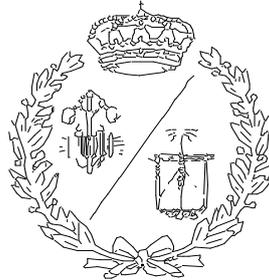


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Proyecto / Trabajo Fin de Máster*

**MODELO COMPUTACIONAL PARA EL  
ANÁLISIS CINÉTICO DE LA  
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE  
POLÍMEROS BASADO EN INTELIGENCIA  
ARTIFICIAL**

(COMPUTATIONAL MODEL FOR KINETIC ANALYSIS OF  
POLYMERS THERMAL DECOMPOSITION BASED ON  
ARTIFICIAL INTELLIGENCE)

Para acceder al Título de

**MÁSTER DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA  
INDUSTRIAL**

Autor: David Lázaro Urrutia;

Director: Dr. Daniel Alvear Portilla

Septiembre - 2011

*"Si quieres ser un gran científico, dedícate un cuarto de hora al día a pensar todo lo contrario a lo que piensan tus amigos"*

**Albert Einstein**

## **Agradecimientos:**

Quería agradecer inicialmente a mi familia cada vez más amplia y dispersa, especialmente a mi madre, a mi abuela y a mis hermanos y cuñadas.

Seguir agradeciendo al Profesor Jorge Capote y al Profesor Daniel Alvear por su apoyo y por guiarme en este trabajo. También quisiera agradecer de manera especial a Eduardo por sus continuas indicaciones. Además de al resto de los miembros que componen GIDAI, los cuales también entran, sin duda en el siguiente párrafo de agradecimientos.

Por último, agradecer a todos los amigos que me han apoyado tanto durante la carrera como durante la realización del presente máster, que aunque cada vez estén más dispersos por el mundo siempre estaremos en contacto.

# **PRESENTACIÓN**

# PRESENTACIÓN

En los tiempos que nos ha tocado vivir, uno de los pilares fundamentales donde se debe apoyar el desarrollo de un país no es otro que la investigación. Invertir en una investigación de calidad es el único modo de ser competitivos frente a otros países más propensos a competir en costes. El desarrollo de una nación, por lo tanto, debe ir ligado al desarrollo de la investigación. Este es el único camino posible y en él se deben de centrar los esfuerzos.

El presente Máster Universitario en Investigación en Ingeniería Industrial supone un enlace entre la carrera de Ingeniería Industrial con el mundo de la investigación, proporcionando al alumno conocimientos sobre diversos recursos informáticos orientados a la investigación, especialmente reseñable el sistema de composición de textos LaTeX, mediante el empleo del cual he escrito el artículo “Posibilidades de un modelo sustituto de incendios mediante el empleo de redes neuronales.” Aceptado en la Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería [1]. Relacionado a su vez con este artículo, se presentó el Poster “Possibilities of Fire Computer Dynamics using Neural Networks” en el 10th International Symposium on Fire Safety Science patrocinado por la IAFSS. También gracias a un trabajo de la asignatura “Utilización Sostenible de la Energía” se publicó una ponencia en el “12th Portuguese-Spanish Conference on Electrical Engineering” [2].

También la realización de este Máster ha sido un pieza clave para el aumento de mis conocimientos en la descomposición de la fase sólida de los materiales, gracias tanto a la asignatura “Métodos Experimentales y Matemáticos para el Análisis de la Combustión y Dinámica del Incendio”, como al desarrollo del presente Proyecto Fin de Máster, sobre el cual ha sido enviado un artículo a otra revista de impacto como es la revista Fire Safety Journal (Q1 del JCR).

El tema de investigación de la descomposición de la fase sólida de los materiales sometidos a un programa controlado de temperatura, además de ser un tema de gran interés, es un tema de investigación que se ajusta en gran medida a un tema constante en la amplia mayoría de las asignaturas del Máster, como es la búsqueda de la eficiencia.

Tradicionalmente el análisis del comportamiento a altas temperaturas de materiales y productos ha venido dado por su verificación experimental mediante experimentos de pequeña escala según metodologías de pasa/no pasa. Esto conlleva a un elevado coste económico si se desea realizar una mejora específica en un material, ya que se debían probar todas las modificaciones propuestas sin la certeza de que realmente funcionaran. Con el fin de disminuir el número de ensayos a realizar al mínimo necesario, las últimas tendencias internacionales comienzan a emplear herramientas de Modelado y Simulación Computacional de Incendios, en las cuales se puede modelar la descomposición térmica de la fase sólida de los materiales.

Sin embargo, los modelos existentes en la actualidad tienen muchas limitaciones, lo cual hace que debamos tener cuidado al interpretar sus resultados. Esta falta de modelos exactos para el estudio del comportamiento de los materiales a altas temperaturas se debe a la complejidad de los procesos que en él tienen lugar. Tal es la complejidad del fenómeno que la gran mayoría de los métodos de obtención de los parámetros del triplete cinético se basan en la ecuación de Arrhenius, la cual, es una ecuación para el estudio de la relación entre la constante específica de velocidad de una reacción química con la temperatura para la fase gas. Muchos de estos métodos necesitan para realizar el estudio, ensayos a una velocidad de calentamiento constante, además es recomendado que esta velocidad sea lo más baja posible. Además de suponer un número limitado de las reacciones que tienen lugar en la fase de descomposición térmica. Esta selección de las reacciones, actualmente se está realizando mediante la observación de la curva termogravimétrica, considerando únicamente la observación de los cambios de pendiente de dicha curva. Esto hace que un mismo material que sea estudiado con un determinado método pueda tener grandes diferencias en los resultados dependiendo de las reacciones que se hayan considerado o de la velocidad de calentamiento con la que se haya ensayado.

Otro factor a tener en cuenta, es que los valores de los parámetros obtenidos con estos modelos, no siempre son propiedades físicas en sí mismas, sino que son variables en función de las condiciones de contorno empleadas para el modelo computacional.

En este marco sitúo mi Trabajo de Fin de Máster, en el cual trato de establecer un primer paso para afrontar de cara el estudio de la descomposición térmica. Para esto, se ha desarrollado una novedosa técnica para la obtención de las reacciones a considerar en el estudio de la descomposición térmica y se han empleado modelos alternativos basados en inteligencia artificial.

Con esto se trata de ser capaces de realizar una caracterización de la descomposición térmica de la fase sólida, siendo esto transcendental en la industria de producción de nuevos compuestos y en la mejora de productos. Del mismo modo, la caracterización de la descomposición térmica es de gran importancia en el aprovechamiento energético de sólidos.

Santander, Septiembre de 2011

# ÍNDICE GENERAL

# ÍNDICE GENERAL

	Pag.
<b>PRESENTACIÓN</b>	i
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	v
<b>ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS</b>	x
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO 2: DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA FASE SÓLIDA</b>	7
1. Introducción	8
2. Modelo de Quemado Transitorio para Materiales Carbonizables de Himoto y Tanaka	9
2.1. Ecuaciones de Gobierno	10
2.1.1. Condiciones de Contorno	11
2.1.2. Modelo Integral	13
3. Modelo tridimensional de Butler, Baum y Kashiwagi	18
3.1. Submodelo Hidrodinámico	19
3.2. Submodelo de Velocidad de Crecimiento	22
3.3. Submodelo de Transferencia Térmica	23
3.4. El Modelo Total	27
4. Modelo unidimensional de Lautenberger y Fernández-Pello	27
4.1. Definiciones Preliminares	28
4.2. Conservación de la Masa y las Especies de la Fase Condensada	35
4.3. Conservación de la Masa y las Especies de la Fase Gaseosa	36
4.4. Conservación del Momento de la Fase Gaseosa	37
4.5. Conservación de la Energía	39
4.6. Condiciones Iniciales y de Contorno	40

4.7. Velocidades de Reacción y Términos Fuente	42
4.8. Metodología de solución	49
<b>CAPÍTULO 3: ANÁLISIS TÉRMICO Y CALORIMETRÍA</b>	<b>53</b>
1. Introducción	54
2. Equipos de Análisis Térmico y Calorimétricos	55
2.1. Introducción	55
2.2. Termogravimetría (TG)	56
2.2.1. Análisis Termogravimétrico TGA	56
2.2.2. Calorímetro de Barrido Diferencial DSC	61
3. Tratamiento de los Resultados del Análisis Térmico	64
3.1. Introducción	64
3.2. Métodos de Estudio	70
3.2.1. Método de Ozawa	70
3.2.2. Método de Kissinger	72
3.2.3. Método de Friedman	74
3.2.4. Método de Vyazovkin	75
3.3. Métodos Matemáticos de Ajuste	78
<b>CAPÍTULO 4: MODELO FIRE DYNAMICS SIMULATOR</b>	<b>79</b>
1. Introducción	80
2. Características del Modelo FDS	81
3. Limitaciones del Modelo FDS	82
4. Modelo de Pirólisis	82
<b>CAPÍTULO 5: REDES NEURONALES</b>	<b>86</b>
1. Introducción	87
2. Similitud con el Sistema Nervioso de los Animales	88
3. Características de las Redes Neuronales Artificiales	89
4. La Estructura de la Neurona	91
5. Arquitectura de la Neurona	95
6. Entrenamiento de la Red	98
7. Tipos de Redes Neuronales	100
7.1. El Perceptrón Simple	101

7.2. La Red de Hopfield	101
7.3. El Perceptrón Multicapa	102
7.4. Red Competitiva	102
7.5. Redes Neuronales ART1	103
7.6. Mapas de Kohonen. Redes Neuronales Autorganizativas	103
7.7. Red Neuronal de Regresión General	103
<b>CAPÍTULO 6: RED NEURONAL DE REGRESIÓN GENERAL</b>	<b>104</b>
1. Introducción	105
2. Fundamentos Matemáticos	106
3. GRNN en Matlab	111
<b>CAPÍTULO 7: ALGORITMOS GENÉTICOS</b>	<b>114</b>
1. Introducción	115
2. Aplicación	116
2.1. Ventajas de los Algoritmos Genéticos	117
2.2. Desventajas de los Algoritmos Genéticos	118
3. Principios de los Algoritmos Genéticos	119
<b>CAPÍTULO 8: DESARROLLO DEL MODELO</b>	<b>122</b>
1. Introducción	123
2. Modelo de Obtención del Triplete Cinético	124
2.1. Reacciones del Material	125
2.2. Mecanismo Global de Reacción	128
2.3. Método de Vyazovkin y Ozawa	132
3. Modelo STA en FDS	139
3.1. Desarrollo del Modelo Computacional del Aparato de Análisis Térmico Simultáneo	139
3.2. Análisis de Sensibilidad	143
3.2.1. Influencia de la Energía de Activación	144
3.2.2. Influencia del Factor Preexponencial	145
3.2.3. Influencia del Coeficiente de Absorción	147
3.2.4. Influencia del Calor de Reacción	148
4. Obtención de Parámetros con el Empleo de Inteligencia Artificial	149

4.1.	Redes Neuronales	150
4.1.1.	Introducción	150
4.1.2.	Parámetros de Entrada y de Salida del Modelo	150
4.1.3.	Desarrollo de la Red Neuronal	151
4.2.	Algoritmos Genéticos	153
4.2.1.	Descripción del Método General	153
4.2.2.	Fase Previa	153
4.2.3.	Fase Iterativa de Procesado	154
4.2.4.	Importancia de la Definición Previa de los Parámetros del Proceso de Optimización	156
4.2.5.	Adaptación del Método	157
<b>CAPÍTULO 9: RESULTADOS DEL MODELO</b>		159
1.	Resultados de la Obtención del Triplete Cinético	160
2.	Resultados con los Algoritmos Genéticos	165
3.	Resultados de la Red Neuronal	168
4.	Comparativa de los Resultados	172
<b>CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES</b>		174
<b>REFERENCIAS</b>		178
<b>ANEXOS</b>		189
	Anexo I: Funciones del Modelo de Obtención del Triplete Cinético	190
	Anexo II: Funciones del Modelo de Redes Neuronales	201
	Anexo III: Ficheros FDS resultantes de los ajustes.	206

# **ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS**

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Páginas
Tabla 1. Clasificación principal de los métodos termoanalíticos y calorimétricos. ....	55
Tabla 2. Conjunto de modelos de reacción para la descripción de las transformaciones térmicas en los sólidos seleccionados por Khawam y Flanagan. ....	66
Tabla 3. Valores obtenidos de la división de la descomposición térmica del material en las diversas reacciones.....	127
Tabla 4. Clasificación de las expresiones matemáticas de los mecanismos de reacción.....	131
Tabla 5. Parámetros obtenidos para los ensayos del polietileno en una atmosfera de oxígeno.....	132
Tabla 6. Variación de los parámetros en los ensayos para el estudio del análisis de sensibilidad.....	144
Tabla 7. Parámetros de entrada auxiliares al modelo.....	160
Tabla 8. Parámetros para definir el modelo de reacción.....	161
Tabla 9. Datos de la descomposición del material en cada reacción.....	165
Tabla 10. Rango de los parámetros de variación en el algoritmo genético para el ajuste al comportamiento del STA.....	166
Tabla 11. Resultados obtenidos en los distintos parámetros.....	168
Tabla 12. Rango de los parámetros de variación en los datos de entrada para el entrenamiento de la red neuronal.....	168
Tabla 13. Parámetros obtenidos con la red neuronal.....	169

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras	Páginas
Figura 1. Comportamiento del material carbonizado en la transición del quemado. ....	10
Figura 2. Sistema del volumen de control.....	50
Figura 3. Termobalanza descrita por Honda. ....	57
Figura 4. Curva TG del $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ obtenida por Honda .....	57
Figura 5. Curva TG del PRS03.....	59
Figura 6. Curva DTG del PRS03 .....	59
Figura 7. Esquema de los portamuestras del DSC.....	61
Figura 8. DSC del PRS03 en atmósfera de aire a 10HR.....	62
Figura 9. Ensayo STA, combinación del DSC y del TG. ....	63
Figura 10 Partes de una neurona, modificado de Neural Network a Comprehensive Foundation. ....	89
Figura 11 Estructura de una neurona. ....	92
Figura 12. Unión de las capas de una red neuronal. ....	92
Figura 13 Curva de la función sigmoideal asimétrica .....	93
Figura 14 Curva de la función sigmoideal simétrica con $c=0.5$ .....	94
Figura 15 Curva de la función de Threshold con $c=0.1$ .....	94
Figura 16 Curva de la función de distribución exponencial con $c=0.5$ . ....	95
Figura 17 Curva de la proporción polinómica con $c=0.5$ y $n=2$ .....	95
Figura 18 Red de alimentación unidireccional con una sola capa.....	96
Figura 19 Red de alimentación unidireccional multicapa. ....	97
Figura 20 Redes recurrentes. ....	97
Índice de Tablas y Figuras	xii

Figura 21 Diagrama de bloques de la GRNN. ....	106
Figura 22 Arquitectura de la red neuronal de regresión general (guía de usuario Matlab).....	112
Figura 23. Obtención de los puntos de cambio de reacción para distintos flujos de calentamiento del polietileno PRS03 en una atmosfera de aire. ....	126
Figura 24. Parámetros necesarios para la obtención del mecanismo de reacción. ....	129
Figura 25. Arbol de reconocimiento de los mecanismos de reacción. ....	130
Figura 26. Ajuste de la curva $\phi$ mediante parábolas definidas por tres puntos. ....	133
Figura 27. Primer rastreo del punto mínimo de la curva para un paso de 25.000 kJ/kmol. ....	134
Figura 28. Segundo rastreo del punto mínimo de la curva para un paso de 1.000 kJ/kmol. ....	135
Figura 29. Energías de activación por reacciones. ....	135
Figura 30. Energía de activación global del PE por superposición de las energías por reacción. ....	136
Figura 31. Comparación de las energías de activación obtenidas mediante los métodos de Vyazovkin y de Ozawa-Flynn-Wall, con la consideración de una única reacción. ....	137
Figura 32. Factor Preexponencial por reacciones. ....	138
Figura 33. Esquema y modelo del STA. ....	139
Figura 34. Esquema del STA.....	141
Figura 35. Esquema de la vista en planta del portamuestras del STA, así como los caminos considerados a seguir por el flujo de calor.....	141
Figura 36. Vista del camino recorrido por el flujo 1 y 2.....	141
Figura 37. Vista del camino recorrido por el flujo 3.....	142
Figura 38. Simulación DSC y TG, variando la energía de activación de la 2 <sup>a</sup> reacción. ....	145

Figura 39. Simulación DSC y TG, variando la energía de activación de la 1ª reacción.....	145
Figura 40. Simulación DSC y TG, variando el factor preexponencial de la 1ª reacción.....	146
Figura 41. Simulación DSC y TG, variando el factor preexponencial de la 2ª reacción.....	147
Figura 42. Efecto del Coeficiente de Absorción en el Material. ....	147
Figura 43. Simulación DSC y TG, variando el coeficiente de absorción de la 1ª reacción.....	148
Figura 44. Simulación DSC y TG, variando el calor de reacción de la 1ª reacción. ....	148
Figura 45. Simulación DSC y TG, variando el calor de reacción de la 2ª reacción. ....	149
Figura 46. Diagrama de flujo del proceso de optimización mediante algoritmo genético.....	152
Figura 47. Puntos considerados para el cálculo del Fitness. ....	158
Figura 48. División de las reacciones mediante el empleo de los picos de la DDTG. ....	161
Figura 49. Obtención de los Parámetros de Definición del Modelo de Reacción.....	162
Figura 50. Comparación de la energía de activación global obtenida mediante los métodos de Ozawa y de Vyazovkin. ....	163
Figura 51. Energía de activación en las dos reacciones mediante el método de Vyazovkin. ....	163
Figura 52. Energía de activación global mediante la unión de las energías de cada reacción obtenidas por método de Vyazovkin. ....	164
Figura 53. Factor Preexponencial en las dos reacciones.....	165
Figura 54. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Algoritmos Genéticos.....	166
Figura 55. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Algoritmos Genéticos.....	167

Figura 56. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales. ....	169
Figura 57. Comparación del TG del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales. ....	169
Figura 58. Variación de Temperaturas entre las Muestras del STA. ....	170
Figura 59. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales. ....	171
Figura 60. Comparación del TG del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales. ....	171
Figura 61. Comparativa de los resultados de la curva DSC para el ajuste por Redes Neuronales y por Algoritmos Genéticos. ....	172
Figura 62. Comparativa de los resultados de la curva TG para el ajuste por Redes Neuronales y por Algoritmos Genéticos. ....	172

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La existencia de incendios está presente en nuestro planeta antes incluso que la raza humana y seguirán en él incluso después de nuestra desaparición ya que forman parte de la propia naturaleza de nuestro planeta. El fuego ha permitido prosperar a la raza humana convirtiéndola en la dominadora del planeta, una vez que pudo controlarlo. Pero, ¿es cierto que el ser humano haya sido capaz de controlar el fuego? La respuesta a esta pregunta es ambigua, ciertamente hemos sido capaces de utilizarlo y de controlarlo en cierto modo, cuando se trata de un incendio pequeño y aislado, pero cuando se trata de un gran incendio no resulta tan fácil ni rápido su control.

Las investigaciones sobre los incendios comenzaron a tener un papel importante en la sociedad a finales del siglo XIX, estando más cubiertas cada vez las necesidades de supervivencia en el marco de la sociedad desarrollada, fue cobrando cada vez más interés colectivo cubrir el segundo escalón de la Pirámide de Maslow, la seguridad. Un evento clave que causó el interés en la moderna tecnología del incendio fueron los grandes incendios de Chicago en 1871 [3]. Estos incendios redujeron Chicago a cenizas, lo que supuso un fuerte golpe para los norteamericanos que vieron como sus grandes rascacielos, muestra de su modernidad no eran seguros, sino todo lo contrario, lo cual tuvo como consecuencia este aumento de interés en su estudio y conocimiento. Por otra parte, estos programas de investigación servían de poca ayuda, al ser relativamente lentos, mientras que los incendios podían arrasarse una gran ciudad en una o dos noches.

Esta realidad da forma a la idea que hoy en día tenemos de la prevención de incendios, ya que no somos capaces de controlarlos una vez desarrollados, vamos a poner todos nuestros esfuerzos en su prevención.

En esos tiempos los métodos empleados para el estudio de los incendios y su propagación eran básicamente los ensayos experimentales a escala real. Entre los años 1930 y 1940 se llevaron a cabo en Japón, gran cantidad de ensayos en construcciones de madera, mostrando como resultados la curva de temperatura frente a tiempo, la cual se conocía como Curva de Resistencia al Calentamiento en Incendios.

Pero no debemos centrarnos únicamente en la propagación del incendio, además de la importancia de la propagación del supuesto suceso de incendio, es de suma importancia el conocimiento del comportamiento de los materiales presentes, así como el conocimiento de los gases de combustión producidos, para lo cual también se debían apoyar en los productos gaseosos generados en dichos incendios. Para ello, también fue fundamental la realización de ensayos.

Ya en 1963, Dufour [4] realizó una recopilación de datos relativos a los productos de combustión de los materiales de construcción, e incluyó datos experimentales de polímeros que contenían nitrógeno de informes no publicados de Hobbs y Patten [5] y McDermott y Critchfield [6]. Por su parte, Sumi y Tsuchiya realizaron un estudio de los productos de combustión producidos por cinco materiales diferentes, donde determinó la peligrosidad del HCN que se produce cuando el combustible contiene nitrógeno [7].

Por otra parte, es de suma importancia la consideración de la resistencia de los materiales sometidos a las altas temperaturas ocasionadas en los incendios. Es importante conocer y en su caso predecir la resistencia de dichos materiales y estructuras en caso de grandes edificios [8] para mejorar las condiciones de trabajo de los equipos de salvamento. También son de suma importancia en el ámbito de los trabajos de salvamento y del estudio de la seguridad de las personas, los efectos psicológicos del incendio [9].

De esta necesidad nace el concepto de análisis térmico, el cual es definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimétrico (ICTAC) como el grupo de técnicas en las cuales las propiedades de una muestra son monitorizadas frente al tiempo o frente a la temperatura, mientras que la temperatura de la muestra, en una atmosfera específica, es programada.

Pudiendo ser programada en calentamiento o enfriamiento a una velocidad fija o variable. Recibe distintos nombres atendiendo a la propiedad que se mida, si se mide calor tenemos la calorimetría, si medimos la masa, tenemos la termogravimetría, el volumen la dilatometría, etc. En cuanto al proceso que tiene lugar en el material debido al calentamiento al que se le somete, puede ser la descomposición térmica o la degradación térmica. Siendo el primero, un proceso que causa cambios de las especies químicas y el segundo, el proceso en el cual la acción del calentamiento causa una pérdida en las propiedades físicas, mecánicas o eléctricas.

La emisión de gases es debida, por lo tanto, a la descomposición de la fase sólida, que se explica por qué debido al aumento de temperatura a que está sometido un material, este sufre diversos procesos internos por los cuales va emitiendo gases en su descomposición y puede entrar en ignición a una determinada temperatura. En su descomposición, un material pasa normalmente por un número incalculable de procesos internos, los cuales pueden ser debidos a la pirólisis o a la oxidación térmica del mismo.

La pirólisis consiste en el proceso de descomposición térmica del material sólido en ausencia, o sin dependencia de un agente oxidante. La pirólisis se basa en un proceso endotérmico del material, el cual requiere de absorber energía para realizar dicho proceso. La pirólisis es un parámetro clave en la ignición del material, en la posterior propagación de la llama y en los procesos de quemado durante los primeros procesos de quemado en su crecimiento, ya que en su desarrollo genera gases combustibles que a determinada temperatura entrarán en ignición con el agente oxidante [10]. Por su parte, en la oxidación térmica sí que interviene el agente oxidante, siendo en este caso un proceso exotérmico, es decir libera calor al producirse.

Las características térmicas de los materiales se pueden obtener mediante la realización de alguno de los diferentes tipos de ensayos existentes [11, 12]. Existen diversos tipos de ensayos que podemos realizar, por un lado están los ensayos realizados mediante aparatos termogravimétricos, como puede ser el cono calorimétrico, con el que podemos obtener información del proceso de combustión [13, 14, 15], pudiendo obtener la caracterización y cuantificación de los gases liberados, características de los humos (velocidad de producción, opacidad, concentración de partículas sólidas, etc.) y la velocidad de cesión de calor [16].

En este punto también se incluye el aparato de análisis térmico simultáneo (STA) [17, 18, 19], el cual combina al calorímetro de escala diferencial (DSC) con el aparato de análisis termogravimétrico (TGA). Las funciones básicas del STA nos permiten obtener la pérdida del material estudiado y la energía implicada en los procesos de descomposición térmica del material a diferentes ritmos de temperatura de calentamiento e incluso permite el calentamiento en una atmósfera de nitrógeno para obtener solamente resultados de pirólisis.

Por otra parte, es reseñable el gran auge que en las últimas décadas han tenido las técnicas computacionales, ha permitido la creación de modelos que simulen el comportamiento tanto de materiales como de escenarios completamente definidos ante un evento de incendio. Algunos de estos programas más conocidos y utilizados en los Centros de Investigación Internacional son el Fire Dynamics Simulator (FDS) [20, 21], o el Gpyro [22,23]. Estos modelos se basan en diversos submodelos como pueden ser el de turbulencia o el de combustión. Estos submodelos tratan de aproximarse al fenómeno real con mayor o menor acierto, dependiendo de diversos factores como el material empleado, su tamaño, etc.

Así mismo, desde los años sesenta se han ido desarrollando modelos cinéticos para el estudio del comportamiento de los materiales ante una rampa de temperatura, llevando a cabo una descripción de los procesos que tienen lugar en el mismo.

Sin embargo, hay que tener en cuenta la incertidumbre que presentan estos modelos cinéticos, lo que se puede ver por la dispersión de los valores obtenidos para el estudio de un mismo material [24]. Además de influir el modelo cinético empleado, hay diversos factores que también influyen en esta dispersión de los resultados, como son las velocidades de calentamiento consideradas en los ensayos o el número de puntos de datos del ensayo a estudiar [25]. Hay que tener en cuenta también, que estos parámetros obtenidos carecen de significado físico ya que se basan en la resolución de la ecuación de Arrhenius, la cual es una ecuación inicialmente destinada para el estudio de las reacciones de la fase gaseosa [26].

Es fácil adivinar la gran importancia del análisis térmico, sobre el cual en los últimos 10 años han sido publicados más de de 32.000 artículos en revistas ISI [27, 28, 29, 30, 31].

El presente Trabajo de Fin de Máster tiene como objetivo el desarrollo de un modelo computacional que mediante técnicas de inteligencia artificial, como las redes neuronales y los algoritmos genéticos, sea capaz de obtener los parámetros cinéticos de las reacciones que tienen lugar en el proceso de pirólisis del material mediante la utilización de la hipótesis de que la reacción heterogénea de pérdida de masa, que un material sufre ante sollicitaciones térmicas específicas, puede caracterizarse mediante una ley semejante a la de Arrhenius para la cinética de las reacciones gaseosas.

De este modo, el problema consiste en la obtención de la energía de activación, el factor preexponencial y la función de definición de la geometría de reacción en función de un factor denominado “de conversión” que da cuenta de la evolución másica de la reacción con la temperatura.

Para ello se emplearán los datos de salida del equipo *Simultaneous Thermal Analysis*, STA, empleando reconocimiento de patrones para obtener el número de reacciones del material y la pendiente de las curvas. Los resultados permitirán un mejor conocimiento del comportamiento de los materiales, así como su caracterización de cara a su modelado computacional lo que a su vez permitirá proponer mejoras a los mismos, ensayando únicamente las variantes para las que el modelo proporcione resultados satisfactorios, con el consecuente ahorro económico para el fabricante por la reducción del número de ensayos a realizar. Sin duda, aun queda mucho trabajo por hacer, pero los resultados se muestran al menos, como esperanzadores; ofreciendo el inmenso potencial de la transferencia y la innovación en el ámbito del diseño de productos y materiales, así como el aprovechamiento energético de sólidos (por ejemplo bioenergía).

**CAPÍTULO 2**  
**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA**  
**FASE SÓLIDA**

# CAPÍTULO 2

## DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA FASE SÓLIDA

### 2.1 Introducción

En cuanto al proceso que tiene lugar en el material debido al calentamiento al que se le somete, es importante hacer una diferenciación entre dos términos que aunque guardan cierta relación conviene ser capaz de distinguirlos [32]. Estos términos son la descomposición térmica y la degradación térmica. Según la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM) la descomposición térmica es un proceso de grandes cambios de las especies químicas causadas por un calentamiento, siendo por su parte la degradación térmica el proceso en el cual la acción del calentamiento o de una elevada temperatura en el material, producto o conjunto causa una pérdida en las propiedades físicas, mecánicas o eléctricas [33]. Atendiendo a estas definiciones nos centraremos en la descomposición térmica ya que es la que tiene una mayor influencia en la generación y propagación de los incendios.

La descomposición térmica de los materiales está formada por una suma de gran cantidad de procesos, lo que hace de gran complejidad su estudio. La descomposición térmica forma parte de uno de los cuatro procesos principales de cambios debidos a la acción térmica sobre un material, que son la sublimación, la descomposición, la transformación cristalográfica y la fusión [34].

Al calentar suficientemente un material, lo más probable es que cuando alcance el punto de fusión, este se fusione sin estar sometido a un cambio químico. Sin embargo, en otras tantas ocasiones como resultado de ese calentamiento, el sólido puede sufrir reacciones químicas, sublimación, transiciones cristalográficas, o incluso la combinación de estos efectos.

Es importante reseñar la influencia de la presión en el proceso de descomposición térmica de la fase sólida [35], habiéndose tomado una presión igual a la atmosférica para todo el trabajo.

Existen diversos modelos para el análisis de la descomposición térmica de los materiales sólidos. Algunos de los modelos tradicionalmente empleados son demasiado específicos, al centrarse en un tipo concreto de material. Por ejemplo, el de Staggs en los materiales no carbonizables [36], el de Kuo y Hsi para los carbonizables [37], el de Di Blasi para los materiales intumescentes [38] o el de Leach y Rein para la combustión humeante [39]. Seguidamente se expondrán una serie de ellos, los cuales son de gran relevancia en la comunidad científica.

