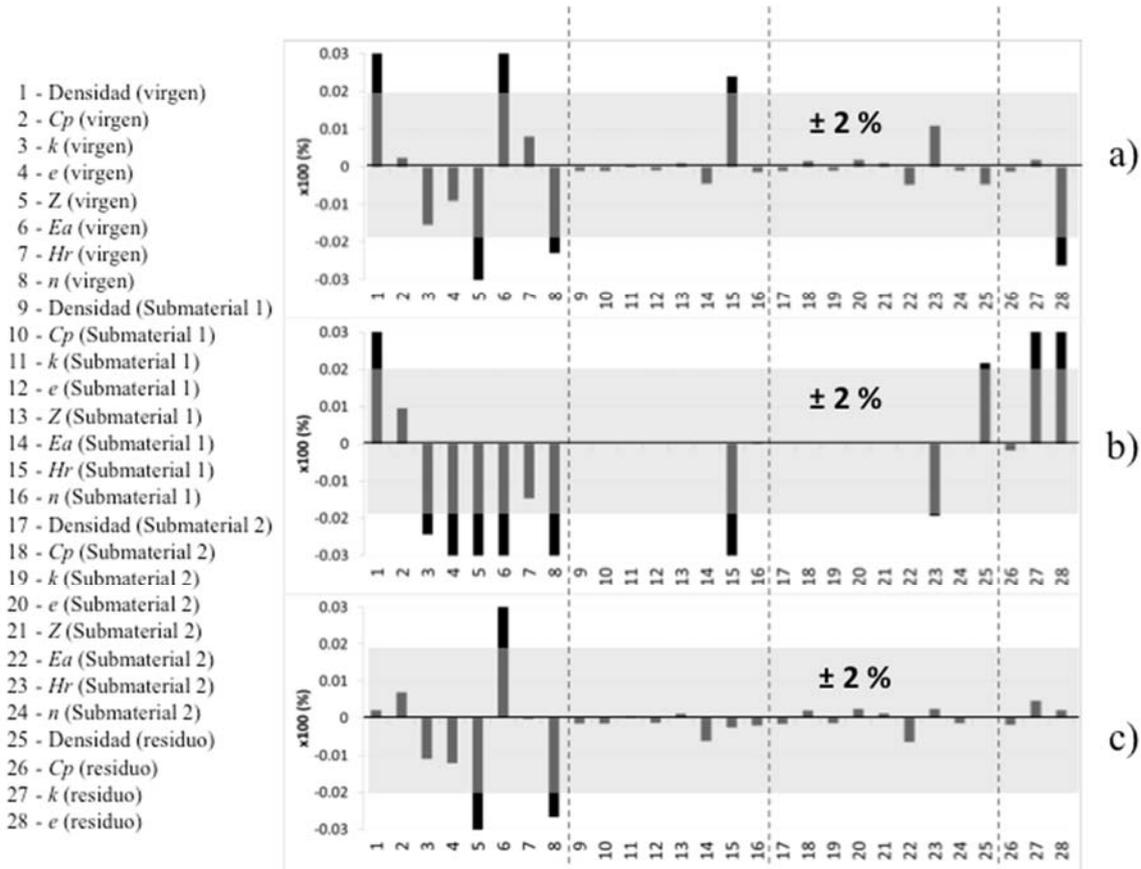


Fig 53. Sensibilidad sobre la curva TGA. Tres criterios de comparación: a) Temperatura del pico de la curva MLR b) valor del pico de la curva MLR c) Temperatura del 5 % del pico de la curva MLR.

La siguiente Tabla 33 muestra las variables con más influencia sobre la curva TGA para el modelo de FDS que permite representar la curva TGA.

Criterio	Variables que afectan al material virgen	Variables que afectan a los materiales intermedios	Valores que afectan al residuo
Pico de MLR	ρ, E_a, A, n	H_r	ε
Temp. del pico de la MLR	$\rho, \varepsilon, k, E_a, A, n$	H_r	ρ, ε, k
Temp. del 5 % del pico de la MLR	E_a, A, n	-	-

Tabla 33. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre la curva TGA.

El estudio de sensibilidad muestra cómo son las variables: factor pre-exponencial (E_a), energía de activación (A) y orden de reacción (n) (el triplete cinético) los más importantes y sensibles a las variaciones, especialmente para el material virgen.

Nuevamente, aplicando la expresión (17) a cada una de las variables del estudio, se obtiene la sensibilidad de las mismas sobre la curva DSC. La siguiente Fig 54 de los tres criterios de comparación para la curva DSC:

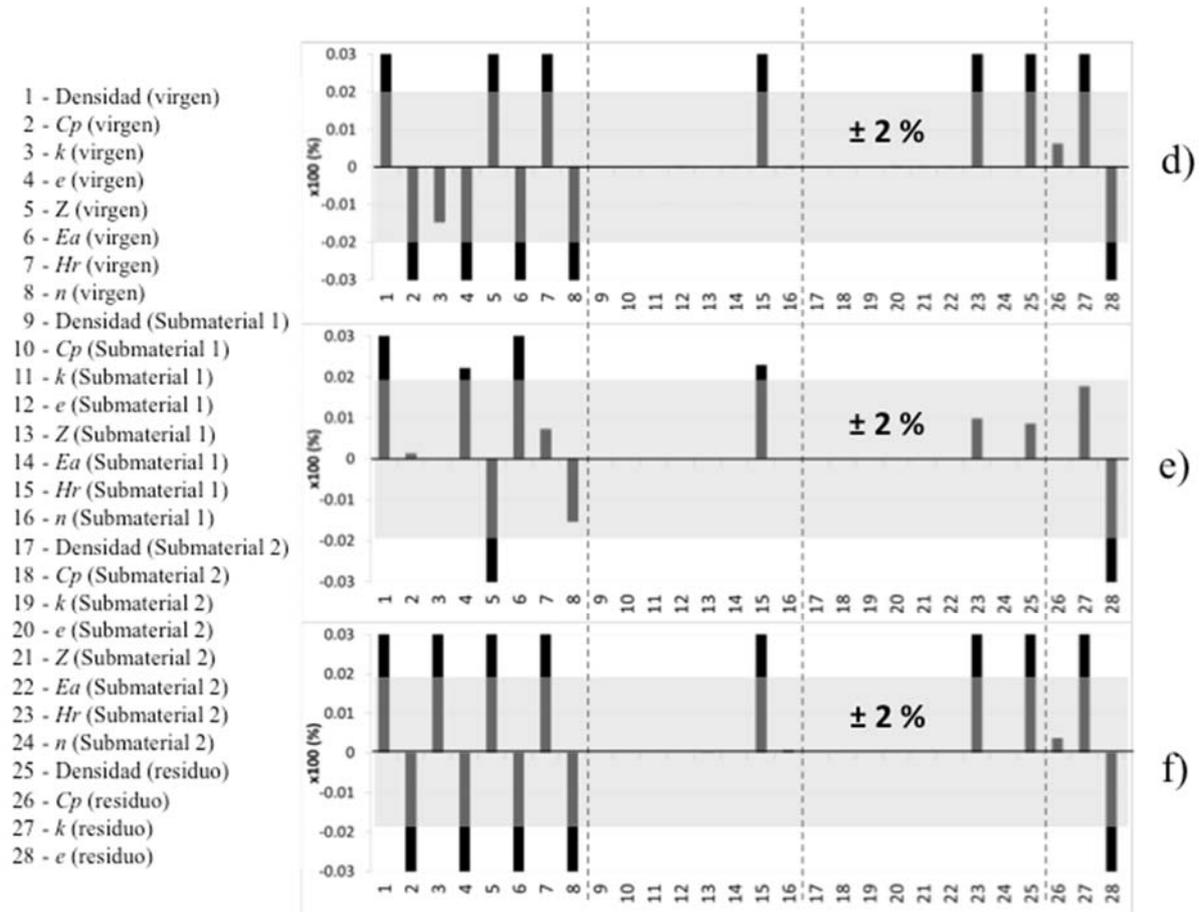


Fig 54. Sensibilidad sobre la curva DSC. Tres criterios de comparación: d) área encerrada entre la curva y el eje $y=0$, e) valor del pico del mínimo de la curva, d) temperatura del mínimo de la curva.

La siguiente Tabla 34 recoge las variables con más influencia sobre la curva DSC para el modelo de FDS que permite representar la curva DSC.

Criterio	Variables que afectan al material virgen	Variables que afectan a los materiales intermedios	Valores que afectan al residuo
Área encerrada	$\rho, C_p, \varepsilon, E_a, A, H_r, n$	H_r	ρ, ε, k
Valor del pico del mínimo de la curva	$\rho, \varepsilon, E_a, A$	H_r	ε
Temperatura del mínimo de la curva	$\rho, C_p, \varepsilon, k, E_a, A, H_r, n$	H_r	ρ, ε, k

Tabla 34. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre la curva DSC.

Los resultados muestran cómo nuevamente el triplete cinético (E_a , A y n), especialmente para el material virgen, son las variables más sensibles. Además, el calor de reacción (H_r) para todos los materiales y submateriales es un factor sensible para la curva DSC. No obstante, el calor de reacción en FDS es el parámetro que gobierna el calor liberado y/o absorbido por la muestra, es decir, la energía absorbida o cedida.

A modo de resumen, la Tabla 35 muestra para ambas curvas las variables más sensibles.

Curva	VARIABLES QUE AFECTAN AL MATERIAL VIRGEN	VARIABLES QUE AFECTAN A LOS MATERIALES INTERMEDIOS	VALORES QUE AFECTAN AL RESIDUO
TGA	ρ^* , ε , k , E_a , A , n	H_r	ρ^* , k , ε
DSC	ρ^* , C_p , ε , k , E_a , A , H_r , n	H_r	ρ^* , k , ε

Tabla 35. Variables con una influencia mayor del 2 % y menor del -2 % sobre las curvas TGA y DSC.

A la vista de los resultados de la Tabla 35 y las Figuras Fig 53 y Fig 54 las variables pertenecientes al denominado triplete cinético (E_a , A y n) son las más influyentes. Por ello son éstas las variables que más rango inicial tendrán para comenzar el proceso de optimización, no considerando un rango muy amplio para el resto. Además, se realizaron las siguientes simplificaciones para hacer un proceso de optimización más rápido:

- Todas las propiedades son constantes y no dependen de la temperatura en cada instante.
- El coeficiente de absorción η será constante y tendrá un valor próximo a 9×10^8 , es decir, el material no absorbe calor en profundidad y todos los fenómenos térmicos y químicos ocurren en la superficie.
- La densidad ρ quedará definida por la curva TGA y el método D2TGA, y tendrá un valor constante para cada reacción. La cantidad de material que interviene en una reacción y la que se cede a la reacción siguiente vendrá determinada por el método D2TGA como se explicó en el apartado 2 de este mismo capítulo.

La siguiente Tabla 36 muestra las variables que se emplearán para la caracterización del sólido en el modelo de simulación de FDS y que serán optimizadas. La Tabla 37 recoge las variables para el residuo.

Variable	Nombre	Unidades
A	Factor pre-exponencial	s^{-1}
E_a	Energía de activación	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$
n	Orden de reacción	-
H_r	Energía de reacción	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
k	Conductividad térmica	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ε	Emisividad	-
C_p	Capacidad calorífica	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Tabla 36. Variables empleadas en el fichero de entrada usadas para la caracterización del sólido en el modelo de simulación de FDS y que serán optimizadas del material virgen y submateriales.

Variable	Nombre	Unidades
ε	Emisividad	-
k	Conductividad térmica	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_p	Capacidad calorífica	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Tabla 37. Variables empleadas en el fichero de entrada usadas para la caracterización del sólido en el modelo de simulación de FDS y que serán optimizadas del residuo.

La realización este estudio de sensibilidad se realizó empleando la versión de FDS 5.3.3, puesto que cuando se empezó esta tesis era la última versión disponible del *software*. (La versión 6.0.0 no estuvo disponible hasta el 19 de noviembre de 2013).

Debido a que a mitad de la tesis se actualizó la versión de FDS pasando de la versión 5.3.3 a la versión 6.2.0, se comprobó que los resultados del estudio de sensibilidad eran similares o iguales tanto en FDS 5.3.3 como en FDS 6.2.0 que fue la última versión disponible del *software* en el momento que se realizó el cambio de versión y que se utilizó para la realización de las simulaciones computacionales del STA.

Para ver las similitudes se realizaron dos simulaciones FDS introduciendo las mismas propiedades térmicas y cinéticas, mismo esquema de reacciones y con las mismas condiciones de contorno. Se compararon para ambas versiones la curva TGA y DTGA. La Fig 55 muestra la comparación para ambos casos.

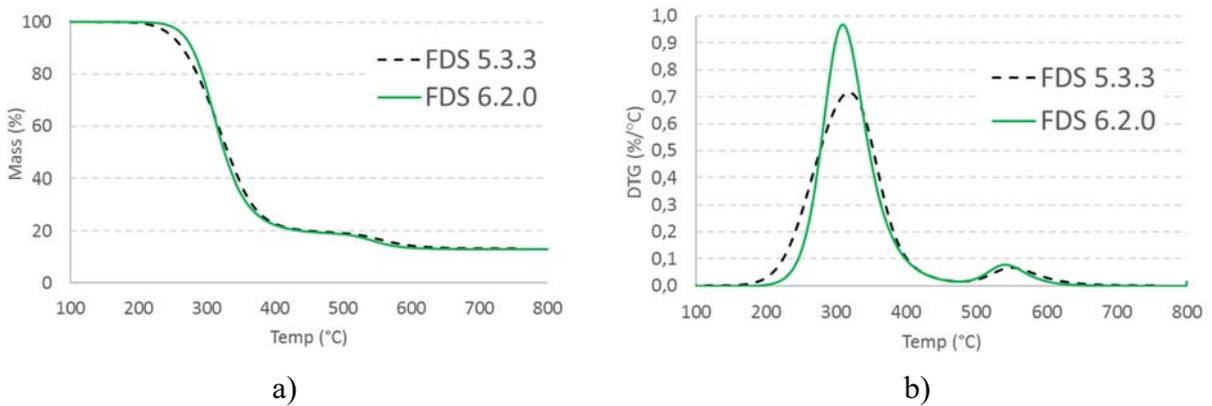


Fig 55. Comparación para un mismo set de parámetros térmicos y cinéticos. Resolución mediante dos versiones de FDS: a) Curvas TGA. b) Curvas DTGA (MLR).

Se puede observar que existe una leve diferencia entre ambas versiones, sobre todo en el momento de producirse el primer descenso de masa, aunque para el resto de descensos de masa y temperaturas no se aprecia diferencia alguna.

Se comprobó si una misma variación de un parámetro en el mismo caso para FDS 5.3.3. supondría la misma variación para el mismo caso en FDS 6.2.0.

Para ambas versiones se modificó el valor del factor pre-exponencial (A) (por ser una de las variables más sensibles) de la primera reacción incrementando su valor en un 20 %. La Fig 56 muestra las variaciones en la MLR (*Mass Loss Rate*).

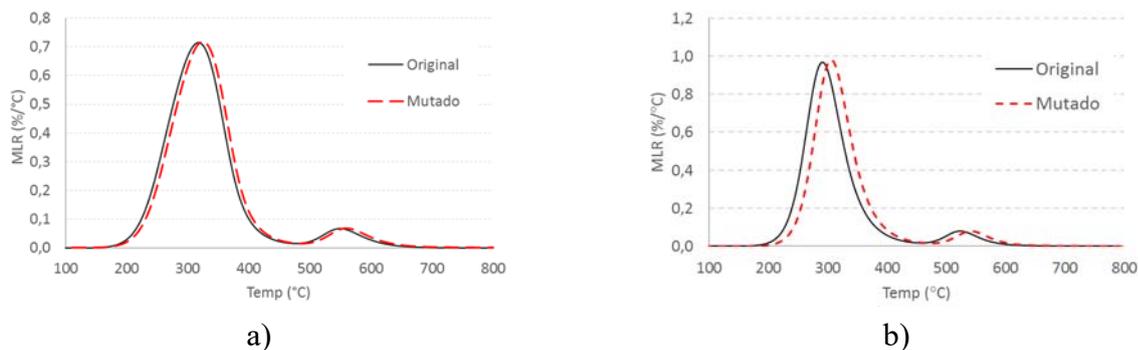


Fig 56. Comparación de sensibilidades: a) Sensibilidad de la MLR para FDS 5.3.3 b) Sensibilidad de la MLR para FDS 6.2.0

Para esa variación del 20 % de la energía del factor pre-exponencial (A) de la primera reacción, el porcentaje variado según la expresión (15), en el valor de pico de la curva MLR y la temperatura a la que se produce ese pico, se indica Tabla 38.

Parámetro	Porcentaje de variación FDS 5.3.3	Porcentaje de variación FDS 6.2.0
Pico de MLR	0.0793	0.0579
Temp. del pico de la MLR	0.0491	0.0645

Tabla 38. Variaciones según (15) para el pico de la curva MLR y su temperatura de pico.

La anterior tabla muestra como hay una muy pequeña diferencia en los porcentajes de variación de la sensibilidad entre ambas versiones de FDS, por lo que se puede concluir que en ambas versiones FDS la sensibilidad a los cambios de las variables es similar, siendo válida la extrapolación de los resultados para la versión de FDS 5.3.3 en la versión FDS 6.2.0.

En general, ambas versiones de FDS muestran un comportamiento muy similar ante la variación de parámetros cinéticos. De acuerdo con el manual del usuario de FDS6 [24], el modelo matemático 1-D que resuelve la ecuación de pirólisis es el mismo que el empleado en FDS5.

4. ALGORITMO DE APROXIMACIÓN NUMÉRICA A LAS CURVAS TGA Y DSC

Una vez definidas las variables más importantes para la optimización y la obtención de las curvas TGA y DSC empleando FDS, es necesario encontrar qué valores hacen óptimas las curvas simuladas, es decir, qué valores hacen que el error cometido entre las curvas experimentales y las curvas simuladas mediante FDS sea mínimo.

Para llevar a cabo esta tarea de optimización se empleó el método numérico denominado *Shuffled Complex Evolution* (SCE).

Este método de optimización nace como un método alternativo a las herramientas estadísticas existentes en la predicción de parámetros hidrológicos debido a los números factores que intervienen en los modelos hidrológicos en las cuencas de los ríos para determinar y predecir procesos de inundaciones o escorrentía, como por ejemplo en el trabajo de Duan y otros [89]. En esta tesis se expone brevemente cómo funciona dicho método y su aplicación a la optimización del fenómeno de la pirolisis. La información más completa de cómo funciona este método numérico y sus aplicaciones se puede encontrar en los trabajos de Duan y otros [90] [91].

El método SCE se basa en la combinación de 4 conceptos:

- Combinación de aproximaciones deterministas y probabilísticas aleatorias.
- El concepto de complex (agrupamiento de puntos) y evolución de cada complex de forma autónoma hacia una mejora que garantiza que en las mezclas futuras nazcan de los mejores puntos de cada complex.
- Evolución competitiva de cada complex hacia el mejor punto global mediante la mezcla de los padres que generen descendientes con mejores propiedades.
- Mezcla aleatoria de los mejores sub-complex, es decir, cada complex aporta sus mejores descendientes.

El empleo de múltiples complex y su barajado proporcionan una exploración eficaz de diferentes regiones del espacio de búsqueda. En otras palabras, la partición y el barajado de complex facilita una exploración más extensa del espacio de búsqueda en diferentes direcciones, reduciendo así las posibilidades de que la búsqueda se focalicen en un mínimo óptimo local. Esa capacidad de no focalizarse en el mínimo local es una de las principales características de este método. Otra de las ventajas de este método es que permite el empleo de parámetros o variables que pueden tener diferentes grados de sensibilidad e interacción entre los mismos aun cuando no sea lineal.

El algoritmo parte de una serie de puntos (población), definidos por el usuario, unos límites superiores e inferiores de los puntos definidos por el usuario, y por último, el número de complex que se desea crear.

La siguiente Fig 57 muestra el proceso de optimización de una población de 10 puntos (variables) dividida en dos complex, cada uno formado por 5 puntos: (*) y (·). Cada complex de puntos se ordena de forma que el primer punto del mismo tiene el valor más bajo y el último punto tiene el valor más alto.

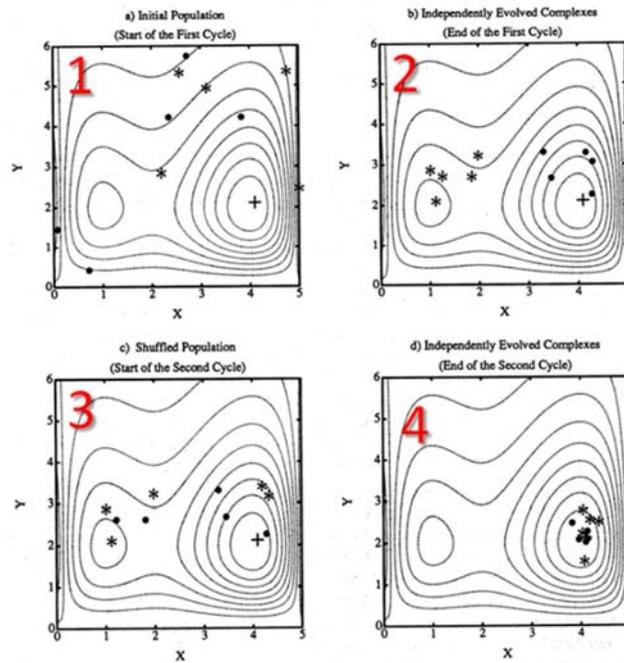


Fig 57. Ejemplo del SCE y evolución de una nube de puntos hacia un mínimo global. Fuente: [90]

El siguiente paso del método es la evolución de cada complex hacia la solución global (algoritmo CCE – *competitive complex evolution*) basado en el método de optimización de Nelder y otros [92]. El funcionamiento de esta evolución se basa en que en cada complex son seleccionados los 3 puntos (para este ejemplo) para formar un sub-complex. Estos puntos (padres) son los que tienen una mayor probabilidad, de acuerdo a una distribución prefijada anteriormente. Una vez establecidos los puntos, se realiza la evolución de los puntos restantes (los otros 2) combinando tres pasos: reflexión, contracción y mutación. En el paso de reflexión se escoge el peor punto de esos dos y lo sitúa en el centroide de los tres mejores puntos. En caso de existir una mejoría en el resultado se termina la evolución, sino se consigue se prueba la contracción. El nuevo punto se encuentra a medio camino entre el peor punto y el centroide de los tres mejores. Si se mejora la solución, la evolución acaba aquí, en caso de no mejorar la misma se realiza la mutación. El nuevo punto se selecciona aleatoriamente entre los valores límite, por lo que siempre queda dentro del espacio de búsqueda. Una vez mejorado el sub-complex, se substituyen los valores con peor distribución (padres) por los puntos (descendientes) nuevos mejorados. Este proceso de evolución se repite tantas veces como prefije el usuario.

El objetivo de este método numérico es hacer converger al mínimo global, es decir, hacer mínimo la denominada función de evaluación y determinar cuáles son los puntos que logran ese mínimo global.

Este método tiene múltiples aplicaciones cuando el número de variables a tener en cuenta es elevado y la interacción entre ellas no es cercana a la lineal. Dentro del campo científico del estudio de la pirólisis de los materiales, este método se ha empleado en los trabajos de Chaos y otros [50] o el de Hasalová y otros [57] o Ding y otros [85].

En esta tesis, los puntos son las diferentes variables como energía de activación, orden de reacción, conductividad, ... que se recogen en la Tabla 36 y Tabla 37. Los valores de esas variables se optimizarán para minimizar la función evaluación. En este caso la función evaluación es la que evalúa la diferencia entre las curvas obtenidas mediante los ensayos y las curvas obtenidas en las simulaciones. Puesto que uno de los objetivos de esta tesis es recoger y evaluar de forma simultánea tanto la curva TGA como la DSC, la función evaluación empleada en este estudio (18) recoge el error entre curvas simuladas y experimentales, tanto para la señal de TGA como para la señal de DSC, de forma simultánea.

$$\text{Función error} = \sqrt{(\alpha \cdot X_{\text{TGA}_{\text{error}}})^2 + (\beta \cdot X_{\text{DSC}_{\text{error}}})^2} \quad (18)$$

Donde X_{error} (19) es el operador matemático empleado para calcular el error entre la curva experimental y la simulada por FDS.

$$X_{\text{error}} = \frac{\sqrt{\sum_i (x_{i,\text{exp}} - x_{i,\text{sim}})^2}}{\bar{x}_{\text{exp}}} \quad (19)$$

Donde x_i son los valores correspondientes de cada curva (experimental y simulada), tanto la calculada de experimentalmente como la calculada mediante simulación. El operador X_{error} será empleado tanto para la curva TGA como para la curva DSC.

Esta forma de evaluar el error entre curvas se fue empleada en el trabajo de Ghorbani y otros [56], donde se empleó para evaluar la aproximación de las curvas pérdida de masa simuladas y las experimentales obtenidas en el cono calorimétrico para el PVC.

En la expresión (18) los coeficientes α y β son empleados para otorgar mayor peso a la curva TGA (α) o a la curva DSC (β) según sea conveniente en cada caso y están relacionados de forma que $\alpha + \beta = 1$. Por ejemplo, si se desea optimizar únicamente la curva TGA, en la expresión (18) los valores de los coeficientes serán $\alpha = 1$ y $\beta = 0$, contribuyendo al error únicamente la curva TGA, y por tanto, optimizando únicamente esta curva. De esta forma, se puede ver la influencia en el error cometido en la aproximación cuando las curvas tienen diferente peso sobre el cálculo del error.

Una vez determinados cuáles son las variables a optimizar y cuál es la función que se debe minimizar (18) el algoritmo necesita para arrancar los límites de las variables, es decir, los valores mínimos y máximos que debe tener cada variable los cuales el algoritmo de optimización no traspasará.

Gracias al estudio de sensibilidad elaborado, las variables menos influyentes tendrán un rango más pequeño, para que el algoritmo de optimización sea más rápido, puesto que su influencia sobre la función evaluación es más pequeña.

Los valores límite para iniciar el algoritmo de aproximación se muestran en la siguiente Tabla 39. Se puede observar cómo son los valores más influyentes los que tienen un rango más amplio.

Variable	Unidades	Límite	Madera de abeto	Conglomerado	Cartón	LLDPE	PUR	PVC
C_p	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Inf.	3.5	3.5	3.0	4.0	3.00	3.00
		Sup.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
k	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Inf.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		Sup.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ε	-	Inf.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		Sup.	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
E_a	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$	Inf.	80000	80000	80000	80000	80000	80000
		Sup.	300000	300000	300000	300000	300000	300000
A	s^{-1}	Inf.	1.00e5	1.00e5	1.00e5	1.00e5	1.00e5	1.00e5
		Sup.	1.00e35	1.00e35	1.00e35	1.00e35	1.00e35	1.00e35
H_r	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	Inf.	-500	-500	-500	-500	-500	-500
		Sup.	18000	20000	20000	20000	20000	20000
n	-	Inf.	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
		Sup.	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
C_p (residuo)	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Inf.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Sup.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
k (residuo)	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Inf.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Sup.	0.80	1.00	1.00	1.50	0.80	3.00
ε (residuo)	-	Inf.	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		Sup.	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabla 39. Valores inferiores y superiores de cada material para iniciar el algoritmo de SCE.

Para automatizar la búsqueda de los valores óptimos se empleó el lenguaje de programación Matlab[®]. El funcionamiento del SCE junto con FDS es implementado en Matlab es el siguiente:

- SCE otorga valores a las diferentes variables de entrada de FDS.
- Matlab emplea esos valores para escribir un fichero de entrada de FDS como los mostrados en las Tablas Tabla 29 y Tabla 30 y lanza la simulación con los valores del SCE.
- Matlab evalúa y compara los resultados simulados proporcionados por FDS con los resultados experimentales según la ecuación (18) y le otorga el valor a la función error.
- SCE realiza los cambios a las variables de acuerdo al funcionamiento del método numérico explicado en este mismo apartado, y proporciona un nuevo conjunto de valores.

- Matlab toma de nuevo el conjunto de valores anterior y elabora un nuevo fichero de entrada de FDS que ejecutará.

El proceso anterior se repite sucesivamente hasta alcanzar los criterios de parada. Los criterios de parada son definidos por el usuario antes de empezar el algoritmo. Existen dos criterios, limitando el número de iteraciones, que en este trabajo se ha limitado a 30000 iteraciones o bien si tras un número determinado de bucles, indicados por el usuario la cifra del error de la función evaluación (18) no disminuye en un porcentaje dado. La circunstancia que ocurra antes detendrá el algoritmo de optimización.

A modo de ejemplo se exponen los errores tras los ciclos que efectúa el SCE para la obtención del error en la aproximación del cartón corrugado en atmósfera de aire, cuando exclusivamente se evaluó el error de la curva TGA, es decir $\alpha = 1$ y $\beta = 0$. El algoritmo se detuvo tras 22400 simulaciones, no habiendo variado el valor de la función error (18) más de un 5 % desde el ciclo 12, es decir, se repitió el valor en 5 ocasiones.

Ciclo	Error de la función evaluación (18)	Nombre	Error de la función evaluación (18)
1	0.54983	9	0.29913
2	0.52577	10	0.29824
3	0.47773	11	0.29636
4	0.38259	12	0.29012
5	0.33489	13	0.29012
6	0.33489	14	0.29012
7	0.31711	15	0.29012
8	0.30227	16	0.29012

Tabla 40. Valores de los errores tras los diferentes ciclos en el proceso de optimización.

La siguiente Fig 58 muestra un diagrama del proceso iterativo para la obtención de los valores óptimos del set de variables térmicas y cinéticas que caracterizan el ensayo de STA aproximando las curvas de TGA y DSC.

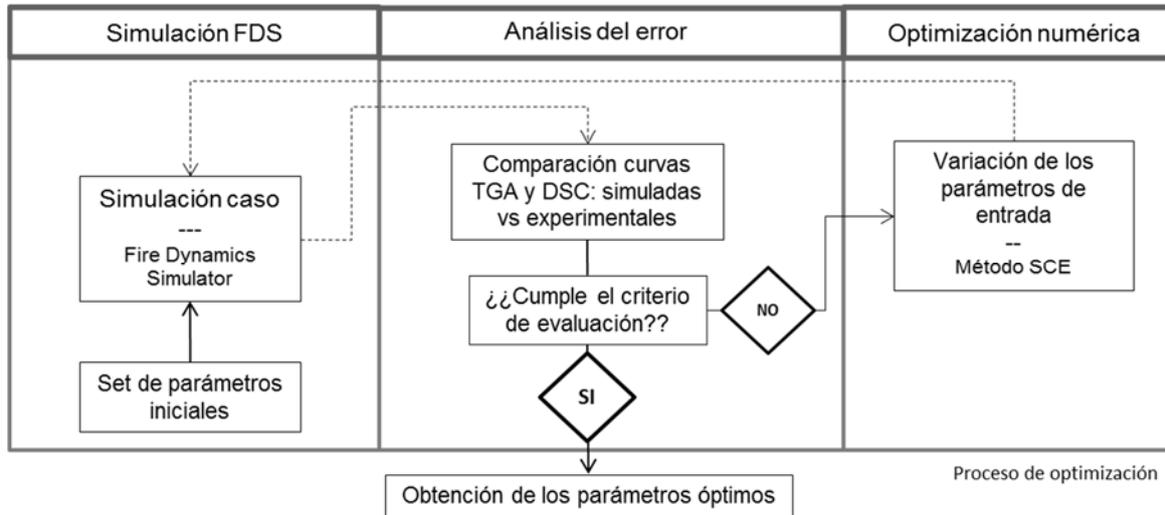


Fig 58. Esquema del proceso de optimización numérica.

5. MODELO DE SIMULACIÓN PARA LOS ENSAYOS DE CONO CALORIMÉTRICO

Los valores de las variables térmicas y cinéticas obtenidos en el anteriormente expuesto proceso de optimización se emplearon para caracterizar una muestra de material sometida a un ensayo de cono calorimétrico en FDS, y compararlos con los ensayos de cono calorimétrico llevados a cabo en el laboratorio (expuestos en el apartado 3.1 del capítulo 4).

Debido a que, y como se verá posteriormente en el apartado 1.4 del capítulo 6, los errores cometidos en la aproximación numérica del STA empleando la metodología desarrollada (apartado 1.3.1 del capítulo 6) y con la versión FDS 6.2.0 se obtienen curvas más ajustadas a las curvas TGA y DSC a las curvas experimentales, se desarrolló el modelo de simulación que recrea el cono calorimétrico para ser ejecutado en la versión FDS 6.2.0. Entre la versión 5 y la 6 la única diferencia en la construcción del caso FDS es que la sentencia `H_FIXED` en FDS5 pasa a denominarse `HEAT_TRANSFER_COEFFICIENT` en FDS6.

En este caso, lo que se ha representado es el ensayo de cono calorimétrico, donde se coloca la muestra del mismo tamaño de las que fueron ensayadas en el cono calorimétrico y en las mismas condiciones. El flujo de ataque térmico se representó con una `VENT` sobre la muestra con el mismo flujo que el ensayo (25 ó $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) y dejando la cara inferior como aislada. Las

dimensiones y espesor de la muestra son las mismas que las muestras ensayadas, y el mayado se ha realizado teniendo en cuenta el espesor de la muestra para cada tipo de muestra ensayada.