## **2.2 Modelo de quemado transitorio para materiales carbonizables de Himoto y Tanaka**

En el año 2004 Himoto y Tanaka [40] desarrollan un modelo integral para el quemado transitorio del material, que presta especial atención en el comportamiento del modelado del quemado transitorio, derivadas simples y fórmulas físicamente consistentes con algunas suposiciones. En este modelo de descomposición térmica de los materiales se diferencian tres fases principales, la fase inicial de calentamiento, la fase de pirólisis y la fase de oxidación térmica del carbonizado.

Inicialmente, le llega el flujo de calor a la cara superficial del material, éste comienza a calentarse y, por conducción, este calor se propaga con mayor o menor velocidad hacia el interior del material.

A una determinada temperatura,  $T_p$ , se empieza a producir la descomposición química conocida como pirólisis, la cual produce un gas inflamable (que puede reaccionar con el oxígeno produciendo la llama) y un carbonizado residual (que se crea sobre la superficie del material virgen disminuyendo la llegada de calor). Mientras tanto el carbonizado se oxida sobre el material produciendo calor, haciendo disminuir el flujo de calor incidente sobre el material. Mientras tanto, el carbón se oxida en la superficie, generando calor, aunque este es moderado en comparación con el de la combustión de gas inflamable.

Decimos que estamos en la fase de oxidación térmica del carbonizado, cuando todo el material virgen ha sido consumido, de modo que sólo quedan el carbonizado y la zona superior de gases generados por la oxidación térmica del carbonizado.

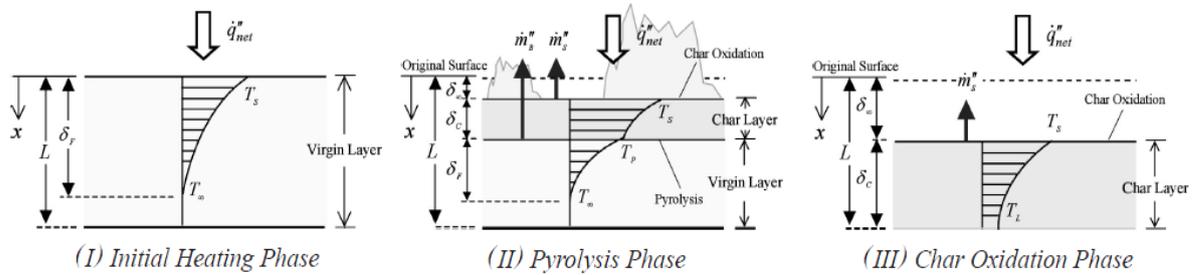


Figura 1. Comportamiento del material carbonizado en la transición del quemado.

## 2.2.1 Ecuaciones de Gobierno

La primera aproximación que lleva a cabo el modelo, es la asunción de las propiedades térmicas del material como constantes y uniformes, además no considera la humedad. La ecuación de la conducción de calor es la siguiente:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}$$

Donde  $i$  puede tomar el valor de  $F$  para representar la capa virgen (fuel), y de  $C$  para la capa del carbonizado (char).  $\alpha$  es la difusividad térmica ( $\alpha = k/\rho c$ ),  $k$  es la conductividad térmica,  $\rho$  es la densidad,  $c$  es la capacidad calorífica.

La fase de pirólisis tiene lugar en la zona situada entre el material virgen y el carbonizado a una velocidad proporcional al flujo de calor incidente. Debido a esto se puede obtener la velocidad de pérdida de masa por unidad de área como:

$$\dot{m}''_B = \frac{\left[ -k_c \left( \frac{\partial T_c}{\partial x} \right) - \left\{ -k_F \left( \frac{\partial T_F}{\partial x} \right) \right\} \right]_{x=\delta_\infty - \delta_C}}{L_p}$$

Donde  $L_p$  es el calor transferido de la pirólisis. La velocidad de la oxidación térmica del carbonizado, depende de la temperatura del material y de la concentración de oxígeno cerca de la superficie. En el caso de llevar a cabo el estudio de un incendio, se tomará la velocidad de pérdida de masa como proporcional a la fracción de masa de oxígeno,  $Y_o$ .

$$\dot{m}_S'' = \frac{Y_o}{Y_{o,\infty}} \dot{m}_{S,\infty}''$$

### 2.2.1.1 Condiciones de contorno

En la fase inicial de calentamiento, podemos encontrar dos partes diferenciadas, éstas son antes y después de la penetración térmica a la profundidad de  $\delta_F$  en un material de espesor  $L$ .

$$\begin{cases} x = 0; -k_F \left( \frac{\partial T_F}{\partial x} \right) = \dot{q}_{net}'' , & T_F = T_S \\ x = \delta_F; T_F = T_\infty , & \frac{\partial T_F}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Donde  $T_s$  y  $T_\infty$  son las temperaturas superficial y ambiental, respectivamente y  $\dot{q}_{net}''$  es el flujo de calor incidente, el cual tiene en cuenta tanto el calor transferido por radiación como por convección, y se puede obtener como:

$$\dot{q}_{net}'' \equiv \dot{q}_F'' - [\varepsilon_S \sigma (T_S^4 - T_\infty^4) + h_S (T_S - T_\infty)]$$

Con  $\dot{q}_F''$  como el flujo de calor externo desde la llama o desde el gas formado sobre el material,  $\varepsilon_S$  y  $h_S$  los coeficientes de emisividad y de transferencia de calor convectivo de la superficie del material, respectivamente.

Cuando la penetración térmica alcanza el espesor,  $L$ , del material antes de la ignición, las condiciones iniciales quedan como:

$$\begin{cases} x = 0; -k_F \left( \frac{\partial T_F}{\partial x} \right) = \dot{q}_{net}'' , & T_F = T_S \\ x = \delta_F; T_F = T_L , & \frac{\partial T_F}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Siendo  $T_L$  la temperatura en la cara trasera del material, asumiendo condiciones adiabáticas.

Después de la penetración térmica, viene la fase de la pirólisis, en la cual el material se divide en la capa de material virgen y la capa de carbonizado.

Cuando la penetración térmica en el material, es menor que el espesor del material,  $\delta_\infty + \delta_C + \delta_F < L$ , se tiene que:

$$\begin{cases} x = \delta_\infty + \delta_C; T_F = T_P \\ x = \delta_\infty + \delta_C + \delta_F; T_F = T_\infty , & \frac{\partial T_F}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Donde  $\delta_\infty$  es el descenso de espesor de la superficie,  $\delta_C$  es el espesor del carbonizado y  $T_P$  es la temperatura de la pirólisis. Para el flujo de calor incidente, hay que tener en cuenta el efecto de la oxidación térmica y de la pirólisis.

$$\dot{q}_{net}'' \equiv \dot{q}_F'' - [\varepsilon_S \sigma (T_S^4 - T_\infty^4) + h_S (T_S - T_\infty)] + \Delta H_S \dot{m}_S''$$

Siendo  $\Delta H_S$  el calor alcanzado por el carbono durante la oxidación térmica por unidad de área.

Si la profundidad de la penetración  $\delta_\infty + \delta_C + \delta_F$  alcanza el espesor del material, tenemos que:

$$\begin{cases} x = \delta_\infty + \delta_C; T_F = T_P \\ x = \delta_\infty + \delta_C + \delta_F; T_F = T_L , & \frac{\partial T_F}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

Para la capa del carbonizado, solo se tiene en cuenta una condición de contorno, al poder considerar insignificante la penetración térmica.

$$\begin{cases} x = \delta_{\infty}; -k_C \left( \frac{\partial T_C}{\partial x} \right) = \dot{q}_{net}'' , & T_C = T_S \\ x = \delta_{\infty} + \delta_C; T_C = T_P , \end{cases}$$

Por último está la fase de oxidación térmica donde se tiene que:

$$\begin{cases} x = \delta_{\infty}; -k_C \left( \frac{\partial T_C}{\partial x} \right) = \dot{q}_{net}'' , & T_C = T_S \\ x = L; T_C = T_L , & \frac{\partial T_C}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

### 2.2.1.2 Modelo integral

El modelo integral trata de resolver, mediante la obtención de soluciones aproximadas, la combustión de materiales carbonizados.

Para la fase inicial de calentamiento podemos constatar dos posibles situaciones, que  $\delta_F < L$ , o que  $\delta_F = L$ .

Cuando  $\delta_F < L$ , suponemos que el perfil de temperaturas de la capa de material virgen se aproxima a una función cuadrática.

$$T_F = A \left( \frac{x - \delta_F}{\delta_F} \right)^2 + B \left( \frac{x - \delta_F}{\delta_F} \right) + C$$

Siendo A, B y C los coeficientes de dicha función cuadrática. Considerando las condiciones de contorno vistas anteriormente para la fase de calentamiento, podemos obtener la ecuación que nos proporcione la temperatura en el interior del material a la profundidad deseada:

$$T_F = (T_S - T_\infty) \left( \frac{x - \delta_F}{\delta_F} \right)^2 + T_\infty$$

Sin embargo, esta ecuación al satisfacer únicamente las condiciones de contorno, no describe adecuadamente las condiciones térmicas del material, por lo que se emplea la ecuación de conservación de la energía para calcular  $\delta_F$ . Esta se obtiene a través de la integración de la ecuación de conducción de calor a través de la profundidad de penetración térmica,  $0 \leq x \leq \delta_F$ .

$$\rho_F c_F \frac{d}{dt} \int_0^{\delta_F} (T_F - T_\infty) dx = -k_F \left( \frac{\partial T_F}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Representando el término de la derecha el flujo de calor en la superficie del material. Por otra parte, suponiendo la distribución de temperatura calculada anteriormente, tenemos:

$$\frac{d\delta_F}{dt} = \frac{6\alpha_F}{\delta_F} - \frac{\delta_F}{T_S - T_\infty} \frac{dT_S}{dt}$$

Que proporciona la velocidad de cambio de  $\delta_F$ . Por otra parte, la temperatura superficial se calculará a partir de la condición de contorno de la superficie.

$$\dot{q}_F'' \equiv -[\varepsilon_S \sigma (T_S^4 - T_\infty^4) + h_S (T_S - T_\infty)] = \frac{2k_F}{\delta_F} (T_S - T_\infty) \rightarrow T_S = T_\infty + \frac{\dot{q}_F''}{h_{eff} + 2k_F/\delta_F}$$

Donde  $h_{eff}$  el coeficiente de transferencia de calor efectivo, el cual se obtiene:

$$h_{eff} = \varepsilon_S \sigma (T_S^2 + T_\infty^2) (T_S - T_\infty) + h_S$$

Cuando la profundidad de penetración térmica  $\delta_F$  alcanza el espesor del material  $\delta_F$ , aplicando las condiciones de contorno previamente expuestas, tenemos que la temperatura en el interior del material es:

$$T_F = (T_S - T_L) \left( \frac{x - L}{L} \right)^2 + T_L$$

Para obtener la velocidad de cambio de la temperatura en la zona posterior,  $T_L$ , se sustituye  $T_F$  en la ecuación de conservación de energía.

$$\frac{dT_L}{dt} = \frac{3\alpha_F}{L^2} (T_S - T_L) - \frac{1}{2} \frac{dT_S}{dt}$$

Por su parte,  $T_S$  resulta:

$$T_S = \frac{h_{eff} \cdot T_\infty + \frac{2k_F}{L} \cdot T_L + \dot{q}_F''}{h_{eff} + 2k_F/\delta_F}$$

En la fase de pirólisis también se puede dar la situación de que la profundidad térmica alcanzada sea menor o igual que el espesor del material sometido al estudio. En esta fase se forma la capa de carbonizado sobre la de material virgen. Cuando  $\delta_\infty + \delta_C + \delta_F < L$ , el perfil de temperaturas de la capa de carbonizado, se obtiene a partir de su aproximación a una función cuadrática, mediante la utilización de las condiciones de contorno definidas previamente.

$$T_C = \left\{ \frac{\dot{q}_{net}'' \delta_C}{k_C} - (T_S - T_P) \right\} \left\{ \frac{x - (\delta_\infty + \delta_C)}{\delta_C} \right\}^2 + \left\{ \frac{\dot{q}_{net}'' \delta_C}{k_C} - 2(T_S - T_P) \right\} \left\{ \frac{x - (\delta_\infty + \delta_C)}{\delta_C} \right\} + T_P$$

Por su parte, la ecuación de conservación de energía para la capa de carbonizado es:

$$\begin{aligned} & \rho_C c_C \frac{d}{dt} \int_{\delta_\infty}^{\delta_\infty + \delta_C} (T_C - T_\infty) dx \\ & = -k_C \left( \frac{\partial T_C}{\partial x} \right)_{x=\delta_\infty} - \left[ -k_C \left( \frac{\partial T_C}{\partial x} \right)_{x=\delta_\infty + \delta_C} \right] \\ & + \rho_C c_C (T_P - T_\infty) \frac{d(\delta_\infty + \delta_C)}{dt} - \rho_C c_C (T_S - T_\infty) \frac{d\delta_\infty}{dt} \end{aligned}$$

Donde los flujos de calor en los contornos están representados por el primer y segundo término de la parte derecha de la ecuación. Los términos tercero y cuarto nos indican los cambios de energía debidos al cambio en los contornos. Sustituyendo en esta ecuación de conservación de energía la temperatura del carbonizado, podemos obtener la ecuación de cambio de temperatura en la superficie:

$$\frac{dT_S}{dt} = \frac{\dot{q}_{net}''}{k_C} \left( \frac{3\alpha_C}{\delta_C} + \frac{1}{2} \frac{d\delta_C}{dt} \right) - \frac{T_S - T_P}{\delta_C} \left( \frac{3\alpha_C}{\delta_C} + \frac{d\delta_C}{dt} + \frac{3}{2} \frac{d\delta_\infty}{dt} \right)$$

Supuesto  $\frac{dq_{net}''}{dt} = 0$ .

Por otra parte, el perfil de temperatura del material virgen viene dado por:

$$T_F = T_\infty + (T_P - T_\infty) \left\{ \frac{x - (\delta_\infty + \delta_C + \delta_F)}{\delta_F} \right\}^2$$

Y sustituyendo esta  $T_F$  en la ecuación de conservación de energía.

$$\rho_F c_F \frac{d}{dt} \int_{\delta_\infty + \delta_C}^{\delta_\infty + \delta_C + \delta_F} (T_F - T_\infty) dx = -k_F \left( \frac{\partial T_F}{\partial x} \right)_{x=\delta_\infty + \delta_C} - \rho_F c_F (T_P - T_\infty) \frac{d(\delta_\infty + \delta_C)}{dt}$$

Y se obtiene la siguiente ecuación de la velocidad de cambio de  $\delta_L$ .

$$\frac{d\delta_F}{dt} = \frac{6\alpha_F}{\delta_F} - 3 \frac{d(\delta_\infty + \delta_C)}{dt}$$

La velocidad de pirólisis por unidad de superficie se puede escribir como:

$$\dot{m}_B'' = \frac{\left\{ \frac{2k_C}{\delta_C} (T_S - T_P) - \dot{q}_{net}'' \right\} - \frac{2k_F}{\delta_F} (T_P - T_\infty)}{L_P}$$

Sin embargo, al irse transformando el material virgen en carbonizado, se produce un cambio en su densidad con lo que la velocidad de pirólisis disminuye:

$$\frac{d(\delta_{\infty} + \delta_C)}{dt} = \frac{\dot{m}_B''}{\rho_F - \rho_C}$$

La velocidad de descenso de la superficie de carbonizado, viene descrita por la velocidad de oxidación térmica del carbonizado:

$$\frac{d\delta_{\infty}}{dt} = \frac{\dot{m}_S''}{\rho_C}$$

Finalmente tenemos el caso de que  $\delta_{\infty} + \delta_C + \delta_F = L$ , dentro de la fase de pirólisis. Entonces el perfil de temperaturas del material virgen viene dado por:

$$T_F = (T_P - T_L) \left( \frac{x - L}{\delta_F} \right)^2 + T_L$$

Como se realizo previamente para las condiciones anteriores, para obtener la velocidad de cambio de temperatura en la parte posterior de la muestra, tenemos que sustituir dicha temperatura en la ecuación de conservación de energía.

$$\frac{dT_L}{dt} = \frac{T_P - T_L}{\delta_F} \left( \frac{3\alpha_F}{\delta_F} - \frac{d(\delta_{\infty} + \delta_C)}{dt} \right)$$

Y la velocidad de pérdida de masa es:

$$\dot{m}_B'' = \frac{\left\{ \frac{2k_C}{\delta_C} (T_S - T_P) - \dot{q}_{net}'' \right\} - \frac{2k_F}{\delta_F} (T_P - T_L)}{L_P}$$

Finalmente, entramos en la fase de oxidación térmica del carbonizado, en este caso el perfil de temperaturas del material también se considera cuadrático y empleando las condiciones de contorno se obtiene:

$$T_F = (T_S - T_L) \left( \frac{x - L}{\delta_C} \right)^2 + T_L$$

Por su parte, la ecuación de conservación de energía viene dada por:

$$\rho_C c_C \frac{d}{dt} \int_{\delta_\infty}^L (T_C - T_\infty) dx = -k_C \left( \frac{\partial T_C}{\partial x} \right)_{x=\delta_\infty} - \rho_C c_C (T_S - T_\infty) \frac{d(\delta_\infty)}{dt}$$

Donde se representa el flujo de calor en la superficie y el calor perdido debido al descenso de la superficie. Con la ecuación de conservación de energía y con la temperatura del material virgen, obtenemos la velocidad de cambio de la temperatura de la capa posterior del material.

$$\frac{dT_L}{dt} = \frac{3\alpha_C}{\delta_C^2} (T_S - T_L) - \frac{1}{2} \frac{dT_S}{dt} - \frac{T_S - T_L}{\delta_C} \frac{d\delta_\infty}{dt}$$

Por último, la temperatura en la cara expuesta es:

$$T_S = \frac{h_{eff} \cdot T_\infty + \frac{2k_F}{\delta_C} \cdot T_L + \dot{q}_F''}{h_{eff} + 2k_C/\delta_C}$$

## 2.3 Modelo tridimensional de Butler, Baum y Kashiwagi

El modelo de Butler, Baum y Kashiwagi [41,42] incorpora los fundamentos hidrodinámicos de reacciones químicas y de transferencias térmicas intrínsecos al proceso intumescente. Los materiales intumescentes son aquellos que proporcionan una barrera térmica y física para disminuir el transporte de calor y la propagación de la llama en incendios.

En este modelo, se presenta el material intumescente como un fluido viscoso, la cual depende de la temperatura. Se distribuyen aleatoriamente 10.000 núcleos de burbujas infinitesimales en toda la geometría inicial del material, haciendo crecer el espesor de la capa intumescente.

Al aplicar un flujo térmico a un lado del material sube la temperatura en los núcleos de burbujas hasta alcanzar un valor crítico para la gasificación en que la burbuja comienza a crecer. Se determinan la velocidad de crecimiento, la velocidad de migración y los efectos térmicos de las burbujas mediante la resolución de las ecuaciones de masa, momento y energía para las condiciones locales. El comportamiento colectivo del sistema es la suma de los resultados de los cálculos para las burbujas individuales.

Es fácil darse cuenta de la dificultad que lleva consigo la resolución de este problema debido al gran número de burbujas que deben ser consideradas. Esto hace imposible una solución exacta de las ecuaciones de gobierno dado el complejo conjunto de condiciones de contorno en las interfases de cada burbuja y en los lados del material fundido. Por ello se realizan aproximaciones al modelo que permitan retener los detalles de los mecanismos y permita el cálculo en plazos razonables de los ordenadores actuales.

### 2.3.1 Submodelo hidrodinámico

La muestra intumesciente es considerada como un fluido incomprensible con una viscosidad y una tensión superficial dependiente de la temperatura. Inicialmente, se considera una muestra en forma de tableta rectangular que contiene un gran número de burbujas infinitesimalmente pequeñas, distribuidas por su volumen.

Siendo el radio de la burbuja individual estudiada  $R$ , esta aumenta de tamaño con la temperatura a una velocidad  $\dot{R}$ . Suponiendo las propiedades físicas del material fundido circundante son constantes, las ecuaciones de la masa y el momento se pueden resolver exactamente a través de la velocidad radial y el campo de presión:

$$\bar{u} = e_r \frac{R^2 \dot{R}}{r^2}$$

$$P = P_\infty + \rho \left[ \frac{R^2 \ddot{R} + 2R\dot{R}^2}{r} - \frac{R^4 \dot{R}^2}{2r^4} \right]$$

Donde,

$\bar{u}$  - vector velocidad;

$\hat{e}_r$  - vector unitario en la dirección radial;

$R$  - radio de la burbuja;

$r$  - cualquier distancia desde el centro de la burbuja;

$P$  - presión del material fundido;

$\rho$  - densidad del material fundido.

La presencia de un gradiente de temperatura provoca la variación espacial de la viscosidad y de la tensión superficial, lo que conjuntamente con la fuerza de flotabilidad, ocasiona que la burbuja migre.

Para el fenómeno de la intumescencia se puede asumir con seguridad que el número de Reynolds de la traslación causada por estas fuerzas es muy pequeño:

$$\text{Re} = \frac{\rho U (2R)}{\mu}$$

Donde:

$U$  - velocidad de traslación;

$\mu$  - viscosidad del material fundido.

Asumiendo también que la velocidad de traslación resultante de estas fuerzas es mucho menor que la velocidad de expansión, la burbuja conservará su forma esférica durante su crecimiento.

Los efectos de la gravedad y la tensión superficial en el movimiento de esferas son bien conocidos [43,44], pero la fuerza provocada por el gradiente de velocidad requiere ser esclarecida. Para una viscosidad variable, la ecuación de Navier – Stokes es:

$$\rho \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \bar{u} + \nabla \mu \cdot [\nabla \bar{u} + (\nabla \bar{u})^T]$$

La viscosidad del material fundido es  $\nabla\mu = \nabla T(\partial\mu/\partial T)$  y la variación de la viscosidad con la temperatura puede estimarse por la ecuación WLF (45) para los polímeros fundidos.

Para una burbuja cuya conductividad térmica es mucho menor que la del material fundido circundante, la temperatura puede aproximarse como:

$$T = T_0 + Gr\theta \left( 1 + \frac{R^3}{2r^3} \right)$$

Donde:

$\bar{G} = \partial_z G$  - es el gradiente local de temperatura y,

$\theta$  - es el ángulo medido desde la dirección positiva del eje z.

La velocidad y la presión producto del gradiente de viscosidad,  $u_1(r, \theta)$  y  $P_1(r, \theta)$  respectivamente, se asume que sean perturbaciones que se añaden a las radiales. Sustrayendo las soluciones radiales de la ecuación de Navier – Stokes y asumiendo que  $R_e \ll 1$ ,  $U \ll \dot{R}$  y  $R \cdot \frac{\partial(\ln \mu)}{\partial z} \ll 1$ , se obtendrá:

$$\bar{u}_1 = \frac{R^2 \dot{R} G}{4r} \frac{d \ln \mu}{dT} \left[ \partial_r \cos \theta \left( \frac{R^3}{r^3} - 1 \right) + \partial_\theta \sin \theta \left( \frac{R^3}{r^3} + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$P_1 = \frac{R^2 \dot{R} G \cos \theta}{r^2} \frac{d\mu}{dT} \left( \frac{7}{4} - \frac{R^3}{r^3} \right)$$

Finalmente, después de algunas transformaciones adicionales, se obtiene la velocidad de la burbuja ocasionada por el gradiente de la velocidad:

$$U = -\frac{2}{3} R \dot{R} \frac{\partial \ln \mu}{\partial T} G$$

A esta velocidad se le deben sumar las velocidades producto de la gravedad y del gradiente de tensión superficial. El campo de fluido que circunda a una sola burbuja viene dado por la suma del campo de expansión radial y el campo de fluido para una esfera que se desplaza con una velocidad  $U$ . Se asume que la distancia entre los centros de las burbujas es mucho mayor que sus radios, y por ello, parece ser una aproximación razonable que el campo de fluido total de múltiples burbujas sea igual a la suma simple de sus campos de fluido individuales.

En el modelo no se contempla el fenómeno de “explosión” de las burbujas en la superficie del material. Se incluye un mecanismo para considerar la coalición de dos burbujas consistente en que se forma una sola con volumen igual a la suma de las dos que colisionan y su centro en el centro de masas correspondiente.

### **2.3.2 Submodelo de velocidad de crecimiento**

La velocidad de crecimiento de las burbujas en un material intumesciente depende de la química de descomposición del agente “explosivo” y de las propiedades físicas del gas y del material fundido circundante. Cuando la temperatura local se incrementa suficientemente para disparar la descomposición del agente “explosivo”, la concentración de gas en el polímero fundido comienza a crecer.

La difusión del gas en las cercanías de los sitios de núcleo, proporcionada por las impurezas del material fundido, provoca que las burbujas comiencen a expandirse. Inicialmente, al crecimiento de las burbujas se opone la tensión superficial del material fundido.

En un líquido viscoso típico, la velocidad de crecimiento en las etapas posteriores es controlada por la inercia del líquido y la viscosidad mediante una combinación de efectos inerciales y térmicos y, finalmente, sólo por el transporte de calor y masa.

Sin embargo, en el material intumesciente fundido es de esperar que la resistencia viscosa al crecimiento sea la dominante hasta que los enlaces interpoliméricos y la carbonización provoquen la solidificación del material fundido. La velocidad de crecimiento también viene afectada por la disminución del agente “explosivo” que conduce a una declinación eventual de la concentración de gas en la vecindad de la burbuja.

La velocidad de crecimiento se puede obtener mediante un sencillo cálculo según las expresiones obtenidas para una solución líquido–gaseosa sobresaturada por Epstein y Plesset [46]. Se asume que la concentración del gas disuelto satisface la ecuación de difusión esférica simétrica. La convección para la expansión de la burbuja es despreciada, la concentración inicial se asume constante y también se asume que la concentración en la interfase de la burbuja es igual al de la solución saturada. La expresión resultante será:

$$\frac{dR}{dt} = DS' \left( \frac{P_0}{P_c} - 1 \right) \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \right]$$

Donde:

$D$  - coeficiente de difusión;

$S'$  - solubilidad del gas;

$P_0$  - presión inicial de sobresaturación;

$P_c$  - presión crítica mínima para la inflación de la burbuja.

Un cálculo más realista del crecimiento de la burbuja debería incluir la resistencia viscosa a su expansión, la reacción química y la respuesta de los parámetros físicos y químicos locales a la temperatura. Se están realizando esfuerzos significativos en varias direcciones al respecto.

### 2.3.3 Submodelo de transferencia térmica

En ausencia de burbujas el campo de temperaturas se determina solucionando la ecuación unidimensional de transferencia térmica.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

La muestra está sujeta a un flujo térmico aplicado a su parte superior. La muestra completa se encuentra inicialmente a la temperatura ambiente. Las condiciones iniciales y de contorno para este problema son:

$$\left. \begin{aligned} T(z,0) &= T_0 \\ \frac{\partial T}{\partial z}(z_s,t) &= -\frac{\dot{Q}''}{k} \\ \lim_{z \rightarrow -\infty} T(z,t) &= T_0 \end{aligned} \right\}$$

Donde:

$\alpha$  - difusividad térmica del material fundido;

$k$  - conductividad térmica del material;

$\dot{Q}''$  - flujo calórico aplicado;

$z_s$  - ubicación de la superficie superior en referencia a la inferior que esta a  $z = 0$ .

Asumiendo que los parámetros térmicos y el flujo calórico son constantes, la solución será:

$$T(z,t) = \frac{2\dot{Q}''}{k} \sqrt{\frac{\alpha t}{\pi}} \exp\left[-\frac{(z_s - z)^2}{4\alpha t}\right] + \frac{\dot{Q}''}{k} (z_s - z) \operatorname{erfc}\left(\frac{z_s - z}{2\sqrt{\alpha t}}\right)$$

Donde la función de error complementaria es:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Posteriormente, se valora el efecto de las burbujas de gas. Se conocen dos factores importantes que retardan el transporte de calor a través de los materiales intumescentes: el carácter endotérmico de la reacción de gasificación y las propiedades aislantes del material carbonizado final.

Por ello, se considerará una transferencia térmica en la vecindad de una burbuja solitaria asumiendo una conductividad térmica en su interior mucho menor que en su exterior y un flujo calórico endotérmico producido por la reacción de gasificación en la superficie de la burbuja.

En realidad, la descomposición del agente “explosivo” ocurre a través de todo el polímero fundido en dependencia de la temperatura real. La aplicación del calor de reacción a la superficie de la burbuja en lugar de distribuido por todo el material fundido simplifica notablemente el problema y permite obtener una solución analítica aproximada.

El campo de temperaturas en presencia de una burbuja solitaria se puede obtener sumando el campo en su ausencia  $T_1(z,t)$ , dado por la expresión anterior, con el campo local  $T_2(z,t)$  que satisfaga la ecuación de la energía apropiada y permita al campo total coincidir con la temperatura y flujo calórico en el interior de la burbuja. Un término convectivo se incluye en  $T_2$  teniendo en cuenta la expansión de la burbuja.

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \hat{e}_r \nabla T_2 = \alpha \nabla^2 T_2$$

Las condición de contorno será:

$$\hat{e}_r \nabla T_2 = -\hat{e}_r \bar{G} - \frac{\dot{q}''}{k} \quad \text{para } r = R(t)$$

Donde

$\bar{G}(t)$  es el gradiente de  $T_1$  en la localización de la burbuja  $z_b$ .