La siguiente Tabla 41 muestra la estructura de un fichero de entrada de FDS 6.2.0 para el modelado del cono empleado. Se trata de un fichero genérico, los valores numéricos de las variables térmicas y cinéticas y el número de reacciones representados no son significativos.

```
&HEAD CHID='cone test example', TITLE='Polyethylene at 50 kW/m2' /
&MESH IJK=10 10 42 XB=-0.10 0.10 -0.10 0.10 0.0 0.5 /
&TIME T_END=1200., WALL_INCREMENT=1, DT=0.01 /
&REAC FUEL='POLYETHYLENE' /

&MATL ID='MATERIAL_VIRGEN'
EMISSIVITY = 1.2253
DENSITY = 560
CONDUCTIVITY = 0.93452
SPECIFIC_HEAT = 2.4617
N_REACTIONS = 1
N_S(01) = 2.2553
A(01) = 16747870970638.25
E(01) = 174074.2488
ABSORPTION_COEFFICIENT = 900000000
HEAT_OF_REACTION(01) = 1228.4907
HEAT_OF_COMBUSTION=18000.
NU_MATL = 0.78082
MATL_ID = 'SUBMATERIAL_1' /
...
"n" submaterials
...
&SURF ID='SLAB'
COLOR='BLACK'
BACKING='INSULATED'
MATL_ID='MATERIAL_VIRGEN'
THICKNESS=0.0085
HEAT_TRANSFER_COEFFICIENT=13.
STRETCH_FACTOR=0.5
CELL_SIZE_FACTOR=0.11
EXTERNAL_FLUX=50 /

&VENT XB=-0.05,0.05,-0.05,0.05,0.0,0.0, SURF_ID = 'SLAB' /
&DUMP SMOKE3D=FALSE. DT_HRR=5.0 DT_DEVC=5.0 MASS_FILE=FALSE. DT_PL3D=1000000. /
&DEVC XYZ=0.0,0.0,0.0, IOR=3, QUANTITY='WALL TEMPERATURE', ID='temp' /
&DEVC XYZ=0.0,0.0,0.0, IOR=3, QUANTITY='BURNING RATE', ID='MLR' /
&DEVC XYZ=0.0,0.0,0.0, IOR=3, QUANTITY='WALL THICKNESS', ID='thick' /
&TAIL /
```

Tabla 41. Estructura genérica de un archivo de entrada para el modelado del cono calorimétrico en FDS 6.2.0.

La siguiente Fig 59 muestra la representación del modelo de simulación del cono calorimétrico creado mediante FDS 6.2.0.

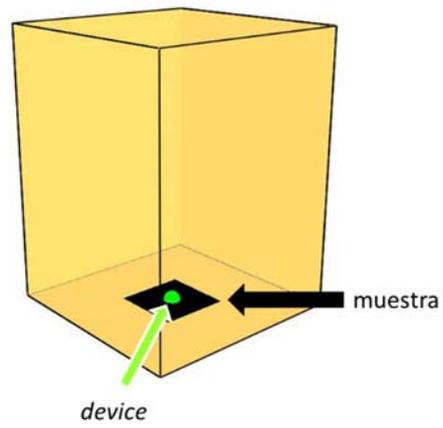


Fig 59. Representación del modelo de simulación en FDS 6.2.0 del cono calorimétrico.

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

CAPÍTULO 6: RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

En este capítulo se muestran los resultados de las simulaciones computacionales realizadas para el proceso de optimización de variables hacia las curvas TGA y DSC y los resultados de las simulaciones de cono calorimétrico, comparando los resultados obtenidos entre curvas simuladas y las curvas obtenidas experimentalmente.

1. APROXIMACIÓN NUMÉRICA A LAS CURVAS TGA Y DSC

En este apartado se expondrán los resultados obtenidos por el método de aproximación numérica SCE, empleando tanto FDS 5.3.3 como FDS 6.2.0.

Se mostrará también los resultados del método D2TGA, explicado en el apartado 2 del capítulo 5, es decir, las temperaturas que determinan el número de reacciones que establecen el esquema de reacción de cada material, tanto en atmósfera de inerte (N_2) como en presencia de oxígeno (21 % O_2). El esquema de reacción y temperaturas características sólo dependen de la curva TGA experimental y de los resultados del método D2TGA.

Se mostrará en este apartado primeramente los resultados de la aplicación de este método para posteriormente mostrar los resultados de la aproximación con FDS 5.3.3 y FDS 6.2.0.

1.1. Resultados del método D2TGA

Para cada material analizado, se mostrará el mecanismo de reacción determinado por el método, para cada atmósfera, las temperaturas a las que se producen los picos máximos de la curva D2TGA, la cantidad de combustible que toma parte en cada reacción y los valores iniciales con los que se ha iniciado el método numérico del SCE.

1.1.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 60 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método.

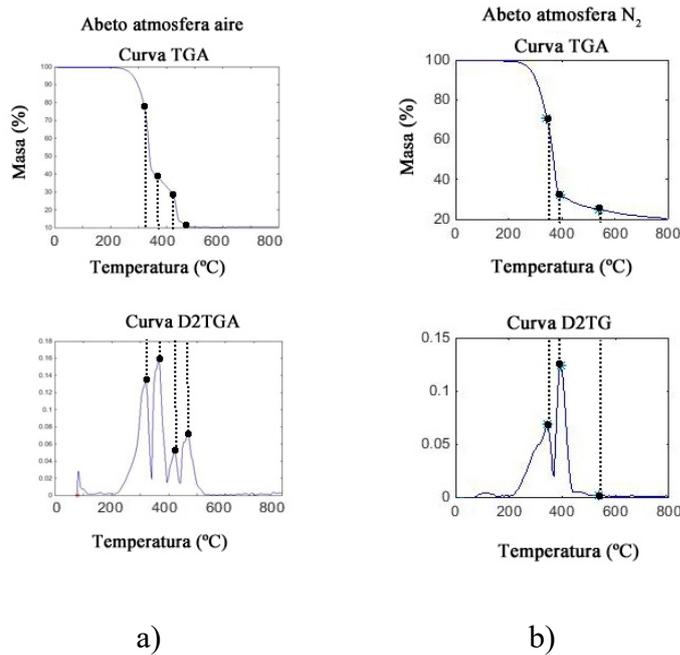


Fig 60. Resultados del método D2TGA para la madera de abeto. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La Tabla 42 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, número de reacciones y número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	319.9 / 364.4 / 419.7 / 469.8	4	5
N ₂	343.7 / 393.7 / 538.7	3	4

Tabla 42. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para la madera de abeto.

De la anterior Tabla 42 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 43 recoge estos valores.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 319.9	0.780	0.219	0	0
	2	319.9 – 364.4	0.498	0.501	0	0
	3	364.4 – 419.7	0.747	0.252	0	0
	4	419.7 – 469.8	0	0.609	0	0.390
N ₂	1	Inicio – 343.7	0.709	0.290	0	0
	2	343.7 – 393.7	0.457	0.542	0	0
	3	393.7 – 538.7	0	0.231	0	0.768

Tabla 43. Descomposición según el método D2TGA para la madera de abeto.

El material se ha analizado hasta los 800 °C, pero se ha considerado que a partir de la última temperatura indicada en la Tabla 43 para cada atmósfera ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasa el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

1.1.2. Conglomerado

La siguiente Fig 61 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método para el conglomerado.

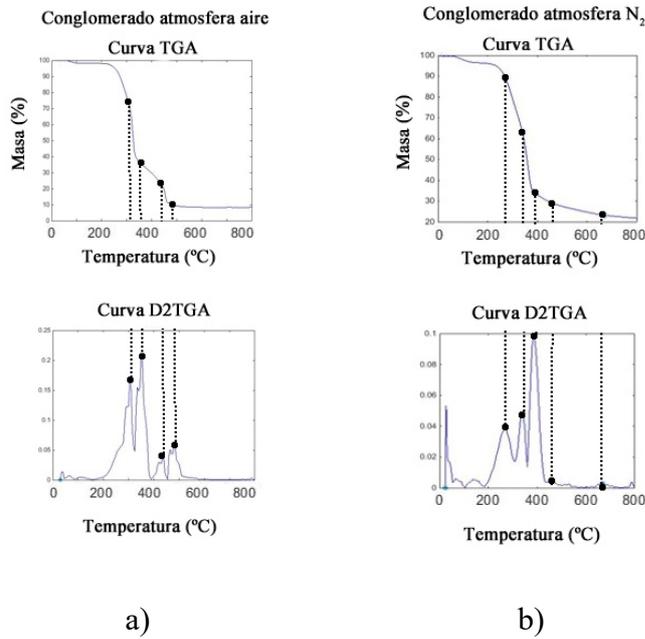


Fig 61. Resultados del método D2TGA para el conglomerado. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 44 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, número de reacciones y número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	304 / 349 / 434 / 479	4	5
N ₂	269 / 339 / 384 / 459 / 624	5	6

Tabla 44. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el conglomerado.

De la anterior Tabla 44 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la ecuación (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 45 recoge estos valores.

En este caso para modelar el proceso de pirólisis, se necesita una reacción más para modelarlo en atmósfera de aire (21 % O₂) que en atmósfera inerte.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 304	0.747	0.252	0	0
	2	304 – 349	0.492	0.507	0	0
	3	349 – 334	0.646	0.353	0	0
	4	334 – 379	0	0.567	0	0.432
N ₂	1	Inicio – 269	0.898	0.107	0	0
	2	269 – 339	0.704	0.295	0	0
	3	339 – 384	0.543	0.456	0	0
	4	384 – 459	0.845	0.154	0	0
	5	459 – 624	0	0.171	0	0.828

Tabla 45. Descomposición según el método D2TGA para el conglomerado.

El material se ha analizado hasta los 800 °C, aunque se ha considerado que a partir de las última temperatura indicada en la Tabla 44 para cada atmósfera ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasa el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

1.1.3. Cartón corrugado

La siguiente Fig 62 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método para el cartón corrugado.

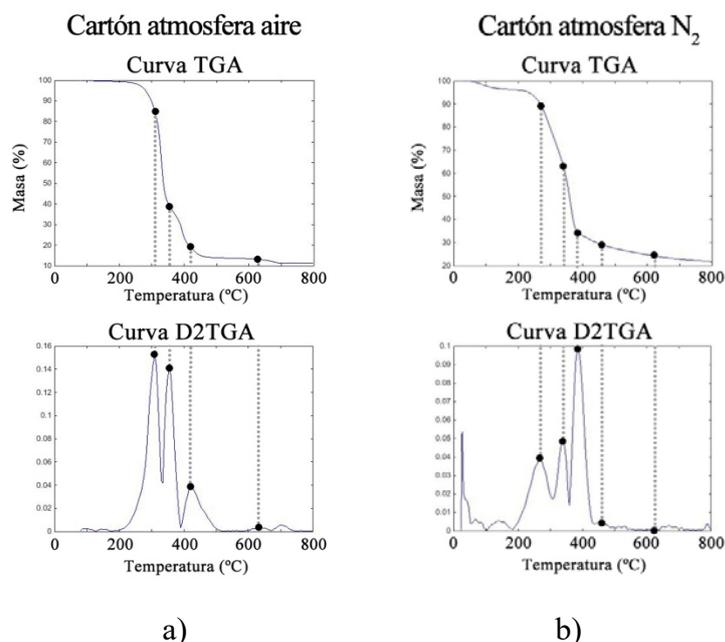


Fig 62. Resultados del método D2TGA para el cartón corrugado. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 46 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, el número de reacciones y el número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	310 / 355 / 420 / 630	4	5
N ₂	269 / 339 / 384 / 459 / 624	5	6

Tabla 46. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el cartón corrugado

De la anterior Tabla 46 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes ν_p^i , ν_f^i , ν_g^i y ν_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 47 recoge estos valores.

El cartón corrugado necesita una reacción menos en atmósfera de aire (21 % O₂) que en atmósfera inerte para modelar el proceso de pirólisis.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 310	0.847	0.153	0	0
	2	310 – 355	0.459	0.541	0	0
	3	355 – 420	0.484	0.546	0	0
	4	420 – 360	0	0.307	0	0.693
N ₂	1	Inicio – 269	0.899	0.101	0	0
	2	269 – 339	0.704	0.296	0	0
	3	339 – 384	0.543	0.457	0	0
	4	384 – 459	0.845	0.154	0	0
	5	459 – 624	0	0.172	0	0.828

Tabla 47. Descomposición según el método D2TGA para el cartón.

El material se ha analizado hasta los 800 °C, no obstante se ha considerado que a partir de la última temperatura indicada en la Tabla 46 para cada atmósfera ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasa el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

1.1.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La siguiente Fig 63 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método para el LLDPE.

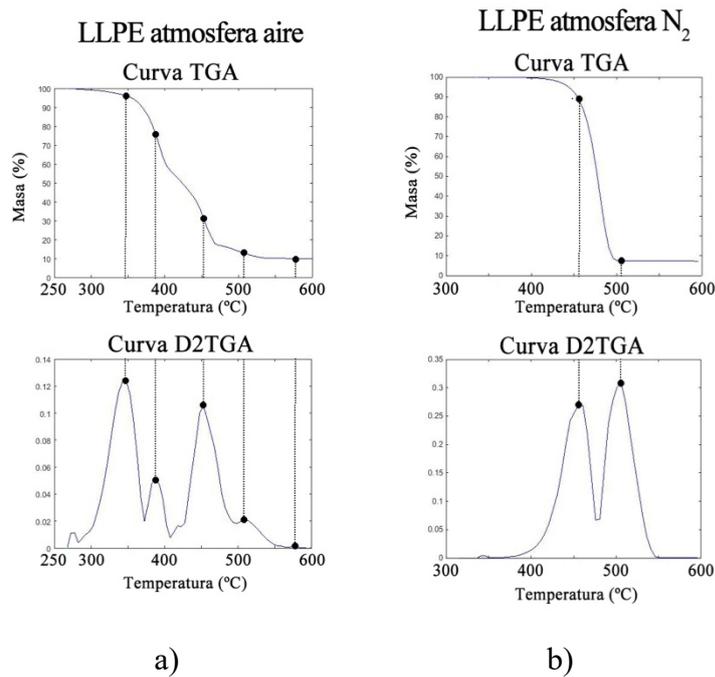


Fig 63. Resultados del método D2TGA para el LLDPE. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 48 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, número de reacciones y número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	347 / 387 / 452 / 507 / 577	5	6
N ₂	456 / 506	2	3

Tabla 48. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el LLDPE.

De la anterior Tabla 48 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 49 recoge estos valores.

El LLDPE necesita menos reacciones para describir el proceso de pirólisis en atmósfera inerte que en atmósfera de aire.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 347	0.960	0.039	0	0
	2	347 – 387	0.787	0.212	0	0
	3	387 – 452	0.411	0.588	0	0
	4	452 – 507	0.411	0.588	0	0
	5	507 – 577	0	0.221	0	0.778
N ₂	1	Inicio – 456	0.901	0.099	0	0
	2	456 – 506	0	0.916	0	0.038

Tabla 49. Descomposición según el método D2TGA para el LLDPE.

El material se ha analizado hasta los 600 °C, pero se ha considerado que a partir de la última temperatura indicada en la Tabla 49 para cada atmósfera ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasaría el tiempo de cómputo empleado por el método SCE. Este material se ha analizado hasta los 600 °C puesto que a partir de esa temperatura ya no hay prácticamente material alguno.

Este material en atmósfera inerte, se puede modelar con una única reacción puesto que en la primera reacción combustiona prácticamente el 90 % de la masa del material virgen.

1.1.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 64 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método para la espuma de PUR.

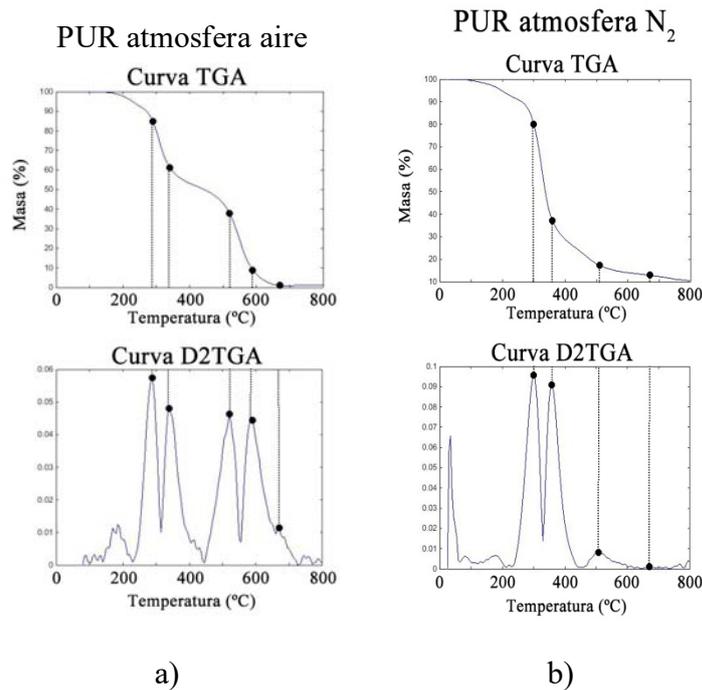


Fig 64. Resultados del método D2TGA para el PUR. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 50 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, número de reacciones y número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	289 / 339 / 519 / 589 / 669	5	6
N ₂	299 / 359 / 509 / 669	4	5

Tabla 50. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PUR.

De la anterior se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 51 recoge estos valores.

El PUR necesita una reacción más en atmósfera de aire que en atmósfera inerte para modelar el proceso de pirólisis.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 289	0.847	0.152	0	0
	2	289 – 339	0.726	0.273	0	0
	3	339 – 519	0.612	0.387	0	0
	4	519 – 589	0.233	0.766	0	0
	5	589 – 669	0	0.882		0.117
N ₂	1	Inicio – 299	0.803	0.196	0	0
	2	299 – 359	0.463	0.536	0	0
	3	359 – 509	0.463	0.536	0	0
	4	509 – 669	0	0.252	0	0.747

Tabla 51. Descomposición según el método D2TGA para la espuma de PUR.

El material se ha analizado hasta los 800 °C, pero se ha considerado la última temperatura indicada en la Tabla 50 para cada atmósfera como la temperatura final de la reacción puesto que a partir de ella el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo, por lo que modelar esa reacción no aportaría información relevante, pero sí retrasa el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

1.1.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 65 muestra los picos de la segunda derivada de la curva TGA, indicando la temperatura y masa que toma parte en cada reacción principal determinada por el método para el PVC.

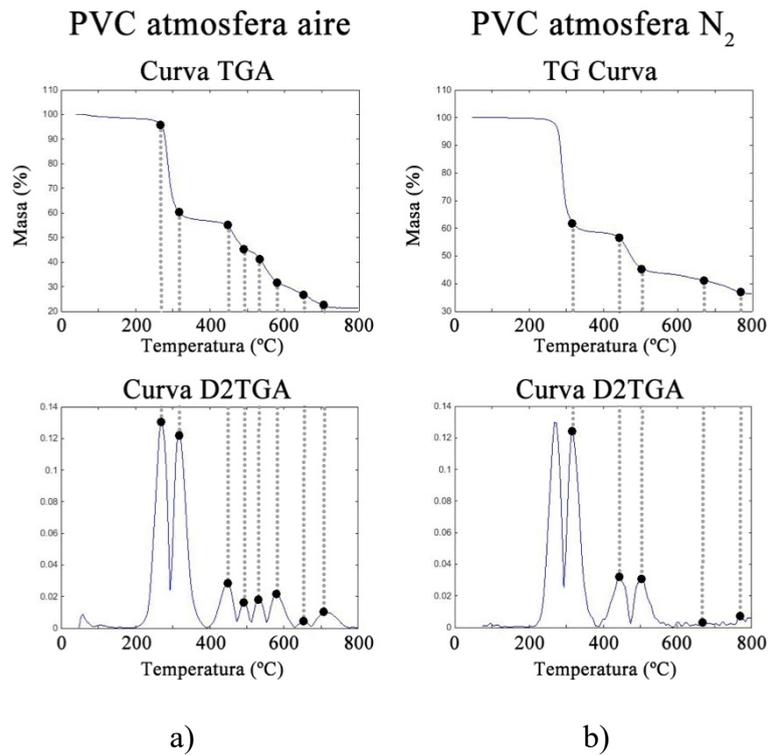


Fig 65. Resultados del método D2TGA para el PVC. a) atmósfera de aire. b) atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 52 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, el número de reacciones y el número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	248 / 298 / 428 / 473 / 513 / 558 / 633 / 688	8	9
N ₂	278 / 403 / 463 / 628 / 728	5	6

Tabla 52. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PVC.

De la anterior Tabla 52 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 53 recoge estos valores.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 248	0.976	0	0.024	0
	2	248 – 298	0.684	0.316	0	0
	3	298 – 428	0.838	0.162	0	0
	4	428 – 473	0.871	0.129	0	0
	5	473 – 513	0.901	0.099	0	0
	6	513 – 558	0.805	0.195	0	0
	7	558 – 633	0.793	0.207	0	0
	8	633 – 688	0	0.165	0	0.835
N ₂	1	Inicio – 278	0.946	0	0.054	0
	2	278 – 403	0.615	0.385	0	0
	3	403 – 463	0.898	0.102	0	0
	4	463 – 628	0.808	0.192	0	0
	5	628 – 728	0	0.078	0	0.922

Tabla 53. Descomposición según el método D2TGA.

El material se ha analizado hasta los 800 °C, pero se ha considerado que a partir de la última temperatura indicada en la Tabla 52 para cada atmósfera, ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasa el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

El PVC necesita un gran número de reacciones para modelar el proceso de pirólisis, 8 en atmósfera oxidante y 5 en atmósfera inerte.

1.2. Aproximación numérica empleando FDS 5.3.3

Aplicando el esquema de reacción obtenido por del método D2TGA y los valores iniciales mostrados en el apartado anterior, se muestran los resultados de la aproximación numérica a ambas curvas.

Durante las primeras aproximaciones a ambas curvas realizadas se comenzó dando un peso equitativo a ambas curvas, para posteriormente ir dando mayor peso a la curva TGA. Los resultados revelaron que a menor influencia de la curva TGA, el error cometido aumentaba.

Los resultados mostrados a continuación son para los coeficientes de la función error (18) $\alpha = 0.9$ y $\beta = 0.1$, es decir, dando una importancia del 90 % en el peso del error a la curva TGA y sólo un 10 % a la curva DSC. Estos resultados obtenidos son los que cometen un menor error de todas las aproximaciones realizadas.

1.2.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 66 muestra la comparación de ambas curvas, experimental y simulada, para las medidas de TGA y DSC.

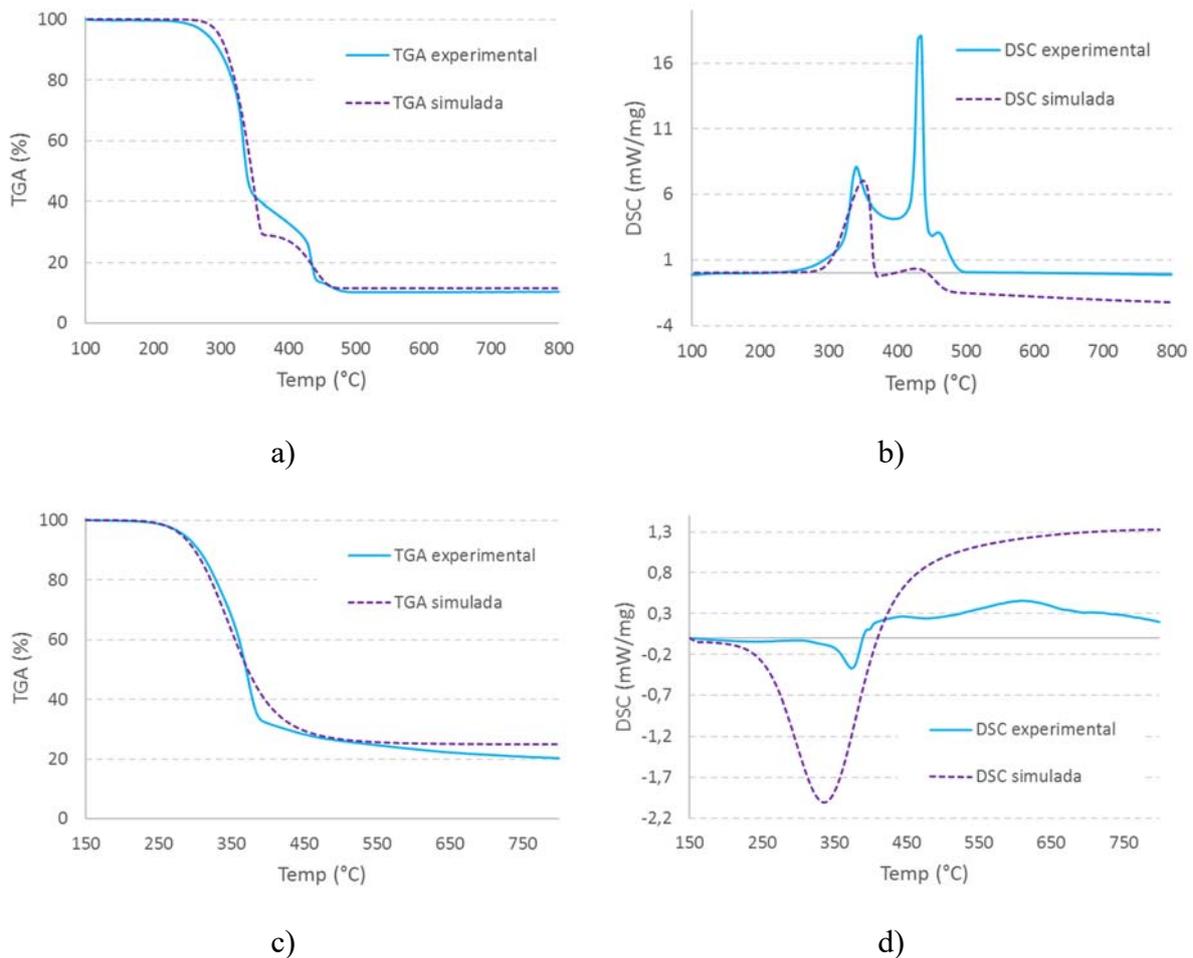


Fig 66. Resultados de la aproximación numérica para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) quedan recogidos en la siguiente Tabla 54.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	0.84	27.21	2.82
N ₂	0.71	-88.63	8.89

Tabla 54. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para la madera de abeto.

A la vista de los resultados, la aproximación a la curva TGA, es más precisa que la aproximación a la curva DSC. El error global es menor en la atmósfera de aire que en la atmósfera inerte. Esta misma circunstancia se repite para todos los materiales analizados.

La Tabla 55 y Tabla 56 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para la atmósfera de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.30	1.85	1.98	0.98	0.65
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.12	0.11	0.11	0.13	0.08
ε (-)	0.86	0.94	0.89	0.90	0.85
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	215256.07	250466.11	222082.68	221398.50	-
A (s ⁻¹)	6.41e32	5.47e35	3.35e36	1.08e15	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	200	973.0168	1072.4677	1148.96	-
n (-)	1.09	0.76	1.55	1.08	-

Tabla 55. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.80	1.40	1.75	0.68
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.09	0.11	0.12	0.04
ε (-)	1.00	0.93254	0.91	0.82
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	124593.10	114169.18	140799.92	-
A (s ⁻¹)	8.21e12	1.17e5	5.66e34	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	200	813.91	521.66	-
n (-)	2.51	1.68	1.51	-

Tabla 56. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.2.2. Conglomerado

La siguiente Fig 67 muestra la comparación de ambas curvas, experimental y simulada, para las medidas de TGA y DSC.

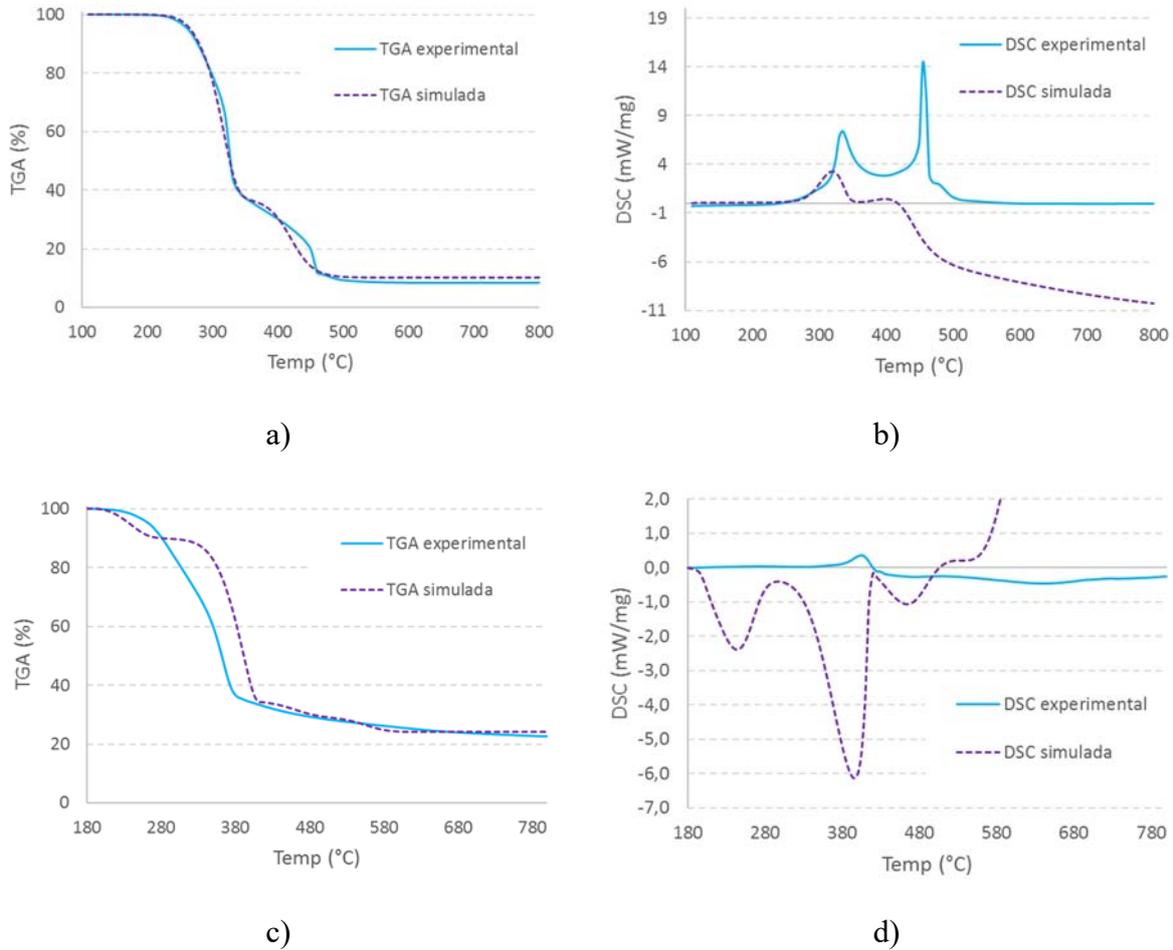


Fig 67. Resultados de la aproximación numérica para la madera el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) son indicados en la siguiente Tabla 57.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	0.63	66.73	6.70
N ₂	2.02	-293.96	29.45

Tabla 57. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el conglomerado.

Nuevamente los resultados muestran que la aproximación a la curva TGA, es más precisa que la aproximación a la curva DSC. Los errores cometidos en la atmósfera inerte son muy superiores, sobre todo para la aproximación de la curva DSC.

La Tabla 58 y Tabla 59 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.19	1.02	2.15	2.24	0.81
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.322	0.58	0.24	0.12	0.04
ε (-)	1.00	0.93	0.91	0.90	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	162435.27	268383.55	234076.51	86839.73	-
A (s ⁻¹)	3.34e13	1.93e38	7.92e31	3.25e12	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	200	526.90	240.02	1785.29	-
n (-)	1.40	1.92	1.98	0.85	-

Tabla 58. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.83	2.71	2.29	1.84	1.31	0.79
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.45	0.50	0.18	0.42	0.39	0.06
ε (-)	0.87	0.93	0.91	0.91	0.90	0.63
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	145721.5	221726.9	108009.1	224298.5	276116.0	-
A (s ⁻¹)	2.37e13	3.65e31	6.93e14	7.58e14	2.54e30	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	185.41	706.58	674.25	1240.10	207.17	-
n (-)	1.48	0.82	1.72	1.55	1.50	-

Tabla 59. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N₂.

1.2.3. Cartón corrugado

La siguiente Fig 68 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

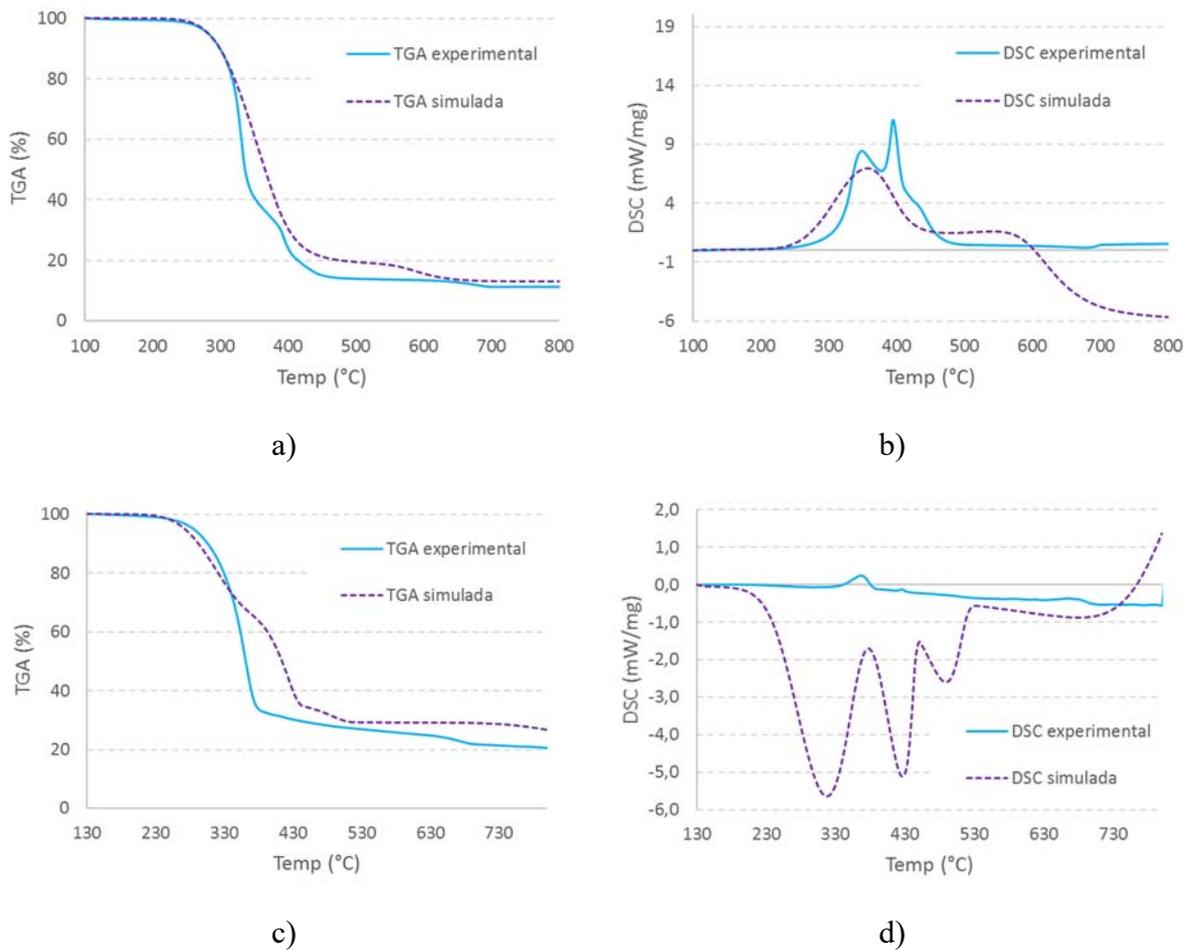


Fig 68. Resultados de la aproximación numérica para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) se muestran en la siguiente Tabla 60.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	1.56	22.51	2.65
N ₂	2.22	-113.05	11.48

Tabla 60. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el cartón corrugado.

De acuerdo con los resultados mostrados, la aproximación a la curva TGA, es más precisa que la aproximación a la curva DSC, especialmente cuando la atmósfera es inerte.

La Tabla 61 y la Tabla 62 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.29	1.65	1.63	1.87	0.74
K ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.17589	0.25717	0.54833	0.21	0.03
ε (-)	1.00	0.94	0.89	0.86	0.77
E_a ($\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$)	140948.04	132985.41	180701.67	320465.95	-
A (s^{-1})	3.16e14	1,85e15	2.22e33	3.08e34	-
H_r ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2013.6	200.14	914.22	-38.07	-
n (-)	2.43	1.59	0.64	2.44	-

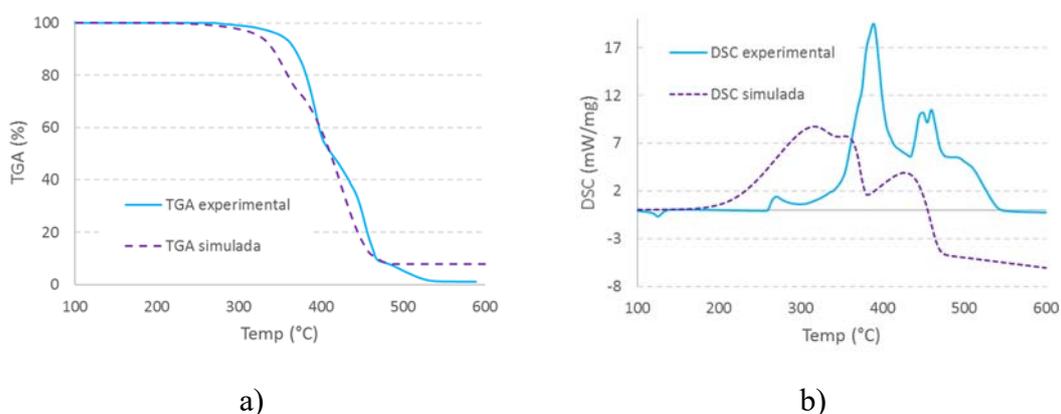
Tabla 61. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.77	1.52	1.94	1.88	1.98	0.85
K ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.40	0.33	0.15	0.39	0.36	0.11
ε (-)	1.00	0.82	0.94	0.88	0.82	1.00
E_a ($\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$)	141732.37	67989.91	252820.72	215906.52	257085.74	-
A (s^{-1})	1.98e15	1.02e12	1.77e33	3.39e13	3.80e15	-
H_r ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1749	-244.07	1242.60	1446.39	-123.15	-
n (-)	2.33	1.41	0.90	0.92	2.08	-

Tabla 62. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N_2 .

1.2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La siguiente Fig 69 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.



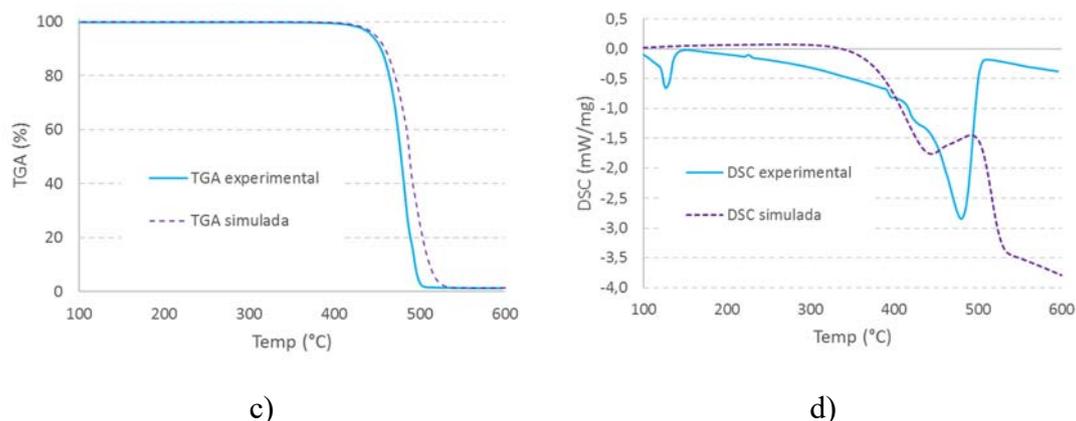


Fig 69. Resultados de la aproximación numérica para LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) se indican en la siguiente Tabla 63.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	0.79	23.62	2.47
N ₂	0.68	26.05	2.73

Tabla 63. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el LLDPE.

A la vista de los resultados, la aproximación a la curva TGA nuevamente, es más precisa que la aproximación a la curva DSC, especialmente para la atmósfera inerte (N₂).

La Tabla 64 y la Tabla 65 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado con FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.02	1.51	1.81	1.62	1.67	0.82
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.24	0.23	0.38	0.26	0.34	0.06
ε (-)	0.83	0.91	0.87	0.82	0.81	0.93
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	105468.8	186210.1	167851.8	214179.3	231022.9	-
A (s ⁻¹)	1.24e12	7.89e14	2.45e15	4.25e14	4.27e31	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	805.41	504.07	576.05	977.20	528.14	-
n (-)	0.89	0.92	0.79	0.90	0.45	-

Tabla 64. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.55	1.81	0.86
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.30	0.25	0.10
ε (-)	0.55	0.87178	0.60
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	122520.96	267052.47	-
A (s ⁻¹)	2.90e11	1.40e31	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	0.58	-
n (-)	0.69	0.87	-

Tabla 65. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N₂.

1.2.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 70 muestra la comparación de ambas curvas, experimental y simulada, para las medidas de TGA y DSC.

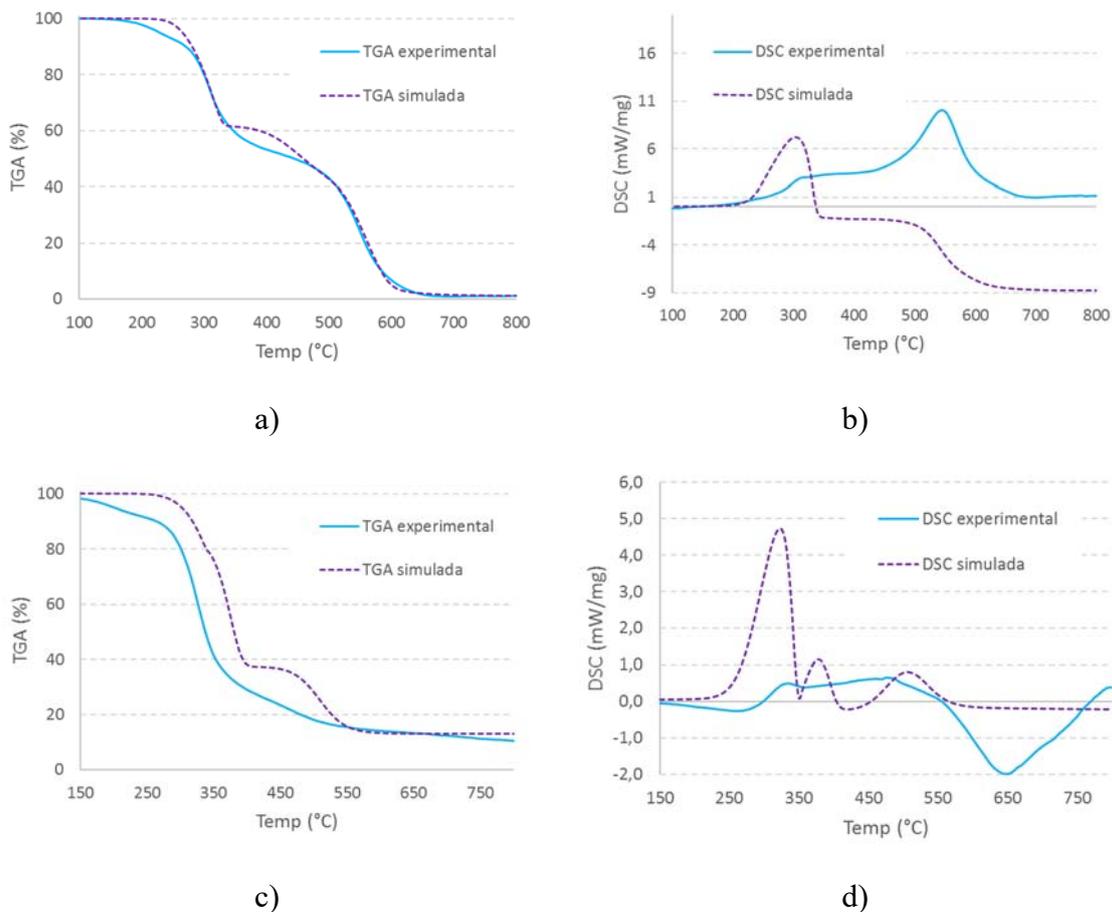


Fig 70. Resultados de la aproximación numérica para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) se recogen en la siguiente Tabla 66.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	0.60	33.92	3.43
N ₂	3.00	-76.20	8.07

Tabla 66. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PUR.

La aproximación a la curva TGA, tiene un menor error que la aproximación a la curva DSC. En general, la aproximación numérica realizada en la atmósfera de aire comete menor error.

La Tabla 67 y la Tabla 68 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS en las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.37	1.83	2.33	2.15	1.03	0.5
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.07	0.05	0.06	0.044	0.08	0.01
ε (-)	0.64	0.68	0.83	0.67	0.86	0.90
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	161994.58	179017.49	139405.17	288769.47	112177.76	-
A (s ⁻¹)	4.35e13	7.92e32	2.88e12	2.11e32	1.73e33	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	7127.80	5135.55	632.97	3707.78	2331.98	-
n (-)	1.16	1.92	2.22	1.25	1.52	-

Tabla 67. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.58	0.94	1.41	2.40	1.00
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.05	0.04	0.07	0.07	0.07
ε (-)	0.47	0.69	0.71	0.84	0.73
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	193877.09	238831.74	269446.04	108785.22	-
A (s ⁻¹)	7.93e15	1.58e33	2.51e32	6.44e31	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	5731	2994.20	8103.66	10409.43	-
n (-)	0.63	1.16	2.05	1.87	-

Tabla 68. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.2.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 71 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

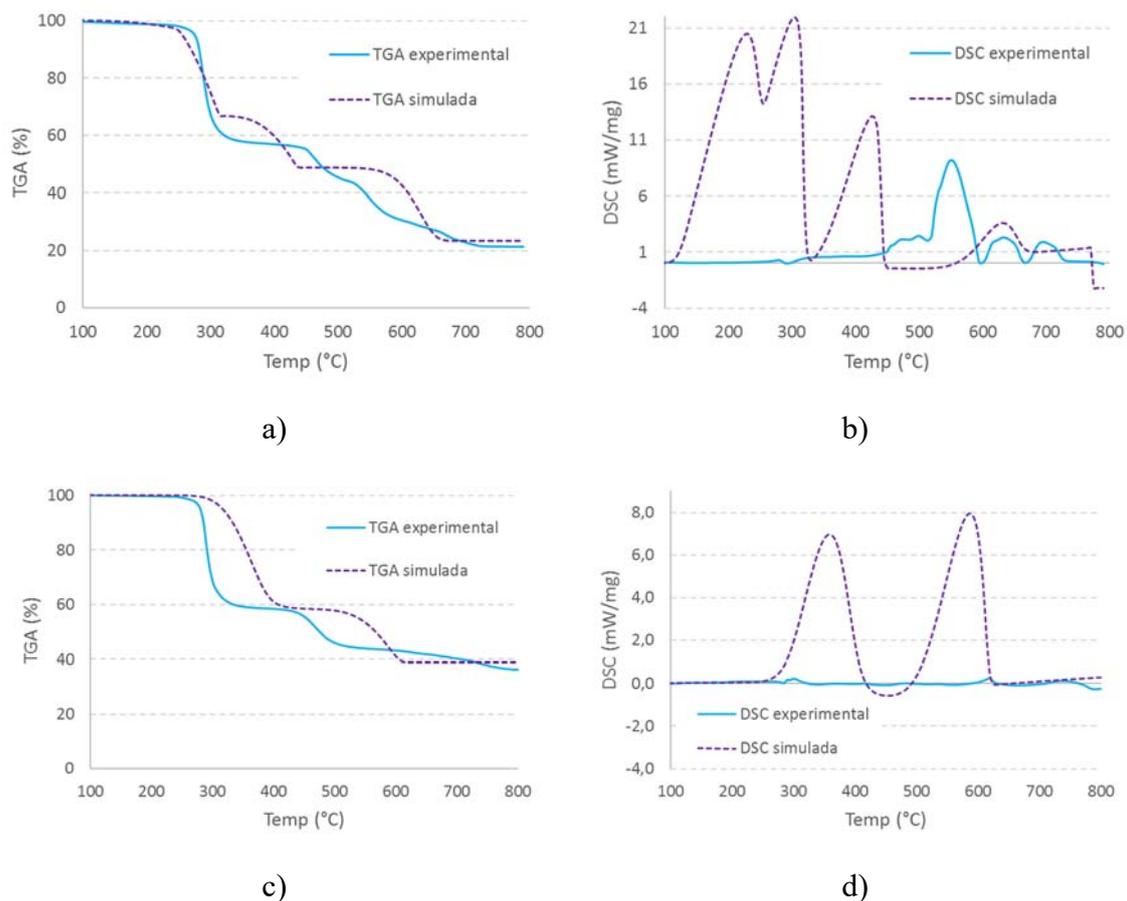


Fig 71. Resultados de la aproximación numérica para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada curva con la expresión (19) y la función error global con (18) son mostrados en la siguiente Tabla 69.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC	Error global
Aire (21 % O ₂)	1.12	89.13	8.97
N ₂	1.93	3087.90	308.79

Tabla 69. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PVC.

La aproximación a la TGA comete menos error que la aproximación a la DSC. La aproximación a la curva DSC para este material es la menos precisa de todos los materiales ensayados.

La Tabla 70 y Tabla 71 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.37	2.93	2.58	0.74	2.90	1.00
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.24	0.21	0.23	0.36	0.46	0.42
ε (-)	0.65	0.85	0.90	0.89	0.84	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	209474.64	149544.58	292223.04	201467.48	139364.30	-
A (s ⁻¹)	6.25e31	2.68e31	2.01e32	2.18e33	1.23e13	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	400.19	155.91	1545.53	1149.46	467.54	-
n (-)	2.34	1.71	1.06	2.00	0.55	-

Tabla 70. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Submat. 5
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.03	2.59	1.10	2.29	1.97	1.56
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.25	0.41	0.38	0.37	0.26	2.27
ε (-)	1.00	0.84	0.82	0.88	0.87	0.23
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	93991.76	177309.41	182845.91	111553.12	327142.18	162920.66
A (s ⁻¹)	1.32e14	9.79e31	1.43e13	4.87e15	2.54e35	7.60e14
H_r (kJ·kg ⁻¹)	614.41	911.66	8.72	1172.19	256.38	1892.51
n (-)	1.78	0.76	0.73	0.76	1.44	0.52

Variable	Submat. 6	Submat. 7	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.47	2.77	1.99
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.45	0.33	0.37
ε (-)	0.88	0.86	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	178757.13	148694.17	-
A (s ⁻¹)	4.01e35	8.77e13	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	-115.26	-186.64	-
n (-)	0.81	1.75	-

Tabla 71. Valores de las variables empleadas por FDS 5.3.3 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de la atmósfera de N₂.

1.3. Aproximación numérica empleando FDS 6.2.0

Los resultados de la aproximación numérica mediante FDS 5.5.3 no son tan buenos como cabría de esperar, especialmente en la aproximación a la curva DSC. La metodología expuesta en el apartado 3.1 de capítulo 5 para evaluar la DSC mediante la diferencia de temperaturas no consigue una buena aproximación a la curva experimental. Por ello, el hecho de incluir la curva DSC en el algoritmo de aproximación, incluso considerando un pequeño peso del 10 % en la función de evaluación, provoca que la curva TGA se desajuste respecto de la experimental cometiendo un error elevado.

Antes de evaluar y desarrollar un proceso de aproximación con todos los materiales mediante FDS 6.2.0 se realizó un estudio con un único material y una única atmósfera con el objetivo de ver la influencia y efecto de la inclusión de la curva DSC en el método SCE mediante la función error (18). De esta forma se determinó la forma en la cual aproximarse a ambas curvas de forma simultánea, sin que el ajuste de una curva suponga el desajuste de otra.

1.3.1. Influencia de la curva DSC en el error cometido de la aproximación numérica

Se expone en este apartado los resultados del estudio de la influencia del error de la curva DSC en la aproximación numérica.

Se escogió el cartón corrugado en una atmósfera de aire (21 % O₂) y se analizó la influencia de la curva DSC modificando los parámetros α y β que otorgan mayor o menor relevancia cada curva.

Puesto que la TGA es una curva sobre la que se han realizado numerosos trabajos de aproximación numérica mediante diferentes métodos, tal y como se muestra en la bibliografía expuesta el apartado 2 del capítulo 2, lo primero que se realizó con FDS 6.2.0 fue una aproximación única y exclusivamente teniendo en cuenta la TGA, es decir, $\alpha = 1$ y $\beta = 0$, para ver el error producido. En la nomenclatura, este el caso 1.

La Fig 72 siguiente muestra los resultados de la optimización exclusivamente de la TGA, en donde en a) se muestra la comparación de las curvas TGA y en b) se muestra la comparación de las curvas DSC.

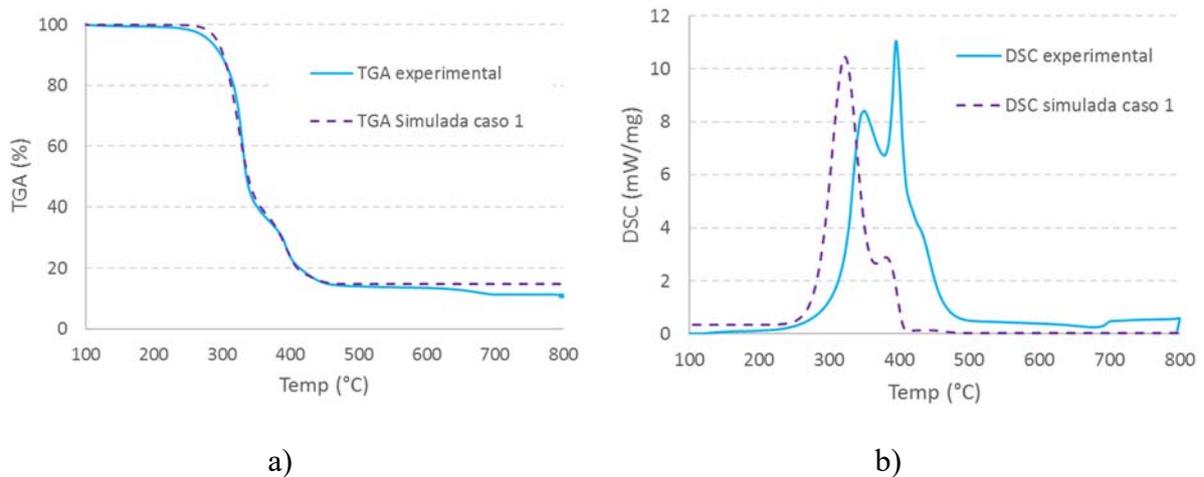


Fig 72. Resultados de la optimización exclusiva de la TGA para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.

Se puede observar que la aproximación numérica a la curva TGA es mucho más precisa que en las aproximaciones anteriormente mostradas en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

La curva DSC tiene una mejor aproximación que en los casos anteriores. Esta curva DSC no llega a aproximarse del todo a la experimental, aunque en este caso 1, no se buscaba la optimización de la curva DSC.

Para evaluar la influencia en el error de la curva DSC se realizaron dos aproximaciones: caso 2 y caso 3. La siguiente Tabla 72 muestra los coeficientes α y β empleados en dichos casos.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Comentarios
1	1.0	0.0	Optimización de la curva TGA sólo
2	0.5	0.5	Optimización de las curvas TGA y DSC con igual peso en el error
3	0.7	0.3	Optimización de las curvas TGA y DSC con mayor peso en el error de la TGA

Tabla 72. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.

La siguiente Fig 73 muestra los resultados de la aproximación para los casos 2 y 3.

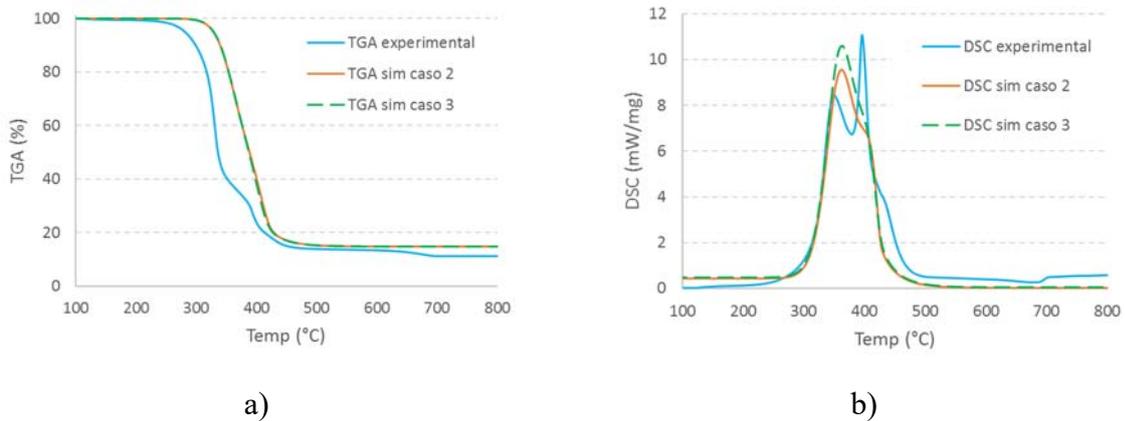


Fig 73. Resultados de la optimización para los casos 2 y 3 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.

La siguiente Tabla 73 muestra los errores cometidos en la aproximación en ambos casos. Se muestra también el error del caso 1.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Error en la curva TGA	Error en la curva DSC	Error global (18)
1	1.0	0.0	0.29	29.34	0.29
2	0.5	0.5	3.20	6.34	3.50
3	0.7	0.3	3.18	6.79	3.02

Tabla 73. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.

De los resultados anteriores, se puede observar como en los casos 2 y 3 la DSC mejora su error (con respecto al caso 1 donde no se ha optimizado), aproximándose a la curva experimental, pero por el contrario el hecho de incluir en el análisis la curva DSC provoca que la curva TGA se desajuste, incrementando su error.

Para analizar por qué el ajuste de una curva provoca el desajuste de la otra se observó un fenómeno que se reproducía en los ensayos de STA, existe un ligero retraso entre la curva DTGA y DSC. Es decir, la curva DTGA representa el ritmo de pérdida de masa que entra en juego en la pirólisis del material, en caso que sea nulo ese ritmo, no hay masa que reacciona, y por tanto, no se libera o absorbe calor en la muestra, puesto que no hay reacciones. Por tanto, cuando se inicia el ensayo, la curva DTGA es nula hasta que se produce la primera reacción y sucesivas. En ese mismo instante la energía debe aumentar, al mismo tiempo (misma temperatura) que lo hace la curva DTGA.

Este retraso entre ambas señales observado se puede identificar con el fenómeno del *thermal lag* identificado en el trabajo de Narayan y otros [93], que explica la diferencia de temperaturas entre la temperatura del horno y la temperatura que realmente tiene la muestra. En el trabajo de Comesaña y otros [94] se estudió este fenómeno comparando las señales del horno de STA con un modelo de STA realizado con elementos finitos. Se llegó a la conclusión que el fenómeno del *thermal lag* depende de la difusividad del material, por lo tanto, de su conductividad siendo menor cuanto más conductividad tenga la muestra ensayada. Existen otros factores que influyen en el *thermal lag* como el ritmo de calentamiento.

La siguiente Fig 74 muestra que no hay esa inmediatez y que hay un ligero retraso entre la curva DTGA y DSC.

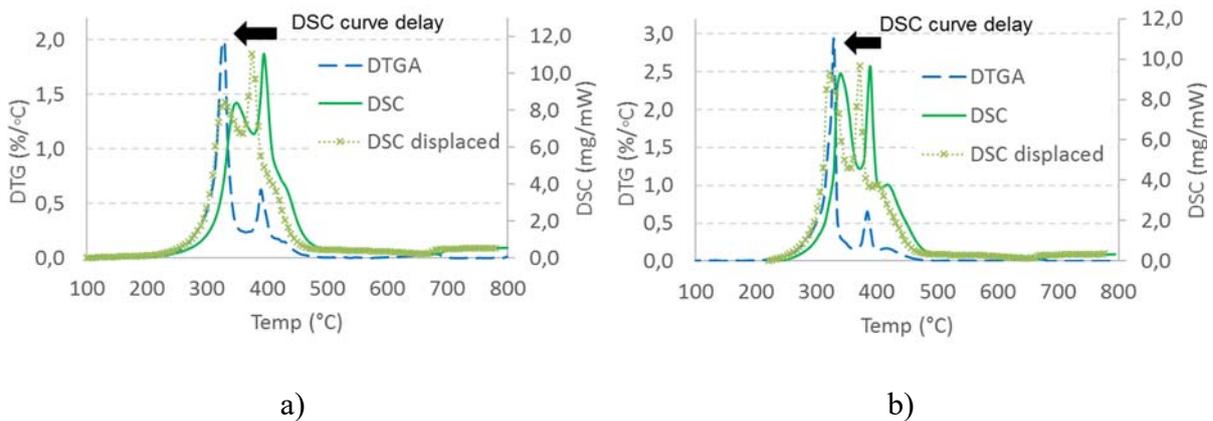


Fig 74. Resultados de dos ensayos de TGA al cartón corrugado en atmósfera de aire y con el mismo ritmo de calentamiento: a) ensayo 1 b) ensayo 2.

Para el ensayo 1, el retraso entre ambas señales es de 25 °C y para el ensayo 2 el retraso observado es de 20 °C. El ensayo 2, se realizó exclusivamente para comprobar si el ensayo 1 había mostrado ese retraso por un error en el ensayo. Para realizar el análisis de la influencia de la aproximación de la curva DSC sobre la TGA, se empleó como curva de referencia la del ensayo 1.

Así, para comprobar si el desajuste en las curvas aproximadas es debido a ese fenómeno se realizaron dos aproximaciones con la curva DSC experimental adelantada 25 °C: caso 4 y caso 5. La siguiente Tabla 74 muestra los valores de los coeficientes α y β empleados.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Comentarios
4	0.5	0.5	Optimización de las curvas TGA y DSC con igual peso en el error de ambas curvas. La DSC experimental está desplazada 25 °C hacia delante.
5	0.7	0.3	Optimización de las curvas TGA y DSC con mayor peso en el error de la TGA. La DSC experimental está desplazada 25 °C hacia delante.

Tabla 74. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.

La siguiente Fig 75 muestra los resultados de la aproximación numérica.

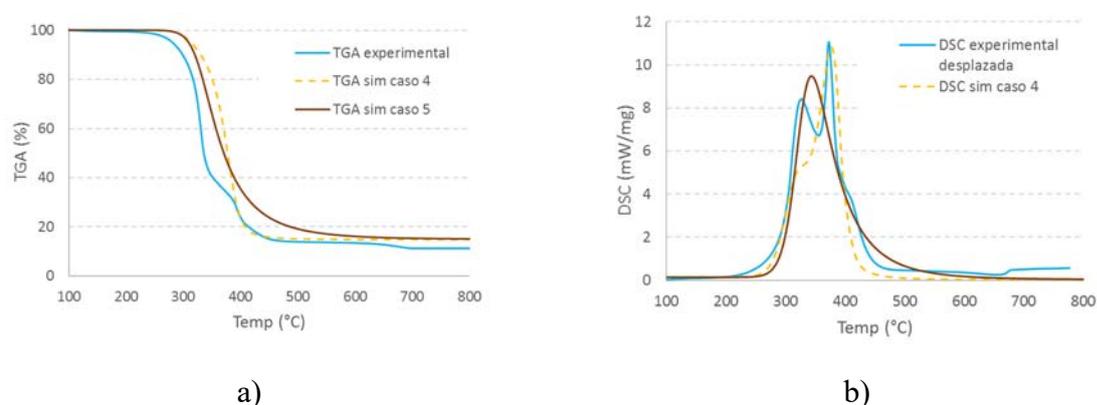


Fig 75. Resultados de la optimización para los casos 4 y 5 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.

La siguiente Tabla 75 muestra los errores cometidos en los casos 4 y 5.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Error en la curva TGA	Error en la curva DSC	Error global (18)
4	0.5	0.5	1.36	4.20	2.20
5	0.7	0.3	1.54	2.00	1.23

Tabla 75. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.

El error tanto para la curva TGA como para la curva DSC disminuye para ambos casos, con respecto a los casos 2 y 3, mucho más cuando el peso de la curva DSC es del 30 % únicamente. A pesar de ello, las curvas TGA continúan desajustándose con respecto al caso 1, es decir su error es mayor que el caso 1.

Para evitar desajustar la curva TGA, se realizó un nuevo ajuste de la curva DSC, en este caso, basándose en la curva del caso 1, donde el error entre ambas curvas es el mínimo obtenido, se optimizó la curva DSC sólo optimizando el calor de reacción (H_r). Los valores de α y β no se

emplearon puesto que únicamente se ajustaron los calores de reacción (H_r) obtenidos en el caso 1, y por lo tanto, la función error (18) no fue empleada.

La siguiente Fig 76 muestra los resultados de esta optimización: caso 6.

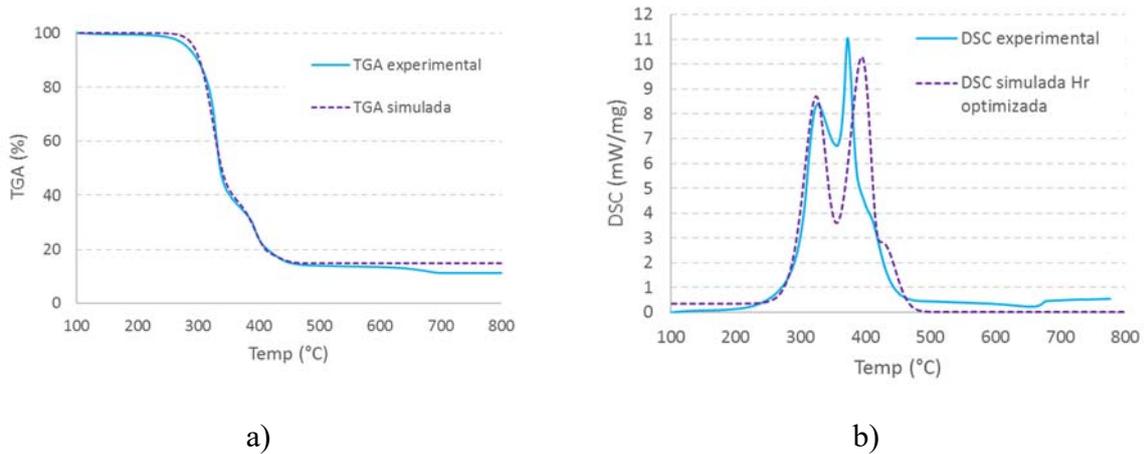


Fig 76. Resultados de la optimización para el caso 6 para el cartón corrugado en atmósfera de aire: a) Comparación de TGA b) Comparación de DSC.

La Tabla 76 muestra los errores de este caso 6. La comparación con la curva DSC se ha realizado con la curva adelantada 25 °C.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Error en la curva TGA	Error en la curva DSC	Error global (18)
6	Optimización (H_r)		0.29	9.79	-

Tabla 76. Valores de los coeficientes α y β empleados en los distintos casos.