Además:

$$T_2(r,0) = 0$$

$$\text{y } T_2(r,t) \rightarrow 0 \quad \text{si } r \rightarrow \infty$$

Los efectos de un contorno dependiente del tiempo  $r=R(t)$  pueden obviarse si se procede a una sustitución de variables:

$$\frac{R^2}{L^2} \frac{\partial T_2}{\partial \tau} + \frac{R\dot{R}}{\alpha} \left( \frac{1}{\xi^2} - \xi \right) \frac{\partial T_2}{\partial \xi} = \nabla^2 T_2$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial \xi} = -GR \cos \theta - \frac{\dot{q}'' R}{k} \quad \text{para } \xi = 1$$

$$T_2(\xi,0) = 0 \quad ; \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} T_2(\xi, \tau) = 0$$

Donde:

$$\xi = \frac{r}{R(t)} ;$$

$$\tau = \frac{L^2}{\alpha} \quad - \text{ tiempo de difusión (adimensional);}$$

$L$  - distancia de interés en el material fundido (por ejemplo, distancia del centro de la burbuja a la superficie del material o la distancia hasta la burbuja más cercana).

Se asume que  $\frac{R \cdot \dot{R}}{\alpha} \ll 1$  para cualquier tiempo.

De esta forma, se alcanza una solución analítica aproximada que tiene la forma:

$$T_2 = \frac{GR^3 z}{2r^3} + \frac{\dot{q}'' R^2}{kr}$$

De nuevo, en este caso se asume que la separación de las burbujas es mucho mayor que sus radios y se obtiene la solución como la suma de la solución de la ecuación de la energía para el material fundido solo y los campos de temperatura de todas las burbujas.

### **2.3.4 El modelo total**

Los submodelos hidrodinámico, de crecimiento de las burbujas y de transferencia de calor se acoplan a medida que el modelo avanza temporalmente. Inicialmente, se definen de forma aleatoria las ubicaciones de los núcleos de burbujas y de los puntos nodales en una malla rectangular y se establecen para todos los puntos la temperatura ambiente.

Para cada instante subsiguiente se determina la temperatura, el gradiente de temperatura y las propiedades del material para cada burbuja. Si se alcanza la temperatura crítica en la ubicación concreta de una burbuja, se establece una velocidad de su crecimiento en correspondencia con su radio y el tiempo.

## **2.4 Modelo unidimensional de Lautenberger y Fernández-Pello**

El modelo unidimensional propuesto por Lautenberger y Fernández-Pello [47] es un modelo de pirólisis generalizado, el cual no se centra, como los modelos tradicionales en único tipo de material, como el modelo previamente visto de Himoto y Tanaka se centran en los materiales carbonizables o el anterior de Kashiwagi en los intumescentes.

En este modelo se resuelven ecuaciones independientes de conservación de la masa y las especies para las fases gaseosa y condensada, de la energía y del momento de la fase gaseosa. Y permite considerar una cantidad arbitraria de especies en fases condensada y gaseosa, cada una con sus propias propiedades termofísicas dependientes de la temperatura.

Se pueden especificar cualquier cantidad de reacciones de sólido a gas, de sólido a sólido y de sólido+gas a sólido+gas, en cualquier orden. Se toma en consideración tanto la transferencia por radiación en profundidad a través de un medio semitransparente, como el transporte radiactivo a través de los poros. Adicionalmente, la fusión es modelada empleando un calor específico aparente.

Se considera la hipótesis de que todos los volátiles generados dentro de un sólido durante su fase de calentamiento, escapan al ambiente sin resistencia a su fluido, a no ser que se invoque un calculador especial de la presión para obtener la distribución de presiones en el sólido, en cuyo caso el flujo resultante de volátiles se calcula en correspondencia con la ley de Darcy. También puede, si se desea, invocar un calculador del proceso de convección – difusión que posee el modelo para determinar la composición de los volátiles, incluyendo la difusión de especies del ambiente al sólido. De esta forma, se puede predecir la composición de los vapores adicionalmente al cálculo del flujo de masa de volátiles que escapa del sólido.

El modelo se ha acoplado a un algoritmo genético previamente desarrollado que ayuda en la determinación de las propiedades que se requieran de los materiales a partir de pruebas de laboratorio.

### **2.4.1. Definiciones preliminares**

Considérese un material combustible en fase condensada que puede contener  $M$  especies químicamente distintas en fase condensada (polímero puro, refuerzo fibroso de un compuesto, material carbonizado, ceniza, etc.). Dentro del sólido, la concentración de cada especie puede ser uniforme o variar espacialmente.

Cuando el sólido se calienta puede degradarse para formar  $N$  especies gaseosas químicamente diferentes. Estas incluyen fragmentos de hidrocarbano (genéricamente pirolísticos), vapor de agua, monóxido de carbono, etc.

En el modelo se emplea el subíndice 'i' (en ocasiones 'l') para denotar las especies en fase condensada y el subíndice 'g, j' para las especies gaseosas. Por ello  $Y_i$  (fracción másica de la especie  $i$ ) es la masa de la especie en fase condensada  $i$  entre la masa total de todas las especies condensadas.  $Y_{g, j}$  será la masa de la especie gaseosa  $j$  dividida entre la masa de todas las especies gaseosas.

Por cuanto la fase condensada está compuesta de  $M$  especies sólidas diferentes, cada cual con propiedades termofísicas individuales, las propiedades efectivas que aparezcan en las ecuaciones de conservación que serán presentadas posteriormente deben ser calculadas a partir de su composición local, ponderando la masa o la fracción de volumen apropiada, donde la masa y la fracción de volumen serán:

$$X_i = \frac{\bar{\rho} Y_i}{\rho_i}$$

Donde:

$X_i$  - fracción de volumen de la especie  $i$ ,

$\bar{\rho}$  - densidad promedio:

Otros parámetros que también serán ponderados por la fracción de volumen se muestran a continuación:

- |  |  |
|--|--|
| - Emisividad:                          | $\bar{\varepsilon} = \sum X_i \varepsilon_i$ |
| - Coeficiente de absorción radiactiva: | $\bar{\kappa} = \sum X_i \kappa_i$           |
| - Porosidad:                           | $\bar{\psi} = \sum X_i \psi_i$               |
| - Permeabilidad:                       | $\bar{K} = \sum X_i K_i$                     |
| - Conductividad térmica efectiva:      | $\bar{k} = \sum X_i k_i$                     |

La densidad de cada especie en fase condensada, empleada para obtener la densidad promedio, se asume que varía con la temperatura según la relación:

$$\rho_i(T) = \rho_{0,i} \left( \frac{T}{T_r} \right)^{n_{\rho,i}}$$

Donde:

$\rho_{0,i}$  - densidad inicial de la especie  $i$  (a la temperatura  $T_r$ ),

$T_r$  - temperatura de referencia, usualmente igual a 300 K.

La conductividad térmica de cada especie en fase condensada se divide en un componente sólido,  $k_{s,i}$ , y otro radiactivo,  $k_{r,i}$ . Siendo este segundo atribuido a la transferencia térmica radiactiva a través de los poros y puede ser el modo dominante de transferencia térmica en los materiales carbonizados a altas temperaturas.

La conductividad térmica efectiva de la especie  $i$  será:

$$k_i(T) = k_{s,i}(T) + k_{r,i}(T) = k_{0,i} \left( \frac{T}{T_r} \right)^{n_{k,i}} + \gamma_i \sigma \cdot T^3$$

Donde  $\gamma_i$  es un parámetro de la conductividad térmica radiactiva con unidades de longitud que depende de la estructura de los poros y  $\sigma$  la constante de Stefan – Boltzmann o diámetro de colisión.

El calor específico de la especie  $i$ , dependiente de la temperatura, es la suma de un calor específico de referencia ( $c_{b,i}$ ) y del incremento aparente del calor específico por el calor latente de la fusión ( $c_{m,i}$ ):

$$\left. \begin{aligned} c_i(T) &= c_{b,i}(T) + c_{m,i}(T) \\ c_{b,i}(T) &= c_{0,i} \left( \frac{T}{T_r} \right)^{n_{c,i}} \end{aligned} \right\}$$

Para polímeros que se funden, el calor latente de la fusión se asume distribuido por una función gaussiana centrada en  $T_m$  (la temperatura de fusión):

$$c_{m,i}(T) = \frac{\Delta H_{m,i}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{m,i}} \exp\left(-\frac{(T-T_{m,i})^2}{2\sigma_{m,i}^2}\right)$$

Donde:

$\sigma_{m,i}^2$  - varianza del calor latente de fusión.

La asunción que se hace en la ecuación anterior de que una especie no tiene un punto de fusión bien definido no es considerada por los autores necesariamente un defecto del modelo, ya que sólo los sólidos cristalinos poseen una temperatura de fusión bien definida.

La mayoría de los polímeros son una mezcla de componentes cristalinos y amorfos de tal forma, que la fusión (o el ablandamiento de los componentes amorfos) ocurre usualmente en un rango finito de temperaturas.

La entalpía práctica de la especie  $i$  a la temperatura  $T$  se determina mediante la integral:

$$h_i(T) = \int_{T^0}^T (c_{b,i}(\theta) + c_{m,i}(\theta)) d\theta = \frac{c_{0,i}}{n_{c,i} + 1} \left[ T \left( \frac{T}{T_r} \right)^{n_{c,i}} - T^0 \left( \frac{T^0}{T_r} \right)^{n_{c,i}} \right] +$$

$$\frac{\Delta H_{m,i}}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{T - T_{m,i}}{\sqrt{2}\sigma_{m,i}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{T^0 - T_{m,i}}{\sqrt{2}\sigma_{m,i}} \right) \right]$$

Siendo:

$T^0$  - temperatura en el estado de referencia.

La entalpía y el calor específico promediados se determinan como cantidades ponderadas por masa:

$$\left. \begin{aligned} \bar{c} &= \sum_{i=1}^M Y_i c_i \\ \bar{h} &= \sum_{i=1}^M h_i Y_i \end{aligned} \right\}$$

Adicionalmente a las propiedades de la fase condensada hasta ahora descritas, es necesario definir múltiples parámetros de la fase gaseosa. La densidad de la fase gaseosa se calcula de la ley de gases ideales:

$$\bar{\rho}_g = \frac{P \bar{M}_g}{RT_g}$$

Donde:

$P$  – presión del gas,

$R$  – constante universal de los gases,

$\bar{M}_g$  - peso molecular promedio calculado a partir de las fracciones de volumen locales de todas las especies gaseosas.

El calor específico de la especie gaseosa  $j$  se asume de la forma:

$$c_{p,j}(T) = a_{0,j} + a_{1,j}T + a_{2,j}T^2 + a_{3,j}T^3$$

Por ello, la entalpía práctica de la especie gaseosa  $j$  será:

$$\begin{aligned} h_{g,j}(T) &= \int_{T^0}^T c_{pg,j}(\tau) d\tau \\ &= a_{0,j}(T - T^0) + \frac{1}{2} a_{1,j}(T^2 - T^{0^2}) + \frac{1}{3} a_{2,j}(T^3 - T^{0^3}) + \frac{1}{4} a_{3,j}(T^4 - T^{0^4}) \end{aligned}$$

La entalpía práctica promediada de la fase gaseosa también es ponderada por masa:

$$\bar{h}_g = \sum_{j=1}^N Y_{g,j} h_{g,j}$$

La viscosidad de la especie gaseosa  $j$ ,  $\mu_j$ , se estima de la teoría de Chapman – Enskog [48]:

$$\mu_j = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_j T}}{\sigma_j^2 \Omega_\mu}$$

Donde:

$M_j$  - peso molecular de la especie gaseosa  $j$ ,

$\sigma_j$  - diámetro de colisión en Å,

$\Omega_\mu = \Omega_{\mu}(T^*)$  - integral de colisión,

$T^* = \frac{k_b T}{\varepsilon}$  - temperatura adimensional,

$k_b$  - constante de Boltzmann,

$\varepsilon$  - máxima energía de atracción entre un par de moléculas.

$\sigma_j$  y  $\left(\frac{\varepsilon}{k_b}\right)_j$  son parámetros del modelo que describen la viscosidad de la especie gaseosa  $j$ . Estos junto con la función  $\Omega_\mu(T^*)$  están tabulados para múltiples gases. En aras de simplificar el modelo, se calcula la viscosidad total de la mezcla como la suma ponderada por masa de las viscosidades de los componentes individuales.

La viscosidad cinemática  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$  se emplea para implementar la ley de Darcy. Esta se obtiene dividiendo la viscosidad ponderada  $\bar{\mu}$  entre  $\bar{\rho}_g$ . Los coeficientes de difusión que se emplean en la ecuación de conservación de las especies gaseosas son también calculados por la teoría de Chapman – Enskog.

El coeficiente de difusión binario para la especie  $A$  que se difunde dentro de la especie  $B$  es:

$$D_{AB} = 0.018829 \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D, AB}}$$

Donde:

$\Omega_{D,AB}$  - es una función de  $T/(\varepsilon_{AB} \cdot k_b)$  tabulada,

$\sigma_{AB}$  y  $\varepsilon_{AB}$  - parámetros ponderadamente promediados entre las moléculas de  $A$  y  $B$ :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{AB} &= \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \\ \varepsilon_{AB} &= \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \end{aligned} \right\}$$

En el modelo se le asigna la misma difusividad a todas las especies, tomada como la del oxígeno en la especie primaria de la pirólisis, usualmente la especie 1. Esta aproximación es justificada por los autores porque se conoce muy poco sobre la composición de los gases volátiles.

De lo anterior se infiere que las propiedades de la fase condensada dependientes de la temperatura son incorporadas de una forma simplificada como dependencias funcionales de la temperatura de  $k$ ,  $\rho$  y  $c$  que se asumen a priori. Sin embargo, no pueden ser incluidas dependencias detalladas de estas propiedades de la temperatura.

Esto no es necesariamente un inconveniente ya que son muy raras las mediciones detalladas y exactas de  $k(T)$  ó  $c(T)$ , sobre todo para temperaturas superiores a los 300° C que son las más relevantes en la combustión de la masa. Adicionalmente hay muy pocas mediciones detalladas disponibles de las propiedades de las especies intermedias como el material carbonizado y la ceniza.

La generalidad de esta formulación puede ser constatada, por ejemplo, por el hecho de que si se decide considerar una especie en fase condensada con calor específico constante y sin fusión, solo debe hacerse  $n_{c,i} = 0$  y  $\Delta H_{m,i} = 0$ . De forma similar, el transporte radiactivo a través de los poros de la capa carbonizada se puede simular dando un valor de  $\gamma_i$  distinto de cero en la ecuación correspondiente mientras que este transporte puede ser eliminado haciendo simplemente  $\gamma_i = 0$ .

## 2.4.2. Conservación de la masa y las especies de la fase condensada

Un aspecto clave de este modelo es que está especialmente diseñado para acomodarse a los cambios de volumen, tanto producto del consumo de material (regresión de la superficie) como al abultamiento (atribuible al decrecimiento de la densidad de un sólido con la temperatura o intumescencia).

Esto se logra asumiendo que cada celda del mallado (con altura  $\Delta z$ ) es permeable a la transferencia másica de fase condensada. Con ello si la densidad de la fase condensada se mantiene constante pero los gases escapan (por ejemplo, como resultado de la pirólisis), entonces  $\Delta z$  disminuye para conservar la masa.

Por el contrario,  $\Delta z$  se incrementará si la densidad disminuye y no hay escape de gases. Producto de esta formulación, el espaciado de celdas  $\Delta z$  aparecerá en las ecuaciones de conservación de la masa y las especies de la fase condensada. La forma continua de la ecuación de conservación de la masa de la fase condensada será:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\Delta z) + \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}'' \cdot \Delta z = 0$$

Donde:

$\dot{\omega}_{j,net}''$  - es la velocidad de formación neta (producción menos destrucción) de la especie gaseosa  $j$  por unidad de volumen.

La ecuación de conservación de las especies de la fase condensada será:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\Delta z Y_i) = \dot{\omega}_{i,net}'' \cdot \Delta z$$

Puede resultar inusual el que  $\Delta z$  aparezca en una ecuación de conservación. Sin embargo, estas ecuaciones constituyen un sistema cerrado ya que representan  $M+1$  ecuaciones con  $M+1$  incógnitas. Específicamente, cada uno de los  $M$  valores de  $\bar{\rho}\Delta z Y_i$  se determina de la ecuación anterior y de la ecuación previa a esta se obtiene  $\bar{\rho}\Delta z$ . Entonces cada valor de  $Y_i$  se obtendrá dividiendo  $\bar{\rho}\Delta z Y_i$  entre  $\bar{\rho}\Delta z$ . La densidad promediada se calcula de la relación:

$$\bar{\rho} = \left( \sum_{i=1}^M Y_i / \rho_i \right)^{-1}$$

Esta expresión se obtiene si sumamos ambas partes de la ecuación de fracción de volumen de la especie  $i$  para  $i$  desde 1 hasta  $M$  y se despeja  $\bar{\rho}$ .

Con ello  $\Delta z$  puede definirse dividiendo  $\bar{\rho}\Delta z$  entre  $\bar{\rho}$ . Por eso, como se ha constatado  $Y_i$ ,  $\bar{\rho}$  y  $\Delta z$  son calculadas de forma independiente solucionando las dos primeras ecuaciones de la presente página.

### 2.4.3. Conservación de la masa y las especies de la fase gaseosa

La ecuación de conservación de la masa de la fase gaseosa será:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_g \bar{\psi}) + \frac{\partial \dot{m}_g''}{\partial z} = \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' - \frac{\bar{\rho}_g \bar{\psi}}{\Delta z} \frac{\partial \Delta z}{\partial t}$$

Donde:

$\dot{m}_g''$  - es el flujo másico gaseoso.

El último término de la parte derecha de la expresión anterior surge producto de la variabilidad del mallado. Ya que puede parecer inusual la aparición del tamaño de celda en la ecuación de conservación, se puede fácilmente obtener una forma alternativa pero equivalente de la ecuación previa sustituyendo en ella  $\frac{1}{\Delta z} \cdot \frac{\partial \Delta z}{\partial t}$  por lo obtenido de la ecuación de fracción de volumen de la especie  $i$ . Después de una serie de transformaciones se tendría:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_g \bar{\psi}) + \frac{\partial \dot{m}_g''}{\partial z} = \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' + \frac{\bar{\rho}_g \bar{\psi}}{\bar{\rho}} \left( \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' \right)$$

Partiendo de la ecuación inicial se puede obtener la ecuación de conservación de las especies gaseosas:

$$\bar{\rho}_g \bar{\psi} \frac{\partial Y_{g,j}}{\partial t} + \dot{m}_g'' \frac{\partial Y_{g,j}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \bar{\rho}_g D \bar{\psi} \frac{\partial Y_{g,j}}{\partial z} \right) + \dot{\omega}_{j,net}''' - Y_{g,j} \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}'''$$

Como fue indicado anteriormente, el coeficiente de difusión  $D$  es dependiente de la temperatura (se obtiene de la teoría de Chapman – Enskog).

Se asumirá idéntico para todas las especies gaseosas e igual al coeficiente de difusión binaria del oxígeno molecular en el producto primario de la pirólisis. La última ecuación se soluciona por un sistema matricial tridiagonal.

#### 2.4.4. Conservación del momento de la fase gaseosa

Si asumimos que todas las especies gaseosas escapan de la fase condensada sin resistencia, el flujo resultante de la pirólisis para un momento dado, puede obtenerse por integración con respecto a  $z$ , a partir de las dos expresiones anteriores:

$$\dot{m}_g''(z) = - \int_{\delta}^z \left[ \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' - \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_g \bar{\psi}) + \frac{\bar{\rho}_g \bar{\psi}}{\bar{\rho}} \left( \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' \right) \right] d\xi$$

Donde:

$\delta$  - es el espesor del material.

El signo negativo en la ecuación viene dado porque se define como flujo positivo aquel que penetra en el sólido, o sea, en la dirección positiva de  $z$ . El flujo másico calculado es usualmente “manipulado por la fuente” lo que significa que el flujo es manipulado por el primer término de la parte derecha de la ecuación que define la generación de volátiles gaseosos.

Sin embargo, se puede prever una situación en que no hay generación de volátiles gaseosos y la densidad de la fase condensada es constante, aunque el flujo másico calculado por la ecuación es distinto de cero, por ejemplo producto de un medio poroso que es calentado y esto ocasiona una disminución de la densidad de la fase gaseosa. Entonces un flujo másico distinto de cero surge motivado por el segundo término de la parte derecha de la ecuación anterior.

En lugar de usar la expresión anterior para calcular el flujo másico, se tiene la opción de invocar un calculador de presión para obtener la distribución de presiones dentro del sólido.

Entonces el flujo másico se calculará en correspondencia al gradiente de presión acorde a la ley de Darcy [49]:

$$\dot{m}_g'' = -\frac{\bar{\kappa}}{\bar{\nu}} \frac{\partial P}{\partial z}$$

Donde:

$\bar{\kappa}$  - permeabilidad promedio,

$\bar{\nu}$  - viscosidad cinemática promedio.

Se puede obtener una ecuación para la presión sustituyendo la ecuación anterior en la inicial de conservación de la masa y empleando la ley de los gases ideales:

$$\frac{\psi \bar{M}_g}{RT_g} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\nu}} \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,net}''' + \bar{\rho}_g \bar{\psi} \left( \frac{1}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} - \frac{1}{M_g} \frac{\partial M_g}{\partial t} - \frac{1}{\bar{\psi}} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} - \frac{1}{\Delta z} \frac{\partial \Delta z}{\partial t} \right)$$

Nótese que esta ecuación es similar por su forma a la ecuación de conducción de calor. Ella se soluciona con un calculador matricial tridiagonal, tratando toda la parte derecha de la ecuación como un término fuente único.

## 2.4.5. Conservación de la energía

La ecuación de conservación de la energía de la fase condensada puede ser formulada en términos de la entalpía, que fue definida para la especie  $i$  anteriormente.

Entonces:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\bar{h})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\dot{m}''\bar{h}_g) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\bar{k}}{\bar{c}}\frac{\partial\bar{h}}{\partial z}\right) + \frac{\partial\dot{q}_r''}{\partial z} + \dot{Q}''' - \frac{\bar{\rho}\bar{h}}{\Delta z}\frac{\partial\Delta z}{\partial t}$$

Donde:

$\dot{q}_r''$  - flujo térmico radiactivo,

$\dot{Q}'''$  - generación de calor por unidad de volumen.

Aquí se han despreciado los cambios que en la energía cinética, la potencial y el trabajo del entorno, ha podido realizar el sistema.

La ecuación anterior puede ser simplificada introduciendo la ecuación de continuidad de la fase condensada:

$$\bar{\rho}\frac{\partial\bar{h}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\dot{m}''\bar{h}_g) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\bar{k}}{\bar{c}}\frac{\partial\bar{h}}{\partial z}\right) + \frac{\partial\dot{q}_r''}{\partial z} + \dot{Q}''' + \bar{h}\sum_{j=1}^N\dot{\omega}_{j,net}'''$$

Esta ecuación se soluciona igualmente con un calculador matricial tridiagonal.

El flujo térmico radiactivo en profundidad es:

$$\dot{q}_r'' = -\bar{\varepsilon}\dot{q}_e'' \exp\left[-\int_0^z \bar{\kappa}(\xi)d\xi\right]$$

Donde:

$\bar{\varepsilon}$  - emisividad térmica promedio,

$\bar{\kappa}$  - coeficiente de absorción radiactiva promedio,

$\dot{q}_e''$  - flujo térmico externo.

Y la divergencia de  $q_r''(z)$  será:

$$\frac{\partial q_r''}{\partial z} = -\bar{\varepsilon} q_e'' \bar{\kappa}(z) \exp\left[-\int_0^z \bar{\kappa}(\xi) d\xi\right]$$

Nótese que si  $\bar{\kappa}$  no fuese función de  $z$ :

$$\frac{\partial q_r''}{\partial z} = -\bar{\varepsilon} q_e'' \bar{\kappa} \exp(-\bar{\kappa}z)$$

La ecuación de la energía para la fase gaseosa no se soluciona. En lugar de ello se asume que existe equilibrio térmico entre las fases gaseosa y condensada y, por tanto, la ecuación de la energía para la fase gaseosa se reduce a:

$$T_g = T$$

Esta aproximación se justifica, según los autores, porque la capacidad calórica volumétrica de la fase sólida es, como mínimo, de una magnitud en un orden superior a la de la fase gaseosa. Cabe señalar que, aunque la ecuación de la energía de la fase gaseosa no se soluciona explícitamente, se mantiene la consideración de transferencia térmica entre las fases condensada y gaseosa.

#### 2.4.6. Condiciones iniciales y de contorno

Los valores iniciales de la temperatura, la presión, las fracciones másicas de las especies gaseosas y las fracciones másicas de las especies en fase condensada se establecen por el usuario. El modelo asume que todos los valores son inicialmente uniformes a través del espesor del sólido, con excepción de las fracciones másicas de las especies en fase condensada. El usuario especifica cierto número de capas y las fracciones másicas de las especies de fase condensada asociadas a cada una de ellas para simular una estructura multicapas o multilaminar. Para un sólido homogéneo existirá una capa única.

La condición de contorno para la ecuación de la energía en la cara frontal ( $z = 0$ ) es un balance entre la radiación térmica incidente, por un lado, y las pérdidas de calor por emisión radiante y el enfriamiento newtoniano, por el otro. Si  $\bar{\kappa}|_{z=0} \neq \infty$  entonces no se observará radiación en la superficie porque será absorbida volumétricamente en profundidad. La condición de contorno en la cara posterior es una de las siguientes alternativas: (1) un enfriamiento newtoniano al ambiente, ó (2) la pérdida de calor a través de una brecha (caracterizada por una resistencia de contacto especificada por el usuario) a un sustrato inerte subyacente (por ejemplo, silicato de calcio) con espesor y propiedades térmicas especificadas también por el usuario.

La condición de contorno de la cara posterior del sustrato será un enfriamiento newtoniano al ambiente.

No se requieren condiciones de contorno para la ecuación de conservación de las especies de la fase condensada ya que el modelo asume que no existe masa en fase condensada que cruce una celda. Las condiciones de contorno para la ecuación de evolución de la presión serán tales que el gradiente de presión en la cara posterior sea el apropiado para asegurar la velocidad de flujo másico establecida por el usuario hacia el parte posterior del sólido. Será usualmente cero para un sustrato impermeable pero distinto de cero por ejemplo para simular una combustión latente con un flujo interno forzado. La presión en la cara frontal (anterior) se establece igual a la ambiental.

Para el calculador convectivo – difusivo de la fase gaseosa las fracciones másicas apropiadas de las especies que atraviesan la cara posterior se establecen tales que la velocidad de flujo másico de cada especie gaseosa hacia el sólido este predefinida.

Normalmente la cara posterior es impermeable y, por ello, no hay flujo de volátiles a través de ella (la principal excepción es la combustión latente con un flujo interno forzado). Como fue explicado por Patankar [50], no se requieren condiciones de contorno para las especies gaseosas en la cara frontal, a no ser que exista difusión desde el ambiente hacia el sólido.

Si este fuera el caso, la velocidad de flujo másico de las especies que se difunden del ambiente al interior del sólido se estima como:

$$\dot{m}_j^n = h_c \left( \frac{\bar{\psi}}{c_{p,g}} \right) \Big|_{z=0} (Y_{j,\infty} - Y_j|_{z=0})$$

Si el modelo se acopla a un código CFD el flujo de especies gaseosas hacia la fase condensada se calcula a partir del gradiente de la fracción másica de las especies, tal como se calculó la transferencia térmica convectiva a partir del gradiente de temperatura de la fase gaseosa.

#### 2.4.7. Velocidades de reacción y términos fuente

Las ecuaciones de conservación presentadas contienen muchos términos fuente que deben ser evaluados. Considérese un experimento termogravimétrico. Para una muestra con masa inicial  $m_0$ , la convección  $\alpha$  se define como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$$

Donde:

$m_\infty$  - masa de la muestra al final del experimento.

Para materiales que no dejan residuos (como los polímeros no carbonizables)  $m_\infty = 0$  y  $\alpha = 1 - m/m_0$ . Los datos termogravimétricos normalmente se analizan dentro del marco de un modelo cinético de la forma:

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

En la ecuación anterior,  $k(T)$  es una función que representa la dependencia de la velocidad de reacción de la temperatura mientras que  $f(\alpha)$  es el “modelo de reacción”, que usualmente se asume como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Donde:

$n$  – orden de la reacción.

Nótese que para polímeros no carbonizables:  $1 - \alpha = \frac{m}{m_0}$ .

Con muy pocas excepciones se puede asumir que  $k(T)$  asume la forma de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

donde:

$A$  – factor de frecuencia o pre-exponencial,

$E$  – energía de activación.

Combinando la ecuación anterior con la del modelo cinético se tendrá:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n$$

Las ecuaciones del modelo de reacción y de Arrhenius sirven de punto de partida para el tratamiento de las reacciones de fase sólida en este modelo. Primeramente se define  $1 - \alpha_i$ :

$$1 - \alpha_i = \frac{m_i''}{m_{0i}''} = \frac{\bar{\rho} Y_i \Delta z}{(\bar{\rho} Y_i \Delta z)_0^*}$$

Donde:

$$(\bar{\rho} Y_i \Delta z)_0^* = (\bar{\rho} Y_i \Delta z)_{t=0} + \int_0^t \dot{\omega}_{fi}''(\tau) \Delta z(\tau) d\tau$$

$\dot{\omega}_{fi}^m$  - velocidad de formación de la especie  $i$  (no de formación neta o formación menos destrucción).

Cada reacción puede ser clasificada como pirólisis térmica o como descomposición termo-oxidativa.

Sus velocidades de reacción, respectivamente, se calcularán como:

$$\dot{\omega}_{di,k}^m = \left( \frac{\bar{\rho}Y_i\Delta z}{(\bar{\rho}Y_i\Delta z)_0^*} \right)^{n_k} \frac{(\bar{\rho}Y_i\Delta z)_0^*}{\Delta z} A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad \text{para } n_{O_2,k} = 0$$

$$\dot{\omega}_{di,k}^m = \left( \frac{\bar{\rho}Y_i\Delta z}{(\bar{\rho}Y_i\Delta z)_0^*} \right)^{n_k} \frac{(\bar{\rho}Y_i\Delta z)_0^*}{\Delta z} \left[ (1 + Y_{O_2})^{n_{O_2,k}} - 1 \right] A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad \text{para } n_{O_2,k} \neq 0$$

Por lo expuesto, cada reacción se caracteriza por cuatro parámetros:

- 1)  $n_k$  - orden de reacción en el sólido restante,
- 2)  $n_{O_2,k}$  - orden de reacción en la fracción másica de oxígeno gaseoso,
- 3)  $A_k$  - factor pre-exponencial,
- 4)  $E_k$  - energía de activación.