El error de la curva DSC disminuye, no en la misma proporción que los casos 2 a 5, pero en este caso no hay desplazamiento en la curva TGA.

Para poder establecer una comparación entre todos los casos se presenta en la siguiente Tabla 77 los errores cometidos por cada curva, normalizados por el valor máximo de los mismos y su error global que es un valor promedio de ambos.

Caso	α (TGA)	β (DSC)	Error normalizado de la curva TGA	Error normalizado de la curva DSC	Error promedio
1	1	0	0.09	1.00	0.54
2	0.5	0.5	1.00	0.22	0.61
3	0.7	0.3	0.99	0.23	0.61
4	0.5	0.5	0.42	0.14	0.28
5	0.7	0.3	0.48	0.06	0.27
6	Optimización (H_r)		0.09	0.33	0.21

Tabla 77. Errores cometidos en todos los casos analizados.

La anterior Tabla 77 muestra que el menor error global cometido se produce en el caso 6. Se puede observar que la forma de implementar la curva DSC al análisis numérico consistente en realizar una optimización exclusiva de la curva TGA, para posteriormente realizar la optimización de la curva DSC exclusivamente modificando el parámetro del calor de reacción.

Así, la mejor aproximación a ambas curvas se obtendrá consiguiendo una aproximación a la curva TGA ($\alpha = 1$ en la función error (18)), para posteriormente ajustar los picos de la curva DSC exclusivamente ajustando el calor de reacción (H_r).

Este procedimiento de análisis ha sido el empleado para la aproximación numérica a las curvas TGA y DSC de todos los materiales analizados en esta tesis y para ambas atmósferas.

El estudio de sensibilidad mostrado en el apartado 3.3.1 del capítulo 5, mostró la influencia del calor de reacción (H_r) sobre la curva DSC: los resultados del caso 6, confirman esa influencia.

De los resultados del apartado anterior se desprende además que emplear un esquema de reacción con un elevado número de reacciones no implica que los resultados sean mejores, es decir, un elevado número de reacciones intermedias no sólo ralentiza el proceso numérico, sino que no asegura una buena aproximación numérica.

En la aproximación numérica empleando la versión de FDS 6.2.0 se decidió disminuir, para el LLDPE en atmósfera de aire y para el PVC en ambas atmósferas, el número de reacciones intermedias, con el objetivo de ser más precisos en la aproximación. Para el resto de materiales y atmósferas, se empleó mismo mecanismo de reacción, con el número de reacciones y submateriales idénticos que los expuestos en el apartado 1.1 de este mismo capítulo y que fue empleado para la aproximación numérica mediante la versión de FDS 5.5.3.

A continuación, se exponen los resultados para cada material, el set de parámetros obtenidos y el error cometido en la aproximación para cada curva.

1.3.2. Madera de abeto

La siguiente Fig 77 muestra la comparación de ambas curvas, experimental y simulada, para las medidas de TGA y DSC.

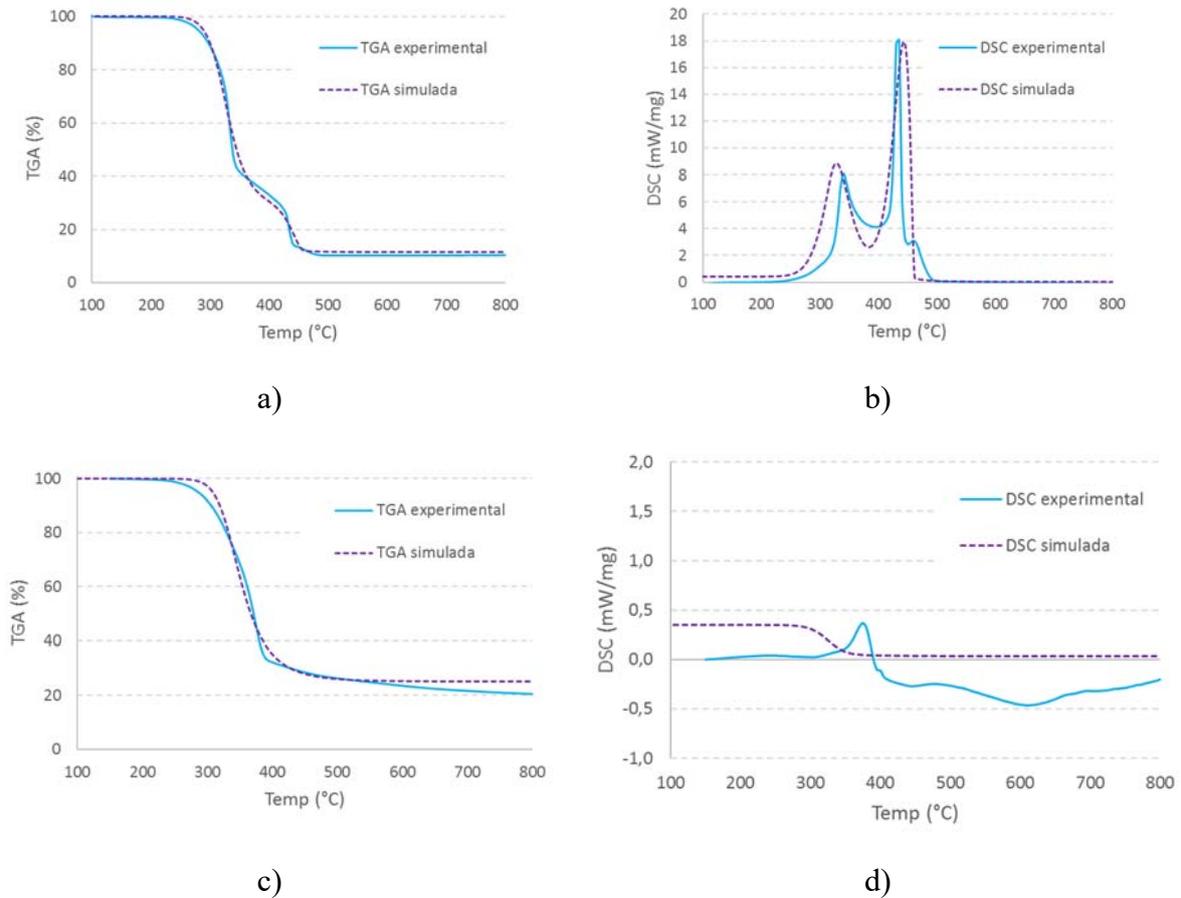


Fig 77. Resultados de la aproximación numérica para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N_2 d) DSC atmósfera de N_2 .

Los errores cometidos en la aproximación para cada atmósfera se expresan en la siguiente Tabla 78. No se muestra el error calculado mediante la expresión (18) puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, el error de la función error coincidiría con el acumulado por la curva TGA. Se muestra el error en la curva DSC para obtener una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.45	14.61
N ₂	0.98	30.89

Tabla 78. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para la madera de abeto.

El ajuste de las curvas en comparación con las obtenidas con la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mayor ajuste que la curva DSC, sobre todo en atmósfera de aire, aunque se puede observar cómo los errores cometidos por la curva DSC han disminuido notablemente. En general, la aproximación numérica realiza en atmósfera de aire es mucho más precisa.

La Tabla 79 y la Tabla 80 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.46	0.84	0.90	1.03	1.16
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.93	0.24	0.82	0.15	0.08
ε (-)	1.00	0.94	1.00	0.63	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	174074.24	71526.29	169111.42	234708.41	-
A (s ⁻¹)	1.67e13	5.74e11	1.47e14	7.98e14	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	1228.49	1500	2500	14000	-
n (-)	2.25	2.51	2.15	0.63	-

Tabla 79. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.10	0.97	1.26	0.80
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.13	0.12	0.10	0.07
ε (-)	0.98	0.85	1.00	0.53
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	203882.16	49526.97	66589.70	-
A (s ⁻¹)	2.00e15	1.01e13	1.31e13	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	0	-200	-
n (-)	3.08	1.86	1.97	-

Tabla 80. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.3.3. Conglomerado

La siguiente Fig 78 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

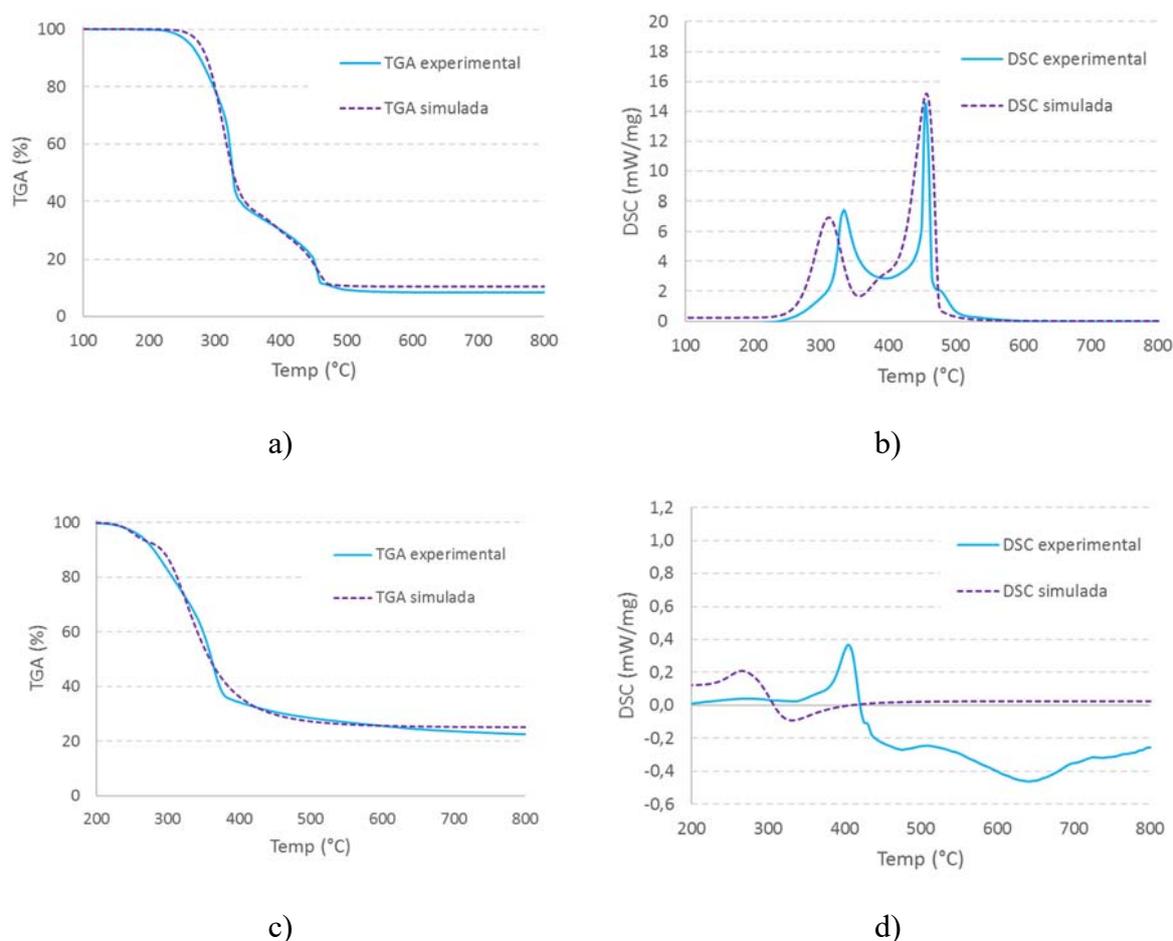


Fig 78. Resultados de la aproximación numérica para el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos se recogen en la Tabla 81. El error calculado según la función error (18) no se muestra puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, este error coincidiría con el de la curva TGA. Además, se muestra el error en la curva DSC para obtener una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.59	13.38
N ₂	0.47	63.88

Tabla 81. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el conglomerado.

El ajuste de ambas curvas, en comparación con el realizado mediante la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mejor ajuste que la curva DSC. En atmósfera inerte el error cometido en la TGA es algo menor, aunque se comete mucho más error (casi 5 veces más) en la aproximación a la curva DSC.

La Tabla 82 y la Tabla 83 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.38	1.03	1.05	1.06	0.69
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.65	0.38	0.60	0.12	0.09
ε (-)	0.82	1.00	0.92	0.61	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	170535.25	50229.87	199507.79	240952.42	-
A (s ⁻¹)	1.57e13	6.51e13	1.2e14	1.00e15	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	1325.89	1086.35	3000	14000	-
n (-)	1.46	2.30	2.16	0.64	-

Tabla 82. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.72	1.44	2.32	0.68	0.55	0.58
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.56	0.53	0.24	0.31	0.25	0.04
ε (-)	0.92	0.94	1.00	1.00	0.97	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	180661.16	209983.42	52967.76	100624.39	91595.14	-
A (s ⁻¹)	1.24e16	2.79e16	5.58e13	9.06e15	2.98e6	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	-100	0	-100	0	-
n (-)	1.11	4.19	2.49	3.72	2.12	-

Tabla 83. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.3.4. Cartón corrugado

La siguiente Fig 79 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

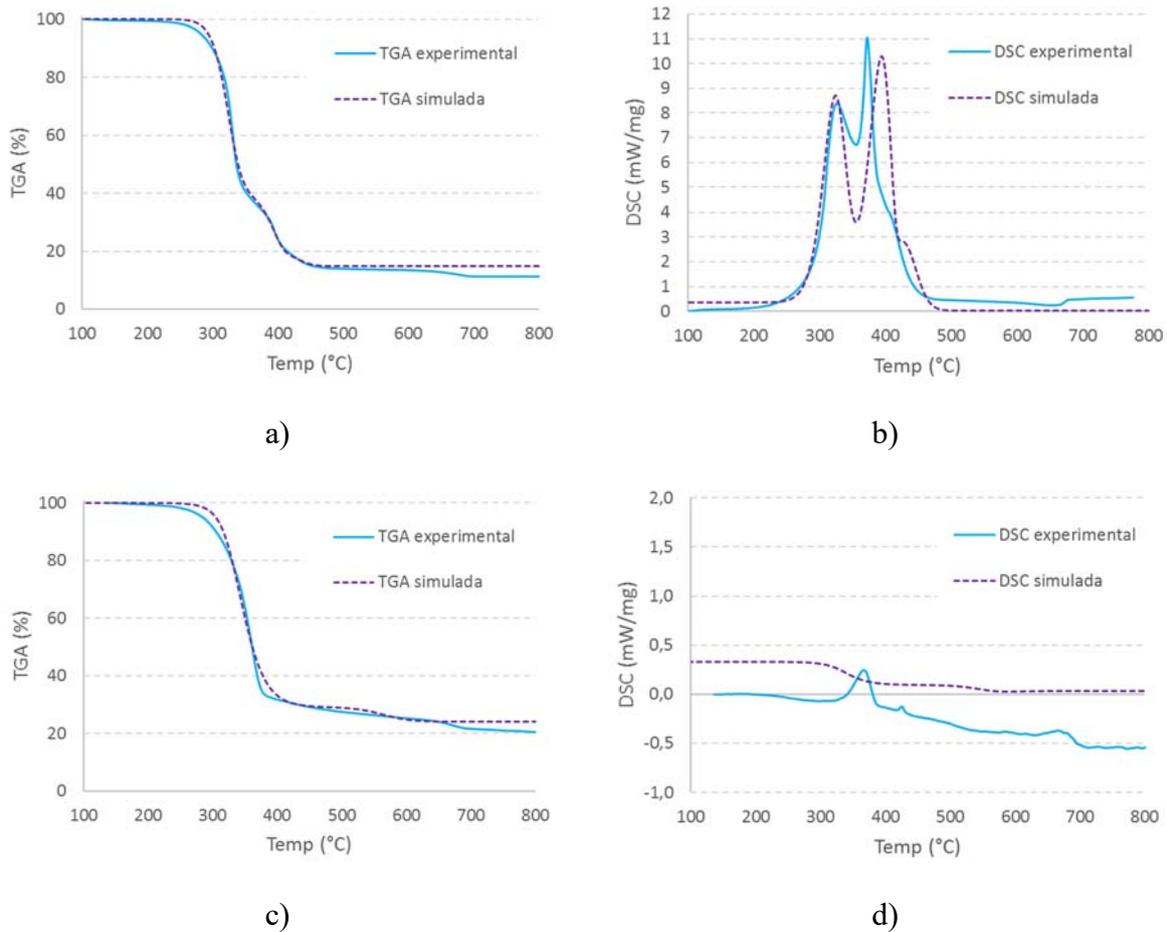


Fig 79. Resultados de la aproximación numérica para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para cada atmósfera se expresan en la siguiente Tabla 84. El error de la función error (18) no se muestra puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, el error global coincide con el acumulado por la curva TGA. Se muestra el error en la curva DSC para obtener una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.29	9.79
N ₂	0.49	32.30

Tabla 84. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el cartón corrugado.

El ajuste de ambas curvas, en comparación con el realizado mediante la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mejor ajuste que la curva DSC. El error cometido en el cálculo de la TGA es menor en atmósfera de aire, al igual que el cometido por la DSC, que es casi 3 veces inferior con respecto al de la DSC en atmósfera inerte.

La Tabla 85 y la Tabla 86 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado en FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.13	1.30	1.65	2.07	0.86
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.21	0.36	0.39	0.10	0.09
ε (-)	1.00	0.84	0.93	0.87	0.83
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	201340	118370	209430	202800	-
A (s ⁻¹)	4.67e15	5.37e12	2.28e14	1.81e13	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	1457.58	958.01	5942.40	6058.22	-
n (-)	1.39	1.09	0.86	1.28	-

Tabla 85. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.96	0.93	1.07	1.72	1.89	0.74
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.43	0.57	0.54	0.37	0.93	0.08
ε (-)	0.98	0.89	0.92	0.88	0.36	0.93
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	145755.04	146271.26	194156.50	136336	231963.97	-
A (s ⁻¹)	1.80e10	1.06e15	3.69e15	2.23e10	4.30e12	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	0	0	-10	-50	-
n (-)	1.85	0.98	1.23	1.75	1.66	-

Tabla 86. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.3.5. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La siguiente Fig 80 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

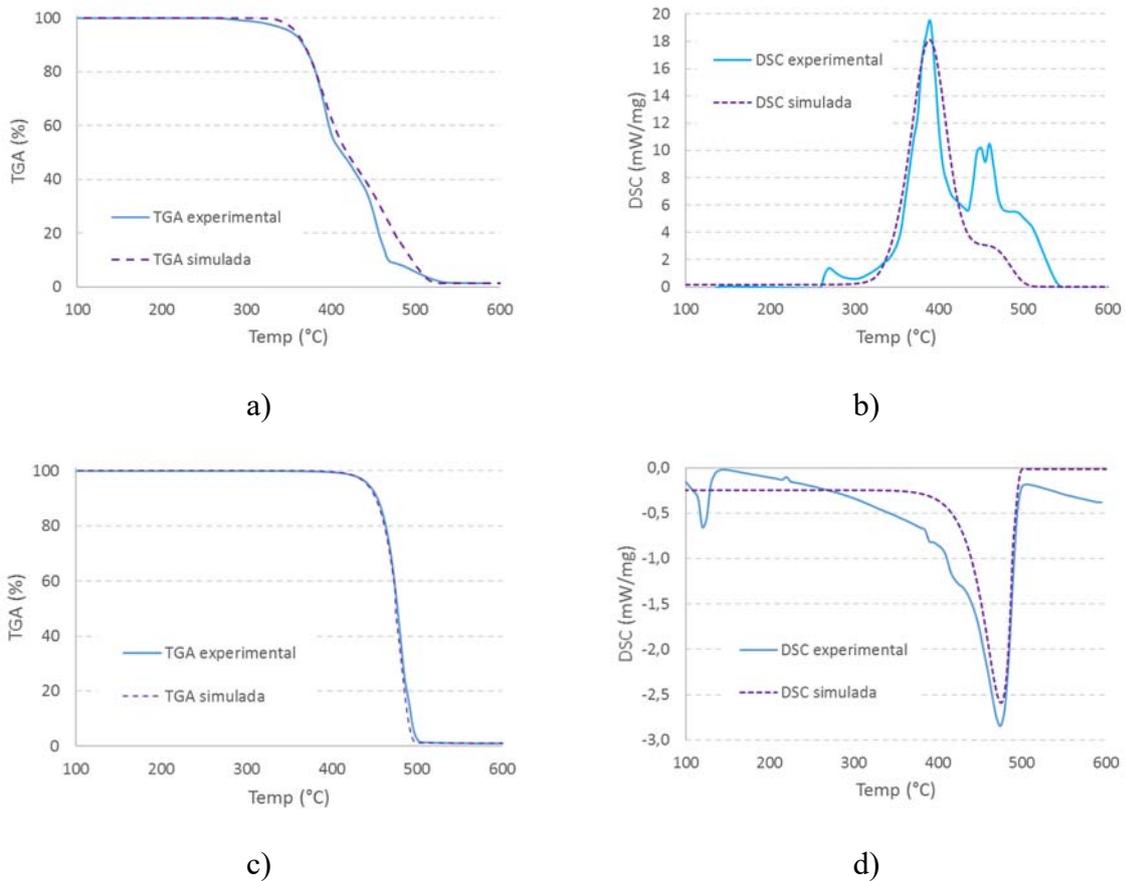


Fig 80. Resultados de la aproximación numérica para el LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos se exponen en la siguiente Tabla 87. No se muestra el error global calculado mediante la función error (18) puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, ambos coincidirían. Se muestra el error en la aproximación a la curva DSC para obtener establecer una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.41	10.27
N ₂	0.05	7.77

Tabla 87. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el LLDPE.

El ajuste de ambas curvas, en comparación con el realizado mediante la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mejor ajuste que la curva DSC. El error de la TGA en atmósfera de N₂ es especialmente bajo, y el cometido por la curva DSC también es más bajo que en atmósfera de aire.

Para este material, en la atmósfera de aire, y con los resultados del método D2TGA se decidió eliminar alguna reacción intermedia, a la vista de los resultados del apartado 1.2.4 de este capítulo. Como se indicó en la exposición del método D2TGA, un exceso de reacciones y submateriales hace que el método SCE se ralentice y pueda no aportar mejoras en el resultado debido a que están considerando un número grande de reacciones principales. El hecho de disminuir este número de reacciones puede suponer una mejora en el error, pues la detección de los puntos que indican los máximos del método D2TGA es un proceso que depende del criterio del usuario.

La Tabla 88 muestra los resultados del método D2TGA aplicados a esta aproximación, ejecutada con la versión de FDS 6.2.0.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	387 / 452 / 507	3	4

Tabla 88. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el LLDPE.

De la anterior Tabla 88 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 89 recoge estos valores.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	ν_p^i	ν_f^i	ν_g^i	ν_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 387	0.960	0.039	0	0
	2	387 – 452	0.529	0.471	0	0
	3	452 – 507	0	0.266	0	0.734

Tabla 89. Descomposición según el método D2TGA.

El material se ha analizado hasta los 600 °C, aunque a partir de los 507 °C se ha considerado que ya no hay más reacciones puesto que el cambio de masa es muy bajo o prácticamente nulo. Esto se debe a que modelar esa última reacción hasta la temperatura final no aportaría información relevante, pero sí retrasaría el tiempo de cómputo empleado por el método SCE.

En la atmósfera de inerte no se han modificado las temperaturas indicadas inicialmente por el método y expuestas en el apartado 1.1 de este capítulo.

La Tabla 90 y la Tabla 91 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.99	4.27	1.71	0.50
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.22	0.65	0.16	0.06
ε (-)	0.86	0.65	0.60	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	215220	116000	175570	-
A (s ⁻¹)	9.33e14	1.57e11	1.98e10	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	2823	3505	200	-
n (-)	1.60	2.70	0.96	-

Tabla 90. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.49	1.82	1.41
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.22	0.36	0.18
ε (-)	0.91	0.97	0.86
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	192783.53	247494.36	-
A (s ⁻¹)	2.45e11	1.89e15	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	-400.22	-250.34	-
n (-)	0.54	0.74	-

Tabla 91. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.3.7. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 81 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

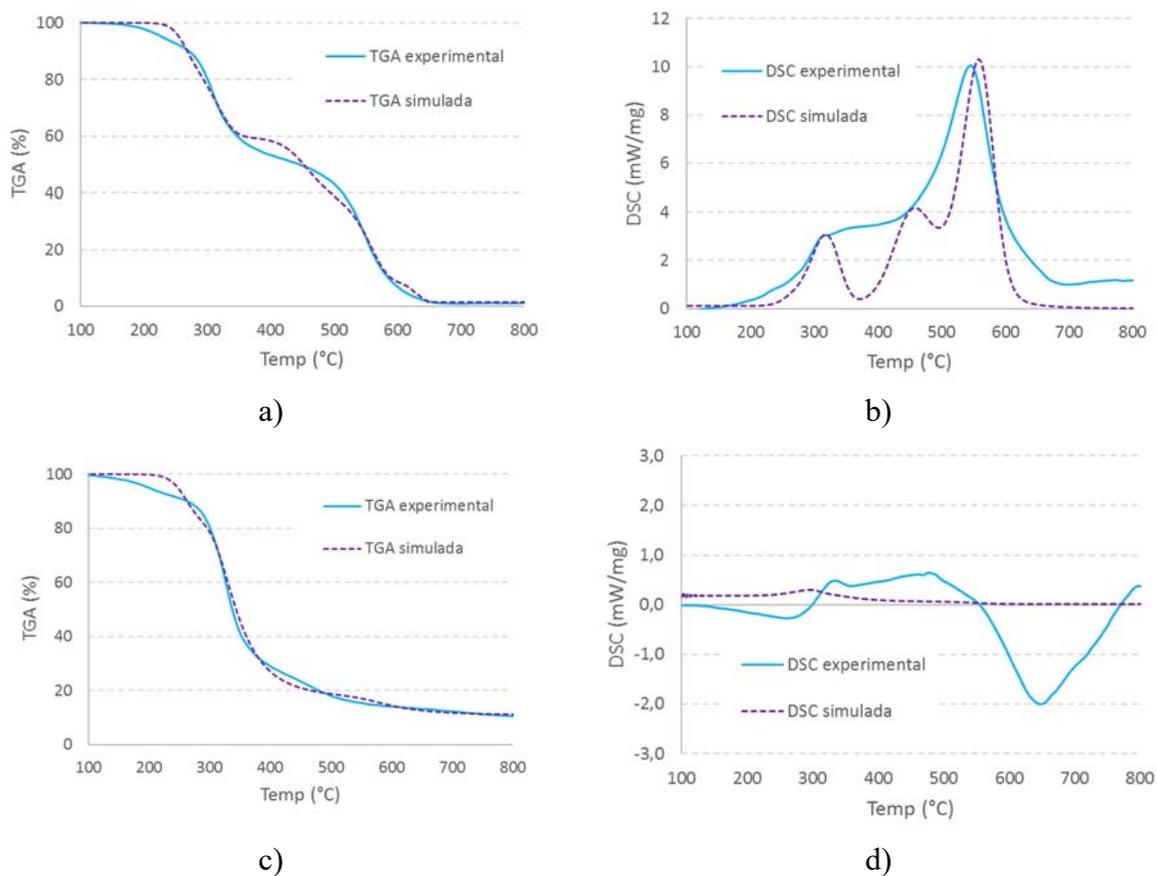


Fig 81. Resultados de la aproximación numérica para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos para las curvas y atmósferas quedan recogidos en la siguiente Tabla 92. El error calculado según la función error (18) no se muestra, puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, este error coincidiría con el de la curva TGA. Además, se muestra el error en la curva DSC para obtener una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.59	9.96
N ₂	0.61	83.68

Tabla 92. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PUR.

El ajuste de ambas curvas, en comparación con el realizado mediante la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mejor ajuste que la curva DSC. La aproximación de ambas curvas es menor en atmósfera de aire que en atmósfera inerte. En la aproximación a la curva DSC es comete mucho menor error (hasta 8 veces inferior) en atmósfera de aire que en atmósfera inerte (N₂).

La Tabla 93 y la Tabla 94 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado con FDS para la atmósfera de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Submat. 4	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.70	1.63	0.94	0.37	0.89	0.68
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.27	0.62	0.33	0.72	0.61	0.09
ε (-)	0.84	0.75	1.00	0.77	1.00	0.93
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	204482.85	125251.12	200108.84	263384.86	338352.60	-
A (s ⁻¹)	8.56e17	9.40e8	3.14e12	3.90e14	3.09e14	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	100	1200	4000	11000	5000	-
n (-)	2.45	1.15	2.52	1.30	4.35	-

Tabla 93. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.11	2.18	2.82	2.07	0.93
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.08	0.04	0.05	0.07	0.09
ε (-)	0.91	0.52	0.61	0.81	0.91
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	156899	162223.87	162268.64	252842.87	-
A (s ⁻¹)	2.29e13	1.39e12	1.29e13	1.38e15	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	100	-200	-100	-
n (-)	1.95	3.22	1.06	3.44	-

Tabla 94. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.3.8. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 82 muestra la comparación de las curvas experimental y simulada para las medidas de TGA y DSC.

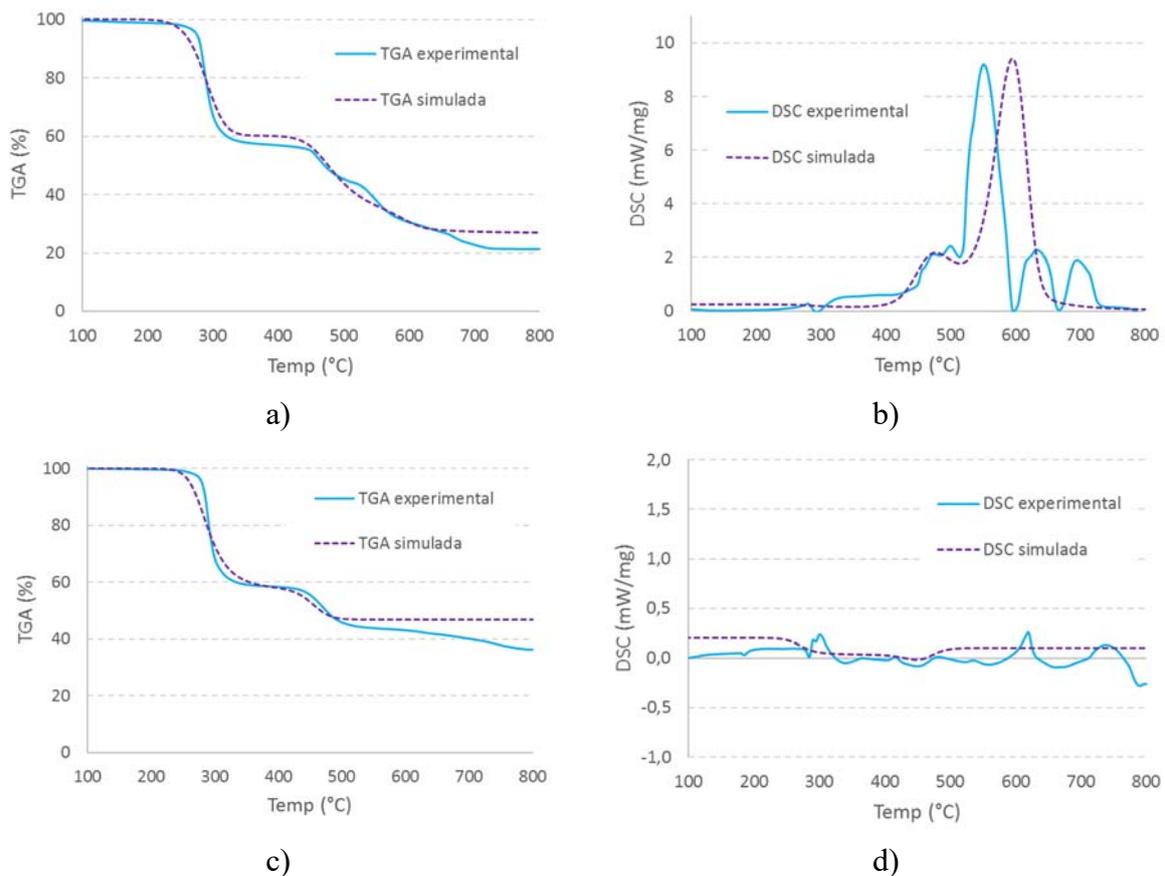


Fig 82. Resultados de la aproximación numérica para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire. c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

Los errores cometidos quedan recogidos en la siguiente Tabla 95. El error calculado según la función error (18) no se muestra puesto que al haberse empleado exclusivamente el error en la curva TGA como referencia, este error coincidiría con el de la curva TGA. Además, se muestra el error en la curva DSC para obtener una comparativa con los errores obtenidos en el apartado 1.2 de este mismo capítulo.

Atmósfera	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.63	20.57
N ₂	0.73	14.48

Tabla 95. Errores cometidos en la aproximación numérica SCE para el PVC.

El ajuste de ambas curvas, en comparación con el realizado mediante la versión FDS 5.3.3 es notablemente mejor. La curva TGA sigue obteniendo un mejor ajuste que la curva DSC. El error cometido en la curva TGA es mucho más bajo en esta ocasión, menor en atmósfera de aire. El error en las curvas DSC es mucho más pequeño en estas aproximaciones, empleando esta metodología de aproximación que en la empleada con la versión FDS 5.3.3.

Al igual que sucedió para el LLDPE en atmósfera de aire, y viendo los resultados obtenidos en la aproximación para FDS 5.5.3. (apartado 1.2.6 de este capítulo) donde dado el elevado número de reacciones no consiguió un buen ajuste, se decidió eliminar alguna reacción intermedia. Como se ha comentado con anterioridad un elevado número de reacciones y submateriales produce que el método SCE se ralentice y pueda no aportar mejoras en el resultado debido a que se consideran reacciones no principales. En el caso del PVC, el mayor número de reacciones se produce tras el primer descenso de masa (pérdida del cloro) que es igual para ambas atmósferas. Una buena aproximación a la curva TGA del PVC pasa por reproducir adecuadamente esta pérdida de masa y mantener la aproximación a la segunda parte de la curva ($T > 400$ °C) limitando el número de esas reacciones, puesto que es posible que todas no sean principales.

La siguiente Tabla 96 muestra las temperaturas donde se producen los máximos, el número de reacciones y el número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de reacción empleados en la aproximación mediante FDS 6.2.0. de acuerdo al método D2TGA.

Atmósfera	Temperaturas donde se produce el máximo valor de la D2TGA (°C)	Número de reacciones necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis	Número de materiales necesarios para modelar el mecanismo de pirólisis
Aire (21 % O ₂)	320 / 450 / 580 / 655	4	5
N ₂	260 / 320 / 455 / 505	4	5

Tabla 96. Temperaturas, número de reacciones y materiales encontrados por el método D2TGA para el PVC.

De la anterior Tabla 96 se obtienen los valores de la cantidad de reactivo que interviene en cada reacción y la cantidad de submateriales que genera, esto es, los coeficientes v_p^i , v_f^i , v_g^i y v_r^i , respectivamente mencionados en la expresión (10) del apartado 2 en el capítulo 5. La Tabla 97 recoge dichos valores para ambas atmósferas.

Atmósfera	Número de reacción principal i	Rango de temperaturas en las que se produce la reacción i (°C)	v_p^i	v_f^i	v_g^i	v_r^i
Aire (21 % O ₂)	1	Inicio – 320	0.602	0	0.398	0
	2	320 – 450	0.915	0.085	0	0
	3	450 – 580	0.586	0.414	0	0
	4	580 – 655	0	0.166	0	0.834
N ₂	1	Inicio – 260	0.986	0	0.014	0
	2	260 – 320	0.624	0.376	0	0
	3	320 – 455	0.913	0.087	0	0
	4	455 – 505	0	0.194	0	0.806

Tabla 97. Descomposición según el método D2TGA.

La Tabla 98 y la Tabla 99 muestran los resultados numéricos de los parámetros que el SCE ha determinado para FDS para las atmósferas de aire y de N₂ respectivamente.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.49	1.59	0.52	1.22	0.56
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.52	0.75	0.48	0.36	0.04
ε (-)	0.94	0.91	0.96	0.76	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	127631.67	257472.89	97514.43	263022.01	-
A (s ⁻¹)	5.14e9	2.63e16	2.16e14	5.45e13	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	0	400	1800	11000	-
n (-)	1.34	3.53	3.05	1.08	-

Tabla 98. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de aire.

Variable	Mat. Virgen	Submat. 1	Submat. 2	Submat. 3	Residuo
C_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.78	1.21	1.14	0.35	1.32
K (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.50	0.21	0.66	0.32	0.09
ε (-)	0.75	1.36	0.58	0.49	1.00
E_a (kJ·kmol ⁻¹)	95027.25	5.31e16	111463.99	1.67e16	-
A (s ⁻¹)	9.20e18	198544.99	2.33e14	252673.51	-
H_r (kJ·kg ⁻¹)	20	0	-30	-50	-
n (-)	5.32	2.99	1.68	1.53	-

Tabla 99. Valores de las variables empleadas por FDS 6.2.0 encontrados por el SCE en la aproximación numérica en el caso de atmósfera de N₂.

1.4. Comparación resultados entre ambas aproximaciones

A modo de resumen se expone en este apartado una comparación de los resultados de ambas aproximaciones numéricas llevadas a cabo con los diferentes modos de evaluar la DSC y las diferentes versiones de FDS empleadas.

De esta comparativa se puede observar cómo para realizar una correcta aproximación numérica de ambas curvas, el método más efectivo es el que optimiza exclusivamente la curva TGA para después optimizar exclusivamente los valores de los calores de reacción (H_r) y así obtener un ajuste adecuado a la curva DSC. Este método es el aplicado empleando FDS6. En el empleado con FDS5 la aproximación numérica se realizó aproximando ambas curvas simultáneamente, con un peso del 90 % de la curva TGA sobre el error (18) y del 10 % de la curva DSC.

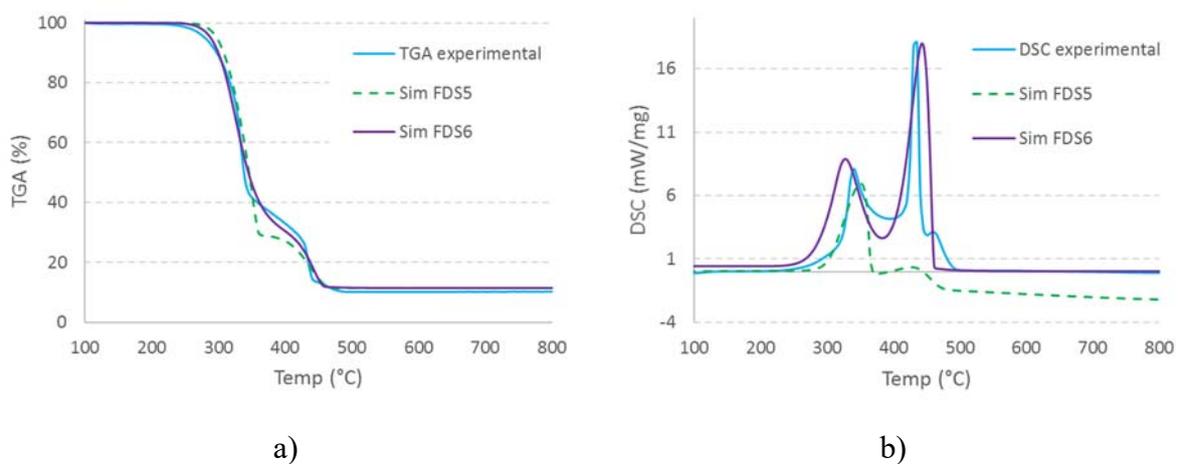
Otra diferencia importante entre ambas formas de aproximación es el cálculo de la curva DSC. El empleado en la versión FDS5 sugería emplear la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia, mientras que el utilizado en FDS6 propone evaluar el balance de energía única y exclusivamente midiendo la cantidad de energía cedida o absorbida por convección, impidiendo la radiación de la misma. Esta segunda forma se ha mostrado como más efectiva a la hora de hacer la aproximación.

Otro factor a tener en cuenta a la hora de hacer la aproximación numérica y que se ha manifestado en todos los materiales es la dificultad de modelar energías muy bajas o próximas a valores nulos. El error cometido en el ajuste de la DSC, es mayor en atmósfera de nitrógeno puesto que la curva DSC oscila en torno a valores muy pequeños para todos los materiales, no siendo así cuando la atmósfera analizada es la de aire. El LLDPE en atmósfera inerte tiene una DSC endotérmica con un claro pico alejado del cero. Bajo esta circunstancia el error cometido en el modelado de la DSC ha sido muy pequeño, inferior que en la atmósfera de aire. Se establece por lo tanto una limitación clara del modelo de simulación FDS el hecho de modelar calores de reacción próximos a cero en todo el proceso de pirólisis.

A continuación se muestran las curvas comparativas para los distintos materiales analizados.

1.4.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 83 muestra los resultados experimentales y simulados para la madera de abeto.



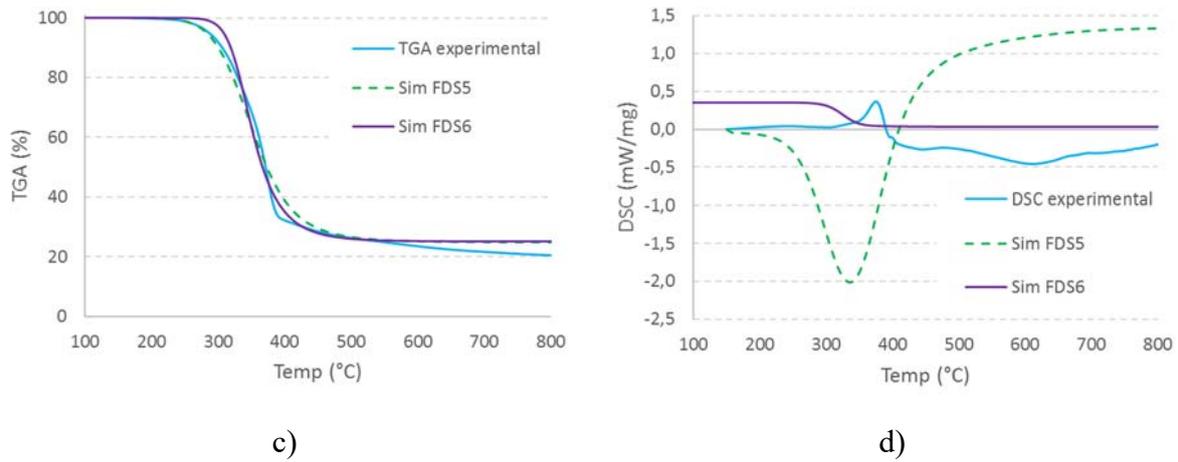


Fig 83. Resultados de las aproximaciones numéricas para la madera de abeto: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 100 muestra los errores de cada curva simulada con respecto a la experimental. Se muestran solamente los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.84	27.21	0.45	14.61
N ₂	0.71	-88.63	0.98	30.89

Tabla 100. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para la madera de abeto.

Para ambas atmósferas, los errores de las curvas son menores en el método empleado en FDS6. De los resultados de ambas aproximaciones se observa que la aproximación numérica a la curva TGA es menor que la aproximación a la curva DSC. Especialmente la aproximación a la curva DSC es mejor para la atmósfera de aire que para la atmósfera de nitrógeno.

1.4.2. Conglomerado

La Fig 84 muestra la comparativa de los resultados experimentales y simulados para el conglomerado.

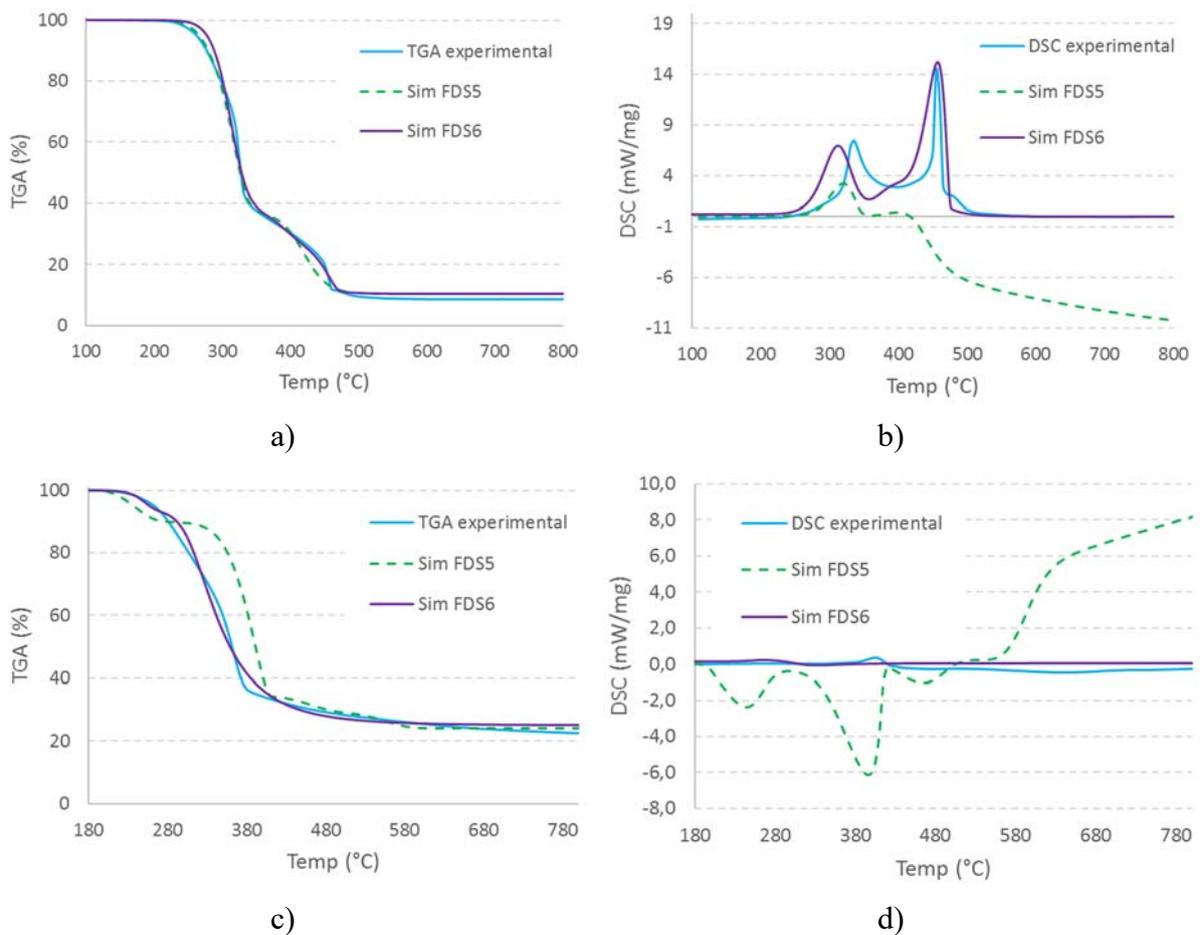


Fig 84. Resultados de las aproximaciones numéricas para el conglomerado: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

La Tabla 101 mostrada a continuación, expone los errores de cada curva simulada con respecto a la experimental. Se muestran solamente los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.63	66.73	0.59	13.38
N ₂	2.02	-293.96	0.47	63.88

Tabla 101. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el conglomerado.

Los errores de ambas curvas son menores en el método empleado en FDS6. El error cometido en la aproximación de la curva TGA es mucho menor que el cometido en la aproximación a la curva DSC.

1.4.3. Cartón corrugado

La Fig 85 muestra los resultados experimentales y simulados para el cartón corrugado.

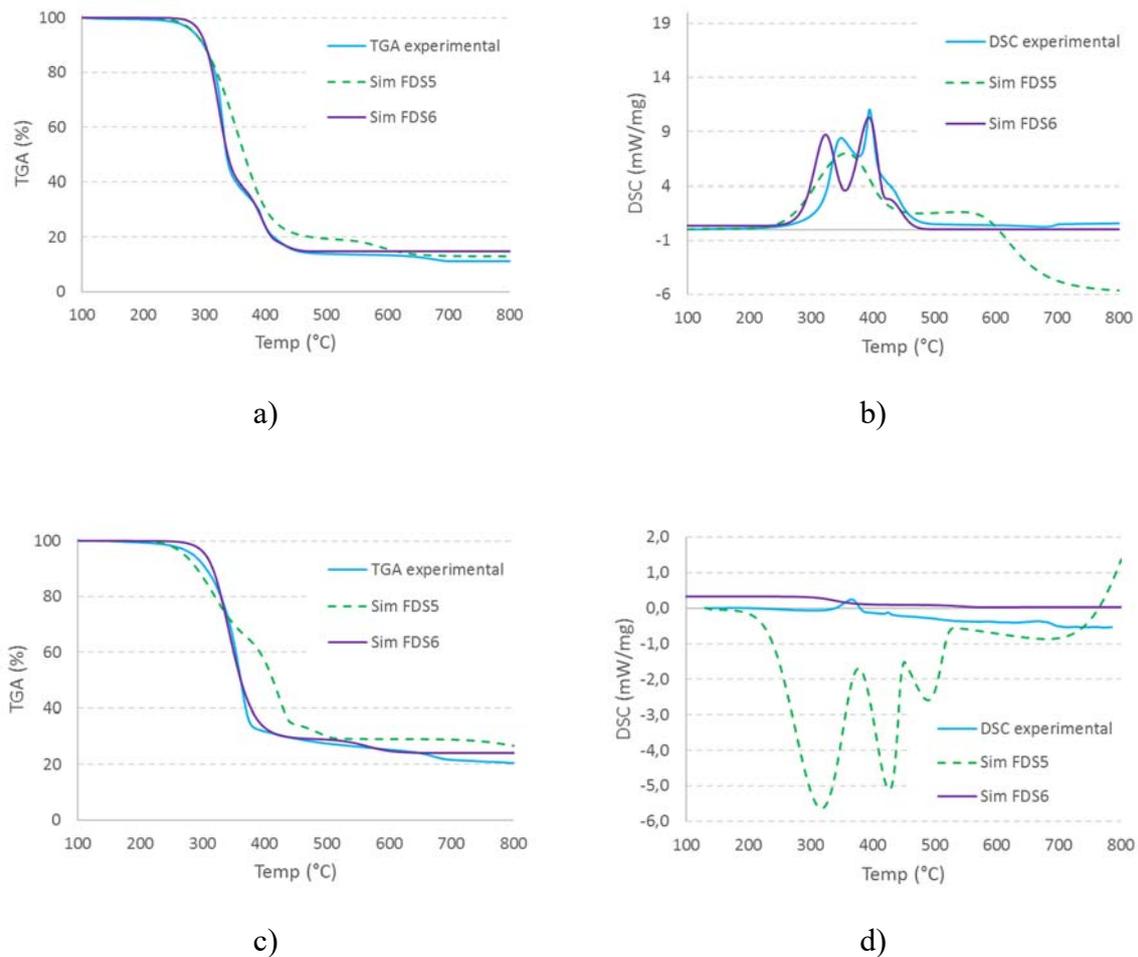


Fig 85. Resultados de las aproximaciones numéricas para el cartón corrugado: a) TGA atmósfera de aire. b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N_2 d) DSC atmósfera de N_2 .

La siguiente Tabla 102 muestra los errores de cada curva simulada con respecto a la curva experimental. Únicamente los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) son mostrados, puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	1.56	22.51	0.29	9.79
N ₂	2.22	-113.05	0.49	32.30

Tabla 102. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el cartón corrugado.

Al igual que en los materiales anteriores, los errores de ambas curvas son menores en el método empleado en FDS6. El error cometido en la aproximación de la curva TGA es mucho menor que el cometido en la aproximación a la curva DSC.

1.4.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La Fig 86 muestra la comparativa de los resultados experimentales y simulados para el LLDPE.

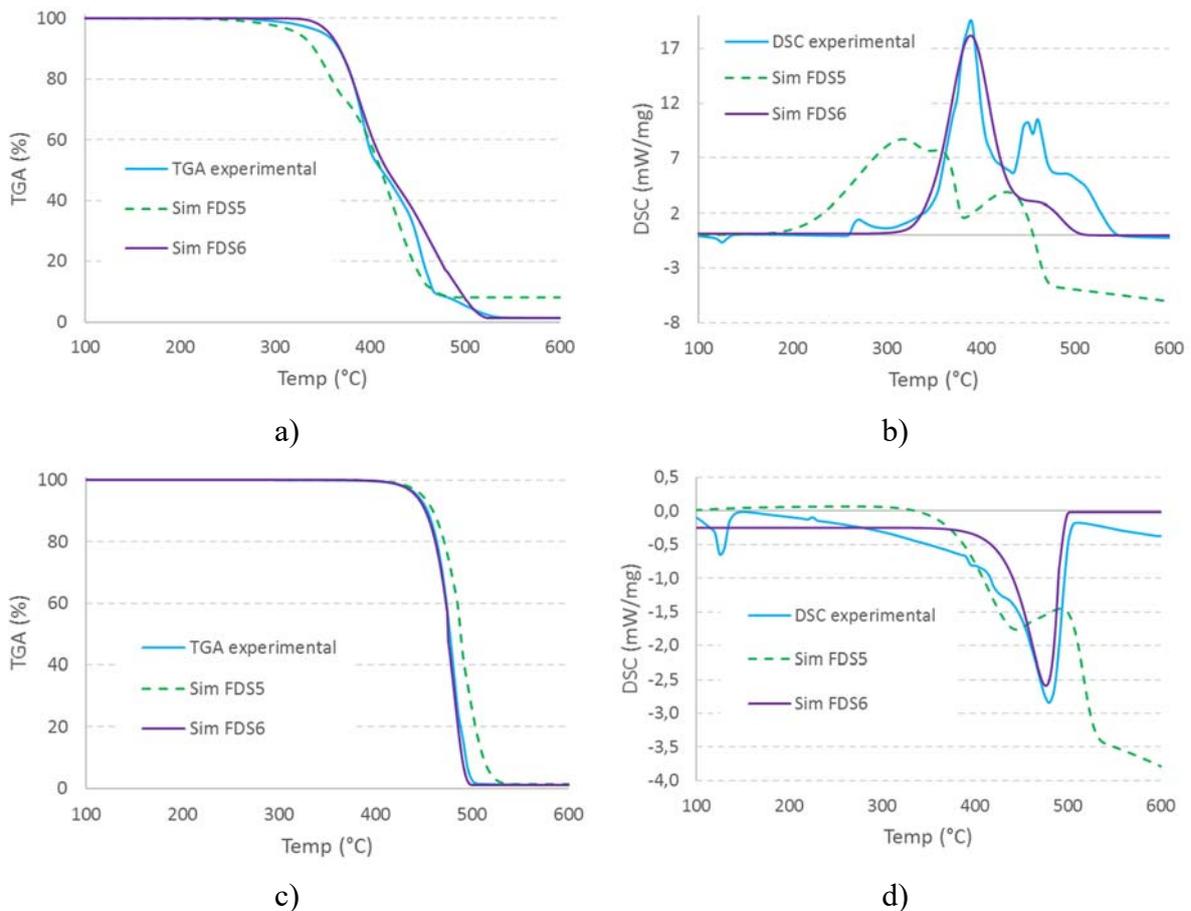


Fig 86. Resultados de las aproximaciones numéricas para el LLDPE: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

La Tabla 103 mostrada a continuación, expone los errores de cada curva simulada con respecto a la experimental. Se muestran solamente los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

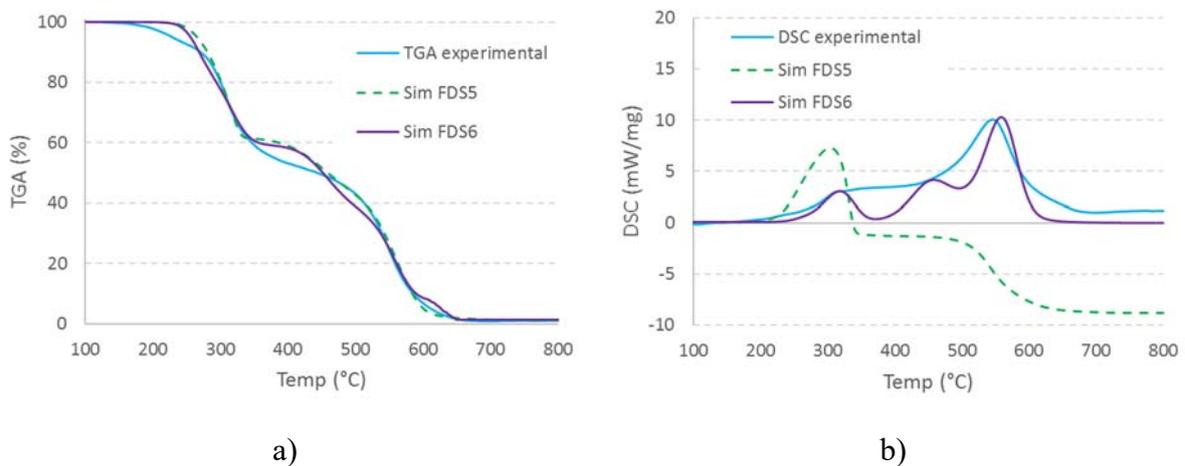
Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.79	23.62	0.41	10.27
N ₂	0.68	26.05	0.05	7.77

Tabla 103. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el LLDPE.

Al igual que en los materiales anteriores, los errores de ambas curvas son menores en el método empleado en FDS6. Para este material y en la atmósfera inerte (N₂) se consigue un menor error que en atmósfera de aire, llegando a ser prácticamente nulo para la TGA.

1.4.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La Fig 87 muestra la comparativa entre los resultados experimentales y simulados para el PUR.



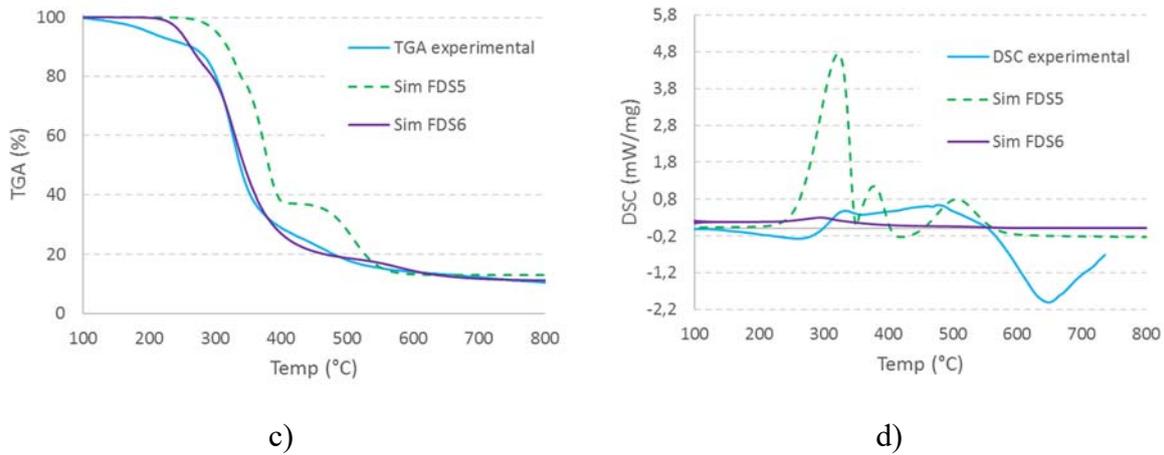


Fig 87. Resultados de las aproximaciones numéricas para el PUR: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 104 muestra los errores de cada curva simulada con respecto a la experimental. Se muestran solamente los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	0.60	33.92	0.59	9.96
N ₂	3.00	-76.20	0.61	83.68

Tabla 104. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el PUR.

Nuevamente, los errores cometidos en el proceso de aproximación numérica que fue empleado con FDS6 son menores. Así, la aproximación obtenida en la atmósfera de aire se obtiene un error menor.

1.4.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La Fig 88 mostrada a continuación, expone los resultados experimentales y simulados para el PVC.

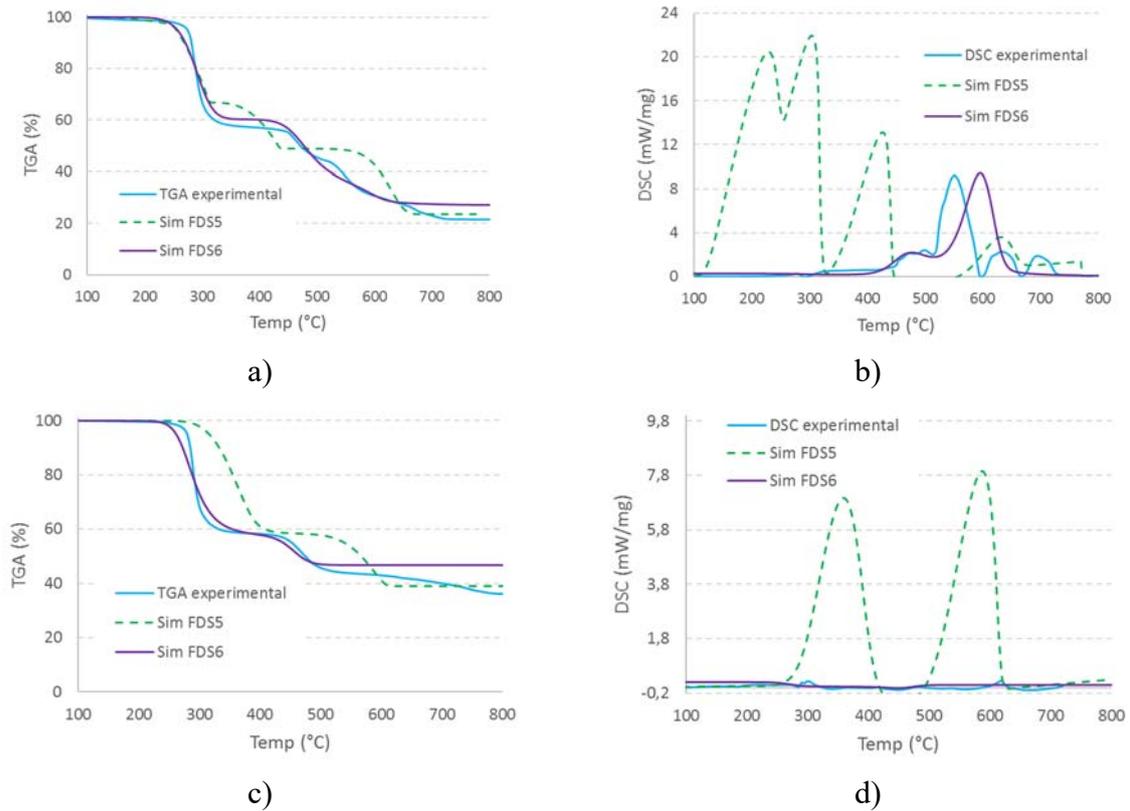


Fig 88. Resultados de las aproximaciones numéricas para el PVC: a) TGA atmósfera de aire b) DSC atmósfera de aire c) TGA atmósfera de N₂ d) DSC atmósfera de N₂.

La siguiente Tabla 105 muestra los errores de cada curva simulada con respecto a la experimental. Únicamente son mostrados los errores expresados de acuerdo con la expresión (19) puesto que en el caso de la aproximación numérica empleando FDS6 no se tuvo en cuenta la función error (18) al realizarse únicamente una aproximación a la curva TGA para posteriormente ajustar la DSC mediante el ajuste de los calores de reacción.

Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
	Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Aire (21 % O ₂)	1.12	89.13	0.63	20.57
N ₂	1.93	3087.90	0.73	14.48

Tabla 105. Valores de los errores generados las aproximaciones numéricas a las curvas experimentales para el PVC.

Para ambas atmósferas, los errores de ambas curvas son menores en el método empleado en FDS6. De los resultados de ambas aproximaciones se observa que la aproximación numérica a

la curva TGA es menor que la aproximación a la curva DSC. Particularmente, la aproximación a la curva DSC es mejor para la atmósfera de aire que para la atmósfera de nitrógeno.

1.4.7. Errores numéricos

En este apartado se muestra la Tabla 106 que recoge los errores numéricos de todas las aproximaciones numéricas realizadas.

Como se ha comentado, los errores cometidos en la aproximación de la curva TGA son inferiores a los cometidos por la curva DSC.

Comparando las diferentes estrategias de aproximación a ambas curvas, la estrategia desarrollada empleada en la versión de FDS 6.2.0 mejora el error cometido en la curva de TGA y ofrece una mejoría más que evidente en la curva DSC, disminuyendo el error notablemente, aunque aún continúa siendo superior al cometido en la curva TGA.

Debido a que los errores en la aproximación numérica a ambas curvas (TGA y DSC) mediante el método empleado en FDS6 son notablemente menores, la comparación de los parámetros obtenidos en la escala del cono calorimétrico se realizará exclusivamente con éstos, no realizando la comparación con los obtenidos mediante el método empleado en FDS5.

Material	Atmósfera	FDS 5.3.3		FDS 6.2.0	
		Error curva TGA	Error curva DSC	Error curva TGA	Error curva DSC
Madera de abeto	Aire (21 % O ₂)	0.84	27.21	0.45	14.61
	N ₂	0.71	-88.63	0.98	30.89
Conglomerado	Aire (21 % O ₂)	0.63	66.73	0.59	13.38
	N ₂	2.02	-293.96	0.47	63.88
Cartón	Aire (21 % O ₂)	1.56	22.51	0.29	9.79
	N ₂	2.22	-113.05	0.49	32.30
LLDPE	Aire (21 % O ₂)	0.79	23.62	0.41	10.27
	N ₂	0.68	26.05	0.05	7.77
PUR	Aire (21 % O ₂)	0.60	33.92	0.59	9.96
	N ₂	3.00	-76.20	0.61	83.68
PVC	Aire (21 % O ₂)	1.12	89.13	0.63	20.57
	N ₂	1.93	3087.90	0.73	14.48

Tabla 106. Errores numéricos cometidos en las aproximaciones numéricas realizadas

2. COMPARACIÓN CURVAS EXPERIMENTALES DE CONO CALORIMÉTRICO CON LAS CURVAS SIMULADAS

Las curvas y resultados expuestos en este apartado muestran las simulaciones realizadas en cono calorimétrico empleando los parámetros térmicos encontrados en la fase de aproximación numérica obtenidos en FDS 6.2.0 exclusivamente puesto que la forma de evaluar la TGA y DSC simultáneamente se ha demostrado que obtiene un menor error.

Se han comparado las curvas HRR simuladas con las experimentales para ambos flujos ensayados en el cono, 25 y 50 kW·m⁻², con los parámetros obtenidos con FDS 6.2.0 en ambas atmósferas.

2.1. Aspectos a considerar durante el cambio de escala

En este apartado se exponen los factores a tener en cuenta a la hora de emplear el set de parámetros térmicos obtenidos en la aproximación numérica a las curvas TGA y DSC (escala de miligramos) en las simulaciones del cono calorimétrico (escala de gramos).

2.2.1. Inercia térmica

Uno de los aspectos más importantes que se debe considerar a la hora de emplear la caracterización realizada en una escala para extrapolar estos valores a otra escala diferente, es si el material tiene el mismo comportamiento térmico.

En los ensayos de TGA, la muestras analizadas tienen una masa habitualmente de entre 10 y 30 miligramos según la ASTM-E-1131 [2] o entre 10 y 100 mg según ISO-11358-1 [1]. En los ensayos de DSC según norma ISO-11357-1 [3], se recomienda que las masas para el ensayo estén comprendidas entre 2 y 40 mg.