En las ecuaciones anteriores la fracción másica de oxígeno  $Y_{O_2}$  corresponde a su valor local en la fase condensada. El exponente  $n_{O_2,k}$  describe la sensibilidad al oxígeno de la reacción  $k$ ; un valor  $n_{O_2,k} = 0$  es característico para reacciones que no involucran al oxígeno. Nótese que el caso especial en que  $n_k = 1$  y  $n_{O_2,k} = 0$ , la ecuación previa se reduce a la forma ya familiar:

$$\dot{\omega}_{di,k}^m = \bar{\rho}Y_i A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)$$

Para simplificar el tratamiento de las reacciones sólido – sólido, cada reacción transforma la especie  $i$  en no más de una especie adicional en fase condensada. Sin embargo, el usuario puede especificar múltiples reacciones que transformen a la especie  $i$  en diferentes especies.

Aquí se asume que la reacción  $k$  transforma la especie en fase condensada  $i$  en la especie en fase condensada  $l$  más gases (la composición de los gases se especificará posteriormente). Entonces, la velocidad de formación de la especie  $l$  a partir de la especie  $i$  producto de la reacción  $k$ , será:

$$\dot{\omega}_{fl,i,k}''' = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_l}{\rho_i} - 1 \right) \cdot \chi_k \right] \cdot \dot{\omega}_{di,k}'''$$

y la velocidad de formación de gases producto del consumo de la especie  $i$  por la reacción  $k$ , será:

$$\dot{\omega}_{fg,i,k}''' = \left[ \left( 1 - \frac{\rho_l}{\rho_i} \right) \cdot \chi_k \right] \cdot \dot{\omega}_{di,k}'''$$

En las dos ecuaciones previas el parámetro  $\chi_k$  es la fracción de la diferencia de densidades entra las especies  $i$  y  $l$  que se convierte en gas. Para una reacción sin carbonización no quedarán residuos y la reacción transformará completamente a la especie en fase condensada  $i$  en gases, con lo que  $\rho_l = 0$  y  $\chi_k = 1$ . En este caso,  $\dot{\omega}_{fl,i,k}''' = 0$  y  $\dot{\omega}_{fg,i,k}''' = \dot{\omega}_{di,k}'''$ .

Para una reacción de carbonización  $\chi_k = 1$  y  $0 < \rho_l < \rho_i$ , con lo que ambas ecuaciones son diferentes de cero. Esto es muy similar al enfoque tradicional de modelado de la pirólisis de materiales carbonizables.

Finalmente, las ecuaciones anteriores pueden emplearse para modelar un material intumescente estableciendo  $0 \leq \chi_k < 1$ . Si  $\rho_l < \rho_i$  se formará un sólido de menor densidad a partir de otro de mayor densidad y tendrá lugar el abultamiento para conservar la masa porque la disminución de  $\bar{\rho}$  debe compensarse con un incremento de  $\Delta z$ . En el caso extremo de que  $\chi_k = 0$ , el material se abultará sin ningún escape de gases. Son posibles valores de  $\chi_k$  entre 0 y 1, lo que provocará abultamiento (intumescencia) simultáneamente al desprendimiento de vapores gaseosos.

La magnitud de abultamiento comparada con la magnitud de volatilización está dictada por el valor de  $\chi_k$ .

Esta es realmente la forma en que actúan los materiales intumescentes ya que los agentes de intumescencia forman un material carbonizado de baja densidad acompañada de la liberación de gases.

Nótese que si sumamos las ecuaciones dos ecuaciones anteriores se obtendrá:

$$\dot{\omega}_{fl,i,k}''' + \dot{\omega}_{fg,i,k}''' = \dot{\omega}_{di,k}'''$$

Lo que significa que la velocidad de formación de la especie en fase condensada  $l$  producto de la reacción  $k$  más la velocidad de formación de gases por la reacción  $k$  es igual a la velocidad de destrucción de la especie en fase condensada  $i$  por la reacción  $k$ .

La velocidad total de destrucción de la especie en fase condensada  $i$  y la velocidad total de formación de la especie en fase condensada  $l$  se obtendrán sumando para todas las reacciones:

$$\dot{\omega}_{di}''' = \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_{di,k}'''$$

$$\dot{\omega}_{fl}''' = \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_{fl,i,k}'''$$

Entonces, la velocidad neta de creación de la especie  $i$  en fase condensada se obtiene de la diferencia:

$$\dot{\omega}_{i,net}''' = \dot{\omega}_{fi}''' - \dot{\omega}_{di}'''$$

Lo expuesto explica cómo pueden ser calculados los términos fuente netos de las ecuaciones de conservación de las especies de la fase condensada. Sin embargo, son aún necesarios los términos fuente de las ecuaciones de conservación de las especies gaseosas.

Recuérdese que ecuaciones previas dan la velocidad de formación de gases producto de la reacción  $k$ , no obstante, ésta no contiene ninguna información sobre la composición de los gases que son generados. En este caso viene especificado por una “matriz de producción de especies” que describe la distribución de las especies gaseosas formadas por cada reacción, por ejemplo, la velocidad de generación de las especies gaseosas  $j$  en la reacción  $k$  se calcula como:

$$\dot{\omega}_{j,k}''' = \dot{\omega}_{fg,i,k}''' y_{j,k}$$

Donde:

$y_{j,k}$  - matriz  $N \times K$  de producción de especies.

Los elementos de esta matriz pueden ser positivos o negativos. Los valores positivos corresponden a la producción de una especie gaseosa y los negativos, a su consumo. Normalmente, el oxígeno es la única especie que tiene un valor negativo, porque se consume, por ejemplo, en la oxidación térmica de carbonización.

Nótese que con el propósito de conservar la masa, la suma de los valores diferentes de cero de cualquier columna de la matriz debe ser igual a la unidad. La velocidad neta de formación de la especie  $j$  se obtendrá sumando todas las reacciones.

$$\dot{\omega}_{j,net}''' = \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_{j,k}''' y_{j,k}$$

Se puede observar que los términos fuente de las ecuaciones de las especies gaseosas no incluyen las reacciones gas – gas, por ejemplo la reacción del producto de la pirólisis con el oxígeno para formar productos de la combustión y ceder calor. Esto puede ser una consideración importante para los productos de la pirólisis que se mueven a través de una capa carbonizada a alta temperatura donde está presente el oxígeno, así como en los casos de modelado de la autoignición de sólidos y la transmisión de combustión latente a combustión con llama de un medio poroso. Por cuanto la ecuación de conservación de la fase gaseosa puede acomodar reacciones gas – gas, estos aspectos, según los autores, pueden ser añadidos al modelo en un futuro.

El calor de reacción asociado con la formación de cada especie gaseosa  $j$  por la reacción  $k$  se calcula mediante una “matriz de entalpía de reacción de  $N \times K$ , de forma análoga a como se hizo con la matriz de producción de especies. O sea, el calor de reacción debido a la formación de la especie gaseosa  $j$  por la reacción  $k$  será:

$$\dot{Q}_{g,k}''' = \dot{\omega}_{j,k}''' \Delta H_{j,k}$$

Al igual que en el caso anterior la matriz  $\Delta H_{j,k}$  puede tener elementos positivos o negativos. Ello significará una reacción endotérmica o exotérmica dependiendo de si la especie es creada o consumida. Sumando la ecuación anterior para todas las especies gaseosas  $j$  y todas las reacciones  $k$  obtendremos la fuente (o sumidero) de calor producto de las reacciones gaseosas:

$$\dot{Q}_g''' = \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_{j,k}''' \Delta H_{j,k}$$

Hay otros términos fuente que también deben considerarse en la ecuación de la energía atribuibles a las reacciones de fase condensada, por ejemplo, el movimiento de entalpía de la especie  $i$  de la fase condensada a la gaseosa, producto de la reacción  $k$  y los cambios en la entalpía cuando la especie  $i$  se convierte en la especie  $l$ , también producto de la misma reacción  $k$ .

$$\dot{Q}_s''' = \sum_{k=1}^K (\dot{\omega}_{fl,i,k}''' (h_i - h_l) - \dot{\omega}_{fl,i,k}''' \Delta H_{i,l} - \dot{\omega}_{fg,i,k}''' h_i)$$

El primer término de la parte derecha considera el cambio de la entalpía apreciable cuando la especie  $l$  se forma a partir de la especie  $i$  y las entalpías de ambas especies no son iguales. Si la entalpía de  $l$  es mayor que la de  $i$ , se debe absorber calor para producir la especie  $l$ , por lo que la reacción será endotérmica. Si por el contrario la entalpía de  $l$  es menor que la de  $i$ , se liberará calor durante la producción de la primera, resultando una reacción exotérmica.

El segundo término de la parte derecha es atribuible a la diferencia de las entalpías latentes o químicas de las especies  $i$  y  $l$  en sus fases condensadas. Cuando es positiva ocurrirá una reacción endotérmica y cuando negativa, exotérmica.

Finalmente, el último término representa la transferencia de entalpía de la fase condensada a la gaseosa cuando la especie  $i$  es gasificada. El término fuente en la ecuación de la energía es la suma de las dos ecuaciones anteriores:

$$\dot{Q}''' = \dot{Q}_g''' + \dot{Q}_s'''$$

#### 2.4.8. Metodología de solución

Las ecuaciones de gobierno presentadas anteriormente describen la conservación de la masa y las especies de las fases gaseosa y condensada, del momento de la fase gaseosa y de la energía de la fase sólida.

Estas ecuaciones diferenciales continuas son discretizadas para producir un sistema de ecuaciones algebraicas acopladas, siguiendo aproximadamente las recomendaciones de Patankar. La “plantilla” empleada para esta discretización se muestra en la Figura 2.

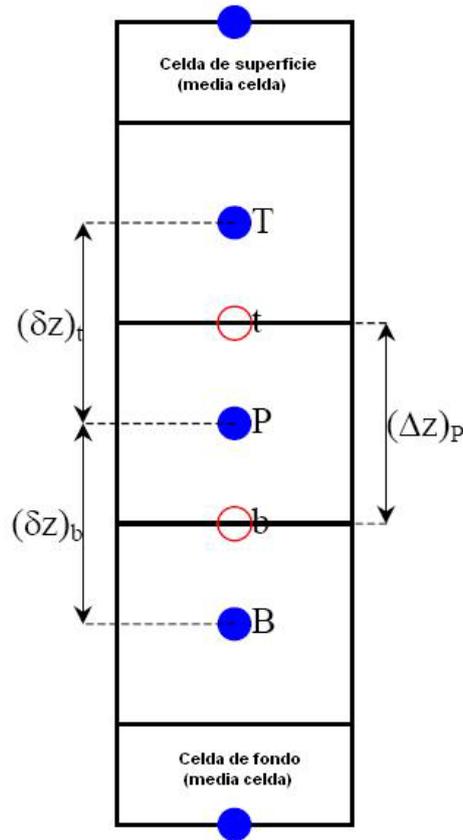


Figura 2. Sistema del volumen de control [47].

La celda P tiene como vecinas a las celdas T y B. La interfase entre las celdas P y T se designa 't' u entre P y B, como 'b'. Se asume que el valor en el centro de una celda en particular, prevalece en toda la celda.  $\Phi_T$  será la notación empleada para el valor de la variable  $\Phi$  en la celda T y  $\Phi_t$  su valor en la interfase entre P y T.

La distancia entre los puntos P y T será  $(\partial z)_t$  y entre P y B,  $(\partial z)_b$ . La altura de la celda P será  $(\Delta z)_P$ . También se designará como  $\Phi^*$  al valor de  $\Phi$  en el momento  $t$ , mientras que  $\Phi$  será el valor en  $t + \Delta t$ .

Como ejemplo, la ecuación de la energía discretizada (sin el término de absorción radiactiva en profundidad, para simplificarla), se desarrolla en:

$$-\frac{\bar{h}_P - \bar{h}_P^*}{\Delta t} + \frac{(\dot{m}'' \bar{h}_g)_b - (\dot{m}'' \bar{h}_g)_t}{(\Delta z)_P} = \left(\frac{\bar{k}}{\bar{c}}\right)_t \frac{\bar{h}_T - \bar{h}_P}{(\delta z)_t (\Delta z)_P} - \left(\frac{\bar{k}}{\bar{c}}\right)_b \frac{\bar{h}_P - \bar{h}_B}{(\delta z)_b (\Delta z)_P} + \dot{Q}_P''' - \bar{\rho}_P \bar{h}_P \sum_{j=1}^N (\dot{\omega}_{j,net}''')_P$$

Las otras ecuaciones se discretizan de manera similar. Debido a la alinealidad, se adopta una formulación totalmente implícita para la solución de las ecuaciones. Como se describió anteriormente, las ecuaciones discretizadas de conservación de la masa y las especies de la fase condensada se reducen a  $M+1$  ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas para cada punto del mallado (cada celda).

El usuario puede emplear un calculador propio totalmente implícito que utilice sobre-relajación (*over-relaxation*) para prevenir la divergencia entre iteraciones y ajustar automáticamente el paso temporal en que debiera ocurrir la divergencia. En un calculador propio, los términos fuente se dividen en componentes positivos y negativos para garantizar resultados físicamente realistas y prevenir la aparición de fracciones másicas o densidades negativas.

Las ecuaciones restantes (especies gaseosas, momento de la fase gaseosa y energía de la fase condensada) se solucionan empleando un calculador matricial tridiagonal computacionalmente eficiente.

Como en el caso de la ecuación de las especies de la fase condensada, los términos fuente de la ecuación de las especies de la fase gaseosa deben separarse en componentes positivos y negativos para asegurar que todas las fracciones másicas permanezcan positivas durante la iteración. Los coeficientes difusivos se evalúan como su valor medio armónico de la celda P y su vecina (T o B) en lugar de con su media aritmética.

Al final de cada paso temporal o iteración se conoce la entalpía ponderada por la masa ( $\bar{h} = \sum h_i Y_i$ ). Sin embargo, la temperatura debe ser extraída de esta entalpía ponderada, empleándose el método de Newton para hacerlo, de forma que se resuelve la siguiente ecuación para  $T$  donde  $\bar{h}$  y  $Y_i$  son conocidas.

$$\sum_{i=1}^M Y_i h_i(T) = \bar{h}$$

Para el caso especial de que todas las especies tengan calores específicos constantes (invariables con la temperatura, esto es  $n_{c,i} = 0, \forall i$ ) no se requerirá la iteración de Newton ya que la temperatura se obtendrá directamente como:

$$T - T^0 = \frac{\bar{h}}{\sum_{i=1}^M Y_i c_{0,i}}$$

Con el fin de prevenir los problemas numéricos que ocurren cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  (lo que tiene lugar cuando una lámina de polímero no carbonizable se quema completamente), si el espesor de la celda disminuye por debajo de  $0.1 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ nm}$ ) todas las velocidades de reacción en esa celda se establecen iguales a cero y la celda se comportará como si fuera inerte. Esta distancia es menor que la décima parte del diámetro de un solo átomo y la caída de temperatura a través de tan pequeña distancia es muy pequeña, quizás  $10^{-5} \text{ K}$ , por ello, esta aproximación se considera razonable.

**CAPÍTULO 3**

**ANÁLISIS TÉRMICO Y**

**CALORIMETRÍA**

## CAPÍTULO 3

# ANÁLISIS TÉRMICO Y CALORIMETRÍA

### 3.1 Introducción

Cada vez más las técnicas de análisis térmico y de calorimetría se están convirtiendo en imprescindibles en todo tipo de sectores industriales, ya que su uso permite analizar el comportamiento térmico de todo tipo de materiales, con lo cual llevar a cabo una mejora de los mismos. El análisis térmico es por lo tanto, el análisis del cambio de una determinada propiedad de una muestra, en relación con una alteración de la temperatura impuesta [51, 52], siendo la calorimetría la medida del calor.

Estas técnicas de estudio de las propiedades térmicas del material, pueden ser divididas en dos grandes grupos, los ensayos realizados con los equipos de análisis térmico y calorimétrico y el posterior tratamiento de los resultados para la obtención de los parámetros deseados.

Hoy en día, existen una gran cantidad de técnicas de análisis térmico y calorimétrico, lo que hace que estos estudios proporcionen un gran abanico de posibilidades para abordar los diferentes problemas, como por ejemplo, la identificación del material ensayado, la obtención de sus propiedades térmicas, establecimiento de su estabilidad térmica, definición de riesgo de un proceso reactivo, etc.

A continuación se lleva a cabo una descripción de los principales equipos de análisis térmico y posteriormente, de los diversos métodos de estudio de sus resultados.

## 3.2 Equipos de Análisis Térmico y Calorimétricos

### 4.2.1 Introducción

La parte fundamental del análisis térmico y calorimétrico pasa por la realización de los diversos ensayos existentes. La principal clasificación de los métodos de análisis térmico es debida al cambio de las propiedades medidas de la muestra sometida al estudio. En la Tabla 1, se puede ver la clasificación de los principales métodos termoanalíticos.

<b>Propiedades a estudiar</b>	<b>Método</b>	<b>Abreviación</b>
Temperatura	Análisis de la Curva de Calentamiento/Enfriamiento	
Diferencia de temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Calor	Calorímetro	
	Calorímetro de Barrido Diferencial	DSC
Masa	Análisis termogravimétrico	TGA
	Termogravimetría	TGA
Propiedades dimensionales /mecánicas	Análisis Termomecánico	TMA
Presión	Análisis Termomanométrico	
Propiedades Electricas	Análisis Termoeléctrico	TEA
Propiedades magnéticas	Análisis Termomagnético	
Propiedades ópticas	Análisis Termo-óptico	TOA
Propiedades acústicas	Análisis Termoacústico	TAA
Composición química/ estructura cristalina/ microestructura		

Tabla 1. Clasificación principal de los métodos termoanalíticos y calorimétricos.

Es necesario llevar a cabo una buena selección del instrumento a emplear, para lo que Hansen y Russell [53] ofrecen una guía práctica útil para elegir el mejor calorímetro para una tarea determinada.

Aparte del tipo de ensayo escogido, para la correcta caracterización del material, es necesario llevar a cabo una correcta variación de la temperatura a la que se somete al material durante el ensayo. Esta variación de temperatura impuesta para la realización de los diversos tipos de ensayos puede realizarse de cuatro formas distintas:

- Cambio paso a paso, en el que se varía de una temperatura constante a otra.
- Mediante una velocidad lineal de cambio de temperatura.
- Con regulación del cambio de temperatura constante o lineal con una frecuencia y amplitud constante.
- Mediante un calentamiento o enfriamiento libre, sin control.

Es necesario realizar una buena selección de la velocidad de calentamiento y de la forma de su curva, para llevar a cabo la obtención de los parámetros deseados.

En el presente proyecto se ha decidido realizar la caracterización del material mediante el análisis térmico a pequeña escala, para lo que se ha empleado el aparato de análisis térmico simultáneo (STA, del inglés simultaneous thermal analysis) el cual combina el empleo del análisis termogravimétrico (TG) con el calorímetro de barrido diferencial (DSC) para una misma muestra y en el mismo aparato. Este método presenta grandes ventajas a la hora de la caracterización de los materiales, debido a que los ensayos son perfectamente idénticos para el TG y el DSC, consiguiéndose la misma atmosfera, velocidad del flujo de gas, presión de vapor en la muestra, velocidad de calentamiento, contacto térmico entre la muestra y el sensor, efecto radiativo, etc. Esto permite una gran sincronización de los dos ensayos, ya que por separado nunca se alcanzarían dos ensayos iguales.

## **3.2.2 Termogravimetría (TG)**

### **3.2.2.1 Análisis Termogravimétrico TGA**

El primero en emplear la palabra termobalanza fue el japonés Kôtarô Honda en 1915 [54, 55], y permitía la detección de los cambios de la masa durante cambios en la temperatura a los que era sometido el material.

Para ello constaba (como se puede observar en la Figura 3) de una balanza con un brazo de cuarzo, y situando la muestra a estudiar en un crisol de porcelana o magnesio, y que se calentaba en el interior de un horno eléctrico. En el otro extremo se situaba un resorte de acero sumergido en aceite. Y finalmente se ajustaba a una posición de equilibrio.

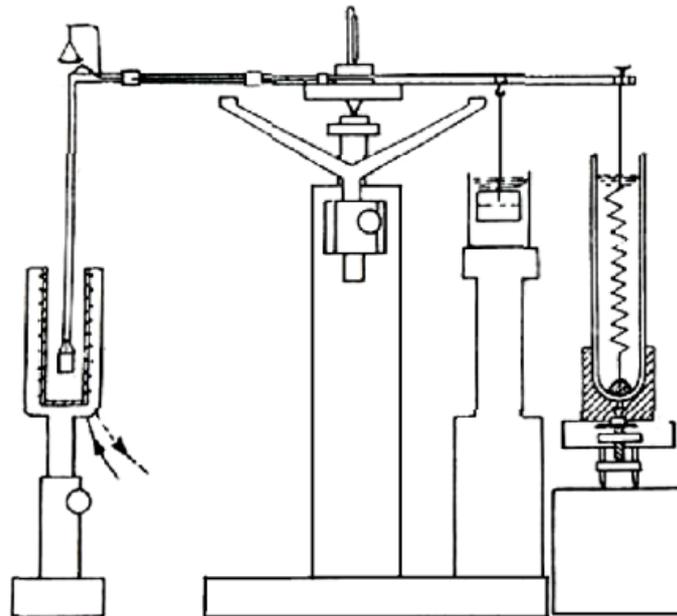


Figura 3. Termobalanza descrita por Honda.

Con este primer instrumento termogravimétrico, se obtiene la curva TG de una muestra de sulfato de manganeso tetrahidratado,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con una masa de 0.629g.

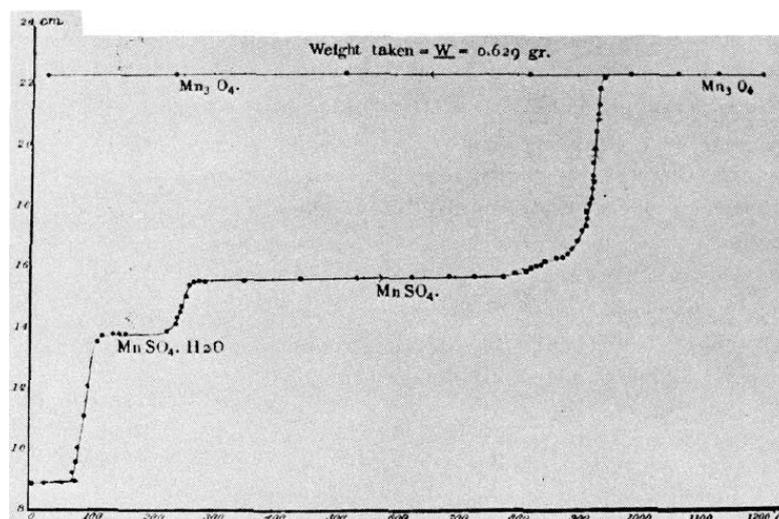


Figura 4. Curva TG del  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obtenida por Honda

Unos años después, en 1923 el profesor Guichard [56] de la Universidad de La Sorbona funda la Escuela Francesa de Termogravimetría y mejora la técnica de Honda generalizando un método cuyos principios básicos son la inmersión de la muestra en una atmósfera predeterminada de gas, el registro continuo de la variación de la masa de la muestra y la variación de la temperatura de manera lineal en función del tiempo. Se conoce como TGA al análisis termogravimétrico.

Estos dos hitos sientan las bases de la termogravimetría que conocemos hoy en día. La termogravimetría (TG) es la rama de análisis térmico en la cual se analiza la variación de masa de una muestra en función de la temperatura en el modo de barrido o como en función del tiempo en el modo isotérmico [57].

Es importante destacar que no todos los procesos que pueden ocurrir en el material tienen lugar con una pérdida de masa, ciertos procesos como la fusión, la cristalización o la transición vítrea suceden con una masa constante, sin embargo otros como la desorción, la absorción, la sublimación, la vaporización, la oxidación, la reducción y la descomposición, si que van unidas a un cambio de masa.

Por lo tanto el TG es empleado para caracterizar la descomposición térmica y la estabilidad térmica de los materiales en diversas condiciones y para examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra.

Las características de cambio de masa de un material dependen en gran medida las condiciones experimentales utilizadas, tales como la masa de la muestra, el volumen y la forma física, la forma y la naturaleza del portamuestras, el tipo y la presión de la atmósfera en la cámara y la velocidad del barrido, tienen una influencia importante en las características de la curva de TG registrada.

Las curvas TG son frecuentemente la representación del cambio de masa ( $\Delta m$ ) expresado en forma de porcentaje en el eje vertical, frente a la temperatura (T) o al tiempo (t) en el eje horizontal (Figura 5).

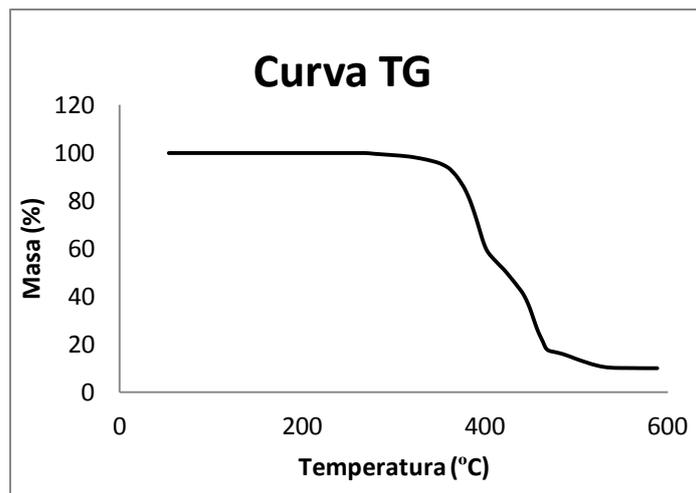


Figura 5. Curva TG de un material PRS03 (fuente: Archivo GIDAI).

Una curva alternativa y complementaria es presentada como la primera derivada de la curva TG respecto del tiempo o de la temperatura, la cual muestra la velocidad de cambio de masa, y se la conoce como curva diferencial termogravimétrica, DTG. En este tipo de curvas la pérdida o ganancia de masa es expresada por un pico (hacia abajo o hacia arriba respectivamente) cuya área es igual al cambio total de masa. Esta curva DTG contiene la misma información que la curva TG, la DTG es más útil para determinar la temperatura en la que la velocidad de cambio ha sido mayor (Figura 6).

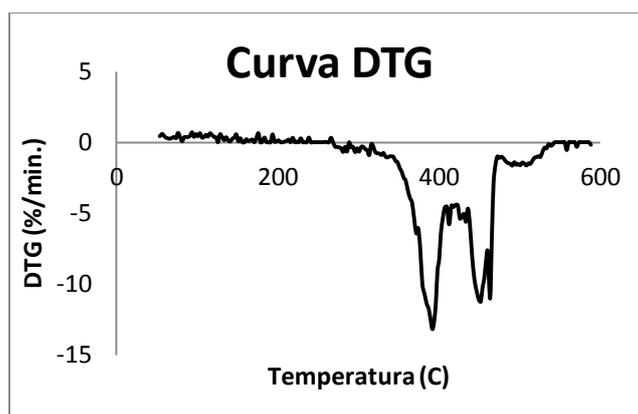


Figura 6. Curva DTG de un material PRS03 (fuente: Archivo GIDAI).

En los últimos años se ha desarrollado un método para la obtención del mecanismo de reacción de las reacciones del estado sólido basándose en el estudio de la asimetría o de la forma de las curvas TG y DTG [58, 59, 60, 61, 62]. Posteriormente será explicado y empleado este método en el modelo desarrollado.

Independientemente de este método, mediante las curvas TG y DTG se puede observar las características de la muestra como la pérdida de masa en función de la temperatura, la forma de la curva donde se ve en qué manera varían, la temperatura en la que empieza a reaccionar o la localización del pico [63].

Mediante los ensayos TG se puede llevar a cabo la determinación de la entalpía debida a la interacción de gas y superficies [64]. Ello se realiza mediante una microbalanza de cuarzo y un microcalorímetro. Se emplea una muestra y una referencia, las cuales se sitúan en el calorímetro, siendo unidas a la microbalanza de cristal de cuarzo y al sensor del flujo de calor. La muestra se cubre por una pequeña capa polimérica capaz de absorber o desorber los gases. De este modo se permite la medición de la masa por unidad de área y el flujo de calor.

Las TGA pueden emplearse para la obtención de la presión de vapor y las entalpias de vaporización y sublimación [65,66]. Para ello se basa en la ecuación de Langmuir.

$$-\frac{dm}{dt} = P\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

Siendo  $m$  la masa,  $t$  el tiempo,  $P$  la presión de vapor,  $\alpha$  el coeficiente de vaporización.  $M$  el peso molecular del vapor,  $R$  la constante de gases y  $T$  la temperatura absoluta. Si hacemos  $k=(2\pi R)^{1/2}/\alpha$  y  $n=-dm/dt(T/M)^{1/2}$ .

$$P = kv$$

Calibrando  $k$  con materiales de precisión de vapor conocida, se puede suponer constante para ciertos materiales y con ella obtener la presión de vapor.

Si tenemos en cuenta la ecuación Clausius-Clapeyron

$$\ln(v) = B - \left(\frac{\Delta H}{RT}\right) - \ln k$$

La pendiente de la curva en  $\ln(v)$  frente a  $T^{-1}$  determina la entalpía de vaporización y sublimación  $\Delta H$ , que se puede corregir de vaporización y sublimación,  $\Delta H$ , que se pueden corregir a su forma estándar, mediante ecuaciones empíricas.

### 3.2.2.2 Calorímetro de barrido diferencial (DSC)

El calorímetro de barrido diferencial (DSC) fue introducido por primera vez en los años sesenta [67, 68], y es la técnica de análisis térmico más ampliamente utilizada. El aparato DSC mide los cambios de energía que ocurren en la muestra al calentarla, enfriarla o mantenerla a temperatura constante, así como la temperatura a la que estos cambios ocurren. La variación de la energía respecto de la referencia inerte permite encontrar y medir cuantitativamente las transiciones ocurridas en la muestra.

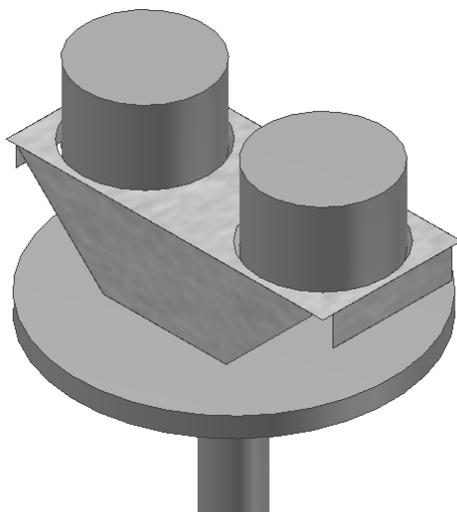


Figura 7. Esquema de los portamuestras del DSC.

La principal propiedad medida por el DSC es el flujo de calor, el flujo de energía dentro y fuera de la muestra en función de la temperatura o del tiempo. También se puede obtener el calor específico de un material cuantitativamente [69, 70]. 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.

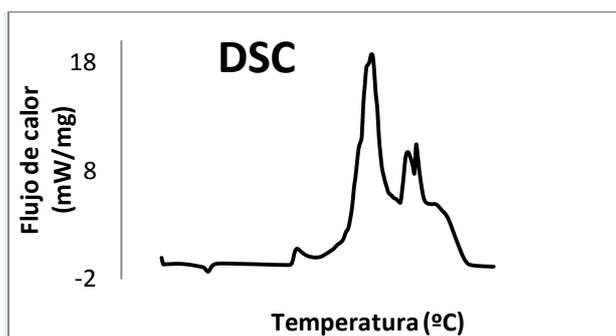


Figura 8. DSC del PRS03 en atmósfera de aire a 10HR.

Se puede obtener también la derivada de la curva del flujo de calor para facilitar la interpretación de los resultados, por ejemplo pueden ayudar a definir los límites de cálculo, o cuando la resolución no es muy buena por la superposición de picos.

A la hora de llevar a cabo la interpretación de los resultados hay que tener en cuenta que inicialmente hay un pequeño transitorio en los resultados del DSC debido a la transmisión inicial de energía hacia la muestra y la referencia.

El DSC es capaz de 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. La integración, o lo que es lo mismo, el área bajo la curva del pico nos proporciona el valor del calor de combustión  $\Delta H_f$ , lo cual debe hacerse con sumo cuidado en la elección de los límites de integración (Figura 9).

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es la temperatura asignada a una región por encima de la cual los materiales amorfos (no cristalinos) son fluidos y por debajo son inmóviles y rígidos. La transición vítrea no se da en una única temperatura determinada, sino que ocurre en una región de temperaturas.

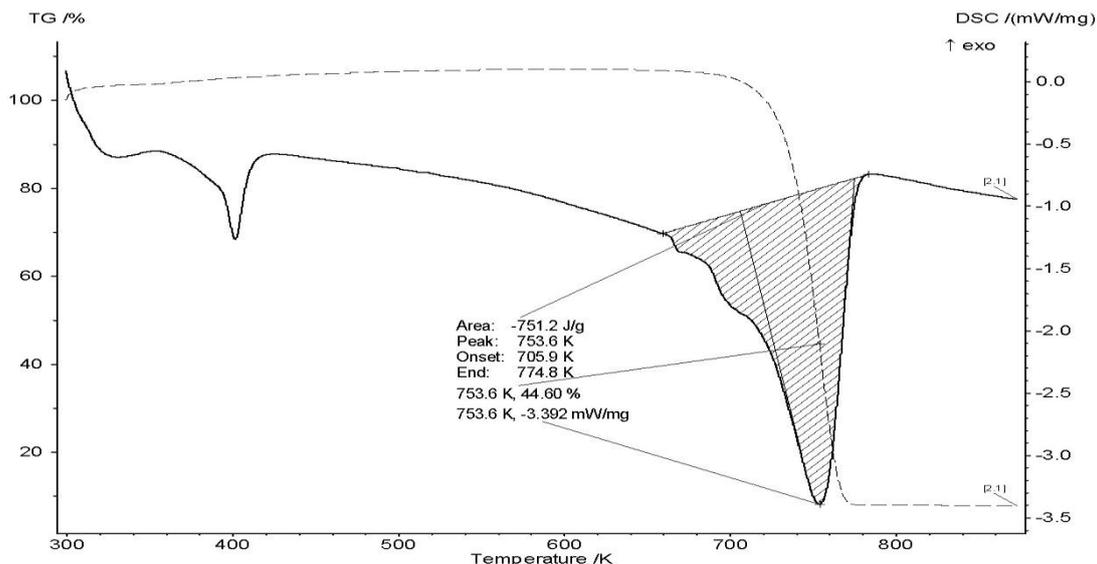


Figura 9. Ensayo STA, combinación del DSC y del TG (Fuente: Archivo GIDAI).

A pesar de lo asentado que están estos métodos, el mundo científico está en constante avance y constantemente se desarrollan nuevas mejoras o aplicaciones para estos métodos estudiados. A continuación se mostrarán los avances en lo referente al calorímetro de barrido diferencial en los últimos años, lo cual será de gran utilidad para observar la importancia que tienen en los ensayos las condiciones de contorno del mismo.

Una de estas condiciones de contorno que caracterizan el ensayo es el tamaño de la muestra ensayada. Basándose en la ecuación de superficie de Laplace y la ecuación de Gibbs-Duhem, Allen [71] predice la dependencia del tamaño de la temperatura de fusión. Para realizar este estudio aplica la técnica del nanocalorímetro de barrido diferencial de película fina para estudiar el comportamiento de la fusión de muestras finas de indio formadas por ensambles de nanoestructuras. En su estudio comprobó que el punto de fusión disminuye hasta 110 K en partículas de radio 2 nm. Toda [72] también comprobó una disminución de la temperatura para el proceso de cristalización y de fusión, lo cual explicó por los efectos de tensión superficial.

El tamaño de la muestra y el confinamiento en la escala nanométrica también tienen influencia en la temperatura de transición vítrea [73]. Dependiendo de las condiciones experimentales varía la temperatura en la que tiene lugar la transición, e incluso su existencia.

No sólo se puede variar el tamaño de la muestra, basados en la variación de la temperatura del ensayo tenemos los DSC de temperatura modulada (TMDSC) que consiguen una mayor sensibilidad y son capaces de separar fenómenos térmicos complejos, separando la señal del DSC en componentes reversibles y no reversibles, los cuales varían en fase y fuera de fase con las modulaciones de la temperatura. Esta separación se lleva a cabo mediante la Transformada de Fourier.

Sin embargo, Hu y Wunderlich [74] sugieren que esa misma información se puede obtener sin dicha transformada, mediante el desequilibrio de la capacidad calorífica que se mide mediante el uso de modulaciones de dientes de sierra en la temperatura normal del DSC.

Los DSC de temperatura modulada se basan en la asunción de que la respuesta del sistema global ante las modulaciones de temperatura es lineal. Esto no se cumple en todos los casos debido a los casos de no linealidad, como por ejemplo en la transición vítrea. Esto da lugar a una serie de errores de medida, los cuales han sido cuantificados en la región de transición vítrea por Simon y McKenna [75]. Por su parte Ozawa [76] recomienda limitar su uso a las medidas de capacidad calorífica.

También se ha desarrollado el DSC de alta resolución, el cual es empleado para la obtención de transiciones de fase, transiciones sólido-sólido o transiciones de fusión [77], de forma más detallada que con el DSC tradicional. Por su parte, el aumento del campo magnético bajo el que se realice el ensayo influye en las fases de transición del material, mediante su desplazamiento a mayores temperaturas [78].

## **3.3 Tratamiento de los resultados del análisis térmico**

### **3.3.1 Introducción**

Tan importante como la realización de los ensayos del análisis térmico es el posterior estudio de sus resultados, para la comprensión de la descomposición térmica del material sometido al ensayo. Para ello existen diversos tipos de técnicas que a través de diferentes simplificaciones son capaces de obtener las propiedades térmicas a través de los datos de salida de los ensayos.

El primer trabajo de la cinética de la descomposición térmica del estado sólido fue realizado en 1925, con una aproximación teórica y el análisis de los datos de la pérdida de masa de materiales aislantes obtenidos con TG a temperatura constante, mediante la ecuación [79, 80]:

$$\log(t) = \frac{Q}{T} - f(m)$$

Siendo  $t$ ,  $Q$ ,  $T$  y  $f(m)$  el tiempo, una constante del material, la temperatura absoluta y una función de la proporción de pérdida de masa, respectivamente.

En 1928, Akihira realizó el análisis cinético en condiciones de temperatura variable introduciendo la ecuación derivada cinética fundamental aplicable a reacciones en condiciones isoterma y no isoterma [81].

$$\frac{dm}{dt} = C \exp\left(-\frac{Q}{T}\right) f'(m)$$

Posteriormente, se ha extendido el uso del análisis cinético, el cual se basa en la velocidad de las reacciones o procesos que tienen lugar dentro de un determinado material al someterle a un determinado calentamiento. Por lo tanto, uno de los principales objetivos de los estudios cinéticos de las reacciones químicas es la determinación de una ecuación de velocidad la conversión de los reactantes o la formación de los productos en el tiempo, a medida que avanza la reacción o reacciones.

Los datos experimentales son normalmente comparados con los valores obtenidos con las distintas expresiones cinéticas para medir su precisión. El segundo propósito es la determinación de la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. La base fundamental de los estudios cinéticos es la medición de las reacciones en función del tiempo o de la temperatura.

model	differential form $f(\alpha) = 1/k \, d\alpha/dt$	integral form $g(\alpha) = kt$
nucleation models		
power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami–Erofeev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami–Erofeev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami–Erofeev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout–Tompkins (B1)	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c^a$
geometrical contraction models		
contracting area (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
contracting volume (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
diffusion models		
1-D diffusion (D1)	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
2-D diffusion (D2)	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
3-D diffusion–Jander (D3)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Ginstling–Brounshtein (D4)	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
reaction-order models		
zero-order (F0/R1)	1	$\alpha$
first-order (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
second-order (F2)	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)] - 1$
third-order (F3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

<sup>a</sup> Constant of integration.

Tabla 2. Conjunto de modelos de reacción para la descripción de las transformaciones térmicas en los sólidos seleccionados por Khawam y Flanagan [82] de [83, 84].

La cantidad total de reactantes y/o de productos en un determinado tiempo  $t$ , se emplean como medida de la reacción, expresándose el grado de conversión como  $\alpha$ , siendo también importante su velocidad de reacción  $d\alpha/dt$ , que es empleado en muchos de los métodos.

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

Donde  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción (Tabla 2) y  $k(T)$  es la velocidad constante de Arrhenius.

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

Siendo  $E_a$  es la energía de activación que nos indica la magnitud de la barrera de energía para que tenga lugar la reacción, y el factor de frecuencia o factor preexponencial ( $A$ ), que nos indica la frecuencia con que ocurre la situación que permite la formación del producto.  $R$  es la constante de los gases ideales.

$f(\alpha)$  es función de la conversión de la reacción ( $\alpha$ ), que depende del mecanismo de la reacción. Las formas analíticas descritas de  $f(\alpha)$ , para las reacciones heterogéneas son muchas. Estas tienen lugar en varias etapas que transcurren con distinta rapidez, pudiendo interactuar dando lugar a procesos complejos. Sin embargo, la velocidad de reacción depende, fundamentalmente, de los procesos más lentos que se superpongan.

La expresión más general de  $f(\alpha)$  desarrollada por Sesták y Berggren [85]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m [-\ln(1 - \alpha)]^p$$

siendo  $n$ ,  $m$  y  $p$  son constantes que dependen del modelo de reacción que ajuste al material. Los mecanismos de reacción más ampliamente empleados [86] son:

- El mecanismo de orden  $n$ , que es empleado para reacciones que se caracterizan por tener la máxima velocidad de reacción al inicio de la misma,  $n$  es el orden de reacción:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

- El llamado mecanismo, el cual se utiliza para reacciones autocatalíticas, que se caracterizan por tener la máxima velocidad de reacción en un periodo de tiempo situado entre un 30-40 % de la reacción,  $n$  y  $m$  suelen llamarse también órdenes de reacción.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$$

Los parámetros obtenidos a partir de modelos cinéticos, en muchos casos, no deben interpretarse como parámetros característicos de una reacción química, sino como parámetros que caracterizan un proceso complejo.

Los métodos isotérmicos son los considerados, de forma general, como los más exactos, sobre todo para los procesos lentos. A pesar de esto, en determinados casos, los métodos dinámicos tienen mucho interés, pues, con muy poca información experimental, pueden obtenerse los parámetros cinéticos.

Los métodos isotérmicos se basan en el seguimiento de una reacción a temperatura y presión constante mediante el DSC. Este se realizará a varias temperaturas, bajo condiciones isotérmicas. Se llevará a cabo la determinación de la ecuación de velocidad experimental y de la velocidad de reacción  $da/dt$ , en función del tiempo, simultáneamente sobre el curso completo de la reacción para cada una de las temperaturas consideradas.

El mecanismo de reacción se puede determinar comprobando el ajuste de los resultados experimentales con alguna ecuación cinética. Así, para cada temperatura, es posible obtener la constante de velocidad y los órdenes de reacción, que deberían mantenerse, aproximadamente, constantes para todas las temperaturas del ensayo, mientras el mecanismo sea invariante con la temperatura. En los métodos isoconversionales se considera que el modelo de reacción es independiente de la velocidad de calentamiento, por lo que se supone constante para cualquier conversión.

Usando la ecuación de Arrhenius, es posible calcular la dependencia de la constante de velocidad de la temperatura y, finalmente, encontrar los valores de la energía de activación  $E$  y del factor preexponencial  $A$ . Por su parte, los métodos dinámicos o cinéticos se caracterizan por que ofrecen la posibilidad de analizar las reacciones cinéticas de manera continua, en todo el rango de temperaturas, sin que haya intervalos de temperatura no abarcados, como ocurre en los métodos isotérmicos. Además de ser unos estudios más rápidos.

En el análisis dinámico es necesaria la obtención del grado de conversión,  $\alpha$ , en función de la temperatura,  $T$ , la cual es definida por la velocidad de calentamiento (usualmente lineal),  $\beta = dT/dt$ . A partir de la variación del grado de conversión con la temperatura, se inicia el estudio con métodos dinámicos.

Como aspectos negativos tenemos que la existencia de gradientes de temperatura en el medio reaccionante hace que la superficie de la muestra pueda estar a más temperatura que el interior, dependiendo de parámetros como la conductividad o el espesor de la muestra estudiada, y, por tanto, que la velocidad de reacción no sea uniforme en dicha muestra [87]. Este problema puede paliarse mediante el empleo de muestras pequeñas y disminuyendo la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ).

Como norma general en los estudios dinámicos se acepta que la siguiente relación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$$

Atendiendo a esta relación se puede expresar la ecuación de Arrhenius para los sistemas dinámicos como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_a/RT) f(\alpha)$$

Mediante la integración de la ecuación anterior entre los límites,  $\alpha=0$  a  $T=T_0$  y  $\alpha=\alpha$  a  $T=T$ , obtenemos la forma integrada del modelo de reacción,  $g(\alpha)$ :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$$

También hay que tener en cuenta que en la descomposición térmica de los materiales tienen lugar múltiples reacciones que ocurren a través de múltiples pasos. Sin embargo, dada la imposibilidad de representar todos los pasos y de que la complejidad del problema aumenta con el número de pasos representados, es usual representarlo mediante un único paso.

La principal característica de esta forma de aproximación es según Simon [88] que permite la descripción matemática de las reacciones cinéticas del estado sólido sin profundizar en los mecanismos de reacción, mientras que su punto flojo es la poca capacidad de extrapolación.

Por su parte Marcilla [89] señala que uno de los principales problemas en la determinación de parámetros cinéticos es que los distintos procesos que tienen lugar en la descomposición del material, además se superponen entre sí, conocida esta propiedad de superposición como "efecto de compensación". Para evitarlo propone el uso de métodos de mínimos cuadrados para calcular los parámetros cinéticos óptimos mediante la comparación de los datos experimentales y los calculados.

Los principales métodos empleados en el mundo científico para la obtención de los parámetros cinéticos respecto de las curvas termogravimétricas son el método de Ozawa que realiza una aproximación al método integral similar a la realizada por Doyle [90] pero más simplificada, el método de Friedman, el método de Kissinger, más ampliamente como el método generalizado de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el método isoconversional de Vyazovkin.

En los últimos tiempos se han ido desarrollando diversos métodos matemáticos de ajuste, que se basan en la inteligencia artificial para mediante la variación de una serie de parámetros de definición de un modelo computacional de incendios, frente a los resultados de los ensayos del STA.

### 3.3.2 Métodos de Estudio

#### 3.3.2.1 Método de Ozawa

En el año 1965 Takeo Ozawa presenta el artículo “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data” [91], que como su propio nombre indica contiene el desarrollo de un novedoso método para el análisis de los datos termogravimétricos.

Se emplean los datos termogravimétricos en los cuales se mide el cambio de peso de una muestra calentada a una temperatura constante. Esto presenta ventajas frente a la realización de la medición bajo una temperatura fija, ya que la muestra estudiada va cambiando con la temperatura, y con los datos del ensayo isoterma, los datos obtenidos son difíciles de analizar y muestran menos detalles del proceso de descomposición que con una rampa de temperatura.

De este modo, Ozawa desarrolla un método integral isoconversional apoyado en ensayos con distintas velocidades de calentamiento. Ozawa establece que la ecuación de velocidad puede expresarse de acuerdo con la ecuación cinética ordinaria, la cual describe la mayor parte de las reacciones del tipo *solido*  $\rightarrow$  *solido* + *gas*:

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x)$$

Donde  $x$  es la fracción de masa reaccionante, es decir el grado de conversión  $\alpha$ . Esta ecuación se puede poner en su forma integral al considerar que la temperatura de calentamiento de la muestra aumenta a una velocidad constante,  $\beta$ , como:

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} dT$$

Siendo  $T_0$  el valor de la temperatura en el instante  $t_0$ . Podemos suponer cero al límite inferior de la integración, ya que para bajas temperaturas la velocidad de reacción es muy baja. Hecha esta simplificación se puede observar que el resultado esta tabulado por Doyle [90] como la siguiente función,  $p$ :

$$\frac{\Delta E}{R} p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = \int_0^T e^{-\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)} dT$$

Dado que la energía de activación en kJ/kmol es del orden de  $10^5$ , que la temperatura es del orden de  $10^2$  y que la constante de los gases ideales vale 8,3145 J/m °K, podemos suponer que el cociente  $\frac{\Delta E}{RT}$  es mayor que 20, por lo que tenemos que  $p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$  vale [92]:

$$\log p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \approx -2.315 - 0.4567 \frac{\Delta E}{RT}$$

Para un determinado valor de la pérdida de masa, el término  $\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)}$  es constante para cualquier velocidad de calentamiento. Por lo que si el peso de la muestra disminuye a una determinada temperatura  $T_1$  con una velocidad de calentamiento  $\beta_1$ , a la temperatura  $T_2$  lo hará con  $\beta_2$ , por lo que tenemos que:

$$\frac{A\Delta E}{\beta_1 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = \frac{A\Delta E}{\beta_2 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) = \dots$$

Haciendo logaritmos y sustituyendo  $\log p \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)$ , tenemos que:

$$-\log \beta_i - 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_i} = cte$$

Estando la constante relacionada con el factor de frecuencia y la energía de activación. Esta expresión es válida para cualquier grado de conversión. La velocidad de calentamiento está relacionada linealmente con el inverso de la temperatura. De modo que representando el  $\log \beta$  frente a  $1/T$  para cualquier grado de conversión, se obtiene una recta cuya pendiente puede calcularse la energía de activación a ese grado de conversión.

El método desarrollado por Ozawa fue mejorado posteriormente por el método de Ozawa, Flynn y Wall [93].

### 3.3.2.2 Método de Kissinger

También está extendido el uso del método de Kissinger que realiza el estudio de los efectos cinéticos de las reacciones del tipo *sólido*  $\rightarrow$  *sólido* + *gas* y en el que se demuestra el efecto de la variación del orden de la reacción mediante las curvas de velocidad de reacción frente a la temperatura para una velocidad de calentamiento constante.

El método de Kissinger se basa en la suposición de que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción y fue expuesto en su trabajo "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis" [94] en el año 1957. Siendo posteriormente ampliado como el método generalizado de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [95]

El desarrollo de su método también parte de la ecuación cinética ordinaria, como en el método de Ozawa, con la diferencia de que Kissinger supone que  $g(\alpha)$  vale  $(1-\alpha)^n$ .

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n e^{\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)}$$

Considerando en su desarrollo el exponente  $n$  como constante. Aumentando la temperatura durante la reacción, se llegará al mayor valor de la velocidad de reacción,  $d\alpha/dt$ , disminuyendo a cero al acabar la reacción. En este punto de máxima velocidad de pérdida de masa la derivada segunda de la pérdida de masa, o lo que es lo mismo, la segunda derivada de la masa reaccionante.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{d\alpha}{dt}\left(\frac{\beta E}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1}e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}\right)$$

Tomando  $T_m$  como la temperatura en la cual ocurre la máxima velocidad, e igualando la ecuación anterior tenemos que:

$$\frac{\beta E}{RT_m^2} = An(1-\alpha)_m^{n-1}e^{\left(-\frac{E}{RT_m}\right)}$$

Posteriormente considera que el producto  $n(1-\alpha)_m^{n-1}$  además de ser independiente de la velocidad de calentamiento tiene un valor cercano a la unidad, por lo que, haciendo  $\ln$  y diferenciando se tiene que:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R}$$

Con esto se puede obtener la energía de activación,  $E$ , para una reacción de descomposición sin tener en cuenta el orden de reacción, mediante el uso de análisis térmicos diferenciales para distintas velocidades de calentamiento. Para ello simplemente se realiza la representación de  $\ln\frac{\beta}{T_m^2}$  frente a  $\frac{1}{T}$ , lo cual da lugar a una recta cuya pendiente vale  $-E/R$ .

Si por otra parte no diferenciamos para llegar a la ecuación anterior tenemos que:

$$\ln\frac{\beta}{T_m^2} = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m}$$

De donde podemos sacar la energía de activación como pendiente de la curva y también el factor preexponencial como el término independiente.

Sánchez-Jiménez [96] ha estudiado la aplicabilidad de la ecuación de Kissinger a los procesos que se producen para distintos programas de temperatura. Tras el estudio concluye que salvo que una ley cinética de primer orden esté involucrada, el método de Kissinger no puede aplicarse directamente.

### 3.3.2.3 Método de Friedman

El método de Friedman [97, 98] es un método isoconvensional en el cual se evalúan las energías de activación para cada grado de conversión seleccionado.

El método isoconvensional de Friedman como los anteriormente expuestos parte de la ecuación cinética la cual se desarrolla llegando a:

$$\ln \left( \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \right) = \ln (A(f(\alpha))) - \left( \frac{E_a}{RT_f} \right)$$

Con esto se permite obtener la energía de activación mediante la pendiente obtenida de la representación del  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  frente a  $1/T_f$ . Esta técnica no introduce ninguna aproximación y no se restringe a ningún tipo de calentamiento constante; sin embargo, presenta algunas desventajas al hacer el cálculo, debido a la alta inestabilidad numérica e interferencia por ruido si no se realiza una adecuada interpolación [99].

Este método ha sido ampliamente empleado por el mundo científico demostrando su buena aproximación a la energía de activación. Por ejemplo, Criado [100] ha realizado una comparación de el método de Ozawa con el de Friedman y ha constatado que para la energía de activación en función de la fracción de reacción, el método de Friedman proporciona una mayor aproximación a esta energía mientras que el método de Ozawa presenta errores considerables.

Sin embargo, Sbirrazzuoli [101] demuestra que en el caso de las reacciones químicas con un calor de la reacción dependiente de la temperatura, el método diferencial isoconversional de Friedman puede dar lugar a notables errores sistemáticos en la energía de activación, que no aparecen en los métodos no lineares isoconversionales.

### 3.3.2.4 Método de Vyazovkin

Por su parte Vyazovkin ha desarrollado un método isoconversional que tiene en cuenta las velocidades de calentamiento no lineares [102, 103]. Para ello este método integral, parte de la integral de la ecuación de Arrhenius:

$$\int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} \equiv g(\alpha) = A \int_0^t e^{-\frac{E}{RT(t)}} dt$$

Siendo  $g(\alpha)$  la forma integral del modelo de reacción y  $T(t)$  la variación de temperatura durante el ensayo, la cual deberá ser conocida para llevar a cabo la integración. La solución de la integral se puede obtener de manera sencilla en el caso de un calentamiento isotérmico, no teniendo solución analítica si se trata de un programa de calentamiento lineal.

$$g(\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{A}{\beta}\right) I(E, T)$$

Sin embargo, esta temperatura de calentamiento no se puede conocer tan fácilmente, ya que aunque este prescrito el calentamiento al que se va efectuar el ensayo, el calentamiento interno que sufre la muestra se desvía sustancialmente de este debido a las reacciones que sufre dicho material. Esta desviación de la temperatura no nos permite conocer la temperatura del material, por lo que hace inviable el uso de las ecuaciones integrales basadas en el conocimiento de dicha temperatura, ya que esto llevaría a acometer errores en los valores obtenidos.

En este contexto Vyazovkin propone un método para la obtención de la energía de activación, que adapta el método isoconversional integral con la variabilidad arbitraria de la temperatura. Según el principio isoconversional, la energía de activación para un determinado grado de conversión será la misma, al ser el modelo de reacción  $g(\alpha)$  independiente de la velocidad de calentamiento.

Mediante el desarrollo de diferentes ensayos con distintas velocidades de calentamiento,  $b_i$ , se igualan los modelos de reacción y tenemos:

$$\left(\frac{A_\alpha}{\beta_i}\right) I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) = \left(\frac{A_\alpha}{\beta_n}\right) I(E_\alpha, T_{\alpha,n})$$

Siendo  $i=1, \dots, n$ , y dado que  $A_\alpha$ , también es constante para una misma  $\alpha$ , tenemos que:

$$\sum_{i \neq j}^n \sum_i^n \frac{[I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j]}{[I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i]} = \min$$

Por lo tanto, la energía de activación para una conversión es la energía que hace mínimo la ecuación anterior.

Pero estas ecuaciones se sostienen con un calentamiento lineal, para adaptar estas ecuaciones a una temperatura variable y aleatoria, se introduce la función J:

$$J(E, T(t)) = \int_0^t e^{-\frac{E}{RT(t)}} dt$$

Con esta ecuación se llega a la condición de mínimo, considerando la variación aleatoria de la temperatura, e vez del valor lineal.

$$\phi(E_\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_i^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} = \min$$

Las energías para cada grado de conversión, se obtienen como el mínimo de la ecuación anterior.

La integral J se calcula como:

$$J(E, T(t)) = J_0 + \int_{t_0}^t e^{-\frac{E}{RT(t)}} dt$$

Siendo  $J_0$ :

$$J_0 = \left( (\beta *)^{-1} \left( \frac{E}{R} \right) e^{-x} \right) \cdot (x^2 + 10x + 18) / (x \cdot (x^3 + 12x^2 + 36x + 24))$$

Donde  $\beta *$  el valor de la velocidad de calentamiento cuasilineal, y  $x = E/RT_0$ .

La integral que queda se puede calcular mediante el empleo del método de Simpson, que se basa en la suma aproximada del área bajo la curva a integrar.

Para la obtención de del mínimo que dará la energía de activación se realiza mediante la aproximación de dicha función a una parábola, de modo que introduciendo en la ecuación tres valores aleatorios de energía de activación, somos capaces de obtener la ecuación de la parábola aproximada de ajuste:

$$\phi(E_\alpha) = aE_\alpha^2 + bE_\alpha + c$$

Con lo cual se obtiene fácilmente el mínimo igualando la derivada a cero:

$$E_0 = -b/2a$$

Debido a que la curva no es en realidad una parábola, sino que esta aproximación se realiza para acercarse a la salida, una vez obtenido el valor de la energía de activación inicial  $E_0$  se lleva a cabo una mejor aproximación a el valor real mediante un barrido entre  $0.95E_0$  y  $1.05E_0$ , quedándose con el mínimo del intervalo.

### 3.3.3 Métodos Matemáticos de Ajuste

En capítulos posteriores nos centraremos más detenidamente en el estudio de los algoritmos genéticos y de las redes neuronales, en el presente apartado se pretende ver su aplicación al modelado computacional de incendios.

Nos centraremos principalmente en la caracterización de los materiales mediante el empleo de algoritmos genéticos apoyados en los métodos de estudio previamente expuestos, para la obtención del rango de parámetros de entrada en el nuevo modelo de ajuste, el cual se realizará frente a diversos ensayos de cono calorimétrico y el TG [104,105, 106] o de DSC y TG [107].

La metodología seguida, para el ajuste de los parámetros característicos del material se lleva a cabo mediante la definición inicial de los parámetros que se deseen variar para realizar dicho ajuste. Una vez definidos estos parámetros se deberá llevar a cabo la definición de un rango con el que acotar la variabilidad de dichos parámetros dentro de unos valores lógicos, de modo que no dejen fuera posibles buenas soluciones, pero que tampoco extiendan excesivamente el rango de variación de modo que aumente el tiempo de convergencia del ajuste.