Esto implica que las masas ensayadas son muy pequeñas y se pueden considerar como térmicamente delgadas, es decir, toda la masa de la muestra tiene la misma temperatura y no existen gradientes térmicos en su interior, por lo que la muestra entera sufre un calentamiento homogéneo durante el ensayo.

Los tamaños de las muestras empleadas en los ensayos de cono calorimétrico no tienen un tamaño tan pequeño como las de los ensayos termogravimétricos. Las muestras ensayadas en

el cono calorimétrico son del orden de gramos. Esto hace que puede existir un gradiente térmico en su interior, por lo cual las propiedades térmicas y cinéticas que caracterizan un ensayo termogravimétrico pueden no ser útiles para caracterizar un ensayo de cono calorimétrico.

La aparición de ese gradiente térmico provoca un fenómeno denominado inercia térmica (20)]:

$$I = \rho kc \quad (20)$$

Donde k es la conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ρ la densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y c el calor específico a presión constante ($\text{kJ}\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Éste es un parámetro fundamental a la hora de establecer si se trata de un material grueso o fino térmicamente.

Un material que tiene una inercia térmica elevada indica que el material adquiere la energía que le llega por del cono calorimétrico y aumenta lentamente su temperatura, retrasando el momento de la ignición.

El número de Biot (21) es empleado para determinar si una muestra es térmicamente delgada o no.

$$Bi = \frac{h\cdot L}{k} \quad (21)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor en la superficie ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), L es una longitud característica de la muestra (m) y k es la conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Las muestras usadas en los ensayos de cono calorimétrico son placas planas. Si su número de Biot es inferior a 0.1 [95] se pueden considerar como térmicamente delgadas, como muestra la siguiente Fig 89.

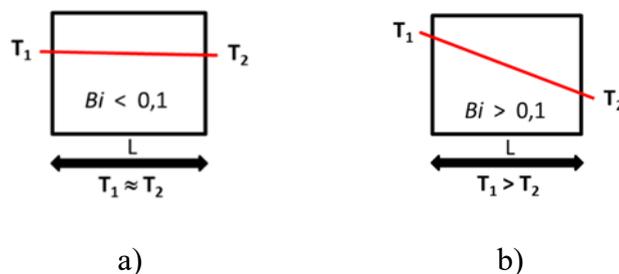


Fig 89. a) placa térmicamente delgada; b) placa térmicamente gruesa.

El valor de k fue obtenido gracias a los ensayos de LFA donde se obtuvo la difusividad y gracias a ella se calculó el valor de la conductividad del material. Para aquellos materiales donde no se

ha podido realizar un ensayo de LFA debido a la imposibilidad técnica de obtener las muestras con las condiciones físicas requeridas para un ensayo de LFA los valores de conductividad se han obtenido mediante bibliografía. El valor de h para cada material se ha obtenido en libro “Ignition handbook” de Babrauskas [96].

Gracias a los valores obtenidos de difusividad y conductividad, mostrados en el apartado 1 del capítulo, es posible calcular el número de Biot, que determina la delgadez térmica del material.

Los números de Biot para cada material se recogen en la siguiente Tabla 107 y han sido calculados para los espesores medios de las distintas muestras ensayadas en el cono calorimétrico y para los dos flujos empleados en el mismo. El número de Biot se ha calculado para una temperatura de 200 °C.

Material	Espesor medio (mm)	Biot para un flujo de 25 kW·m ⁻²	Biot para un flujo de 50 kW·m ⁻²
Madera de abeto	11.9	0.94	1.41
Conglomerado	14.9	0.90	1.28
Cartón corrugado	6.6	0.08	0.11
LLDPE	4.80	0.14	0.20
PUR	34.2	4.58	6.49
PVC	9.6	0.07	0.10

Tabla 107. Números de Biot de los diferentes materiales en los ensayos de cono calorimétrico.

Atendiendo a los valores anteriores, tan solo se podrían considerar como térmicamente delgados los materiales cartón corrugado y PVC. Esto implicaría que en el resto de materiales aparecería una inercia térmica ($\lambda\rho c$) donde (λ) es la conductividad (kW·m⁻¹·K⁻¹), (ρ) es la densidad (kg·m⁻³) y (c) es la capacidad calorífica (kJ·kg⁻¹·K⁻¹), que hace que se produzca un cierto retraso en el inicio del proceso de descomposición del material una vez comenzado el ensayo.

2.2.2. Residuo final, ritmo de calentamiento y de pérdida de masa

El ensayo de STA y el ensayo de cono calorimétrico tienen dos formas de ataque térmico diferente a las muestras. En un ensayo de STA el ritmo de calentamiento es constante y se puede controlar desde los 0.1 hasta los 50 K min⁻¹ (0.001 a 0.833 K·s⁻¹). Mientras que en el cono calorimétrico no es posible controlar el ritmo de calentamiento. El ensayo se realiza a un flujo

constante desde los $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta los $100 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ que provoca un calentamiento de la muestra una vez se abre el *shutter* del cono (Fig 12 a).

La siguiente Tabla 108 recoge los ritmos de calentamiento medidos en los ensayos de cono calorimétrico que incorporaban el portamuestras modificado un termopar (Fig 13 y Fig 14) para medir la temperatura de la superficie expuesta de la muestra ensayada. Se ha considerado únicamente la temperatura hasta el punto de ignición, puesto que la muestra permanece sin movimiento hasta ese punto. Una vez producida la ignición el material tiende a desaparecer o inflarse, por tanto, el termopar puede dejar de estar en contacto con la superficie.

Material	Ritmo de calentamiento para un flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$)	Ritmo de calentamiento para un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$)
Madera de abeto	1.58	11.37
Conglomerado	1.23	10.09
Cartón corrugado	4.25	13.84
LLDPE	Error en la medición	2.57
PUR	1.74	21.07
PVC	No ignición	9.00

Tabla 108. Ritmos de calentamiento de la muestra en los ensayos de cono calorimétrico.

Los ritmos de calentamiento son muy superiores en el cono calorimétrico.

El calentamiento anterior podría llevar a pensar que las muestras en el cono calorimétrico combustionan o se descomponen a una velocidad muy superior a la del STA. La siguiente Tabla 109 muestra las velocidades máximas de pérdida de masa (s^{-1}) medidos en los ensayos realizados en el laboratorio para ambas escalas y la Tabla 110 muestra la cantidad de residuo (%) que queda tras la realización de los ensayos.

Material	Ensayos TGA		Ensayos de cono calorimétrico	
	Aire (21 % O ₂)	N ₂	25 kW·m ⁻²	50 kW·m ⁻²
Madera de abeto	3.88e-3	1.94e-3	8.38e-4	1.33e-3
Conglomerado	1.55e-3	7.39e-3	7.82e-4	1.24e-3
Cartón corrugado	2.85e-3	2.19e-3	4.38e-3	9.69e-3
LLDPE	2.19e-3	5.83e-3	3.50e-3	4.84e-3
PUR	1.04e-3	2.47e-3	3.61e-3	9.2e-2
PVC	2.44e-3	2.47e-3	1.24e-3*	4.75e-3

* No se produce ignición.

Tabla 109. Velocidad máxima de pérdida de masa (s⁻¹) en los ensayos de laboratorio.

Material	Ensayos TGA		Ensayos de cono calorimétrico	
	Aire (21 % O ₂)	N ₂	25 kW·m ⁻²	50 kW·m ⁻²
Madera de abeto	10.54	19.89	21.21	14.89
Conglomerado	8.46	21.78	23.83	20.28
Cartón corrugado	7.70	20.27	57.32	36.34
LLDPE	1.23	0.81	0.93	0.00
PUR	0.00	10.40	53.64	36.50
PVC	11.34	36.26	66.49 *	11.89

* No se produce ignición.

Tabla 110. Cantidad de residuo (%) tras el ensayo para los diferentes materiales y ensayos.

Pese a la variación de la masa como de la forma del ataque térmico, tanto la masa restante como el ritmo de pérdida de masa entre ambas escalas no son tan dispares, por lo que podría considerar una semejanza entre ambas escalas.

Esta similitud en ritmos de pérdida de masa y cantidad de masa restante puede justificarse por la aparición en algunos materiales de una capa de sustancia quemada que protege y cubre el material ensayado en el cono. Dicha capa contribuye a que el ritmo de pérdida de masa sea menor o incluso a que parte del material no combustione puesto que el calor irradiado por el cono no es suficiente para que traspase esa capa.

2.2. Comparativa curvas experimentales y curvas simuladas

Las gráficas expuestas en este apartado muestran la comparación para cada material y flujo de calor de las curvas HRR. En color negro se representa la curva HRR experimental obtenida en

el cono calorimétrico, en rojo la curva simulada con los parámetros obtenidos en la aproximación numérica del STA en atmósfera de nitrógeno (N_2) y en azul con los parámetros obtenidos en la aproximación numérica del STA en atmósfera de aire (21 % O_2). Se representa exclusivamente las curvas simuladas con los parámetros obtenidos mediante la estrategia empleada en FDS6.

En la comparación de las curvas simuladas con las experimentales se emplearán cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los criterios son, el pico de la curva HRR, el tiempo en el cual se produce ese pico, el tiempo de ignición y el área encerrada bajo la curva HRR, es decir, la carga de combustible.

2.2.1. Madera de abeto

La siguiente Fig 90 muestra las curvas de comparación obtenidas. La curva para el set de parámetros en atmósfera de N_2 se muestra en otra escala, pues los valores obtenidos son muy elevados y su representación en la misma escala hace que no se visualicen adecuadamente las demás curvas.

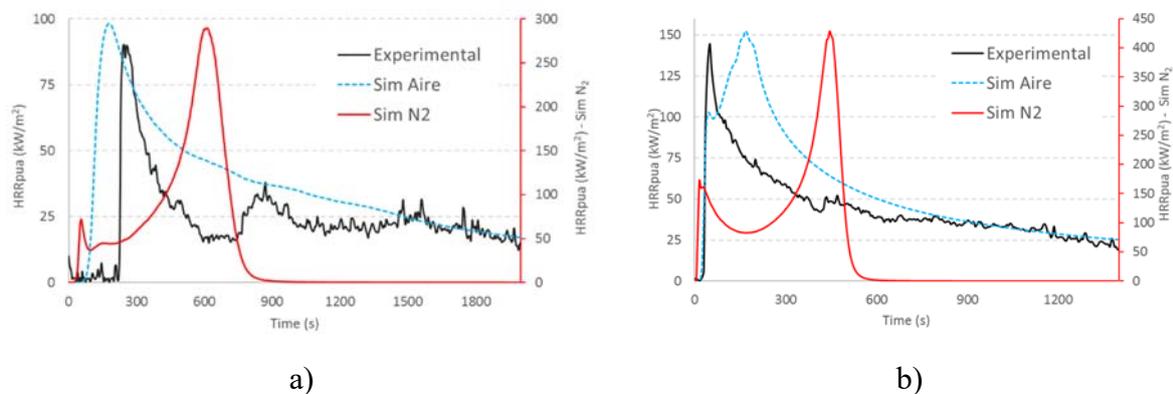


Fig 90. Comparativa entre las curvas HRR en el cono calorimétrico para la madera de abeto: a) flujo de 25 $kW \cdot m^{-2}$ b) flujo de 50 $kW \cdot m^{-2}$.

Para comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. La siguiente Tabla 111 recoge los valores de los criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 kW·m ⁻²	50 kW·m ⁻²	25 kW·m ⁻²		50 kW·m ⁻²	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	90.09	144.44	98.34	289.19	152.08	428.03
<i>Error (%)</i>			<i>9.16</i>	<i>221.00</i>	<i>5.29</i>	<i>196.34</i>
Tiempo de pico (s)	245	50	180	165	610	445
<i>Error (%)</i>			<i>-26.53</i>	<i>-32.65</i>	<i>1120.00</i>	<i>790.00</i>
Tiempo ignición (s)	218	25	90	35	25	10
<i>Error (%)</i>			<i>-58.72</i>	<i>-83.94</i>	<i>0.00</i>	<i>-60.00</i>
Carga de combustible (kJ)	427.06	547.29	665.40	724.70	701.75	725.08
<i>Error (%)</i>			<i>55.81</i>	<i>69.70</i>	<i>28.22</i>	<i>32.49</i>

Tabla 111. Errores entre curva experimental y simuladas para la madera de abeto.

Como se mencionó, en el anterior apartado 2.2.1 existe un problema con la inercia térmica que provoca que las curvas simuladas adelanten el instante de ignición con respecto a las curvas experimentales, especialmente cuando el ensayo de cono se realiza para un flujo de calor de 25 kW·m⁻². Las curvas simuladas con los parámetros obtenidos en atmósfera de aire obtienen un valor de pico similar a las experimentales para ambos flujos. Y comete un menor error cuando el flujo del cono es de 50 kW·m⁻².

2.2.2. Conglomerado

La siguiente Fig 91 muestra las curvas obtenidas. La curva para el set de parámetros en atmósfera de N₂ se muestra en otra escala, pues los valores obtenidos son muy elevados y su representación en la misma escala hace que no se aprecien adecuadamente las demás curvas.

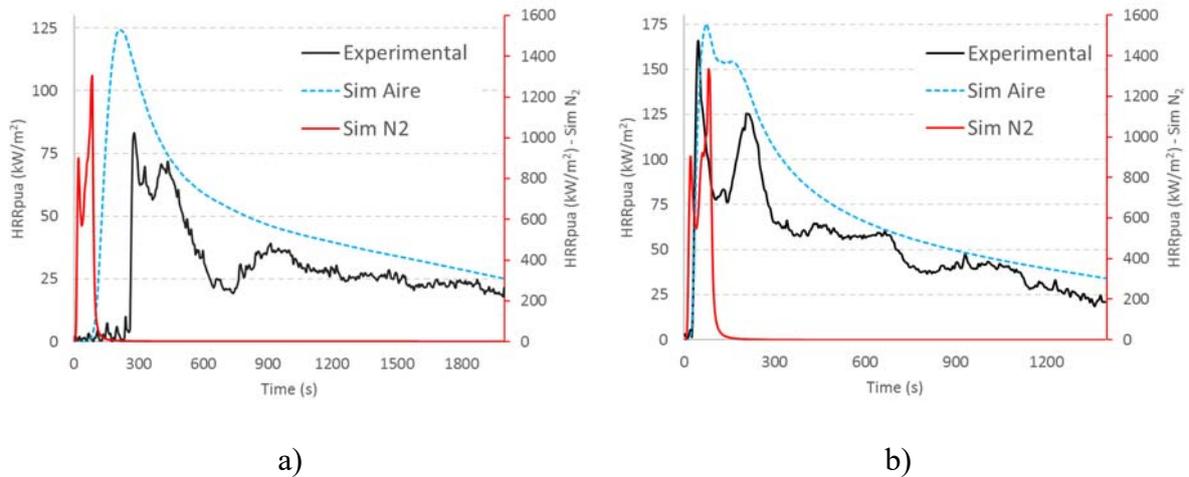


Fig 91. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el conglomerado: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$
b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los valores mostrados en la Tabla 112 recogen los valores de los diferentes criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 $\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	50 $\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	25 $\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$		50 $\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	83.18	165.63	124.36	1299.61	175.23	1333.26
Error (%)			49.51	1462.41	5.80	704.96
Tiempo de pico (s)	280	45	210	85	75	80
Error (%)			-25.00	-69.64	66.67	77.78
Tiempo ignición (s)	256	24	70	5	25	5
Error (%)			-72.66	-98.05	4.17	-79.17
Carga de combustible (kJ)	519.69	663.92	876.21	635.55	883.28	640.69
Error (%)			68.60	22.29	33.04	-3.50

Tabla 112. Errores entre curva experimental y simuladas para el conglomerado.

Al igual que la madera de abeto, se observa cómo es la curva simulada con las propiedades obtenidas en la atmósfera de aire la que comente menos error, especialmente cuando el flujo del cono es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Al igual que en la madera de abeto, las curvas simuladas no reproducen de forma correcta el inicio de la ignición en el cono para el flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Cuando la muestra está bajo un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ se comete menos error en este aspecto.

2.2.3. Cartón corrugado

La siguiente Fig 92 muestra la comparación de las curvas obtenidas. La curva para el set de parámetros en atmósfera de N_2 se muestra en otra escala puesto que los valores obtenidos son muy elevados y su representación en la misma escala hace que no se aprecien adecuadamente las demás curvas.

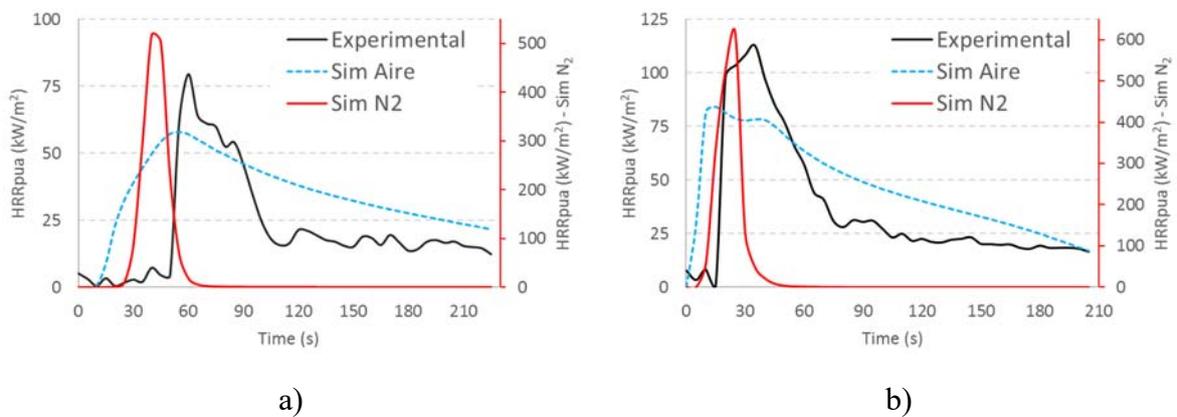


Fig 92. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el cartón corrugado: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para poder comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los valores mostrados en la Tabla 113 recogen los valores de los diferentes criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 kW·m ⁻²	50 kW·m ⁻²	25 kW·m ⁻²		50 kW·m ⁻²	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	79.55	112.71	58.03	518.14	84.13	615.38
<i>Error (%)</i>			-27.05	551.34	-25.36	445.99
Tiempo de pico (s)	60	35	55	40	15	25
<i>Error (%)</i>			-8.33	-33.33	-57.14	-28.57
Tiempo ignición (s)	46	9	15	25	5	10
<i>Error (%)</i>			-67.39	-45.65	-44.44	11.11
Carga de combustible (kJ)	43.96	66.95	69.75	77.52	85.90	77.98
<i>Error (%)</i>			58.67	76.34	28.30	16.47

Tabla 113. Errores entre curva experimental y simuladas para el cartón corrugado.

Tal y como se ha mostrado en las Figuras 90 y 91, la curva simulada con las propiedades obtenidas en la atmósfera de aire la curva que comente menos error, especialmente cuando el flujo del cono es de 50 kW· m⁻².

Todas las curvas simuladas no consiguen reproducir el momento en el cual comienza la ignición de la muestra, cometiendo mayor error sobre todo para el ensayo bajo un flujo de 25 kW·m⁻². Para el ensayo de 50 kW·m⁻² se produce un menor error, aunque no consigue reproducirse ese momento.

Para ambos flujos de ensayo, la curva simulada con los parámetros obtenidos en la atmósfera de aire es la que menor error comente, ajustándose mejor al tiempo de pico de la curva HRR y su valor.

2.2.4. Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)

La siguiente Fig 93 muestra las curvas obtenidas en las simulaciones y las curvas experimentales obtenidas en el cono.

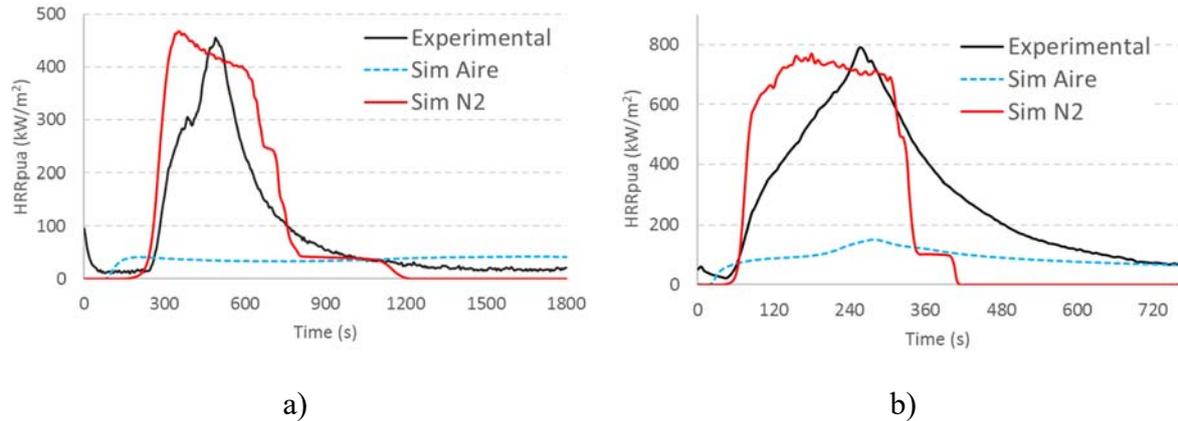


Fig 93. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el LLDPE. a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$; b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para poder establecer una similitud y comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los valores mostrados en la siguiente Tabla 114 recogen los valores de los diferentes criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	25 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$		50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	455.16	788.45	42.21	468.41	150.47	769.93
Error (%)			-90.73	2.91	-80.92	-2.35
Tiempo de pico (s)	490	285	195	355	275	180
Error (%)			-60.20	-27.55	-3.51	-36.84
Tiempo ignición (s)	245	50	85	210	25	50
Error (%)			-65.31	-14.29	-50.00	0.00
Carga de combustible (kJ)	1462.37	1986.39	563.00	1750.58	612.65	1650.66
Error (%)			-61.50	19.71	-69.16	-16.90

Tabla 114. Errores entre curva experimental y simuladas para el LLDPE.

Para este material, los errores cometidos por todas las simulaciones en el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ son mucho menores que los cometidos bajo el flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para ambos flujos de ensayo, es el set de parámetros obtenido en la atmósfera de N₂ el que mejor se aproxima a la curva experimental.

Las curvas simuladas con ese set, en ambos flujos, consiguen reproducir de forma muy aproximada el instante en el cual se produce la ignición y el valor del pico máximo de HRR. Por el contrario, existen diferencias entre la forma de las curvas experimentales y las simuladas.

2.2.5. Espuma de poliuretano (PUR)

La siguiente Fig 94 muestra las curvas obtenidas en las simulaciones y las experimentales obtenidas en el cono calorimétrico.

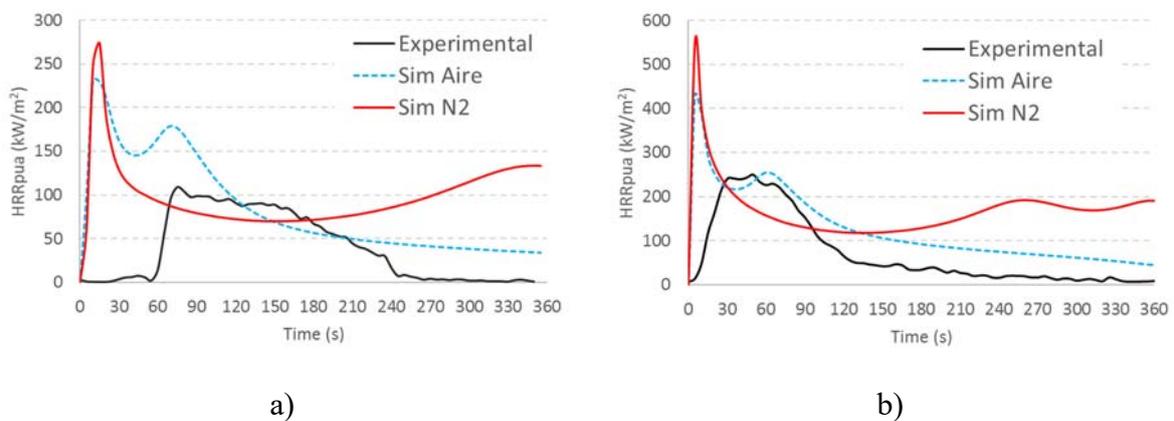


Fig 94. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el PUR: a) flujo de 25 kW·m⁻²
b) flujo de 50 kW·m⁻².

Para poder comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los valores mostrados en la siguiente Tabla 115 recogen los valores de los diferentes criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 kW·m ⁻²	50 kW·m ⁻²	25 kW·m ⁻²		50 kW·m ⁻²	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	109.17	249.37	265.99	309.84	417.98	597.81
<i>Error (%)</i>			<i>143.65</i>	<i>183.81</i>	<i>67.61</i>	<i>139.73</i>
Tiempo de pico (s)	75	50	10	15	5	5
<i>Error (%)</i>			<i>-86.67</i>	<i>-80.00</i>	<i>-90.00</i>	<i>-90.00</i>
Tiempo ignición (s)	53	5	0	0	0	0
<i>Error (%)</i>			<i>-100.00</i>	<i>-100.00</i>	<i>-100.00</i>	<i>-100.00</i>
Carga de combustible (kJ)	122.89	226.69	265.99	309.84	417.98	597.81
<i>Error (%)</i>			<i>116.45</i>	<i>152.13</i>	<i>84.38</i>	<i>163.71</i>

Tabla 115. Errores entre curva experimental y simuladas para el PUR.

Para el PUR el menor error se comenta para el set de parámetros obtenidos en atmósfera de aire bajo el flujo de 50 kW·m⁻².

Bajo el flujo de 25 kW·m⁻² ningún set de parámetros consigue una buena aproximación. a las curvas experimentales.

Este material, la espuma de PUR es el que tiene el número de Biot más elevado, como se recoge en la Tabla 107, por lo tanto es el material que más difiere del comportamiento térmico entre una escala y otra. Eso explica las grandes diferencias entre las curvas experimentales y las simuladas, donde no se consigue ni reproducir el momento de la ignición ni los valores máximos de HRR.

2.2.6. Policloruro de vinilo (PVC)

La siguiente Fig 95 muestra las curvas obtenidas en la simulaciones y las curvas experimentales obtenidas en el cono calorimétrico.

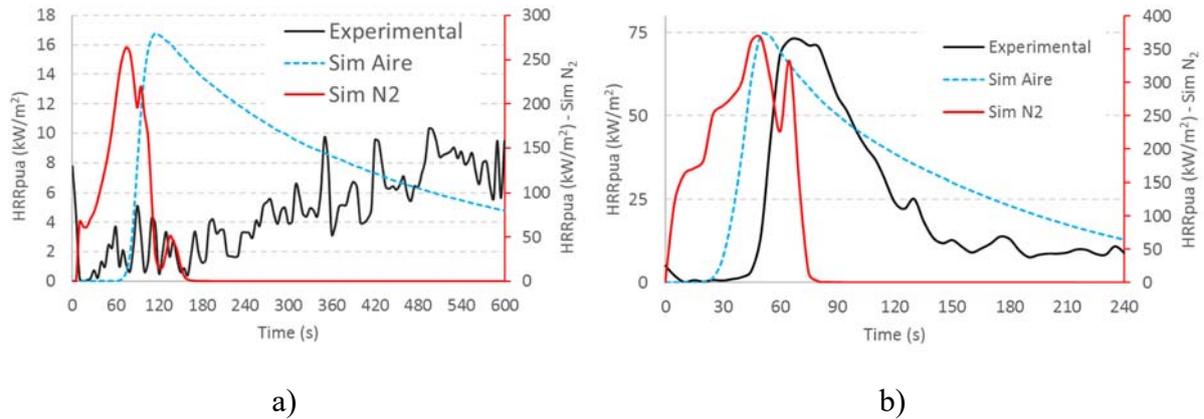


Fig 95. Comparativa entre las curvas HRR del cono calorimétrico para el PVC: a) flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$
b) flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para poder comparar los errores cometidos entre las curvas HRR simuladas y experimentales se emplearon cuatro criterios para determinar la precisión en su ajuste. Los valores mostrados en la siguiente Tabla 116 los valores de los diferentes criterios de comparación.

Parámetro	Experimental		Simulada			
	25 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	25 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$		50 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	
			Aire	N ₂	Aire	N ₂
Pico HRR (kW)	-	73.11	16.75	263.61	74.30	367.64
Error (%)	-	-	-	-	1.63	402.86
Tiempo de pico (s)	-	70	115	75	50	50
Error (%)	-	-	-	-	-28.57	-28.57
Tiempo ignición (s)	-	44	90	5	35	0
Error (%)	-	-	-	-	-20.45	-100.00
Carga de combustible (kJ)	25.11	46.78	43.25	156.44	66.64	154.45
Error (%)	-	-	72.24	523.02	42.45	230.16

* No hay ignición en el cono calorimétrico.

Tabla 116. Errores entre curva experimental y simuladas para el PUR.

Las aproximaciones obtenidas bajo el flujo de $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ no lo hacen de forma precisa a la curva experimental. Bajo estas condiciones no existe ignición y ninguna de las curvas representa esta circunstancia puesto que todas las curvas simuladas representan un proceso de

ignición con el pico máximo. Dentro de esta circunstancia, la curva con los parámetros obtenidos en atmósfera de aire es la que mejor se aproxima a la experimental.

Cuando el ensayo de cono se realiza con el flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, es la curva en la atmósfera de aire la que menor error comete. Esta curva consigue aproximarse bastante a la curva experimental, tanto en los valores máximos HRR, como en el momento de la ignición. Según la Tabla 107 el número de Biot es de 0.1, por lo que se podría considerar como térmicamente delgado en los ensayos de ambas escalas. Esto explicaría este buen ajuste entre ambas curvas para este flujo.

2.3. Errores cometidos en la aproximación

En este apartado se recogen en las Tablas 117 a 120 los errores cometidos (mostrados en el apartado 2.2 de este mismo capítulo (Tablas 111 a 116)) por todos los materiales clasificados en: valor de pico de HRR, tiempo de pico de HRR, tiempo de ignición y carga de combustible respectivamente.

Las siguientes Tablas 117 y 118 recogen a modo de resumen los valores pico del HRR y el tiempo en el que se produce respectivamente de las curvas y el porcentaje de error entre ellos.

Material	Flujo de ensayo ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Pico HRR experimental ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Simulada			
			Aire (21 % O_2)		N_2	
			HRR	Error (%)	HRR	Error (%)
Madera de abeto	25	90.09	98.34	9.16	289.19	221.00
	50	144.44	152.08	5.29	428.03	196.34
Conglomerado	25	83.18	124.36	49.51	1299.61	1462.41
	50	165.63	175.23	5.80	1333.26	704.96
Cartón corrugado	25	79.55	58.03	-27.05	518.14	551.34
	50	112.70	84.13	-25.36	615.38	445.99
LLDPE	25	455.15	42.21	-90.73	468.41	2.91
	50	788.45	150.47	-80.92	769.93	-2.35
PUR	25	109.16	265.99	143.65	309.84	183.81
	50	249.30	417.98	67.61	597.81	139.73
PVC	25*	-	16.75	-	263.61	1.63
	50	73.13	74.30	1.59	367.64	402.86

* No hay ignición en el cono. No existe un pico claro de HRR.

Tabla 117. Errores cometidos en el valor del pico de la curva HRR en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Tiempo de Pico HRR experimental (s)	Simulada			
			Aire (21 % O ₂)		N ₂	
			Tiempo	Error (%)	Tiempo	Error (%)
Madera de abeto	25	245	180	-26.53	169	-32.65
	50	50	610	1120.00	445	790.00
Conglomerado	25	280	210	-25.00	85	-69.64
	50	45	75	66.67	80	77.78
Cartón corrugado	25	60	55	-8.33	40	-33.33
	50	35	15	-57.14	25	-28.57
LLDPE	25	490	195	-60.20	355	-27.55
	50	285	275	-3.51	180	-36.84
PUR	25	75	10	-86.67	15	-80.00
	50	50	5	-90.00	5	-90.00
PVC	25*	-	115	-	75	-
	50	70	50	-28.57	50	-28.57

* No hay ignición en el cono. No existe un pico claro de HRR.

Tabla 118. Errores cometidos en el tiempo del pico de la curva HRR en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.

En cuanto a valores de pico de HRR, en general para un flujo de 50 kW·m⁻² el error es más pequeño. Para los materiales lignocelulosos, los parámetros obtenidos en atmósfera de aire en el STA, obtienen un menor error. La misma circunstancia se repite para el PVC. Los errores cometidos por el LLDPE y el PUR son muy grandes.

Los tiempos de pico simulados no coinciden con los experimentales. Los tiempos de ignición simulados son muy inferiores en comparación con los experimentales (Tabla 119). Esto hace que el tiempo en el que tiene lugar el máximo de la curva HRR también se adelante.

La siguiente Tabla 119 recoge los errores en los tiempos de ignición de todos los materiales, atmósferas y flujos.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Tiempo de ignición (s)	Simulada			
			Aire (21 % O ₂)		N ₂	
			Tiempo	Error (%)	Tiempo	Error (%)
Madera de abeto	25	218	90	-58.72	35	-83.94
	50	25	25	0.00	10	-60.00
Conglomerado	25	256	70	-72.66	5	-98.05
	50	24	25	4.17	5	-79.17
Cartón corrugado	25	46	15	-67.39	25	-45.65
	50	9	5	-44.44	1	11.11
LLDPE	25	245	85	-65.31	210	-14.29
	50	50	25	-50.00	50	0.00
PUR	25	53	0	-100.00	0	-100.00
	50	5	0	-100.00	0	-100.00
PVC	25*	-	90	-	5	-
	50	44	35	-20.45	0	-100.00

* No hay ignición en el cono. No existe un pico claro de HRR.

Tabla 119. Errores cometidos en el tiempo de ignición en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.

El tiempo de ignición es un aspecto clave en la comparación entre escalas. Si la curva simulada reproduce el instante de tiempo en el que la muestra inicia la combustión, se puede considerar que el set de parámetros obtenido en la aproximación numérica predice de forma correcta la característica más importante, que es la aparición de la llama sostenida.

Atendiendo a los valores de la anterior Tabla 119, cuando el flujo del cono calorimétrico es de 50 kW·m⁻² la diferencia entre los tiempo de las curvas experimentales y las curvas simuladas es más pequeño. En general, para los materiales lignocelulósicos y el PVC, los tiempos de ignición obtenidos con los parámetros en atmósfera de aire, obtienen menos error. Para el LLDPE son los parámetros obtenidos en la atmósfera de N₂ los que menor error cometen. Cabe destacar que el set de parámetros mencionados para estos materiales son los que menor error obtienen en la fase de optimización. El PUR merece una mención especial, debido alto número de Biot, acumula errores muy grandes, puesto que el tiempo de ignición es instantáneo.

La siguiente Tabla 120 muestra la comparación de las cargas de fuego entre las curvas simuladas y las experimentales.

Material	Flujo de ensayo (kW·m ⁻²)	Carga de fuego (kJ)	Simulada			
			Aire (21 % O ₂)		N ₂	
			Carga	Error (%)	Carga	Error (%)
Madera de abeto	25	427.06	665.40	55.81	724.70	69.70
	50	547.29	701.75	28.22	725.08	32.49
Conglomerado	25	519.69	876.21	68.60	635.55	22.29
	50	663.92	883.28	33.04	640.69	-3.50
Cartón corrugado	25	43.96	69.75	58.67	77.52	76.34
	50	66.95	85.90	28.30	77.98	16.47
LLDPE	25	1462.37	563.00	-61.50	1750.58	19.71
	50	1986.39	612.65	-69.16	1650.66	-16.90
PUR	25	122.89	265.99	116.45	309.84	152.13
	50	226.69	417.98	84.38	597.81	163.71
PVC	25*	25.11	43.25	72.24	156.44	523.02
	50	46.78	66.64	42.45	154.45	230.16

* No hay ignición en el cono. No existe un pico claro de HRR.

Tabla 120. Errores cometidos en la carga de fuego en las simulaciones de cono calorimétrico para todos los materiales y atmósferas.

Las cargas de fuego de los ensayos realizados bajo un flujo de 50 kW·m⁻² son más similares a las simuladas. En general, en los materiales lignocelulósicos y en el PVC, la carga de fuego simulada con los parámetros obtenidos en atmósfera de aire, obtienen menos error. Para el LLDPE son los parámetros obtenidos en la atmósfera de N₂ los que menor error cometen. Los errores para el PUR son muy grandes en ambas atmósferas. Nuevamente el hecho de que tenga un número de Biot muy elevado, hace que el material tenga un gradiente térmico en su interior muy grande.

De las anteriores Tablas 117 a 120 y de las figuras mostradas (Fig 90 a Fig 95), se puede concluir que como norma general las mejores aproximaciones y menores errores se consiguen cuando el flujo del cono es de 50 kW·m⁻².

Esto puede deberse a que, para ese flujo, tanto la masa restante como el ritmo máximo de pérdida de masa, comparadas para ambos ensayos (STA y cono) son más similares para el flujo 50 kW·m⁻² que para el flujo de 25 kW·m⁻².

El espesor térmico expresado por Biot, condiciona el momento de ignición de los materiales, los cuales no consiguen reproducir ese momento, salvo en alguna excepción para el flujo de 50

$\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Los peores resultados en este aspecto se consiguen para las espuma de PUR que tiene un número de Biot (Tabla 107) muy superior a 0.1.

En general, el set de parámetros obtenido en la aproximación numérica en la atmósfera de oxígeno obtiene un menor error que en la atmósfera inerte, especialmente para los materiales lignocelulosos, cuyo residuo es tipo carbonoso (*char*) y el PVC.

Mención especial merece el LLDPE, cuya aproximación numérica en atmósfera inerte debido a su reducido número de reacciones, tan sólo dos reacciones descomponiéndose además casi el 90 % del material en la primera, obtiene un error muy bajo para ambas curvas (TGA y DSC). Ese error tan pequeño, permite una aproximación a las curvas HRR del cono calorimétrico, para ambos flujos, en la cual se predice perfectamente el tiempo de ignición, así como los valores máximos. No obstante, la forma de la curva HRR guardan el mismo nivel de similitud.

Uno de los factores que influyen en el cambio de escala y la comparación de resultados entre ambas escalas además de que el material sea considerado como térmicamente delgado o grueso, es la formación y aparición de una capa de material quemado o carbonizado sobre la muestra que arde en el cono calorimétrico. Esta capa protege a la muestra de la radiación del cono, haciendo que las condiciones en la descomposición de la muestra varíen notablemente a lo largo del ensayo. La aparición de esta capa es muy notable en los materiales lignocelulósicos.

CONCLUSIONS AND COMMENTS

CHAPTER 7: CONCLUSIONS AND COMMENTS

This chapter collects the conclusions and comments that can be obtained after the presentation of the results in the previous sections.

This chapter is divided in three main parts:

- Results of the numerical approximation process to TGA and DSC curves carried out in order to obtain the kinetics and thermal properties.
- Measures of the oxygen level at mixing layer in cone calorimeter tests
- The comparison between scales using the data obtained from the numerical approximation in microgram scale (STA).

1. NUMERICAL APPROACHING TO TGA AND DSC CURVES

The main aims of this dissertation is to achieve a numerical approach to TGA and DSC curves simultaneously in order to obtain the set of kinetic and thermal properties. The first step was to define a simulation input file establishing the pyrolysis process and its scheme of reaction. The pyrolysis model used in this dissertation was the one included in FDS i.e. the one based on the Arrhenius equation. The Arrhenius equation describes how the sample changes its mass according to the increase of the temperature. To define the reaction scheme, a methodology based in the second derivative of the mass loss rate was employed (D2TGA method). This method is able to find local maximums of the second derivative curve of TGA. Those local maximums represent the beginning of new main reaction. The method establishes for each material and atmosphere n consecutive reaction model that correspond with the main reactions of the material. Thank to that, it is achieved the information about the number of reactions that take place during the pyrolysis process, their sequence and the temperature which they occur.

This method requires an iterative adjustment to identify the number of reactions. In this work, for example, for the LLDPE in air atmosphere and for the PVC in both atmospheres, the number of reactions had to be redefined in order to decrease the number of reactions in the process previously established. The fact of employ many reactions do not ensure the achievement of

accurate results. Sometimes, secondary reactions can be confused and interpreted as main reactions due to the peaks of the second derivative of the TGA are too close or have similar values.

The generic scheme of non-competitive reactions established by the D2TGA method has proven to be valid at least for the materials and atmospheres analysed.

When the reaction scheme was determined, the sensitivity of the variables that define the pyrolysis model used by FDS was analysed. A sensitivity study was performed. This study showed how the kinetic triplet have a greater influence. Furthermore, on the DSC curve, the heat of the reaction has special importance. The remaining variables have no special influence on the TGA and DSC curves, and their range of values was limited or not included in the optimization process.

Once the reaction scheme and variables are established, the next step is to build the algorithm using FDS and SCE method to achieve the numerical approach to TGA and DSC curves simultaneously.

To carry out this task successfully, two kind of algorithms were developed. The first algorithm developed uses FDS 5.3.3 to model the furnace and the heating process of the STA apparatus. The results obtained using this algorithm (Figures 66 to 71) do not achieve a good numerical approaching, specially the numerical approaching to DSC curve. The second algorithm developed employs FDS 6.2.0 and on the contrary, this algorithm models the effects of the heating process over the sample. The results obtained (Figures 77 to 82) show better approaching to both curves than the first algorithm, specially to DSC curves. The second algorithm assess in a better way the energy released by the sample in the heating process. Both methods are compared in Figures 83 to 88. From now on, all comments in this section will refer to the algorithm developed using FDS 6.2.0 due to its results have less errors in the approach of experimental curves.

Before include the DSC curve as approaching target, an approach fitting only TGA curve of only one material was done. Based on that study, the coefficients of the error function (18) was modified. The results of this study were showed in section 1.3.1 in chapter 6 and they allow to know the influence of the DSC in the numerical approach. The approaching to TGA curve exclusively as target (Figure 72), using the pyrolysis model and reaction scheme proposed in

this dissertation shows good approach and quite small error. After check that the pyrolysis model and reaction scheme can model properly the TGA curve, the second step was to study the influence of the DSC curve . The cases 2 to 5 (Figures 73 and 75) represent the different numerical approaches combining as target TGA and DSC curves simultaneously.

Case 2 and case 3 (Figure 73) represent the first attempts to the approaching of the DSC curve, without any variation of the DSC experimental curve, just trying to approach the DSC curve as the STA apparatus provides. In both cases, two conclusions can be made: firstly, fit DSC curves unfit TGA curves, and secondly, the more influence of DSC curve is taking into account in the evaluation error function (18) the global error increases.

Those results show the influence of the DSC curve and the fact that the approaching of the DSC curve is significantly more complex than the TGA ones.

DSC curve is linked with TGA curve, in other words, when mass of the sample decreases, the energy should increase simultaneously. Focus on the results of Figure 74 a delay between DTGA curve and DSC is observed i.e. DSC curve obtained in the laboratory test shows a slightly delay between it and the DTGA. Any change of the TGA curve is reflected in DSC curve but a few degrees higher. This phenomenon called thermal lag was studied in the works [93] [94] and they explain why is produced.

By the contrast, DSC simulated curve is highly linked with TGA simulated curve, i.e. DSC curves modelled in simulated model do not reflect any thermal lag between them and changes of the both curves occur at the same temperature. This difference between curves, creates an error in the optimization process, since the optimization algorithm tries to fit DSC curves despite the fact that TGA curves are unfitted at the same time.

To avoid this source of error in the experimental data, the DSC curve was moved ahead in order to match the DTGA curve and DSC curve. Cases 4 and 5 (Figure 75) were analysed to solve this problem, and the errors are smaller than in case 2 and 3 but TGA curves obtained are displaced from their original position (case 1).

In case 6 (Figure 76), an optimization of DSC curve was carried out, but in this case, this approaching was made without change the values of TGA curve after obtaining the optimized one and only the heat of reaction (H_r) of each reaction was modified. In this case, TGA curve do not suffer any variation on its shape and a quite reasonable approximation of the DSC curve

was obtained. The error produced in DSC curve is almost 3 times less than in case 1 as Table 77 collects.

The results from Table 77 reveals the right steps to analyse and obtain a suitable approach to TGA and DSC simultaneously. First step is to achieve an approach to TGA curve, determining the scheme of reaction and the values of the kinetic and thermal properties. Second step, using the same scheme of reaction, only the heat of reaction of each reaction is optimized in order to reduce the error of the DSC curve. Those were the steps of the algorithm developed in the numerical approach carried out in this dissertation to obtain kinetic and thermal properties. Basis on this algorithm, and for the rest of materials, a numerical approach to TGA curves for the (Figures 77 to 82). After fitting TGA curve, DSC curve was approached modifying and optimizing the heat of reaction (H_r). As other previous studies and works quoted before [25] [32] [33] [51] [52] [57] [53] and [87], the TGA curve approaching provides excellent information about how the mass changes during the pyrolysis process.

The Figure 76 b) shows not an accurate fit between DSC experimental curve and simulated one as TGA curve does. For the cardboard, there is a range of temperatures where the peak of the simulated DSC does not fit as well as expected to the experimental peak. Between, approximately, temperatures of 330 °C and 390 °C, DSC experimental curve decreases and the simulated one decreases too, but not in the same quantity. Cardboard usually is composed of: 59.7 % of cellulose, 13.8 % of hemicellulose, 14.2 % of lignin and 12.3 % of others [97] and those temperatures correspond the range when pyrolysis of hemicellulose and cellulose occurs simultaneously [98] [99] [100] [101]. The reaction scheme proposed in this work, where the reactions are non-competitive (equation 10) obtain an accurate approximation to TGA curve but cannot handle at all the energy released by the sample in case of simultaneous or overlapped reactions. Since DSC curve gathers information about energy and how it changes in the sample, i.e. heat of reactions, glass transitions, melting temperature, heat of fusion, phase changes, and so on, consequently it is quite complex to model it, at least, with non-competitive reactions. Some of these energy measures can be overlapped or masked by a predominant reaction. The same situation is given for the rest of materials, where not all peaks of the DSC curve can be represented with the same precision like TGA curve. By the contrast, the reaction scheme seems to be valid as generic scheme for the materials analysed.

Results of the DSC approach (Figures Fig 77 to Fig 82 b) and d)) reveals better numerical error if the approach is made under oxidative atmosphere (21 % of O₂) than under inert atmosphere (N₂). The simulation model employed to simulate the pyrolysis of the material cannot adjust the small quantity of energy released or absorb by the material under this atmosphere. There is one exception, pyrolysis of LLDPE in N₂ atmosphere has a small peak of 2.7 mW·mg⁻¹. For this case, simulated DSC fits quite well to experimental one.

Unlike the DSC curve, TGA curve just reveals changes in the sample due to weight, which makes the TGA curve is far easier to model than DSC curve with non-competitive reactions (Figures 77 to 82 a) and c)). A quite good approximations are obtained for both atmospheres.

Due to the method to obtain experimental values of the DSC and the complex process to assess the energy released by the sample in the pyrolysis process, the DSC curve should be taking into account more as qualitative than as quantitative, in other words, values of the TGA curve are more relevance than DSC curve. Following that idea in the work of Matala [83], it is recommended to assess the results of the DSC curve as the same way when both curves are obtained from STA tests. The data from DSC curve that usually are take into account are the heats of reaction, which corresponds with the area below the DSC curve, and the type of reaction (exothermic or endothermic). Information provides by DSC is employed in this way in case 6 (Figure 76).

Modelling and approaching TGA and DSC curves simultaneously should allow to obtain a comprehensive set of kinetic and thermal variables to model the pyrolysis process, since it does not only calculate how the material decomposes but also gathers the amount of energy released in each reaction. Although an accurate approach to DSC curve by numerical methods cannot be made as the same way like TGA curve, considering the information provided by the DSC curve helps to decrease the global error.

For lignocellulosic materials (fir, chipboard and cardboard) and the PUR foam the approach in air atmosphere for TGA and DSC has less error than the approach in N₂ atmosphere. But for the polymers PVC and LLDPE is the approach in N₂ atmosphere that gets a smaller error.

2. OXYGEN CONTENT AT MIXING LAYER IN CONE CALORIMETER TEST

Other objective proposed in this dissertation is to analyse the oxygen level in the mixture layer produced in the combustion of the materials in cone calorimeter and to elucidate if the hypothesis of zero-oxygen at that area when flame takes place can be generalised for every sort of material.

To measure the oxygen level a modification of the sample holder was built up by adding two additional tubes for sampling gases in the mixture layer. Theoretically that method was likely to modify plume flow or introduce air. The gas collected did not affect since it is using a low value of volumetric flow of $1.25 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ for the external gas analyser. As a result, the amount of mass sampled was so small in comparison with the amount of gases released by the sample as the Table 20 shows, where in the worst of the cases only el 22 % of the gas was collected by the gas sampler.

The works quoted previously [65], [66], [67], [68], [69] and [71] discuss about after flame appears during the combustion, it consumes all oxygen and creates an inert atmosphere between the flame and material, i.e., material is decomposing in an inert atmosphere. The results obtained in this dissertation and collected in Table 26 showed that flame only for PUR foam and chipboard under a flux of $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ where the oxygen level decrease until 0 %. For the rest of materials analysed in this work, O_2 levels measured lead to suppose that materials decompose in oxidant conditions. In the work of Alonso et al. [77] resulted as a part of this dissertation, are also analysed using the same methodology the polymers PET and NYLON and for this polymers the oxygen level decreases until values close to zero.

Among materials analysed in this work only the brushed fir, chipboard could verify the zero oxygen hypotheses argued in [65], [66], [67], [68], [69] and [71]. Oxygen levels measured (in the center of the sample) in cone calorimeter are close to zero (less than 5,5 % for Brushed fir) and their residue after cone calorimeter test are similar to TGA test in N_2 atmosphere (Table 110).

The correlation of char yield from cone and inert TGA, for thicker char materials reported in the literature [65], [66], [67], [68], [69] and [70], obeys to the fact that char layer probably needs higher concentrations of oxygen to burn, showing high stability against oxidation like charcoal.

However, the rest of materials analysed, the char layer created during the test as efficient heat barrier reveals an important role during the test since the residual mass and mass loss rates do not agree with the thermogravimetric tests in any atmosphere. An analysis of minimum oxygen concentration needed to burn the char could help to elucidate better this question. There are several effects produced from the change of scale, and the importance of the thermal attack to the sample could modify the thermal behaviour of the material. Thermogravimetric tests executed in this work created any layer of char as the cone calorimetric does.

The temperatures measured over the surface of the sample in cone test indicate a huge heating rate before the ignition (up to $21 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) while in TGA tests the heating is homogenous and have been performed at $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. According to this, we could expect higher reaction rates at cone tests than at TGA ones. Nevertheless, higher reaction rates in TGA tests were found, under both atmospheres, for brushed fir and chipboard and LLDPE in N_2 atmosphere (Table 109). In cone calorimeter test, the layer of char created wraps the exposed face of the material and protect it. By the contrast, corrugated cardboard, PVC wall panelling and PUR foam shown higher rates in cone when ignition takes place and the char layer created is not enough effective when materials are irradiated. The char layer created modifies the thermal behaviour of the material.

One of the conclusions in the work of Semmes et al. [74], where the influence of the oxygen concentration in the atmosphere in the kinetic variables of the cardboard degradation was studied, was that the presence of semi-burnt particles on the surface of the sample, in large scale test, could have an important influence in the thermal decomposition. The work of Marquis et al. [75] follows that idea and it showed the influence of the oxygen level in the cone tests.

One main conclusion, taking into account the results showed, (Figures 37, 40, 42, 44 and 46) is that the influence of the atmosphere in cone calorimetric should be analysed in a cone calorimetric scale. The fact of use thermogravimetric techniques that allow modify atmospheres and heating rates and then extrapolate the data could not work for all materials. The work of Li et al. [73] underlines that idea, where the samples (non-charring polymers) were tested under controlled atmosphere to analyse the heat transfer in pyrolysis with the purpose of validate anaerobic pyrolysis models based on thermogravimetric techniques.

3. COMPARISON BETWEEN SCALES. EFFECTS OF THE SCALING

According to the results showed in Figures 90 to 95 and in Tables 117 to 120 the following conclusions can be done.

The thermal inertia (20) in samples tested in cone calorimeter plays a major role. The error made by the simulated curves when the sample tested in cone calorimeter can be considered as thermal thin, i.e. corrugated cardboard, LLDPE and PVC is smaller than the rest of materials considered as thermal thick. For corrugated cardboard and PVC, under a flux of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ and LLDPE under both fluxes (25 and $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) the differences between time of ignition in experimental curves and simulated curves are not so much great. Besides in those cases, the maximum values of the HRR experimental curves and simulated curves are similar.

The rest of materials cannot be considered as thermal thin (Table 107). This characteristic makes that the difference between the ignition time of the experimental curves and the simulated curves are greater, especially when the flux of the cone calorimeter is lower ($25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). PUR foam under both fluxes has the higher Biot values, therefore, time of ignition are not well represented and the values of the HRR are not correct.

Lignocellulosic materials i.e. douglas fir, chipboard and corrugated cardboard obtain less error when the heat flux of the cone is $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ and for the set of variables obtained in STA in air atmosphere. Under this heat flux the maximum values of the HRR are quite similar and the differences in ignition times are smaller, even more for the corrugated cardboard that could be considered as thermal thin. The oxygen concentration measured for these materials (section 3.2 in chapter 4) reveals that there is some oxygen during the cone calorimetric test, besides, lignocellulosic materials creates a layer of char that wraps the unburned material, this layer contains oxygen in its interior as when the charcoal is burning. That presence of oxygen could explain why the set of kinetic and thermal values obtained STA in oxidant atmosphere fits better.

LLDPE simulated curves made using the set of kinetic values obtained in STA inert atmosphere, fits quite well with the experimental HRR curves under both fluxes (25 and $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Numerical approach in N_2 atmosphere has the lowest error of every material approached. It fits perfectly the TGA curve and the error is quite low for the DSC curve. The scheme of reaction found by the D2TGA method suggest two reactions but the decomposition

process can be done basically with only one reaction as Table 49 shows. There are several works about cone calorimetric test modelling that propose only one reaction process to model it. The works of Webster et al. [48], Alvear et al. [53], Lázaro et al. [54] and Ghorbani et al. [56], suggest to employ only one reaction for the material in the numerical approach to HRR curves from cone test and the results obtained in those works reveal a good approach to them. Among the materials analysed in this dissertation, the coincidence in the number of reactions to model STA test and cone test is only present in LLDPE. There are not measures of the oxygen concentration available for the LLDPE but, as Tables 109 and 110 show, the MLR and the final mass from STA in inert atmosphere are similar to cone calorimetric tests. Also, during the cone calorimetric test of LLDPE there is not any layer that cover the unburned material. Those characteristics lead to think that the decomposition in cone calorimetric occurs in an inert atmosphere. All features and matches between both scales could explain why kinetic variables from inert atmosphere fits better in cone calorimetric test. However, cone calorimetric simulated curves cannot represent the same shape of the experimental curves. As the study of sensitivity showed in section 3.3.1 in chapter 5, triplet kinetic are the most sensitive variables in thermogravimetric analysis, by the contrast, thermal capacity and conductivity have little or no influence. In bench scale tests, this dissertation reveals the influence of the thermal inertia, i.e. the influence of thermal capacity and conductivity. A numerical approach modifying only thermal variables (not kinetic) could fit simulated HRR curves to experimental ones as other works do [48] or [56].

PUR foam has a Biot number higher than 4.5. That implies some difficulty in making any comparison of HRR curves. The fact of existence of a thermal gradient inside the cone calorimetric samples makes complicated to extract any conclusion.

PVC wall panelling has Biot numbers similar or even less than 0.1, therefore in both scales samples can be considered as thermal thin. Table 109 and Table 110 show that the amount of residue (%) and the maximum mass loss rate are similar in cone calorimetric under a flux of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ and oxidant atmosphere in STA test. Those matches makes that the error made by the kinetic and thermal set of variables obtained in oxygen atmosphere in STA is minimum when the sample is tested under a het flux of $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Furthermore, due to the small value of the Biot number, time of ignition of HRR simulated is quite similar to the HRR experimental curve.

CONCLUSIONES

Este capítulo recoge las conclusiones y comentarios que se obtienen después de la presentación de los resultados en las secciones anteriores.

Este capítulo se divide en tres partes principales:

- Resultados del proceso de optimización numérica a las curvas TGA y DSC realizado para obtener las propiedades cinéticas y térmicas.
- Resultados de las mediciones del nivel de oxígeno en la capa de mezcla sobre la muestra en el ensayo de calorímetro de cono.
- Comparación entre las escalas utilizando los datos obtenidos en el proceso de optimización de las curvas del STA.

1. APROXIMACIÓN NUMÉRICA A LAS CURVAS TGA Y DSC

El objetivo principal de la presente tesis es conseguir una aproximación numérica de las curvas TGA y DSC simultáneamente que permita obtener el conjunto de variables cinéticas y térmicas. De esta forma se obtiene el conjunto anterior evaluando la pérdida de masa y la energía. El primer paso fue definir un archivo de entrada de simulación que establezca el proceso de pirólisis y su esquema de reacción. El modelo de pirólisis empleado en esta tesis es el incluido en FDS, es decir, el basado en la ecuación de Arrhenius. La ecuación de Arrhenius describe cómo la muestra cambia su masa según el aumento de la temperatura. Para definir el esquema de reacción, se empleó una metodología basada en la segunda derivada de la tasa de pérdida de masa (método D2TGA). Este método es capaz de encontrar máximos locales de la segunda curva derivada de TGA que representan el comienzo de una nueva reacción principal en la descomposición. El método establece para cada material y atmósfera un modelo de reacción de n reacciones consecutivas que se corresponde con las reacciones principales del material. Gracias a ello, se logra la información sobre el número de reacciones que tienen lugar durante el proceso de pirólisis, su secuencia y la temperatura a la que se producen.

Este método requiere un ajuste iterativo para identificar el número de reacciones. En el presente trabajo, por ejemplo, en el LLDPE en atmósfera de aire y en el PVC para ambas atmósferas, el

número de reacciones tuvo que ser redefinido con el objetivo de disminuir su número. El hecho de emplear muchas reacciones principales para describir el proceso de pirólisis no asegura obtener más precisos. En ocasiones, las reacciones secundarias pueden ser confundidas con algunas reacciones principales debido a los picos de la segunda derivada de la TGA están muy próximos cercanos o tienen valores (alturas) similares.

El esquema genérico de las reacciones no competitivas establecidas por el método D2TGA ha demostrado ser válido al menos para los materiales y atmósferas analizados.

Cuando se ha determinado el esquema de reacción, se analizó la sensibilidad de las variables que definen el modelo de pirólisis utilizado por FDS. Para ello se realizó un estudio de sensibilidad. Este estudio mostró como son las variables del triplete cinético las que más influencia tienen. Además, sobre la curva DSC, el calor de la reacción tiene una especial importancia. El resto de variables no tienen una especial influencia sobre las curvas TGA y DSC, y su rango de valores fue limitado o simplemente no incluidos en el proceso de optimización.

Una vez establecido el esquema de reacción y las variables que intervienen, el siguiente paso es elaborar el algoritmo de aproximación utilizando el método numérico SCE y el programa de simulación FDS para conseguir la aproximación a las curvas TGA y DSC simultáneamente.

Para llevar a cabo esta tarea con éxito, se desarrollaron dos tipos de algoritmos. El primer algoritmo desarrollado emplea FDS 5.3.3 para modelar el horno y el proceso de calentamiento del STA. Los resultados obtenidos utilizando este algoritmo (Figuras 66 a 71) no logran un buen acercamiento numérico, especialmente a la curva DSC. El segundo algoritmo desarrollado emplea FDS 6.2.0 y, por el contrario, este algoritmo modela de una manera más correcta los efectos del proceso de calentamiento sobre la muestra. Los resultados obtenidos (Figuras 77 a 82) muestran una aproximación a ambas curvas mejor que el primer algoritmo, especialmente a las curvas DSC. El segundo algoritmo evalúa de mejor manera la energía liberada por la muestra en el proceso de calentamiento. Ambos métodos se comparan en las Figuras 82 a 88. A partir de ahora, todos los comentarios de esta sección en adelante se referirán únicamente al algoritmo desarrollado con FDS 6.2.0 y sus resultados debido a que sus resultados tienen menos errores.

Antes de incluir la curva DSC como objetivo de aproximación, se realizó una aproximación únicamente a la curva TGA con un solo material y una única atmósfera. Basándose en ese estudio, se modificaron los coeficientes de la función de error (18). Los resultados de este estudio se mostraron en la sección 1.3.1 en el capítulo 6 y permiten conocer la influencia del DSC en la aproximación numérica. La aproximación a la curva TGA exclusivamente (Figura 72), utilizando el modelo de pirólisis y el esquema de reacción que se propone en esta tesis muestra una buena aproximación y un error bastante pequeño.

Después de comprobar que el modelo de pirólisis y el esquema de reacción pueden modelar adecuadamente la curva TGA, el segundo paso fue estudiar la influencia de la curva DSC. Los casos 2 a 5 (Figuras 73 a 75) representan las diferentes aproximaciones numéricas que combinan simultáneamente las curvas TGA y DSC objetivo.

El caso 2 y caso 3 (Fig 73) representan los primeros intentos de aproximación a la curva DSC, sin ninguna modificación de la curva experimental DSC, tratando simplemente de aproximarse a la curva DSC tal y como se obtiene del STA. En ambos casos, se pueden sacar dos conclusiones: en primer lugar, el ajuste de las curvas DSC desajusta las curvas TGA y, en segundo lugar, cuanto más influencia de la curva DSC se está teniendo en cuenta en la función de evaluación (18) más aumenta el error global.

Estos resultados muestran la influencia de la curva DSC y el hecho de que la aproximación a la curva DSC es significativamente más complejo que el TGA.

La curva DSC está unida con la curva TGA, es decir, cuando la masa de la muestra disminuye, la energía debe aumentar simultáneamente. Centrándose en los resultados de la Fig 74 se observa un retardo entre la curva DTGA y DSC, es decir, la curva DSC obtenida en los ensayos de laboratorio muestra un ligero retraso respecto de la DTGA, en otras palabras, cualquier cambio de la curva TGA es reflejado en la curva DSC, pero unos pocos grados de temperatura más tarde. Este fenómeno denominado *thermal lag* fue estudiado en los trabajos [93] [94] y en ellos se explica por qué es producido.

La curva simulada DSC está altamente ligada con la curva simulada TGA, es decir, las curvas DSC simuladas no reflejan ningún retraso térmico entre ellas y los cambios de ambas curvas se producen a la misma temperatura. Esta diferencia entre curvas crea un error en el proceso de

optimización, ya que el algoritmo de optimización intenta ajustar las curvas DSC a pesar de que las curvas TGA no están ajustadas al mismo tiempo o temperatura.

Para evitar esta fuente de error en los datos experimentales, la curva DSC se desplazó hacia delante hasta hacer coincidir la curva DTGA y la curva DSC. Para resolver este problema los casos 4 y 5 (Fig 75) fueron analizados, y los errores obtenidos fueron más pequeños que en el caso 2 y 3, pero de nuevo las curvas TGA obtenidas se desplazan de su posición original (caso 1).

En el caso 6 (Fig 76) se realizó una optimización de la curva DSC, pero en este caso se realizó sin cambiar las variables obtenidas de la aproximación a la curva TGA, tan sólo el calor de reacción (H_r) de cada reacción fue modificado. En este caso, la curva TGA no sufre ninguna variación en su forma y se obtuvo una aproximación bastante razonable de la curva DSC. El error producido en la curva DSC es casi 3 veces menor que en el caso 1, tal como se recoge en la Tabla 77.

Los resultados de la Tabla 77 revelan los pasos correctos para analizar y obtener una aproximación adecuada a las curvas TGA y DSC simultáneamente. El primer paso es lograr una aproximación a la curva TGA, determinando el esquema de reacción y los valores de las propiedades cinéticas y térmicas. Segundo paso, utilizando el mismo esquema de reacción y variables, sólo se optimiza el calor de reacción de cada reacción para reducir el error de la curva DSC. Estos fueron los pasos del algoritmo desarrollado en esta tesis para obtener las propiedades cinéticas y térmicas.

Basándose en este algoritmo, para el resto de materiales, se realizó una aproximación numérica a las curvas TGA (Figuras 77 a 82). Después de aproximar la curva TGA, se realizó la aproximación a la curva DSC modificando y optimizando únicamente los calores de reacción (H_r). Como otros estudios y trabajos previos citados previamente [25] [32] [33] [51] [52] [57] [53] y [87], la aproximación a la curva TGA proporciona información excelente sobre la variación del cambio de la masa durante el proceso de la pirólisis [3].

La Fig 76 b) no muestra un ajuste perfecto entre la curva experimental DSC y la simulada. Para el cartón, hay una gama de temperaturas en las que el pico de la DSC simulada no encaja tan bien como podría esperarse en el pico de la experimental. Aproximadamente, entre, las temperaturas de 330 °C y 390 °C, la curva experimental DSC disminuye, disminuyendo la

simulada también, aunque no en la misma cantidad. El cartón se compone generalmente de: 59,7 % de celulosa, 13,8 % de hemicelulosa, 14,2 % de lignina y 12,3 % de otros [97] y ese rango de temperaturas corresponden al intervalo cuando se produce simultáneamente pirólisis de hemicelulosa y celulosa [98] [99] [100] [101]. El esquema de reacción propuesto en este trabajo, donde las reacciones no son competitivas (ecuación 10), obtiene una aproximación exacta a la curva TGA, pero no puede evaluar completamente la energía liberada por la muestra en caso de reacciones simultáneas o superpuestas. Dado que la curva DSC recoge información sobre la energía y cómo cambia ésta en la muestra, es decir, el calor de las reacciones, las transiciones vítreas, la temperatura de fusión, el calor de fusión, los cambios de fase, ... por lo que resulta una curva bastante más compleja de evaluar, al menos, con reacciones no competitivas. Algunas de estas medidas de energía pueden ser superpuestas o enmascaradas por una reacción predominante. La misma situación se da para el resto de materiales, donde no todos los picos de la curva DSC pueden representarse con la misma precisión que la curva TGA. Por el contrario, el esquema de reacción parece ser válido como esquema genérico para los materiales analizados.

Los resultados de la aproximación a la DSC (Figuras 77 a 82 b) y d)) revelan un error numérico menor si el enfoque se realiza bajo atmósfera oxidante (21 % de O₂) que bajo atmósfera inerte (N₂). El modelo de simulación empleado para simular la pirólisis del material no puede ajustarse a pequeñas cantidades de energía liberada o absorbida por el material cuando es ensayado en esta atmósfera. Hay una excepción, la pirólisis de LLDPE en atmósfera de N₂ tiene un pequeño pico de 2.7 mW·mg⁻¹. Para este caso, el DSC simulado se ajusta bastante bien al experimental.

Contrariamente a la curva DSC, la curva TGA sólo muestra cambios en la muestra debido al peso, lo que hace que la curva TGA sea mucho más fácil de modelar que la curva DSC mediante reacciones no competitivas (Figuras 77 a 82 a)). Para la curva TGA se obtienen aproximaciones bastante buenas para ambas atmósferas.