Seguidamente se desarrolla el modelo computacional que simule los ensayos reales empleados para el ajuste. Los dos modelos más ampliamente empleados por la comunidad científica son FDS y Gpyro. Con estos se realiza el modelado del escenario. La mayor parte de los trabajos realizados se centran en el estudio de los ensayos de media escala como el cono calorimétrico [108], sin embargo, también hay novedosos trabajos que emplean la pequeña escala [107].

El método de optimización de estos algoritmos se basan en que tras una primera generación con un gran número de simulaciones con distintos parámetros aleatorios, se seleccionan los que mejor se ajusten al modelo (padres), y con estos parámetros obtenidos de las mejores simulaciones se generan mediante una variación aleatoria (hijos), nuevas simulaciones para realizar la siguiente generación, de la cual se escogerán otra vez los que proporcionen un mejor ajuste y se continuará hasta obtener unos resultados satisfactorios por debajo del error deseado.

**CAPÍTULO 4**

**MODELO FIRE DYNAMICS**

**SIMULATOR**

## CAPÍTULO 4

# MODELO FIRE DYNAMICS SIMULATOR

### 4.1 Introducción

En los últimos años ha tenido lugar un gran incremento de la potencia computacional, fomentando también la maduración de una forma paralela de los métodos de la Fluidodinámica Computacional (CFD), los cuales han asentado las bases de los modelos computacionales que hoy en día conocemos.

Gracias a los modelos CFD se han podido describir geometrías más complejas y más detalladas a la hora de realizar los estudios de los incendios donde se han podido tener en cuenta una gran variedad de fenómenos físicos propios de los incendios, como por ejemplo el efecto esquina, además de desarrollarse un amplio campo en el estudio de la degradación de los materiales en fase sólida.

A efectos del desarrollo del proyecto se ha seleccionado el modelo de campo FDS (Fire Dynamics Simulator) desarrollado por el NIST (National Institute of Standards and Technology) del Departamento de Comercio de los Estados Unidos [20]. Se ha empleado la versión 5 de dicho modelo. El FDS es un software de libre distribución, y dispone de una guía de usuario del programa en la cual se explica de forma extendida el manejo de los parámetros de entrada básicos de FDS.

Uno de los inconvenientes de los modelos de campo es que a pesar del ya comentado incremento de la potencia computacional, la complejidad de las ecuaciones que rigen la dinámica del incendio hace que el tiempo de cómputo requerido a la hora de realizar las simulaciones sea demasiado elevado.

Las ecuaciones generales de la dinámica de fluidos describen una gran variedad de fenómenos físicos, muchos de los cuales no tienen nada en común con los incendios. Mantener esta generalidad no tiene sentido ya que conlleva una enorme complejidad de solución computacional sin llevar a cabo una aportación significativa en la descripción de la dinámica del incendio. Esto hace que las ecuaciones que describen el transporte de masa, momento y energía en fluidos inducidos por incendios deben ser simplificadas para que puedan ser eficientemente solucionadas para los escenarios que ofrecen interés práctico. Las simplificaciones introducidas por Rehm y Baum [ 109 ] han sido ampliamente admitidas por la comunidad de investigadores de esta materia. Estas ecuaciones simplificadas son conocidas como las ecuaciones de combustión para “pequeños números de Mach” y describen el movimiento de gases a baja velocidad provocado por la cesión de calor química y las fuerzas de flotabilidad (ascendentes).

## 4.2 Características del Modelo FDS

El modelo FDS tiene como fines la resolución de problemas prácticos de la ingeniería contra incendios y proporcionar una herramienta de estudio de los fundamentos de la dinámica del incendio y la combustión.

FDS es capaz de modelizar diferentes fenómenos relacionados a la Ciencia y Tecnología del Incendio como son el transporte de calor y combustión de productos por causa de un incendio, la transferencia de calor por radiación y convección, la pirólisis de la combustión de un material, el crecimiento del incendio y propagación de llamas, la activación de sprinklers y detectores de humo y calor y la supresión del incendio por sistemas de sprinklers y rociadores.

Entre los parámetros que podemos calcular mediante el empleo de FDS, podemos destacar, la temperatura, densidad, presión, velocidad, composición química, etc., dentro de cada rejilla del dominio computacional en cada discretización de tiempo.

En las superficies sólidas podemos obtener la temperatura, flujos de calor, velocidad de combustión, velocidad de pérdida de material, y otros varios parámetros.

Y en la fase gas nos puede proporcionar parámetros como la temperatura de la fase gas, la velocidad de los fluidos, la concentración de especies presente (vapor de agua, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), la concentración de humos y estimación de visibilidad, la presión, la velocidad de cesión de calor por unidad de volumen, la fracción de mezcla (ratio aire/combustible), la densidad de los gases, etc.

### **4.3 Limitaciones del modelo FDS**

El empleo del modelo FDS está limitado a aplicaciones de flujos de baja velocidad con especial énfasis en el transporte de humos y calor derivado de un incendio, por lo que no se debe emplear en el caso de explosiones y detonaciones que tienen enfoques cercanos a la velocidad del sonido.

Otra limitación es que los detalles de los escenarios o de los aparatos de ensayos simulados deben ajustarse a la rejilla de la malla seleccionada, y por lo tanto, hay que llegar a una relación de compromiso entre el grado de detalle que se desea representar y el tamaño de rejilla a emplear, ya que a menor tamaño de rejilla, mayor tiempo de cómputo emplea el modelo.

Generalmente FDS emplea el modelo de combustión de fracción de mezcla. Este modelo asume que la combustión está controlada por la mezcla, y que la reacción del combustible y el oxígeno es instantánea. Para lugares grandes y bien ventilados es una buena aproximación, sin embargo si un incendio se encuentra en un compartimento poco ventilado o si el agente extintor es agua nebulizada o CO<sub>2</sub>, el combustible y el oxígeno se mezclarán pero no se quemarán.

### **4.4 Modelo de pirólisis de FDS**

El modelo de pirólisis empleado por FDS describe cómo se modelan las reacciones de fase sólida y el origen del término químico de la ecuación de conducción de calor en fase sólida. La pirólisis también puede representar la evaporación, el calentamiento interno y el carbonizado.

Para fueles sólidos pueden darse varias reacciones simultáneas si se tienen en cuenta las siguientes asunciones:

- Los volátiles se alcanzan instantáneamente de la fase sólida a la fase gas.
- Hay un equilibrio térmico local entre los sólidos y los volátiles.
- No se considera condensación de los productos gaseosos.
- No se consideran los efectos de la porosidad.

De este modo cada componente del material puede participar en varias reacciones, y cada una de estas reacciones, a su vez, pueden producir otros componentes sólidos conocidos como residuos y/o gases volátiles. La cantidad de gases volátiles, de residuos sólidos o de agua generados dependen de sus respectivos coeficientes de rendimiento  $v$ . Estos coeficientes definen por lo tanto los productos que se obtienen del calentamiento del material, por lo que su suma de los pertenecientes a todos los productos de la reacción será igual a la unidad. Se describe a continuación una reacción típica donde se produce vapor de agua, hidrocarburos y un residuo sólido.



Donde  $\alpha$  representa cada componente del material, y  $\beta$  representa cada una de las reacciones.

Se emplea la ecuación de las especies en fase sólida para obtener la densidad local del componente  $\alpha$  del material con respecto del tiempo. Ya que la masa del componente  $\alpha$  es consumida por las reacciones de la fase sólida  $r_{\alpha\beta}$ .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho_{s,\alpha}}{\rho_{s0}} \right) = - \sum_{\beta=1}^{N_{r,\alpha}} r_{\alpha\beta} + S_{\alpha}$$

$r_{\alpha\beta}$  es la velocidad de la reacción  $\beta$  en 1/s,  $\rho_{s0}$  es la densidad inicial del material y  $S_{\alpha}$  es la velocidad de producción del componente  $\alpha$  como resultado de las reacciones de los otros componentes.

Para la obtención de las velocidades de reacción el modelo de FDS aplica una combinación de las funciones de potencia y de Arrhenius, basadas en la concentración de masa y en la temperatura.

$$r_{\alpha\beta} = \left(\frac{\rho_{s,\alpha}}{\rho_{s0}}\right)^{n_{s,\alpha\beta}} A_{\alpha\beta} e^{\left(-\frac{E_{\alpha\beta}}{RT_s}\right)} \max[0, T_s - T_{thr,\alpha\beta}]^{n_{t,\alpha\beta}}$$

Siendo  $T_{thr,\alpha\beta}$  la temperatura de Threshold, por debajo de la cual no puede haber reacciones, teniendo por defecto el valor de 0 K para el modelo.

La velocidad de producción volumétrica para cada gas volátil viene descrita por:

$$\dot{m}_f''' = \rho_{s0} \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{\beta=1}^{N_{r,\alpha}} v_{g,\alpha\beta,\gamma} r_{\alpha\beta}$$

El modelo supone también que los gases son transportados de forma instantánea a la superficie, siendo en esta el flujo de masa la suma de dicho flujo en todo el espesor:

$$\dot{m}_\gamma''' = \int_0^L \dot{m}_\gamma'''(x) dx$$

El término químico de la ecuación de conducción se obtiene a partir de todos los calores de reacción.

$$\dot{q}_{s,c}'''(x) = -\rho_{s0} \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{\beta=1}^{N_{r,\alpha}} r_{\alpha\beta}(x) H_{r,\alpha\beta}$$

El modelo de pirólisis de FDS también tiene en cuenta los combustibles líquidos. La velocidad de evaporación del combustible líquido en el quemado, depende de la temperatura del líquido y de la concentración del vapor combustible sobre su superficie.

Esta concentración de vapor sobre la superficie depende de la temperatura de ebullición del líquido y el modelo la calcula mediante el empleo de la relación de Clausius-Clapeyron:

$$X_f = e^{\left[-\frac{h_v W_f}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_b}\right)\right]}$$

Siendo  $h_v$  el calor de vaporización,  $W_f$  el peso molecular,  $T_s$  la temperatura superficial y  $T_b$  la temperatura de ebullición del combustible.

El flujo de masa del gas combustible se va actualizando durante la simulación mediante la diferencia entre la fracción de volumen del gas combustible y el valor de equilibrio dado por la ecuación anterior. Sin embargo al comienzo de la simulación el flujo de masa del gas combustible se aproxima mediante la ecuación:

$$\dot{m}_i'' = \frac{\dot{V}_i'' W_f}{RT_a/p_0}$$

Siendo  $\dot{V}_i''$  el volumen inicial del vapor.

El modelo de FDS considera el combustible líquido como un sólido térmicamente grueso para calcular su calor de combustión. Además no se realiza el cálculo de la convección del líquido dentro del mismo.

**CAPÍTULO 5**  
**REDES NEURONALES**

# CAPÍTULO 5

## REDES NEURONALES

### 5.1 Introducción

Desde los inicios de los tiempo el hombre ha sacado provecho de la naturaleza que le rodea, utilizándola inicialmente (refugiándose en cuevas, utilizando el fuego, etc.) y posteriormente manejándola e imitándola (creando casas, produciendo fuego al instante, etc). En estos tiempos en los que vivimos en los que nuestra vida gira en torno a las nuevas tecnologías, y este afán por imitar a la naturaleza, nos ha llevado al intento de crear ordenadores capaces de aprender de la experiencia como hacemos los seres humanos.

Las redes neuronales artificiales nacen del deseo de la obtención de un sistema de procesamiento de información que imite al cerebro humano. Este último tiene un funcionamiento paralelo y no lineal, no pudiéndose por lo tanto representarse mediante los modelos lineales convencionales. Además, es propenso a almacenar información experimental para su posterior uso. Teniendo también la capacidad de aprender de la experiencia, y de reconocer patrones e imágenes.

Las redes neuronales artificiales consisten en unidades de procesamiento que:

- intercambian datos e información.
- son capaces de mejorar su respuesta mediante un entrenamiento optimizando así su funcionamiento.
- son capaces de realizar complejas tareas de reconocimiento de diversos patrones y estimación de parámetros.

Además debido a su procesamiento en paralelo se consiguen bajos tiempos de computo. También tienen la capacidad de generalizar y son adaptables ya que tienen la capacidad de adaptar sus pesos sinápticos a cambios en las condiciones de contorno que lo rodean. Esto conlleva que no necesiten de algoritmos para resolver los problemas, ya que se adaptan al mismo generando su propia distribución de pesos mediante el aprendizaje.

## 5.2 Similitud con el Sistema Nervioso de los Animales

Las neuronas biológicas son un tipo de células del sistema nervioso cuya principal característica es la excitabilidad eléctrica de su membrana plasmática. Están especializadas en la recepción de estímulos y conducción del impulso nervioso entre ellas o con otros tipos celulares y está formada por el soma, el axón, las dendritas y las sinapsis.

El soma también conocido como núcleo de la célula es el cuerpo de la neurona, en la cual se realizan casi todas las funciones lógicas.

El axón es una fibra nerviosa que está conectada directamente con el núcleo y que sirve como canal de salida. Para permitir su conexión con un gran número de neuronas el axón está muy ramificado.

Las dendritas son un grupo de fibras muy ramificadas y de forma irregular que conectándose al núcleo dan lugar a las entradas de información a la neurona. Se estiman entre  $10^3$  y  $10^4$  el número de dendritas que permiten a la neurona recibir información de un gran número de neuronas.

Las sinapsis son los contactos entre los axones y las dendritas para cada una de las neuronas. Pueden cambiar la polaridad de los potenciales provenientes de otras neuronas lo que da lugar a una naturaleza excitadora o inhibidora de la sinapsis. Se considera que son estas conexiones sinápticas las que permiten el almacenamiento de la información.

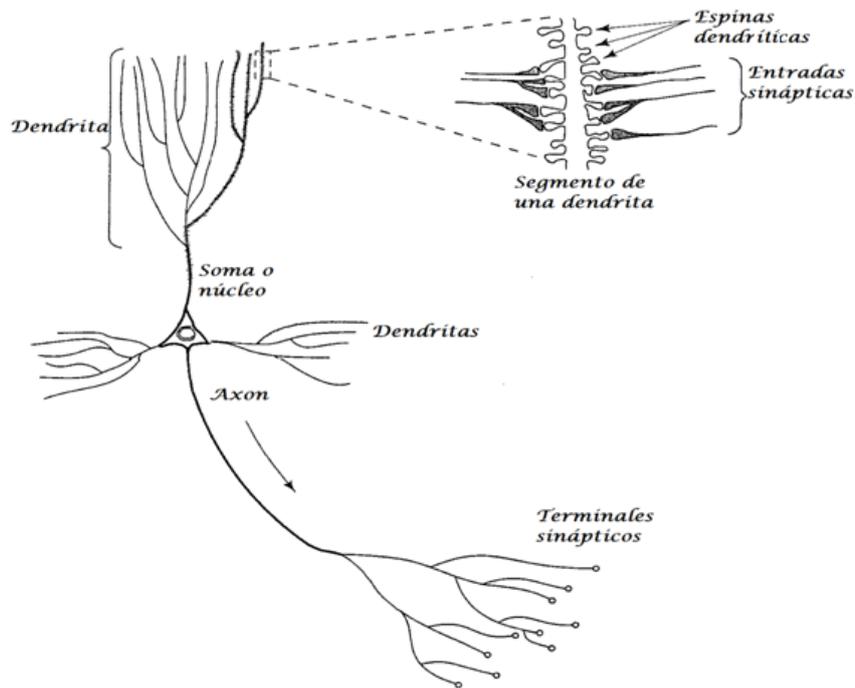


Figura 10 Partes de una neurona, modificado de Neural Network a Comprehensive Foundation [110].

Las similitudes directas entre la actividad sináptica y su analogía con las redes neuronales artificiales son las siguientes fundamentalmente:

1. Las señales que llegan a la sinapsis son las entradas a la neurona.
2. Dichas señales son ponderadas mediante el peso sináptico, asociado a la sinapsis correspondiente.
3. Las señales pueden excitar (peso positivo) o inhibir (peso negativo) a la neurona.
4. El efecto es la suma de las entradas ponderadas.
5. Si la suma es igual o mayor que el umbral de la neurona, entonces la neurona se activa.
6. Cada neurona se activa o no se activa.

### 5.3 Características de las Redes Neuronales Artificiales

Haykin en su libro “*Neural Networks. A Comprehensive Foundation*” [110] considera que las redes neuronales artificiales tienen las siguientes propiedades:

1. Las neuronas de las redes neuronales artificiales pueden ser tanto lineales como no lineales, lo que las hace francamente útiles para el estudio de sistemas con respuestas no lineales.
2. En las redes neuronales tiene lugar un aprendizaje supervisado, el cual consiste en la introducción de una única señal de entrada con la salida correspondiente, con ésto la red modifica los pesos sinápticos para ajustar la respuesta de la red a la respuesta requerida. Este entrenamiento se repite con muchos ejemplos, y así consigue una mejor aproximación al fenómeno estudiado. Con esto la red construye internamente un mapa de entrada-salida para el sistema.
3. Las redes neuronales no son estáticas, son capaces de adaptar sus pesos sinápticos a los cambios que se produzcan en el fenómeno estudiado. Estas se pueden diseñar para modificar los pesos sinápticos en tiempo real y conseguir de este modo una mejor respuesta.
4. En lo relativo a la clasificación de patrones, se puede diseñar la red para que además de seleccionar el patrón, nos indique el nivel de confianza de dicha selección. De modo que se puedan evitar posibles errores en patrones ambiguos.
5. Al estar la red neuronal íntimamente interconectada, su actividad global afecta a todas y cada una de las neuronas que componen la red. De esta forma, la red trata de forma natural la información contextual.
6. Las redes neuronales tienen un buen comportamiento ante los fallos. Esto es debido a que si una neurona está dañada, aunque se ve afectada la calidad para llamar a patrones guardados, el daño tiene que estar muy extendido para que empeoren todas las respuestas de la red.
7. La naturaleza paralela de la red neuronal hace que sea rápida para el cálculo de ciertas tareas. Esto la hace capaz de implementar usando la integración en escala muy grande (VLSI).

8. Otra característica de las redes neuronales es que gozan de una gran uniformidad tanto en lo relativo al análisis como al diseño. Todas las redes neuronales están formadas por neuronas. Esta uniformidad permite generalizar teorías o algoritmos en diferentes aplicaciones de las redes. También permite la creación de redes por módulos.

## 5.4 La Estructura de la Neurona

La estructura básica de las redes neuronales consiste en una serie de unidades de procesamiento interconectados entre sí en paralelo. A cada una de estas unidades de procesamiento, se las conoce como neuronas o nodos. Cada una de estas neuronas puede constar de varias entradas pero de una única salida.

El uso de muchas de estas neuronas conectadas entre sí las proporcionan un poder de procesamiento que por sí solas no podrían alcanzar. Se pueden identificar tres elementos básicos en el modelo neuronal:

1. Las conexiones, cada una de las cuales tienen un peso propio (el peso sináptico,  $w_{kj}$ ), el cual variará mediante el entrenamiento para adaptarse a la salida deseada. Es aquí donde se une la señal de entrada ( $x_j$ ) con la neurona  $k$ , siendo la señal de entrada multiplicada por el peso sináptico.
2. El sumador de las señales de entrada, que como su propio nombre indica suma todas las señales de entrada variadas ya por los pesos sinápticos que le llegan a la neurona.
3. Y por último la función de activación, que se encarga de limitar la amplitud de la salida.

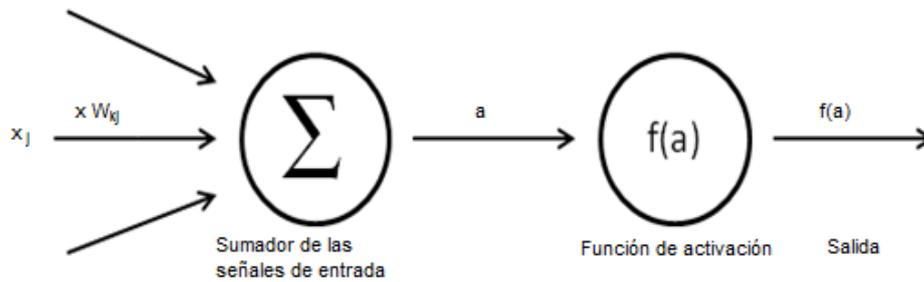


Figura 11 Estructura de una neurona.

Las redes neuronales se conforman poniendo las neuronas en diversas capas y conectando las salidas de una capa a la entrada de la siguiente.

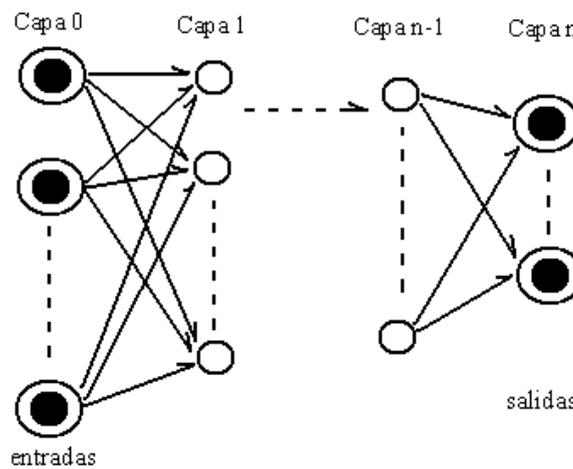


Figura 12. Unión de las capas de una red neuronal.

A los nodos o neuronas que no tienen conexiones de entrada se les denomina nodos de entrada y se encuentran en la capa de entrada, a los que no tienen conexiones en la salida se les denomina nodos de salida y se sitúan en la capa de salida, siendo el resto los denominados nodos ocultos que se encuentran en las capas ocultas.

Matemáticamente una neurona se puede representar como:

$$a_k = \sum w_{kj} \cdot x_j$$

donde:

$a$  es la salida del sumatorio de las señales de entrada modificadas.

$w_{kj}$  son los pesos sinápticos de la neurona los cuales se van adaptando para mejorar la salida mediante el entrenamiento.

$x_j$  es el valor de las señales de entrada.

Obteniéndose la salida de cada neurona como:

$$salida = f(a + \theta)$$

donde:

$f()$  es la función de activación de la neurona.

$\theta$  es el valor umbral que permite generar actividad si a supera su valor.

Se pueden usar muchos tipos de funciones de activación, a continuación se muestran algunas de las principales [111].

La función sigmoideal asimétrica o logística es la más empleada, y es sigmoideal y estrictamente creciente con valores de  $c > 0$

$$f(a) = \frac{1}{1 + e^{-c \cdot a}}$$

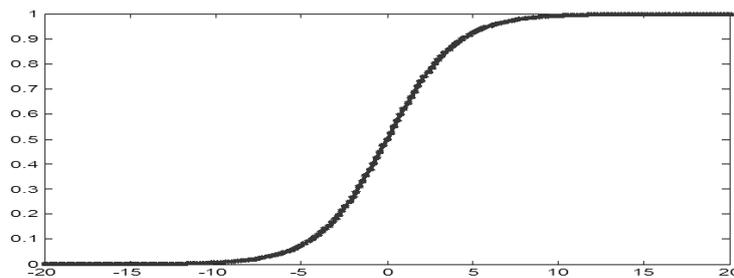


Figura 13 Curva de la función sigmoideal asimétrica

Los valores de salida obtenidos con la función sigmoideal asimétrica están comprendidos dentro del rango que va del 0 al 1. Variando la pendiente de la función de activación con la constante de escala  $c$ .

La función sigmoideal simétrica o tangente hiperbólica,

$$f(a) = \frac{e^{c \cdot a} - e^{-c \cdot a}}{e^{c \cdot a} + e^{-c \cdot a}}$$

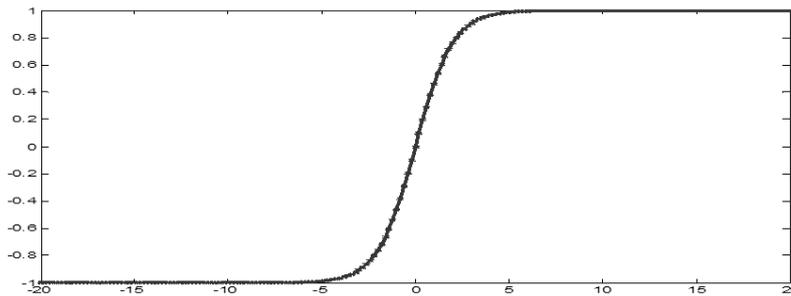


Figura 14 Curva de la función sigmoide simétrica con c=0.5.

La función sigmoide simétrica proporciona valores de salida en el rango 1 a -1.

Threshold, siendo c una constante >0:

$$f(a) = \begin{cases} 1 & \text{si } a \geq \frac{1}{c} \\ 0 & \text{si } a < 0 \\ ca & \text{para } [0, 1/c] \end{cases}$$

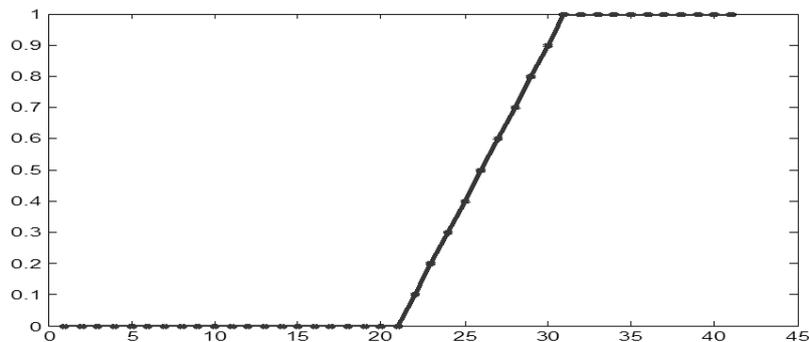


Figura 15 Curva de la función de Threshold con c=0.1.

La función de Threshold proporciona una salida lineal entre 0 y 1.

La distribución exponencial, nos proporciona mediante una curva exponencial, una salida entre 0 y 1.

$$f(a) = \max(0, 1 - e^{-c \cdot a})$$

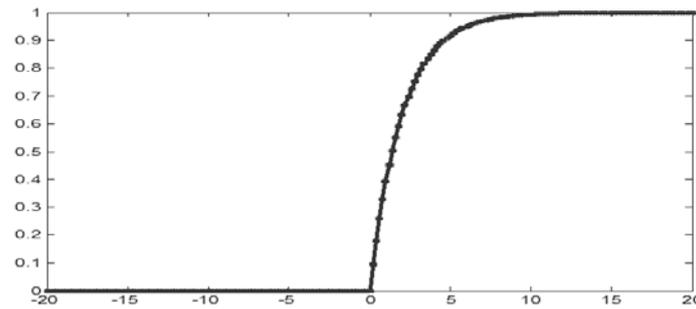


Figura 16 Curva de la función de distribución exponencial con  $c=0.5$ .

Proporción polinómica, con  $c>0$  y  $n>1$ ,

$$f(a) = \max\left(0, \frac{a^n}{c + a^n}\right)$$

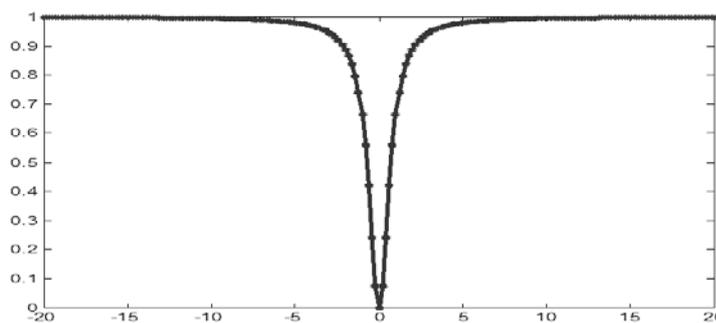


Figura 17 Curva de la proporción polinómica con  $c=0.5$  y  $n=2$ .

En este caso, la salida siempre nos da 1 salvo en un punto en concreto que nos da 0.

## 5.5 Arquitectura de la Neurona

Es importante a la hora de desarrollar la red neuronal, tener en cuenta la arquitectura de la misma. La arquitectura viene definida por los pesos sinápticos, el número de capas y la conexión entre los distintos elementos que forman la red neuronal.

Se pueden considerar fundamentalmente tres distintas arquitecturas la red de alimentación unidireccional con una sola capa (Single-Layer Feedforward Network), la red de alimentación unidireccional multicapa (Multilayer Feedfoward Network) y las redes recurrentes.

La red de alimentación unidireccional con una sola capa (Figura 18) consta realmente de dos capas, la capa de las entradas y la de las salidas, pero recibe el nombre de una sola capa porque en la capa de las entradas no se realiza ningún cálculo. Es unidireccional porque las entradas de la capa de las salidas son las salidas de la capa de las entradas.

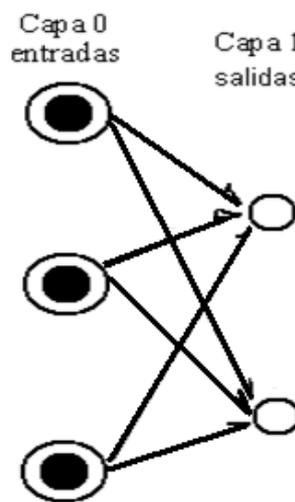


Figura 18 Red de alimentación unidireccional con una sola capa.

En la red de alimentación unidireccional multicapa, entre las capas de entrada y de salida descritas en el modelo anterior, se considera una o varias capas ocultas, que están constituidas por los nodos o neuronas ocultas previamente mencionadas.

Estas capas ocultas se encargan de conectar y operar la entrada externa con la salida de la red neuronal, consiguiendo unos mejores resultados cuantas más capas ocultas se utilicen. Cada capa tiene como entradas las salidas provenientes de la capa anterior, y sus salidas serán las entradas de la capa posterior. Si todos los nodos de una capa están conectados con todos los nodos de la capa adyacente, se denominan redes completamente conectadas. Si no todos los nodos se conectan entre si decimos que son redes parcialmente conectadas.