Debido a la metodología empleada para obtener los valores experimentales de la DSC y el proceso complejo para evaluar la energía liberada por la muestra en el proceso de pirólisis, la curva DSC se debería tener en cuenta más de forma cualitativa que de forma cuantitativa, es decir, los valores de la curva TGA son más relevantes que la curva DSC. Siguiendo esta idea en el trabajo de Matala [83], se recomienda evaluar los resultados de la curva DSC de la misma manera en un ensayo de STA. La información que usualmente hace uso de la curva DSC es el

calor de reacción, que corresponde al área por debajo de la curva DSC, y el tipo de reacción (exotérmica o endotérmica). La información proporcionada por DSC se emplea de este modo en el caso 6 (Fig 76).

Modelar y aproximar simultáneamente las curvas TGA y DSC debería permitir obtener un set completo de variables cinéticas y térmicas para modelar el proceso de pirólisis, ya que no sólo se calcula cómo se descompone el material, sino que también se tiene en cuenta la cantidad de energía liberada en cada reacción. Pese a que no se puede conseguir una aproximación exacta a la curva DSC por métodos numéricos de la misma manera que la curva TGA, tener en cuenta la información proporcionada por la curva DSC ayuda a disminuir el error global en la aproximación

Para los materiales lignocelulósicos (abeto, aglomerado y cartón) y la espuma de PUR la aproximación en atmósfera de aire para TGA y DSC tiene un menor error que el error obtenido en atmósfera de N₂. Para los polímeros PVC y LLDPE la aproximación en atmósfera inerte obtiene un error menor para ambas curvas.

2. NIVEL DE OXÍGENO EN LA CAPA DE MEZCLA SOBRE LA MUESTRA EN EL ENSAYO DE CONO CALORIMÉTRICO

Otro objetivo propuesto en esta tesis es analizar el nivel de oxígeno en la capa de mezcla producida en la combustión de los materiales en el calorímetro de cono y dilucidar si la hipótesis de oxígeno cero en esa área cuando se produce la llama puede generalizarse para todo tipo de material.

Para medir el nivel de oxígeno, se construyó una modificación del soporte donde se encaja la muestra añadiendo dos tubos adicionales para el muestreo de gases en la capa de mezcla. Inicialmente se analizó si el método propuesto produciría alguna modificación en el flujo del penacho o provocaría la introducción de aire sobre la muestra. El gas recogido no afectó el ensayo puesto que se empleó un valor bajo de flujo volumétrico de extracción de $1.25 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de extracción para el analizador de gas externo y, como resultado, la cantidad de masa muestreada fue muy pequeña en comparación con la cantidad de gases liberados por la muestra tal y como muestra la Tabla 20, donde en el peor de los casos sólo el 22 % del gas fue recogido por el analizador de gases.

Las obras citadas anteriormente [65], [66], [67], [68], [69] y [71] argumentan que después de que la llama aparezca en la combustión, se consume todo el oxígeno sobre la superficie de la atmósfera y crea una atmósfera inerte entre la llama y el material, es decir, el material se descompone en una atmósfera inerte (hipótesis de cero oxígeno). Los resultados obtenidos en esta tesis y recogidos en la Tabla 26 mostraron que esa situación sólo se produce para la espuma de PUR y para el conglomerado bajo un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, donde el nivel de oxígeno disminuye hasta prácticamente el 0 %. Para el resto de materiales analizados en este trabajo, los niveles de O_2 medidos conducen a suponer que los materiales se descomponen en condiciones oxidantes, es decir en presencia de oxígeno. En el trabajo de Alonso y otros [77] surgido como parte de este trabajo se analizaron también los polímeros PET y nylon y para estos polímeros el nivel de oxígeno descendió hasta valores próximos a cero.

Entre los materiales analizados en este trabajo sólo la madera de abeto, y el conglomerado podrían verificar las hipótesis de cero oxígeno comentada en los trabajos [65], [66], [67], [68], [69] y [71]. Los niveles de oxígeno medidos (en el centro de la muestra) en el calorímetro de cono son cercanos a cero (inferior al 5,5 % para el abeto) y su residuo después del ensayo de cono es similar al ensayo de TGA en la atmósfera de N_2 .

La correlación entre la producción de residuo tipo carbón en el cono y la TGA en atmósfera inerte, para los materiales más gruesos que se presentan en la literatura [65], [66], [67], [68], [69] y [70], obedece al hecho de que la capa carbonizada probablemente necesita mayores concentraciones de oxígeno para quemarse, mostrando alta estabilidad contra la oxidación como el carbón vegetal.

Sin embargo, para el resto de materiales analizados, la capa de residuo creada durante el ensayo se revela como una eficiente barrera térmica y juega un papel importante durante el ensayo haciendo que la cantidad de masa residual y la pérdida de masa no concuerden con las pruebas termogravimétricas en ninguna atmósfera. Un análisis de la concentración mínima de oxígeno necesaria para quemar la capa de residuo podría ayudar a aclarar mejor esta cuestión. Hay varios efectos producidos por el cambio de escala, y la importancia del ataque térmico a la muestra podría modificar el comportamiento térmico del material. Los ensayos termogravimétricos ejecutados en esta tesis no crearon capa de residuo alguna como sí ocurrió en el ensayo de cono calorimétrico.

Las temperaturas medidas sobre la superficie de la muestra en los ensayos de cono indican una gran velocidad de calentamiento antes de la ignición (hasta $21 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), mientras que en los ensayos de TGA el calentamiento es homogéneo y se han realizado a $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. De acuerdo con esto, podríamos esperar mayores ritmos de reacción y pérdida de masa en los ensayos del cono que en los de TGA. Sin embargo, se encontraron ritmos de reacción más altas en las pruebas de TGA, bajo ambas atmósferas, para el abeto y conglomerado y el LLDPE en atmósfera inerte (Tabla 109). En los ensayos de cono, la capa de char creada envuelve la cara expuesta del material y lo protege. Por el contrario, el cartón ondulado, el PVC y la espuma de PUR mostraron velocidades más altas en el cono cuando tiene lugar la ignición y la capa de residuo creada no es lo suficientemente eficaz para proteger el material. La capa de residuo creada modifica el comportamiento térmico del material.

Una de las conclusiones del trabajo de Semmes y otros [74], donde se estudió la influencia de la concentración de oxígeno en la atmósfera en las variables cinéticas de la degradación del cartón, fue que la presencia de partículas semiquemadas en la superficie de la muestra, a gran escala, podría tener una importante influencia en la descomposición térmica. El trabajo de Marquis y otros [75] sigue esa idea y mostró la influencia del nivel de oxígeno en las pruebas de cono.

Una conclusión importante, teniendo en cuenta los resultados mostrados (Figuras 37, 40, 42, 44 y 46), es que la influencia de la atmósfera en el cono calorimétrico debería analizarse en la escala del cono calorimétrico. El hecho de utilizar técnicas termogravimétricas que permiten modificar atmósferas y velocidades de calentamiento y luego extrapolar los datos podría no funcionar para todos los materiales. El trabajo de Li y otros [73] subraya esa misma idea. En este trabajo las muestras, polímeros sin residuo tipo carbón, fueron ensayados bajo una atmósfera controlada con el objetivo de analizar la transferencia de calor de la pirólisis y validar los modelos de pirólisis anaeróbicos basados en técnicas termogravimétricas.

3. COMPARACIÓN ENTRE ESCALAS

De acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 90 a 95 y las Tablas 117 a 120, se pueden hacer las siguientes conclusiones.

La inercia térmica (20) en las muestras probadas en calorímetro de cono juega un papel importante. El error generado por las curvas simuladas cuando la muestra ensayada en el cono puede considerarse como térmicamente delgada, es decir, cartón corrugado, el LLDPE y PVC es menor que el cometido por el resto de materiales considerados térmicamente gruesos. Para el cartón corrugado y el PVC, bajo un flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y el LLDPE bajo ambos flujos (25 y $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) las diferencias entre el tiempo de ignición en curvas experimentales y curvas simuladas no son tan grandes. Además, en estos casos, los valores máximos de las curvas experimentales de HRR y de las curvas simuladas son similares.

El resto de materiales no puede considerarse como térmicamente delgados (Tabla 107). Esta característica hace que la diferencia entre el tiempo de ignición de las curvas experimentales y las curvas simuladas sea mayor, especialmente cuando el flujo de calor del cono es menor ($25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). La espuma de PUR bajo ambos flujos tiene los valores de Biot más altos, muy por encima de 0.1, por lo tanto, el tiempo de encendido no está bien representado y los valores del HRR no son correctos, siendo el material que mayor error comete.

Los materiales lignocelulósicos, como la madera de abeto, el conglomerado y el cartón corrugado obtienen menos error cuando el flujo de calor del cono es de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ y para el conjunto de variables obtenidos en el STA en atmósfera de aire. Bajo este flujo de calor los valores máximos del HRR son bastante similares y las diferencias en los tiempos de ignición son menores, aún más para el cartón corrugado que podría considerarse como térmicamente delgado. La concentración de oxígeno medida para estos materiales (sección 3.2 capítulo 4) revela la presencia de oxígeno durante el ensayo de cono, además, estos materiales lignocelulósicos crean una capa de residuo carbonoso que protege el material no quemado. Esta capa contiene oxígeno en su interior como cuando el carbón está ardiendo. Esa presencia de oxígeno podría explicar por qué el conjunto de valores cinéticos y térmicos obtenidos en el STA en la atmósfera de aire encaja mejor.

Las curvas simuladas del LLDPE con el set de valores obtenidos en la atmósfera inerte en el STA, se ajustan bastante bien a las curvas experimentales HRR bajo ambos flujos (25 y $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). La aproximación numérica ejecutada en la atmósfera N_2 tiene el error más bajo de todos los materiales analizados. Se adapta perfectamente a la curva TGA y el error es bastante bajo para la curva DSC. El esquema de reacción encontrado por el método D2TGA sugiere dos reacciones, pero el proceso de descomposición se puede hacer básicamente con sólo una

reacción como muestra la Tabla 49. Existen varios trabajos sobre el modelado del proceso de combustión en el cono que proponen únicamente una reacción para modelarlo. Los trabajos de Webster y otros [48], Alvear y otros [53], Lázaro y otros [54] y Ghorbani y otros [56] sugieren el empleo de una sola reacción para el material en la aproximación numérica a las curvas HRR del cono y los resultados obtenidos en estos trabajos revelan una buena aproximación a las curvas HRR del cono. De entre los materiales analizados en esta tesis, la coincidencia en el número de reacciones en el ensayo de STA y el ensayo del cono sólo se produce el LLDPE en atmósfera inerte. No existen medidas de la concentración de oxígeno disponibles para el LLDPE pero, como muestran la Tabla 109 y Tabla 110, la MLR y la masa final en el test de STA en atmósfera inerte es similar a los ensayos de cono. Además, durante el ensayo de cono LLDPE no hay ninguna capa que cubra el material no quemado. Esas características conducen a pensar que la descomposición en el cono calorimétrico ocurre en una atmósfera inerte. Todas estas características y coincidencias entre ambas escalas podrían explicar por qué las variables cinéticas de la atmósfera inerte se ajustan mejor a los ensayos de cono. Sin embargo, las curvas simuladas no pueden representar la misma forma que las curvas experimentales. Como mostró el estudio de sensibilidad en la sección 3.3.1 en el capítulo 5, el triplete cinético son las variables más sensibles en el análisis termogravimétrico, sin embargo, la capacidad térmica y la conductividad tienen poca o ninguna influencia. En los ensayos de escala de gramos, esta disertación revela la influencia de la inercia térmica, es decir, la influencia de la capacidad térmica y la conductividad en las curvas HRR. Una aproximación numérica que optimice sólo las variables térmicas (no cinéticas) podría adaptar las curvas de HRR simuladas a las experimentales, como en otros trabajos que se han realizado [48] o [56].

La espuma de PUR tiene un número Biot superior a 4,5. Esto implica cierta dificultad para hacer cualquier comparación sobre las curvas HRR. El hecho de existir un gradiente térmico dentro de las muestras del cono hace complicado que se llegue a cualquier conclusión.

Las muestras de PVC tienen números de Biot similares o incluso menores que 0.1, por lo tanto, en ambas escalas las muestras pueden ser consideradas como térmicamente delgadas. La Tabla 109 y la Tabla 110 muestran que la cantidad de residuo (%) y el ritmo de pérdida de masa máximo son similares en el ensayo de STA en atmósfera oxidante y en el ensayo de cono bajo flujo de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Estas coincidencias hacen que el error producido por el set de variables obtenidas en atmósfera de oxígeno en STA sea mínimo cuando la muestra se somete a ensayo

bajo un flujo de calor de $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Además, debido al pequeño valor del número de Biot, el tiempo de ignición de la HRR simulada es bastante similar a la curva experimental de HRR.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 8: FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

La mejora del conocimiento sobre el comportamiento de la respuesta de los materiales cuando son sometidos a un calentamiento a altas temperaturas supone un reto constante en la investigación. Los resultados mostrados en la presente tesis doctoral representan un avance en la comprensión y caracterización de los materiales analizados, así como el tratamiento de los datos obtenidos en los ensayos.

Una vez establecida una metodología de análisis para la caracterización de los materiales, aunando tanto la termogravimetría como la energía, que, a la vista de los resultados, se muestra válida para la representación de la pirólisis de los materiales en la escala de miligramos, se proponen 2 líneas de investigación en este aspecto. La primera de estas futuras líneas es la mejora de las prestaciones de los materiales térmicos de los materiales ya analizados, esto es, sin necesidad de realizar ningún proceso de fabricación y posterior ensayo, se puede predecir mediante simulaciones computacionales el efecto del aumento o disminución de cualquiera de los parámetros analizados. La segunda línea de investigación es la propuesta de análisis de nuevas familias de materiales como las resinas, gomas, textiles, ... o bien el estudio de más materiales pertenecientes a las familias analizadas en esta tesis (materiales lignocelulosos, plásticos termoestables y termoplásticos) confirmando la validez de la metodología y estableciendo aspectos en común para cada familia de materiales.

El enfoque que tradicionalmente se ha establecido en la caracterización de los materiales ante las sollicitaciones térmicas ha sido el de realizar ensayos en diferentes escalas y obtener las propiedades en dicha escala. Uno de los aspectos que se aborda en esta tesis es el empleo de los datos obtenidos en una escala de análisis y con un determinado ataque térmico, en otra escala y variando la naturaleza del ataque térmico.

A la vista de los resultados obtenidos, la obtención de las propiedades en una escala y empleo de esas mismas propiedades en una escala mayor no se puede establecer de forma inmediata y directa, pero muestran una correlación en algunos materiales que es interesante analizar en futuros trabajos y abriendo una futurible vía de investigación. Los resultados obtenidos para los materiales térmicamente delgados y para el LLDPE revelan una serie de puntos interesantes

que pueden suponer un paso más en el conocimiento de similitudes entre ambas escalas. Esta vía de investigación a seguir es la determinación del esquema de reacción en la escala de miligramos y parámetros cinéticos que gobiernen la descomposición del material, y optimización de los parámetros térmicos en una escala superior, escala de gramos. Con el material caracterizado de esta manera se pueden realizar ensayos incluso a escala real, como por ejemplo en el *Room Corner Test*, que representa la escala mayor a la que se pueden hacer ensayos.

La obtención de los parámetros térmicos y cinéticos apoyándose en ensayos donde las muestras son del orden de miligramos o gramos, siendo válidos en cualquier y obteniendo una buena correlación en los comportamientos en cualquier escala, supondría un gran avance tanto científico como ingenieril. Gracias a este avance se podría representar y caracterizar fuegos reales sin necesidad de ejecutar una campaña de ensayos, con el coste económico que supondría. Adicionalmente, y siguiendo la misma idea que se ha comentado anteriormente, cualquier modificación en las propiedades del material podría ensayarse y caracterizarse mediante ensayos de laboratorio y obteniendo su comportamiento en un ensayo de escala real.

Otro de los aspectos a considerar como futura línea de trabajo e investigación es el desarrollo de una metodología para realizar los ensayos de cono calorimétrico con la posibilidad de la modificación de la concentración de oxígeno en la atmósfera. Como se ha visto en el apartado de la introducción, en los trabajos citados [73] y [74] en la Universidad de Maryland se modificó el ensayo de cono calorimétrico según norma *Controlled Atmosphere Pyrolysis Apparatus* (CAPA) con el mismo objetivo. En [75] el cono calorimétrico según norma también fue modificado con objeto de analizar la influencia de la atmósfera durante los ensayos. Con la metodología elaborada en esta Tesis que permite analizar el nivel de oxígeno sobre la muestra en el ensayo de cono según norma, y los ensayos con atmósfera controlada, se permitiría el establecimiento de una correlación entre ambos ensayos confirmando la presencia o ausencia de oxígeno sobre la muestra cuando está sometida en el cono calorimétrico.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ISO 11358-1: Plastics - Thermogravimetry (TG) of Polymers-Part 1: General principles. 2015.
- [2] ASTM-E-1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2014.
- [3] ISO 11357-1: Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 1: General principles. 2010.
- [4] ASTM E1356-08 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. 2014.
- [5] ISO 22007-4 Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity.Part 4: Laser flash method. 2008.
- [6] ASTM-E-1461. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2013.
- [7] ASTM E1354-16a Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter. 2016.
- [8] ISO 5660-1: Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Heat release rate (Cone Calorimeter method). 2002.
- [9] ISO 12136. Reaction to fire tests. Measurement of material properties using a fire propagation apparatus. 2011.
- [10] ASTM E2058-13a. Standard Test Methods for Measurement of Material Flammability Using a Fire Propagation Apparatus (FPA).
- [11] Laidler KJ. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*. 1984; 61(6) p. 494.
- [12] Ozawa T. Thermal analysis - review and prospect. *Thermochimica Acta*. 2000; 355(1): p. 35-42.
- [13] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*. 1957; 29(11) p. 1702-1706.
- [14] Antal J., Friedman HL, Rogers FE.. Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam. *Combustion Science and Technology*. 1980; 21(3-4) p. 141-152.

- [15] Saha B, Ghoshal AK. Model-fitting methods for evaluation of the kinetics triplet during thermal decomposition of poly (ethylene terephthalate)(PET) soft drink bottles. *Industrial & engineering chemistry research*. 2006; 45(23) p. 7752-7759.
- [16] Agarwal G, Liu G, Lattimer B. Pyrolysis and oxidation of cardboard. *Fire Safety Science*. 2014; 11 p. 124-137.
- [17] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of computational chemistry*. 1997; 18(3) p. 393-402.
- [18] Cai J, Liu R, Sun C. Logistic regression model for isoconversional kinetic analysis of cellulose pyrolysis. *Energy & Fuels*. 2008; 22(2) p. 867-870.
- [19] Tejado A, Kortaberria G, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Isoconversional kinetic analysis of novolac-type lignophenolic resins cure. *Thermochimica Acta*. 2008; 471(1) p. 80-85.
- [20] Şerbănescu C. Kinetic analysis of cellulose pyrolysis: a short review. *Chemical Papers*. 2014; 68(7) p. 847-860.
- [21] Lautenberger C. Gpyro. A Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. University of California, Berkeley. 2016.
- [22] Stoliarov SI, Lyon, RE. Thermo-kinetic model of burning. Federal Aviation Administration William J. Hughes Technical Center. 2008.
- [23] Global F. FireFOAM. <https://openfoam.org/>
- [24] McGrattan K, Hostikka S, McDermott R, Floyd J, Weinschenk C, Overholt K. Fire Dynamics Simulator: User's Guide. Sixth Edition. *NIST Special Publication*. 2016.
- [25] Lautenberger C, Fernandez-Pello AC. Optimization algorithms for material pyrolysis property estimation. *Fire Safety Science*. 2011; 10 p. 751-764.
- [26] de Ris JL, Yan Z. Modeling ignition and pyrolysis of solid fuels. *Proceedings of the Fifth International Conference on Fire and Materials*. 1998 p. 111-121.
- [27] Kanevce LP, Kanevce GH, Angelevski ZZ. Comparison of two kinds of experiments for estimation of thermal properties of ablative composite, Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice. *Third International Conference on Inverse Problems in Engineering*. 1999 p. 1-7.
- [28] Özdemir M, Aslanoğlu M, Beker ÜG. Calcination Kinetics of Ammonium Pentaborate Using the Coats-Redfern and Genetic Algorithm Method by Thermal Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001; 40 p. 1465-1470.

- [29] Zhao L, Dembsey NA. Uncertainty effects on measurement of fire characteristics of material systems. *Proceedings of the Ninth International Conference on Fire and Materials*. 2005 p. 37-49.
- [30] Theuns E, Merci B, Vierendeels J, Vandeveldel P. Critical evaluation of an integral model for the pyrolysis of charring materials. *Fire Safety Journal*. 2005; 40 p. 121-140.
- [31] Rein G, Lautenberger C, Fernandez-Pello AC. Using Genetic Algorithms to Derive the Parameters of Solid-Phase Combustion from Experiments. *20th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*. 2005.
- [32] Rein G, Lautenberger C, Fernandez-Pello AC, Torero JL, Urban DL. Application of Genetic Algorithms and Thermogravimetry to Determine the Kinetics of Polyurethane Foam in Smoldering Combustion. *Combustion and Flame*. 2006; 146 p. 95-108.
- [33] Lautenberger C, Rein G, Fernandez-Pello AC. The Application of a Genetic Algorithm to Estimate Material Properties for Fire Modeling from Bench-Scale Fire Test Data. *Fire Safety Journal*. 2006. 41 p. 204-214.
- [34] Lee SH. Material Property Estimation Method Using a Thermoplastic Pyrolysis Model. MS Thesis, Department of Fire Protection Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA. 2006.
- [35] Lautenberger C. A Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. PhD Dissertation, *Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley, CA*. 2007.
- [36] Matala A. Estimation of solid phase reaction parameters for fire simulation. MS Thesis, *Helsinki University of Technology*. 2008.
- [37] Saha B, Reddy PK, Ghosal AK. Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 138 p. 20-29.
- [38] Reddy PK, Chowlu ACK, Ghosal AK. Hybrid genetic algorithm and model-free coupled direct search methods for kinetics of nanocrystalline ZSM-5-catalyzed decomposition of PP. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 351(2) p. 15-203.
- [39] Matala A, Hostikka S, Mangs J. Estimation of Pyrolysis Model Parameters for Solid Materials Using Thermogravimetric Data. *Fire Safety Science*. 2008; 9 p. 1213-1224.
- [40] Lautenberger C, Kim E, Dembsey N, and Fernandez-Pello C. The Role of Decomposition Kinetics in Pyrolysis Modeling – Application to a Fire Retardant Polyester Composite. *Fire Safety Science*. 2008; 9 p. 1201-1212.

- [41] Lautenberger C, Wong W, Dembsey N, Coles A, Fernandez-Pello C. Large-Scale Turbulent Flame Spread Modeling with FDS5 on Charring and Non charring Materials. *Proceedings of the Eleventh International Conference on Fire and Materials*. 2009.
- [42] Lautenberger C, Fernandez-Pello AC. Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. *Fire Safety Journal*. 2009; 44 p. 819-839.
- [43] Lautenberger C, Fernandez-Pello AC. A Model for the Oxidative Pyrolysis of Wood. *Combustion and Flame*. 2009; 156 p. 1503-1513.
- [44] Bustamante Valencia L. Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition of materials at three scales: application to polyether polyurethane foam used in upholstered furniture. Doctoral dissertation, *ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers*. 2009.
- [45] Kim E, Lautenberger C, Dembsey N. Property Estimation for Pyrolysis Modeling Applied to Polyester FRP Composites with Different Glass Contents. *Fire and Material*. 2009.
- [46] Webster RD. Pyrolysis Model Parameter Optimization Using a Customized Stochastic Hill- Climber Algorithm and Bench-Scale Fire Test Data. *MS Thesis, Department of Fire Protection Engineering, University of Maryland*. 2009.
- [47] Matala A, Hostikka S, and Mangs J. Estimation of pyrolysis model parameters for condensed phase materials, Chapter 31.2. *VTT Research Notes 2466, SAFIR2010 The Finnish Research Programme on Nuclear Power Plant Safety 2007–2010, Interim Report*. 2009.
- [48] Webster R, Lázaro M, Alvear D, Capote J, Trouvé A. Limitations in Current Parameter Estimation Techniques for Pyrolysis Modeling. *Sixth Fire and Explosion Hazards Seminar (FEH6)*. 2010.
- [49] Chaos M, Khan MM, Krishnamoorthy N, de Ris JL, Dorofeev SB. Bench-scale flammability experiments: determination of material properties using pyrolysis models for use in CFD fire simulations. *Interflam 2010*; p. 697-708.
- [50] Chaos M, Khan MM, Krishnamoorthy N, de Ris JL, Dorofeev SB. Evaluation of optimization schemes and determination of solid fuel properties for CFD fire models using bench-scale pyrolysis tests. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2010; 33(2) p. 2599-2606.
- [51] Stoliarov SI, Crowley S, Lyon RE, Linteris GT. Prediction of the burning rates of non-charring polymers. *Combustion and Flame*. 156(5) p. 1068-1083.

- [52] Stoliarov SI, Crowley S, Walters RN, Lyon RE. Prediction of the burning rates of charring polymers. *Combustion and Flame*; 157(11) p. 2024-2034.
- [53] Capote JA, Alvear D, Abreu O, Lazaro M, Puente E. Pyrolysis Characterization of a Linear Low Density Polyethylene. *Fire Safety Science*. 2011; 10 p. 877-888.
- [54] Lázaro D, Puente E, Lázaro M, Alvear D. Characterization of Polyethylene Decomposition Reactions Using the TG Curve. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)*. 2014; 6(1) p. 77-82.
- [55] Puente E, Lázaro M, Abreu O, Capote JA, Alvear D. Aplicación de un algoritmo evolutivo para la optimización del modelado computacional de la pirólisis de materiales. *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*. 2013; 29(4) p. 208-214.
- [56] Ghorbani Z; Webster R; Lázaro M; Trouvé A. Limitations in the predictive capability of pyrolysis models based on a calibrated semi-empirical approach. *Fire safety journal*, 2013; 61 p. 274-288.
- [57] Hasalová L, Ira J, Jahoda M. Practical observations on the use of Shuffled Complex Evolution (SCE) algorithm for kinetic parameters estimation in pyrolysis modelling. *Fire Safety Journal*. 2016. 80 p. 71-82.
- [58] Li J, Stoliarov SI. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers. *Combustion and Flame*. 2013. 160(7) p. 1287-1297.
- [59] Li J, Stoliarov SI. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers. *Polymer Degradation and Stability*. 2014; 106 p. 2-15.
- [60] Stoliarov SI, Walters RN. Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polymer Degradation and Stability*. 2008; 93(2) p. 422-427.
- [61] Stoliarov SI, Li J. Parameterization and validation of pyrolysis models for polymeric materials: *Fire Technology*; 2016; 52(1), 79-91.
- [62] McKinnon MB, Stoliarov SI, Witkowski A. Development of a pyrolysis model for corrugated cardboard. *Combustion and Flame*. 2013; 160(11): p. 2595-2607.
- [63] Li KY, Pau DSW, Hou YN, Ji J. Modeling pyrolysis of charring materials: determining kinetic properties and heat of pyrolysis of medium density fiberboard. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013; 53(1): p. 141-149.

- [64] Alvear D, Abreu O, Lázaro M, Puente E, Lázaro D. Modeling pyrolysis of a thermoplastic using an optimization process of Simultaneous Thermal Analyzer Simulations. *Proc. of the Seventh International Seminar on Fire & Explosion Hazards (ISFEH7)*. University of Maryland. 2013.
- [65] Liu W, Varley RJ, Simon GP. Understanding the decomposition and fire performance processes in phosphorus and nanomodified high performance epoxy resins and composites. *Polymer*. 2007; 48(8) p. 2345-2354.
- [66] Sacristán M, Hull TR, Stec AA, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Cone calorimetry studies of fire retardant soybean-oil-based copolymers containing silicon or boron: Comparison of additive and reactive approaches. *Polymer Degradation and Stability*. 2010; 95(7) p. 1269-1274.
- [67] Witkowski A, Stec AA, Hull TR. Thermal decomposition of polymeric materials (Chapter 7). *Handbook of Fire Protection Engineering. Society of Fire Protection Engineers*. 2016.
- [68] Lyon RE. Plastics and Rubber. *Handbook of Building Materials for Fire Protection, Harper CA* (ed), 2004; Chap 3:3.1–3.51. 2004.
- [69] Scharfel B, Hull TR. Development of fire retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*. 2007; 31(5) p. 327-354.
- [70] Fina A, Camino G. Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*. 2007; 22 p. 1147-1155.
- [71] Kim E, Dembsey N. Engineering Guide for Estimating Material Pyrolysis Properties for Fire Modelling. 2012.
- [72] Lyon RE. Heat Release Kinetics. *Fire and Materials*. 2000; 24 p. 179-186.
- [73] Li J, Gong J, Stoliarov SI. Gasification experiments for pyrolysis model parameterization and validation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014; 77 p. 738-744.
- [74] Semmes M, Liu X, McKinnon M, Stoliarov SI, Witkowski A. A Model for Oxidative Pyrolysis of Corrugated Cardboard. *Fire Safety Science-Draft Proceedings of The Eleventh International Symposium*. 2014
- [75] Marquis D, Guillaume E, Lesenechal D. Accuracy (trueness and precision) of cone calorimeter tests with and without a vitiated air enclosure. *Procedia Engineering*. 2013; 62 p. 103-119.

- [76] Parker WJ, Jenkins RJ, Butler, CP, Abbott GL. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of applied physics*, 1961, 32(9) p 1679-1684.
- [77] An Q, Qi S, Zhou W. Thermal, electrical, and mechanical properties of Si₃N₄ filled LLDPE composite. *Polymer Composites*. 2009; 30(7) p. 866-871.
- [78] Alonso A, Puente E, Lázaro P, Lázaro D, Alvear A. Experimental review of oxygen content at mixing layer in cone calorimeter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017; On-line only.
- [79] Pau DSW, Fleischmann CM, Spearpoint MJ, Li KY. Thermophysical properties of polyurethane foams and their melts. *Fire and Materials*. 2014; 38(4) p. 433-450.
- [80] Dollimore D, Tong P, Alexander KS. The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. *Thermochimica Acta*. 1996;(282) p. 13-27.
- [81] Laidler KJ. The development of the Arrhenius equation. Education. *Journal of Chemical Education*. 1984; 61(6) p. 494.
- [82] McGrattan KB, Baum HR, Rehm RG, Hamins A, Forney GP. Fire Dynamics Simulator Technical Reference Guide Volume 1: Mathematical Model. *NIST special publication*. 2016.
- [83] Matala A. Methods and applications of pyrolysis modelling for polymeric materials: *VTT Technical Research Centre of Finland*. 2013.
- [84] Li KY, Huang X, Fleischmann C, Rein G, Ji J. Pyrolysis of medium-density fiberboard: optimized search for kinetics scheme and parameters via a genetic algorithm driven by Kissinger's method: *Energy & Fuels*. 2014. 28(9) p. 6130-6139.
- [85] Ding Y, Wang C, Chaos M, Chen R, Lu S. Estimation of beech pyrolysis kinetic parameters by shuffled complex evolution. *Bioresource technology*. 2016; 200 p. 658-665.
- [86] Chaos M, Khan MM, Krishnamoorthy N, de Ris JL, Dorofeev SB. Evaluation of optimization schemes and determination of solid fuel properties for CFD fire models using bench-scale pyrolysis tests. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011; 33(2) p. 2599-2606.
- [87] Capote J, Alvear D, Lazaro M, Puente E, Lazaro D. Modeling pyrolysis of a lineal low density polyethylene through a coupled DSC/TGA analysis. *5th Meeting of the Spanish Section of the Institute of Combustion*. Universidad de Santiago de Compostela

- (España). 2011.
- [88] Hammersley J. Monte Carlo methods. *Springer Science & Business Media*. 2013.
- [89] Duan Q, Sorooshian S, Gupta VK. Optimal use of the SCE-UA global optimization method for calibrating watershed models. *Journal of hydrology*, 1994; 158(3-4): p 265-284.
- [90] Duan Q, Sorooshian S, Gupta, V. Effective and efficient global optimization for conceptual rainfall-runoff models. *Water Resources Research*. 1992; 4(28) p. 1015-1031.
- [91] Duan, QY, Gupta VK, Sorooshian, S. Shuffled complex evolution approach for effective and efficient global minimization. *Journal of optimization theory and applications*. 1993; 3(76) p. 501-521.
- [92] Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, 1965; 7(4) p. 308-313.
- [93] Narayan R, Antal MJ. Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research*. 1996; 35(5) p. 1711-1721.
- [94] Comesaña R, Gómez MA, Álvarez MA, Eguía P. Thermal lag analysis on a simulated TGA-DSC device. *Thermochimica acta*. 2012; 547 p. 13-21.
- [95] Incropera FP, Bergman TL, Lavine AS, Dewitt DP. Fundamentals of heat and mass transfer. 2011.
- [96] Babrauskas V. Ignition handbook. *Fire Science Publishers*. 2003.
- [97] Yáñez R, Alonso JL, Pajaró JC. Production of hemicellulosic sugars and glucose from residual corrugated cardboard. *Process biochemistry*. 2004; 39 (11) p. 1543-1551.
- [98] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis: *Fuel*. 2007; 86(12) p. 1781-1788..
- [99] Yang H, Yan R, Chen H, Zheng C, Lee DH, Liang DT. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin: *Energy & Fuels*. 2006; 20(1) p.388-393.
- [100] Turner I, Rousset P, Rémond R, Perré P. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010; 53(4) p. 715-725.

- [101] Collard FX, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 38 p. 594-608.