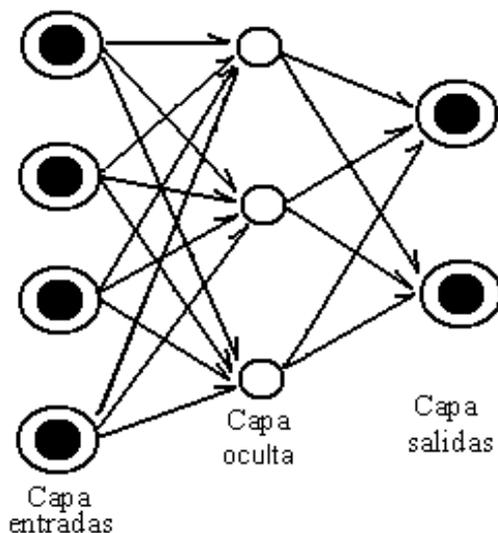


Figura 19 Red de alimentación unidireccional multicapa.

La red recurrente (Figura 20) se distingue de la unidireccional en que tiene al menos una realimentación. Esto quiere decir que la entrada de los nodos no tiene que ser la salida de un nodo de la capa previa, sino que puede ser de alguna capa posterior e incluso de la misma capa.

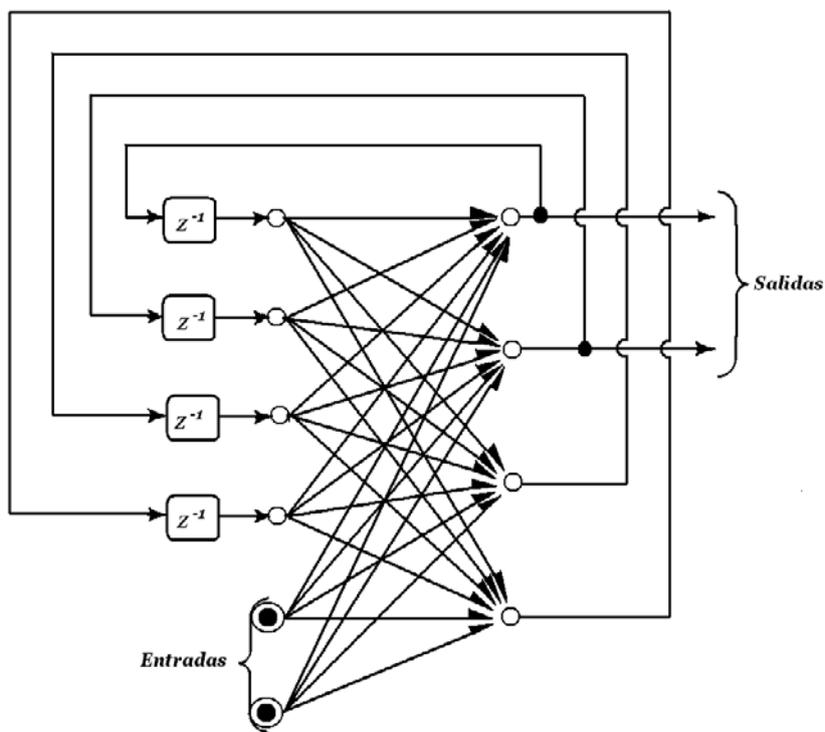


Figura 20 Redes recurrentes.

## 5.6 Entrenamiento de la Red

Lo que hace especiales a las redes neuronales respecto de otros sistemas de procesamiento es su capacidad de aprender y mejorar mediante el entrenamiento. Hay diversos tipos de algoritmos de entrenamiento para el diseño de la red neuronal. Las diferencias fundamentales entre estos algoritmos de entrenamiento son el modo en que son ajustados los pesos sinápticos y la manera en la que la red formada por el conjunto de neuronas interconectadas se relaciona con el entorno. Simon Haykin [110] define el entrenamiento como:

*“El entrenamiento es un proceso por el cual los parámetros libres de una red neuronal son adaptados a través de un proceso de estimulación por el ambiente que contiene a la red. El tipo de entrenamiento está determinado por la manera en que tienen lugar los cambios que sufre el parámetro”*

A la hora de realizar el aprendizaje hay reglas o algoritmos básicos de entrenamiento, como son el entrenamiento por error-corrección, el entrenamiento basado en la memoria, el entrenamiento de Hebbian y el entrenamiento competitivo. A continuación se hará una pequeña descripción de cada una de estas reglas.

En el aprendizaje de error correctivo primero se obtiene la salida tras pasar las entradas del entrenamiento por las capas ocultas y la capa de salida, habiendo considerado los pesos iniciales. Una vez obtenida la salida se compara con el valor deseado de salida, obteniéndose el error de la red. Este error se obtiene como la diferencia entre las dos salidas. Este error es el que va a permitir y gobernar el entrenamiento mediante la variación de los pesos sinápticos, hasta que este error sea mínimo. El ajuste realizado en los pesos es proporcional al producto de la señal de error y la señal de entrada en cuestión. Este es un entrenamiento supervisado.

En el aprendizaje basado en la memoria se almacenan en memoria todos los datos históricos ya procesados del entrenamiento, almacenándolos por sus entradas y sus salidas. Los nuevos patrones serán procesados según su aproximación a un patrón ya almacenado en memoria.

El aprendizaje de Hebbian es el más antiguo y otorga una gran importancia a la relación entre las neuronas, de manera que si dos neuronas que están conectadas son activadas simultáneamente, se incrementa la fuerza de esa conexión, mientras que si las neuronas se activan alternativamente se vuelve más débil, o incluso eliminándose. La conexión de Hebbian es, por lo tanto, una conexión dependiente del tiempo, con un carácter local y con un fuerte mecanismo interactivo que incrementa la eficacia de las conexiones en función de la relación entre la actividad pre sináptica y post sináptica.

En el aprendizaje competitivo las neuronas de la salida de la red compiten entre sí para volverse activas. Solo la neurona de salida ganadora se vuelve activa a la vez.

Por otra parte, se pueden clasificar también por tres diferentes tipos de aprendizaje: el aprendizaje supervisado, el aprendizaje no supervisado y el aprendizaje reforzado.

En el aprendizaje supervisado se muestran los patrones de entrada a la red y la salida que se desea obtener para esos patrones y se emplea una fórmula matemática de minimización del error que ajuste los pesos para dar la salida más cercana posible a la salida deseada. Un desglose del modus operandi de este tipo de aprendizaje es el siguiente:

- Se eligen los valores de los pesos sinápticos de forma aleatoria.
- Con el patrón de entrada elegido y los pesos sinápticos elegidos anteriormente, la red calcula la salida. Se calcula seguidamente el error entre la salida de la red y la salida deseada, un cálculo muy común suele ser mediante el empleo del error cuadrático medio. Conocido este error se ajustan los pesos sinápticos usando la regla de aprendizaje deseada y así disminuir el error.
- Se comprueba si el error dado por la red está dentro de los límites de aceptación o si por el contrario es demasiado grande, en su caso se vuelve al paso anterior.

Por otra parte, el aprendizaje no supervisado no necesita los patrones de salida deseados para llevar a cabo su aprendizaje. Este tipo de aprendizaje clasifica los patrones en categorías de patrones parecidos, dando la misma salida a los patrones que considera similares. La similitud de los patrones se dictará a partir de alguna función de error.

La red compara el patrón entrante con los ya almacenados por la red y lo almacena en la categoría adecuada. Una aplicación de este tipo de aprendizaje es el reconocimiento de patrones, como pueden ser caras o huellas.

Dentro de este tipo de aprendizaje podemos distinguir el aprendizaje por componentes principales y el aprendizaje competitivo.

El aprendizaje por componentes principales, como su nombre indica, halla las características principales de los patrones de entrada.

El aprendizaje competitivo hace que distintas neuronas “compitan” entre sí para representar a un patrón de entrada. La que consiga que sus pesos se asemejen más al patrón de entrada será la seleccionada. Una vez seleccionada la ganadora se refuerzan sus conexiones y se debilitan las de las neuronas perdedoras.

Por último, tenemos el aprendizaje reforzado, éste es parecido al aprendizaje supervisado, sólo que el supervisor verifica si la respuesta obtenida se acerca o no a la deseada. Esto lo hace reforzando positivamente los pesos sinápticos con los que se obtengan buenos resultados y penalizando los que obtienen malos resultados.

## **5.7 Tipos de Redes Neuronales**

En este apartado, se explicarán brevemente los tipos de redes neuronales artificiales más conocidos y utilizados en la actualidad.

### 5.7.1 El Perceptrón Simple

El perceptrón es una red de alimentación directa. Fue desarrollado por F. Rosenblatt [112] hacia final de la década de los cincuenta, basándose en la regla de aprendizaje de Hebb y de los modelos de neuronas biológicas de McCulloch y Pitts [113].

La operación realizada en un perceptrón simple de  $n$  neuronas de entrada y  $m$  neuronas de salida es la siguiente:

$$y_i = f \left( \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \theta_i \right)$$

siendo  $i=1:m$ .

Las neuronas de entrada son discretas y la función de activación empleada es de tipo escalón.

El perceptrón simple es un clasificador, capaz de ser entrenado y determinar automáticamente los pesos sinápticos que clasifican al conjunto de patrones a partir de una serie de ejemplos.

### 5.7.2 La Red de Hopfield

La red de Hopfield es una red monocapa, autoasociativa no lineal que fue desarrollada por Hopfield en 1982. La red de Hopfield toma valores bipolares  $\{-1,1\}$ , pudiendo también tomar valores binarios  $\{0,1\}$ .

Al ejecutarse un patrón en esta red, se envía un patrón en la red y se actualizan continuamente las neuronas hasta que se estabilizan los estados de las neuronas a un patrón memorizado.

Pasos que sigue:

1. Se establece el patrón de entrada en la capa de entrada.
2. Se actualizan las neuronas de la capa de procesamiento.
3. Si han cambiado el estado de la red o hemos realizada ya el número máximo de iteraciones, se detiene el paso.
4. En caso contrario, volvemos al paso 2 y siguientes.

### **5.7.3 El Perceptrón Multicapa**

Este tipo de red es como el perceptrón simple pero se le han añadido capas, con lo que es capaz de clasificar conjuntos que no son linealmente independientes, lo cual no podía con una sola capa.

### **5.7.4 Red Competitiva**

Las redes de aprendizaje competitivo se diferencian de las otras redes neuronales en que en las anteriores redes las neuronas colaboran entre ellas en la representación de los patrones, mientras que, en este tipo de redes cada neurona compite con las otras neuronas para representar los patrones. Utilizan por lo tanto el aprendizaje competitivo explicado en apartados anteriores.

Pasos que sigue la red:

1. Inicializamos los pesos sinápticos a valores aleatorios y pequeños (cerca de cero).
2. Se establece el patrón de entrada en la capa de entrada.
3. Se hace que las neuronas de la capa de salida actualicen sus salidas con los valores de la capa de entrada.
4. Se halla la neurona ganadora que es la que mejor aproximación ha realizado.
5. Se solicita que aprendan las sinapsis que llegan a la neurona ganadora.

### **5.7.5 Redes Neuronales ART1**

Estas redes están basadas en la teoría de resonancia adaptativa y se emplean para la clasificación de patrones de manera no supervisada.

### **5.7.6 Mapas de Kohonen. Redes Neuronales Autorganizativas**

También es una red no supervisada, sólo que en este caso las neuronas que representan patrones parecidos aparecen juntas en la salida. Las redes de kohonen son redes bicapas, la capa de entrada de sensores y la capa de salida que realiza el cálculo.

Para que las neuronas puedan ser comparadas con la posición de otras neuronas de la red, se le asocia una regla de vecindad. Estando las neuronas conectadas todas entre sí.

### **5.7.7 Red Neuronal de Regresión General**

La red neuronal de regresión general es una red de tipo probabilístico, las cuales constan de un entrenamiento en un solo paso y pueden ser implementadas directamente en la arquitectura de la red neuronal [114]. Este tipo de red que fue empleada en los trabajos, se desarrolla de forma más detallada en el siguiente capítulo.

**CAPÍTULO 6**  
**RED NEURONAL DE REGRESIÓN**  
**GENERAL**

## CAPÍTULO 6

# RED NEURONAL DE REGRESIÓN GENERAL

### 6.1 Introducción

Se ha decidido utilizar la red neuronal de regresión general (“general regression neural network”, GRNN) para llevar a cabo el desarrollo del modelo, por las dos siguientes razones:

- La red neuronal de regresión general no necesita la predicción de los nodos ni de las capas a emplear.
- Tiene una estructura sencilla, y es de fácil y rápido entrenamiento.

Este tipo de red se entrena fácilmente en un único paso, y puede entrenarse nuevamente tan pronto como se dispongan de nuevos datos para su entrenamiento. Adicionalmente la red neuronal de regresión general es capaz de capturar el comportamiento de los sistemas no lineales. Incluso con escasos datos en un espacio multidimensional de medición, el algoritmo proporciona una transición suave de un valor observado a otro.

Si las variables a estimar son los valores futuros, entonces el procedimiento es predictor. En cambio, si las variables a estimar relacionan las variables de salida con las de entrada, el procedimiento se puede usar para modelar el proceso o sistema.

Una limitación que tiene este tipo de red es la poca capacidad de extrapolación fuera del rango de datos utilizados en el entrenamiento. Por lo que encaja en el desarrollo de este modelo al tener definidos los parámetros dentro de un rango, sin embargo será conveniente limitar lo más posible el ancho del rango de variación de los parámetros, debido al alto orden de magnitud de alguno de los parámetros.

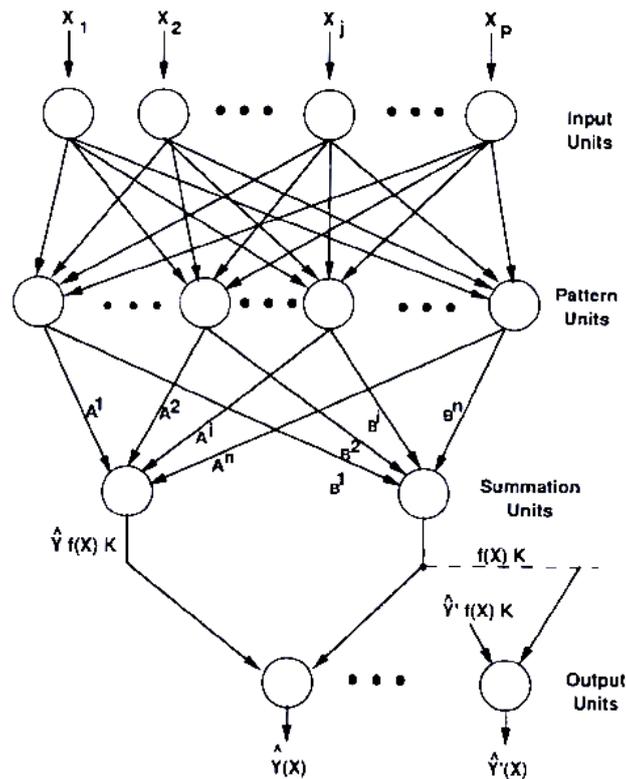


Figura 21 Diagrama de bloques de la GRNN. [110]

## 6.2 Fundamentos Matemáticos

La regresión de una variable dependiente,  $Y$ , en una variable independiente,  $X$ , es el cálculo del valor más probable de  $Y$  para cada valor de  $X$  basado en un número finito de datos de entrenamiento de  $X$  y los valores que tiene asociados de  $Y$ . Estas variables  $X$  e  $Y$  pueden ser vectores. En sistemas de identificación, la variable dependiente,  $Y$ , es la salida del sistema y la variable independiente,  $X$ , es la variable de entrada. Normalmente es necesaria la asunción de una serie de parámetros desconocidos,  $a_i$ , para la implementación de la identificación del sistema.

Estos parámetros tomarán un valor tal que permitan un mejor ajuste a los datos observados. Esta red neuronal es paralela, lo que la permite aprender y estimar los valores de  $Y$  para cada nuevo valor de  $X$  en un corto periodo de tiempo.

Suponiendo que  $f(x,y)$  representa la función de densidad de probabilidad del conjunto permanente del vector variable  $x$  y de la variable escalar  $y$ . Permitiendo a  $X$  ser un determinado valor medio de la variable aleatoria  $x$ . La regresión de  $y$  sobre  $X$  es:

$$E[y|X] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} yf(X, y)dy}{\int_{-\infty}^{\infty} f(X, y)dy}$$

Si no se conoce la función de densidad, ésta se debe de estimar con una muestra de observaciones de los valores de  $x$  e  $y$ . Para una estimación no paramétrica de la función de densidad se usa la clase de estimadores propuestos por Parzen [115]. Estos estimadores son una buena elección para la estimación de la función de densidad si se asume que esta función de densidad es continua y que las primeras derivadas parciales evaluadas para cualquier  $x$  son pequeñas. El estimador de la probabilidad  $\hat{f}(X, Y)$  se basa en los valores de muestra  $X^i$  e  $Y^i$  de las variables aleatorias  $x$  e  $y$ .

$$\hat{f}(X, Y) = \frac{1}{(2\pi)^{(\rho+1)/2} \sigma^{(\rho+1)}} \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \exp \left[ -\frac{(X - X^i)^T (X - X^i)}{2\sigma^2} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{(Y - Y^i)^2}{2\sigma^2} \right]$$

siendo:

$n$  el número de observaciones de la muestra.

$\rho$  la dimensión del vector  $x$ .

La interpretación física de la estimación de la probabilidad es que se asigna la probabilidad de una muestra de anchura  $\sigma$  para cada muestra  $X^i$  y  $Y^i$ , y la suma de las probabilidades de esas muestras es la probabilidad estimada.

Si sustituimos esta función de probabilidad estimada en la ecuación que nos da la regresión de  $y$  sobre  $X$ , ésta queda:

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n \exp \left[ -\frac{(X - X^i)^T (X - X^i)}{2\sigma^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} y \exp \left[ -\frac{(y - Y^i)^2}{2\sigma^2} \right] dy}{\sum_{i=1}^n \exp \left[ -\frac{(X - X^i)^T (X - X^i)}{2\sigma^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(y - Y^i)^2}{2\sigma^2} \right] dy}$$

Realizando las operaciones indicadas, obtenemos:

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma^2}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma^2}\right)}$$

siendo  $D_i$  la distancia entre el ejemplo del entrenamiento y el punto de predicción.

$$D_i^2 = (X - X_i)^T (X - X_i)$$

Esta distancia ofrece idea de cómo de bien cada muestra de entrenamiento puede representar la posición de la predicción,  $X$ . Si esta distancia  $D_i$  entre el ejemplo del entrenamiento y el punto a predecir es pequeña, entonces la exponencial de la ecuación anterior se hace grande. Si la distancia es cero, la exponencial vale 1 y esto hace que este valor de entrenamiento contribuya mucho. Mientras que si la distancia  $D_i$  es grande, la exponencial tendrá un valor bajo y por lo tanto el valor de entrenamiento tendrá poca contribución en la predicción.

En la red neuronal de regresión general se utiliza como función de densidad de probabilidad la distribución normal. Cada ejemplo de entrenamiento,  $X^i$  se utiliza como la media de la distribución normal.

Parzen [115] y Cacoullos [116] han demostrado que los estimadores de densidad de la forma de  $\hat{f}(X, Y)$ , usados en las ecuaciones anteriores, son estimadores consistentes para toda función de densidad continua, siempre que  $\sigma = \sigma(n)$  sea una función decreciente de  $n$  tal que:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma(n) = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} n\sigma^p(n) = \infty$$

La estimación  $\hat{Y}(X)$  nos muestra la media ponderada de todos los valores observados,  $Y^i$ , donde cada valor observado es ponderado exponencialmente de acuerdo con su distancia Euclídea  $X$ .

La desviación estándar o parámetro de suavidad es el parámetro  $\sigma$ . Podemos ver que a mayor  $\sigma$ , mayor es el rango de los valores de entrenamiento que influyen en el cálculo, mientras que si  $\sigma$  es pequeño, este rango se vuelve más restrictivo. Por eso, cuando  $\sigma$  se hace grande,  $\hat{Y}(X)$  toma el valor de las medias de muestreo observadas  $Y^i$ , y si  $\sigma$  tiende a cero,  $\hat{Y}(X)$  toma el valor del  $Y^i$  asociado a la observación más cercana a  $X$ . Si  $\sigma$  toma un valor intermedio, se toman todos los valores de  $Y^i$ , teniendo más peso los cercanos a  $X$ .

Un método de calcular el parámetro  $\sigma$ , es el “método de resistencia” (holdout method) el cual consiste en que para un valor particular de  $\sigma$ , se elimina un ejemplo del entrenamiento y con los demás se construye la red, y se estima la  $Y$  del ejemplo eliminado. Se repite la misma operación para el resto de los ejemplos del entrenamiento calculándose el error cometido. Entonces el proceso de reducción del conjunto de muestras de entrenamiento y la predicción del valor de estas muestras se repite para muchos valores diferentes de  $\sigma$ . Y el  $\sigma$  del que la suma de las diferencias de cuadrados sea la menor es el  $\sigma$  que será usado para las predicciones. Este proceso no tiene restricciones, sin embargo, no siempre se obtienen los resultados deseados.

Una forma interesante de poner el estimador, desde el punto de vista de la simplicidad computacional, es:

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \exp\left(\frac{-C_i}{\sigma}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-C_i}{\sigma}\right)}$$

siendo:

$$C_i = \sum_{j=1}^p |X_j - X_j^i|$$

A esta medida frecuentemente se la llama Distancia de Manhattan.

En los casos en los que se dispone de un bajo número de observaciones de  $(X, Y)$  es deseable el empleo en la ecuación del estimador de todos los datos obtenidos. Sin embargo, en otros problemas el número de observaciones obtenidas puede ser tan grande que no sea práctico asignar una neurona a cada ejemplo. Para evitar esto último, se han desarrollado distintas técnicas de agrupamiento para representar un grupo de muestras en una única neurona, la cual mide la distancia entre los vectores de entrada y el centro del grupo. De este modo se puede reducir el tamaño de los datos de entrenamiento usando las muestras más representativas. Reescribimos el estimador como:

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n A^i \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma^2}\right)}{\sum_{i=1}^n B^i \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma^2}\right)}$$

con:

$$\begin{cases} A^i(k) = A^i(k-1) + Y^j \\ B^i(k) = B^i(k-1) + 1 \end{cases}$$

Donde  $m < n$  es el número de grupos,  $A^i(k)$  y  $B^i(k)$  son los valores de los coeficientes de los grupos  $i$  tras  $k$  observaciones. Siendo  $A^i(k)$  la suma de los valores de  $Y$  y  $B^i(k)$  el número de muestras asignadas a el grupo  $i$ .

Para llevar a cabo el método de las agrupaciones se establece un único radio de influencia,  $r$ , el cual nos va a dar la máxima distancia a la que se puede encontrar una muestra  $X$  del centro del grupo  $X^i$ . El centro del primer grupo se establece al comenzar con el primer punto  $(X, Y)$  estableciéndole en este  $X$ . En las futuras muestras se mirará que la distancia  $|X - X^i|$  sea menor que la distancia  $r$ , convirtiéndose en un nuevo centro de un grupo en caso de ser mayor que esta distancia.

Como los coeficientes  $A$  y  $B$  pueden ser determinados mediante ecuaciones recursivas, es fácil añadir las ecuaciones olvidadas. Esto es deseable si la red está siendo usada para modelar un sistema con características variables. Podemos calcular los coeficientes como:

$$\begin{cases} A^i(k) = \frac{\tau - 1}{\tau} A^i(k - 1) + \frac{1}{\tau} Y^j \\ B^i(k) = \frac{\tau - 1}{\tau} B^i(k - 1) + \frac{1}{\tau} \end{cases}$$

si la nueva muestra está asignada a el grupo i, o:

$$\begin{cases} A^i(k) = \frac{\tau - 1}{\tau} A^i(k - 1) \\ B^i(k) = \frac{\tau - 1}{\tau} B^i(k - 1) \end{cases}$$

si la nueva muestra está asignada a un grupo diferente del i.

$\tau$  es la constante de tiempo de una función de decrecimiento exponencial. Si considerásemos que todos los coeficientes son atenuados por el factor  $\frac{\tau-1}{\tau}$ , la ecuación del estimador permanecería invariable. Sin embargo, la nueva información de las muestras tendrá influencia en el área local alrededor de su centro de grupo asignado.

## 6.3 GRNN en Matlab

Para el desarrollo de la red neuronal se ha empleado la herramienta Matlab, y más concretamente de su *Neural Network Toolbox*<sup>TM</sup> 6, en la cual está implementada la función denominada *newgrnn* que se encarga de generar esta red.

Esta función recibe directamente como entradas todos los datos de entrenamiento, creando con ellos la red neuronal deseada, ésto hace que resulte fácil de entrenar, pero a su vez es una limitación ya que si el número de datos de entrenamiento es muy elevado puede ralentizar la operación de procesado de los datos.

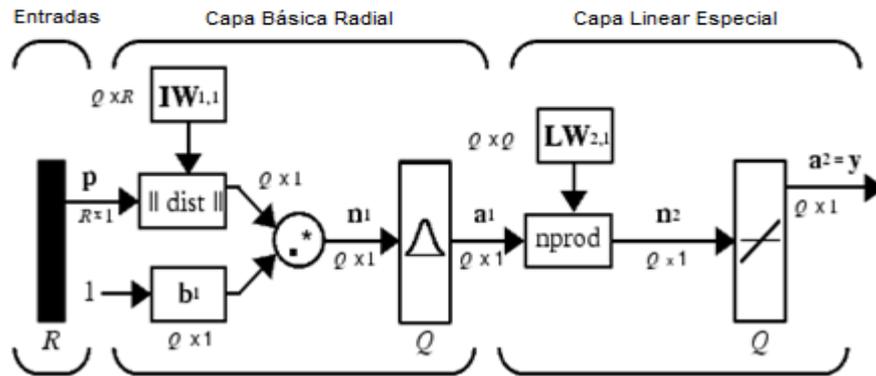


Figura 22 Arquitectura de la red neuronal de regresión general (guía de usuario Matlab).

La red neuronal de regresión general empleada por Matlab consta de una capa de base radial y de una capa lineal especial. Esta arquitectura la podemos ver en la Figura 22. Donde:

- R es el nº de elementos en el vector de entrada.
- Q es el nº de neuronas en la capa 1.
- Q es el nº de neuronas en la capa 2.
- Q es el nº de pares de entrada/salida.

La primera capa tiene tantas neuronas como vectores de entradas/salidas introducidos por el usuario. Esta primera capa de la red opera como la red de base radial “newrbe”. Cada entrada ponderada de la neurona es la distancia entre el vector de entrada y su vector de pesos. Cada neurona de entrada a la red es el producto de su entrada ponderada con su polarización (bias). Cada neurona de salida es la entrada de la red pasada por la capa de base radial. Si el vector de pesos de la neurona es igual al vector de entrada adaptado, su entrada ponderada será 0 y su salida será 1.

La segunda capa también tiene muchas neuronas como vectores de entrada y salida. Suponiendo que tenemos un vector de entrada  $p$  que sea cercano a  $p_i$ , uno de los vectores de entrada entre los pares del vector de entrada/objetivo es usado en el diseño de los pesos de la capa 1. Si la propagación es pequeña la función de base radial tiene mucha pendiente, por lo que la neurona con el vector de peso cercano a la entrada tendrá una producción mucho mayor que otras neuronas. La red tiende a responder con el vector de salida del entrenamiento asociado al vector de entrada de diseño más cercano.

Cuando la propagación se hace mayor, la función de base radial se vuelve más suave y varias neuronas pueden responder a un vector de entrada. La red actúa entonces como si estuviera tomando una media ponderada entre los vectores de la salida del entrenamiento. Los vectores de salida seleccionados se corresponderían con los vectores de entrada del entrenamiento más cercanos al vector de entrada deseado. Cuando se propaga se vuelve más grande y más neuronas contribuyen a la media, haciendo a la red aun más suave.

## **CAPÍTULO 7**

# **ALGORITMOS GENÉTICOS**

# CAPÍTULO 7

## ALGORITMOS GENÉTICOS

### 7.1 Introducción

Los algoritmos genéticos (AG) fueron desarrollados en el año 1975 por John Holland, de la Universidad de Michigan. Estos son algoritmos de optimización cuyo fin es la obtención de la mejor solución a un problema entre un conjunto de soluciones posibles. Para su desarrollo Holland se basó en la evolución biológica, en la cual los seres van evolucionando adaptándose al medio y volviéndose cada vez más perfectos. Más adelante dentro del grupo Logic of Computers, empezó a desarrollar sus ideas, y del libro “La teoría genética de la selección natural” de R. A. Fisher, aprendió que la evolución era una forma de adaptación más potente que el aprendizaje.

La obtención de resultados a un problema por parte de los algoritmos genéticos se basa en la evolución de los resultados en base a principios de selección natural y “supervivencia” de las soluciones que mejor se adapten al problema dado, eliminando las soluciones que peor se adaptan en las siguientes generaciones. En las sucesivas generaciones se obtienen nuevas soluciones al problema, obtenidas a partir de las mejores soluciones de la generación anterior. Si bien no se garantiza que el AG encuentre la solución óptima del problema, si es cierto que se encuentran soluciones de un nivel aceptable, en un tiempo competitivo con el resto de algoritmos de optimización combinatoria.

El gran campo de aplicación de los AG se relaciona con aquellos problemas para los cuales no existen técnicas especializadas. Incluso en el caso en que dichas técnicas existan, y funcionen bien, pueden efectuarse mejoras de las mismas combinándolas con los AG.

## 7.2 Aplicación

Los algoritmos genéticos tienen un gran uso en la optimización de problemas, siendo muy robustos y eficientes, sin embargo no son apropiados para todo tipo de problemas por lo que a la hora de decidir emplearlos hay que tener en cuenta ciertas consideraciones.

La primera de las consideraciones a tener en cuenta es si podemos restringir las posibles soluciones del problema dentro de un rango. Esto es debido a que el algoritmo genético va a buscar las soluciones dentro de un espacio acotado, llegando antes a la solución cuanto más acotado esté.

El tipo de problema debe poder permitir la obtención de algún tipo de indicador de cuan buena o mala es una solución, para mantener las buenas y desechar las malas por selección natural. Las soluciones deberán poder codificarse para facilitar su implementación computacional.

A pesar de estas limitaciones, los algoritmos genéticos son ampliamente empleados en diversas áreas, implementando todo tipo de problemas tanto de la vida cotidiana, como de ingeniería y de la ciencia.

Son ampliamente empleados en la optimización debido a las características de estos tipos de problemas. También se emplean en la programación automática, desarrollando programas para tareas específicas, y diseñando otras estructuras computacionales como las redes de clasificación. Han servido asimismo para desarrollar determinados aspectos de sistemas particulares de aprendizaje, como el de los pesos en una red neuronal, las reglas para sistemas de clasificación de aprendizaje o sistemas de producción simbólica. En la economía se emplean para modelizar el desarrollo estrategias de puja, y la aparición de mercados económicos. En la modelización de fenómenos ecológicos tales como las carreras de armamento biológico, la coevolución de parásito-huésped, la simbiosis, y el flujo de recursos. También se emplean en el estudio de las relaciones entre el aprendizaje individual y la evolución de la especie y en el estudio de aspectos evolutivos de los sistemas sociales.

## 7.2.1 Ventajas de los algoritmos genéticos

La primera y más importante ventaja es que los AG son intrínsecamente paralelos, lo que les permite explorar el espacio de soluciones hacia una solución en múltiples direcciones al mismo tiempo, y si una solución que descubren resulta mala, elimina ese camino y sigue por el resto. Esta capacidad de evaluar el problema en muchos puntos a la vez permite resolver problemas cuyo espacio de soluciones potenciales es realmente grande.

Estos algoritmos genéticos son muy útiles para la resolución de los conocidos como problemas “no lineales”. En un problema lineal, la aptitud de cada variable del problema es independiente, por lo que cualquier mejora en alguna de dichas variables dará como resultado una mejora en el sistema completo. Sin embargo, la no linealidad es el tipo de problema más común en la realidad que nos rodea, y en estos tipos de problemas cambiar una variable puede tener efectos en cadena en todo el sistema, pudiéndose dar el caso de que cambios múltiples que, individualmente, son perjudiciales, en combinación pueden conducir hacia mejoras.

Los algoritmos genéticos presentan también ventajas a la hora de llevar a cabo la resolución de problemas cuya función es discontinua, ruidosa. Cambiante con el tiempo, o que presenta muchos óptimos locales. Al tener un gran espacio de soluciones muchos algoritmos de búsqueda quedan atrapados en óptimos locales, y dado que en las cercanías no hay mejor solución concluyen que han alcanzado la solución al problema, sin embargo los algoritmos genéticos son capaces de obtener el óptimo global escapando de los óptimos locales.

Una de las principales características de los algoritmos genéticos es que no saben nada del problema que deben resolver, es decir no tienen información específica conocida a priori para guiar cada paso y realizar cambios específicos con el fin de mejorar la solución, esto que en principio puede parecer un gran inconveniente, es todo lo contrario, es una de sus mayores ventajas ya que va realizando cambios aleatorios en sus soluciones candidatas y luego utilizan la función objetivo para determinar si esos cambios producen una mejora.

De este modo, todos los caminos de búsqueda posibles están abiertos, con lo que se evita el descarte de muchos caminos, lo que podría llevar a eliminar soluciones novedosas. Además permiten la resolución de problemas de los que se carezca de esta información previa.

## 7.2.2 Desventajas de los algoritmos genéticos

Si bien es cierto las grandes cualidades que presentan estos algoritmos, también presentan ciertas desventajas que se comentan a continuación.

En primer lugar es necesaria la definición de una representación del problema a resolver, siendo esta robusta de modo que tolere bien los cambios aleatorios sin producir errores en los resultados. Además hay que ser extremadamente cuidadoso con la selección de la función objetivo, ya que si no el algoritmo genético encontrará la solución para esta función aunque no sea la solución deseada por el programador. Del mismo modo, hay que tener especial cuidado en la selección de los parámetros de definición del algoritmo genético. Si el tamaño de la población es demasiado pequeño el algoritmo no explorará suficientemente el espacio de soluciones. Si el ritmo de cambio genético es demasiado alto o el sistema de selección escoge inadecuadamente, puede alterarse el desarrollo de esquemas beneficiosos alejándonos de la correcta dirección de búsqueda de solución.

Otra de las desventajas es que en funciones “engañosas” con muchos óptimos locales, es posible que si no se emplea una gran población, se llegue a óptimos locales, pero no globales.

Otra desventaja es la convergencia prematura, la cual se puede dar cuando en las primeras generaciones se obtiene un individuo mucho más apto que los demás, con lo cual se corre el peligro de que se reproduzca tan abundantemente que disminuya la diversidad de la población demasiado pronto, provocando que el algoritmo converja hacia el óptimo local que representa ese individuo, en lugar de rastrear el paisaje adaptativo lo bastante a fondo para encontrar el óptimo global.

La solución a este problema viene de la mano del control del peso que se les asigne a los individuos excesivamente aptos, de modo que un peso alto favorecerá una rápida convergencia, aunque presentará este problema, mientras que un peso bajo realizará una convergencia más lenta pero evitando este problema.

### 7.3 Principios de los algoritmos genéticos

Como se ha explicado previamente los algoritmos genéticos se basan en la teoría de la evolución de las especies y su esquema de funcionamiento es el siguiente:

- Generación de una población inicial.
- Iteración hasta un criterio de parada.
- Evaluación de cada individuo de la población.
- Selección de los progenitores.
- Aplicación del operador de cruce y mutación de sus progenitores.
- Inclusión de la nueva descendencia para formar una nueva generación.

Esto se lleva a cabo mediante una inicial definición de los parámetros del algoritmo genético, los cuales van a determinar que tan buena y rápida será la solución encontrada.

En primer lugar es indispensable realizar una adecuada definición del tamaño de la población, con la selección de un tamaño de población pequeño se corre el riesgo de no cubrir adecuadamente el espacio de búsqueda, mientras que si se elige un tamaño de población grande, se incurrirá en un excesivo costo computacional.

Sin embargo no es el tamaño lo único que importa de la población inicial, es necesario un buen acotamiento de los individuos de la población para optimizar la convergencia y evitar posibles errores en el cálculo de la función objeto.

Los individuos de la población inicial por lo general son generados al azar, aunque en algunas ocasiones suelen ser elegidos en base a alguna técnica heurística o de optimización local. Esto último puede acelerar la convergencia, sin embargo, puede también dar lugar a una convergencia prematura que lleve a un óptimo local.

Un aspecto fundamental en la definición del algoritmo genético es llevar a cabo una buena selección de la función objetivo o función de adaptación. Conviene que estas funciones tengan ciertas características como que dos individuos que se encuentren cercanos en el espacio de búsqueda, tengan unos valores similares en las funciones objetivo. En el proceso de optimización un gran inconveniente es la existencia de un gran número de óptimos locales en la función objetivo, así como que el óptimo global se encuentre aislado.

Una buena función objetivo es aquella que refleje el valor del individuo de una manera “real”, sin embargo en muchos problemas de optimización combinatoria, donde existe gran cantidad de restricciones y de parámetros, buena parte de los puntos del espacio de búsqueda representan individuos no válidos. Esto se puede solventar desechando los individuos que no cumplan y generando otros nuevos hasta que estos cumplan, también se les pueden asignar a estos valores no válidos el valor para la función objetivo de cero o penalizarla. Por último también se pueden modificar estos valores hasta que sean válidos.

También tiene una importancia fundamental el operador de selección, el cual se encarga de la selección de las mejores soluciones para que sean los padres de las generaciones siguientes y con ello se vaya realizando una aproximación a la solución con cada generación. La generación de los herederos pese a obtenerse de las mejores soluciones de la generación anterior, se debe realizar con un alto factor de aleatoriedad.

Seguidamente tiene lugar la mutación, la cual es la responsable de la variación de las soluciones existentes para crear las nuevas soluciones para las nuevas generaciones, fomentando de esta manera la variabilidad dentro de la población.

Por último, se realiza el reemplazo de la población con los nuevos individuos generados (la descendencia), y en las sucesivas generaciones se va comprobando la condición de parada definida por el usuario.

# **CAPÍTULO 8**

## **DESARROLLO DEL MODELO**

## CAPÍTULO 8

### DESARROLLO DEL MODELO

#### 8.1 Introducción

El modelo empleado para la caracterización de la descomposición térmica de la fase sólida del material se puede dividir en tres partes fundamentales. La primera se apoya en el modelo desarrollado por Vyazovkin para la obtención del triplete cinético, incluyendo una serie de variaciones en cuanto al desarrollo matemático del mismo. Por otra parte se lleva a cabo el desarrollo de una metodología para la automatización del estudio de las curvas obtenidas mediante el STA, que consiste en el empleo de la segunda derivada de la TG, para a partir de esta curva obtener las distintas fases que tienen lugar en la descomposición del material que se desee estudiar, así como el modelo de reacción global. En esta primera parte se obtendrán la energía de activación, el factor preexponencial, el orden de reacción, el mecanismo de reacción y el tanto por uno de volátiles y de residuos generados en cada reacción.

La segunda y tercera partes del modelo se basan en dos herramientas de inteligencia artificial diferentes cuyos resultados serán comparados con el fin de estudiar cual de las dos se ajustan mejor a la obtención de los parámetros fundamentales de la fase descomposición térmica de la fase sólida. Estas dos herramientas son las redes neuronales y los algoritmos genéticos. Estas partes serán las encargadas de la obtención del coeficiente de absorción y del calor de reacción, mediante el entrenamiento frente a las curvas de los ensayos DSC y TG.

Todo el modelo ha sido implementado en Matlab por las innumerables herramientas internas del mismo, las cuales han permitido interrelacionar las distintas partes del modelo.

El material ensayado para el estudio de las soluciones obtenidas por el modelo en el presente capítulo ha sido el ExxonMobil™ LLDPE LL 4004EL. Las placas ( $0,1 \times 0,1 \times 0,0046$  m) fueron hechas por un proceso de moldeo por compresión a 423 K durante 3 min. La densidad del polietileno fabricado fue 924 kg/m<sup>3</sup>, pero después del proceso de moldeo, el valor medio medido en el laboratorio (25 ° C y humedad relativa de 45%) fue 948,5 kg/m<sup>3</sup>. El pico del punto de fusión fue de 395 K. En este capítulo se emplean los datos de los ensayos realizados en la atmósfera de aire, mientras que para la visualización de los resultados del modelo en el Capítulo 9 se emplearán los ensayos en la atmósfera de Nitrógeno para un flujo de 10 K/min en las curvas de comparación de los distintos modelos de ajuste.

## 8.2 Modelo de Obtención del Triplete Cinético

Como se ha comentado previamente, esta parte del modelo se apoya en el modelo realizado por Sergey Vyazovkin [102] en el cual se desarrolla una metodología para mediante diversas consideraciones vistas en el Capítulo 3, obtener la energía de activación de cada una de las reacciones que tienen lugar en el material estudiado y para los distintos valores del coeficiente de conversión  $\alpha$ . De este modo se obtendrá una única energía de activación para cada reacción, mediante la media de las energías de las distintas  $\alpha$ .

Los datos empleados son los datos obtenidos del aparato de análisis térmico simultáneo (STA), el cual incorpora los ensayos de termogravimetría (TG) y del calorímetro de barrido diferencial (DSC), con el que se lleva a cabo la realización de tres ensayos a tres velocidades de calentamiento distintas. Gracias al posterior empleo del método de Vyazovkin no es necesario que los ensayos sean a velocidades de calentamiento constantes, sino que se pueden emplear tres ensayos con velocidades de calentamiento variables con el tiempo. Para cada uno de estos ensayos se obtienen los valores de la temperatura, del tiempo del ensayo, la masa de la muestra en cada instante, la velocidad de pérdida de masa y el flujo de energía por unidad de masa de la muestra.

## 8.2.1 Reacciones del Material

El primer paso realizado fue la obtención de las reacciones que tienen lugar en el material ensayado, estas reacciones se pueden observar en la curva de la masa frente a la temperatura obtenidas con el aparato termogravimétrico, mediante el cambio en la velocidad de pérdida de masa, lo cual se observa a partir del cambio de la pendiente de dicha curva.

Para automatizar este proceso de obtención de las diversas reacciones y llevar a cabo la división de los resultados de los ensayos según las reacciones que en el material tengan lugar, se ha empleado un nuevo método que se basa en el empleo de la segunda derivada termogravimétrica (DDTG). Los máximos locales de la DDTG se corresponden con los puntos de cambio de pendiente de la TG o lo que es lo mismo con los puntos en los que se produce un cambio de reacción.

Primero, consideramos que una misma reacción conlleva una velocidad constante de pérdida de masa, cambiando de reacción cuando se produce un cambio notable en la velocidad de pérdida de masa, o lo que es lo mismo atendiendo a la curva TG, un cambio en la pendiente de esa curva. También se está suponiendo que las reacciones ocurren independientemente sin superponerse entre ellas.

La curva TG nos representa la pérdida de masa de la muestra, su derivada, la DTG nos indica la velocidad de pérdida de masa que como se ha comentado en el párrafo anterior debe ser constante para cada reacción. Por lo tanto, la segunda derivada de la masa, nos indica la aceleración de pérdida de masa.

La aceleración de la pérdida de masa nos indica como varía la velocidad de pérdida de masa, tanto en el aumento como en la disminución de dicha velocidad, por lo tanto mediante la obtención de los máximos locales de esta, nos es posible obtener los puntos en los que varía la velocidad de un valor constante a otro, lo que es semejante a los cambios de pendiente de la curva TG, obteniendo de este modo los puntos de cambio de reacción en una muestra sometida a un flujo de calor.

De este modo el programa permite calcular los máximos de las curvas de la segunda derivada de la pérdida de masa (DDTG) en función de una serie de parámetros de entrada empleados para filtrar los resultados. Estos parámetros son la variación de la masa en la TG entre un punto de máximo de la DDTG y otro; y la altura de cada uno de los máximos locales de la DDTG considerados por el modelo, eliminando aquellos que son excesivamente pequeños, los cuales corresponden a pequeñas reacciones que no se tendrán en cuenta o los picos que estén demasiado próximos. En la Figura 23, se puede observar la aplicación del modelo en el polietileno en una atmósfera de aire.

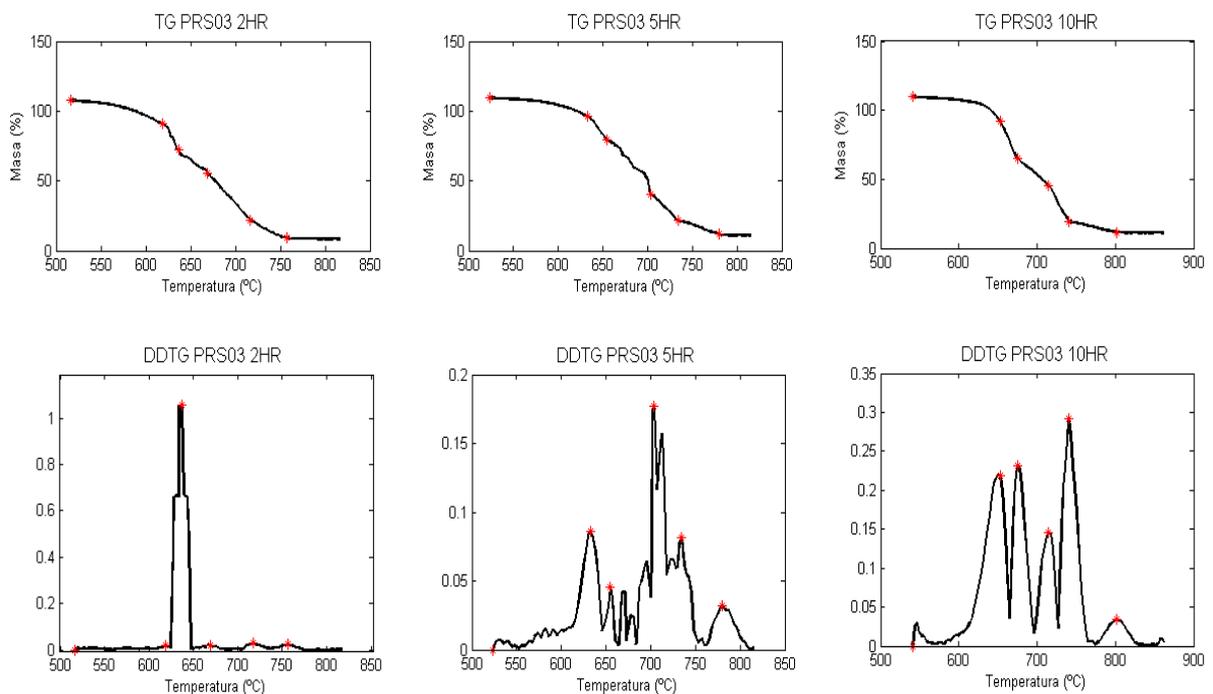


Figura 23. Obtención de los puntos de cambio de reacción para distintos flujos de calentamiento del polietileno PRS03 en una atmosfera de aire.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de la parte del modelo encargada de la división del proceso de descomposición térmica en diferentes reacciones individuales que globalmente definan dicho proceso. Se muestran por lo tanto, para cada velocidad de calentamiento la masa y la temperatura inicial y final de la muestra ensayada.

Heating Rate (K/min.)	Reaction	Initial Mass (mg)	Final Mass (mg)	Initial Temperature (K)	Final Temperature (K)
<b>2</b>	1	8.79	7.31	518.9	618.9
	2	7.31	5.70	618.9	636.6
	3	5.70	4.22	636.6	669.3
	4	4.22	1.29	669.3	716.9
	5	1.29	0.15	716.9	756.9
<b>5</b>	1	7.07	6.14	522.9	633
	2	6.14	4.92	633	655
	3	4.92	2.20	655	703.9
	4	2.20	0.85	703.9	734.8
	5	0.85	0.17	734.8	780.3
<b>10</b>	1	6.94	5.70	541.7	652.5
	2	5.70	3.82	652.5	675.4
	3	3.82	2.47	675.4	714.2
	4	2.47	0.68	714.2	740.8
	5	0.68	0.13	740.8	801.5

Tabla 3. Valores obtenidos de la división de la descomposición térmica del material en las diversas reacciones.

Siendo la derivada en un punto igual a la tangente en dicho punto, puede obtenerse mediante el límite cuando el paso tiende a cero:

$$tg \propto \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} = f'(x_0)$$

Teniendo en nuestro caso que la tangente entre dos puntos es:

$$tg \propto \frac{masa(t_0 + h) - masa(t_0)}{T(t_0 + h) - T(t_0)}$$

Considerándose la variación de temperatura suficientemente pequeña, podemos aproximar que  $T(t_0 + h) - T(t_0) \rightarrow 0$ , con lo que obtenemos que:

$$masa'(t) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{masa(t_0 + \Delta T) - masa(t_0)}{\Delta T} = DTG$$

La derivada segunda se obtiene derivando del mismo modo a la derivada primera.

$$masa''(t) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{masa'(t_0 + \Delta T) - masa'(t_0)}{\Delta T} = DDTG$$

### 8.2.2 Mecanismo Global de Reacción

Un factor fundamental en el estudio de la descomposición  $t$  de los materiales de fase sólida frente a una rampa de temperatura es el mecanismo o modelo de reacción que presenta el sólido.

En el presente trabajo, para la obtención del mecanismo de reacción se ha empleado un método ampliamente extendido basado en el estudio de la forma de las curvas TG y DTG [60, 61, 62].

Como ya se ha visto en capítulos anteriores, el mecanismo de reacción viene representado por  $f(\alpha)$ , el cual depende de la fracción de reactante convertido o grado de conversión  $\alpha$ .

$$\alpha_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f}$$

Donde  $m_0$  es la masa inicial,  $m_f$  es la masa final y  $m_i$  es la masa en cada punto.

El grado de conversión se calcula tanto de forma global para todo el proceso de , como de forma individual para cada reacción considerada en el estudio. Para la obtención del modelo de reacción el método empleado requiere de la consideración de tres parámetros fundamentales.

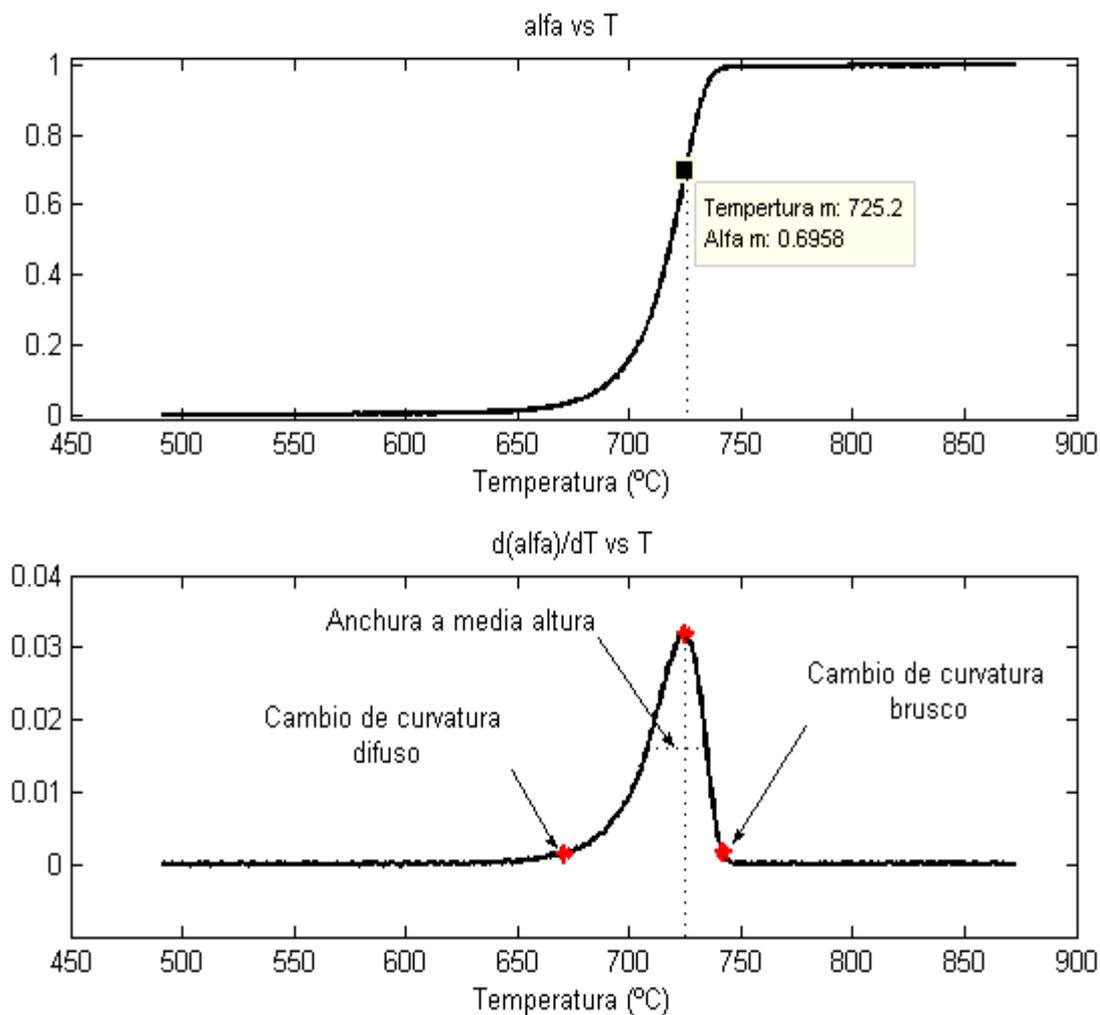


Figura 24. Parámetros necesarios para la obtención del mecanismo de reacción.

El primero de estos parámetros es el grado de conversión en la máxima velocidad del proceso de reacción ( $\alpha_m$ ), el cual se obtiene a la temperatura  $T_m$  que se corresponde con el pico de la curva  $d\alpha/dT$  frente a  $T$ .

Los segundos parámetros necesarios son la descripción del comienzo ( $T_i$ ) y del final ( $T_f$ ) del pico de la curva  $d\alpha/dT$  frente a  $T$  como difusos o con un cambio de pendiente brusco.

Por último es necesario la obtención del ancho del pico de la curva  $d\alpha/dT$  frente a  $T$  en su punto medio de altura.

La función base desarrollada en *Matlab* y sobre la cual se apoya el resto de funciones, que se explicarán a continuación, es la función *oruga*. Esta función ordena y va haciendo llamadas a las demás funciones para la consecución del resultado final deseado. Del mismo modo, también se encarga de importar los datos de entrada para tres flujos de calentamiento, de realizar la segunda derivada de la pérdida de masa y de suavizar estos datos de entrada para optimizar el funcionamiento del programa.

La máxima velocidad del proceso de reacción se obtiene mediante la función *maxdadt*, la cual recibe de entradas la masa y la temperatura obtenido del ensayo termogravimétrico (TG) y da como salida la posición del máximo, los puntos del inicio y del final del pico y una matriz con la temperatura en °C y en K, la masa de entrada y la normalizada para que empiece en el 100%, la  $\alpha$  y la  $da/dT$ .

El punto inicial y final han sido calculados considerando su valor como el 5% del valor del pico. Seguidamente se emplea la función *datosreaccion*, que calcula el  $\alpha_m$ , la forma de la curva en  $T_i$  y  $T_f$ , mediante el cálculo de la pendiente entre dichos puntos y los puntos de cada lado con valor más cercano al 20 % del valor del pico, dando el modelo el valor de 0 a las difusas y de 1 a las afiladas, y el ancho a la altura media del pico.

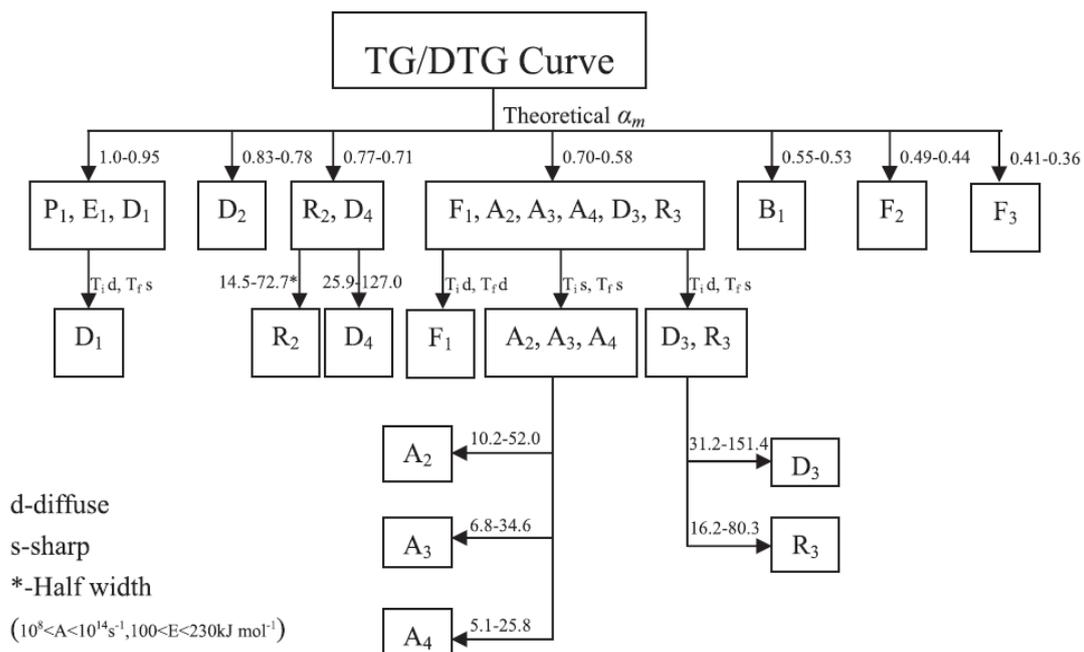


Figura 25. Arbol de reconocimiento de los mecanismos de reacción [60].

Con estos valores vamos al diagrama de árbol mostrado en la Figura 25 que nos define el mecanismo de reacción de nuestro sistema dentro de los mostrados en la Tabla 4. Esto es calculado por la función desarrollada *ReactionModel*. Con lo cual obtenemos el primer parámetro del triplete cinético.

Mecanismos de Reacción	f(α)	Nº
<b>(1) Curvas de aceleración α-t</b>		
Ley potencial (P1)	$n \cdot (\alpha)^{((n-1)/n)}$	1
Ley exponencial (E1)	$\alpha$	2
<b>(2) Curva Sigmoidal α-t</b>		
Avrami-Erofeev (A2)	$2 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1/2)}$	3
Avrami-Erofeev (A3)	$3 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(2/3)}$	4
Avrami-Erofeev (A4)	$4 \cdot (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(3/4)}$	5
Prout-Tompkins (B1)	$\alpha \cdot (1-\alpha)$	6
<b>(3) Curvas de deceleración α-t</b>		
<b>(3.1) Basadas en modelos geométricos</b>		
Contracción del área (R2)	$2 \cdot (1-\alpha)^{(1/2)}$	7
Contracción del volumen (R3)	$3 \cdot (1-\alpha)^{(2/3)}$	8
<b>(3.2) Basadas en mecanismos de difusión</b>		
Unidimensional (D1)	$1/(2 \cdot \alpha)$	9
Bidimensional (D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	10
Tridimensional (D3)	$1.5 \cdot (1-\alpha)^{(2/3)} [1-(1-\alpha)^{(1/3)}]^{-1}$	11
Ginstling-Brounshtein (D4)	$1.5 \cdot [(1-\alpha)^{(-1/3)} - 1]^{-1}$	12
<b>(3.3) Basadas en el "orden" de reacción</b>		
Primer orden (F1)	$(1-\alpha)$	13
Segundo orden (F2)	$(1-\alpha)^2$	14
Tercer orden (F3)	$0.5 \cdot (1-\alpha)^3$	15

Tabla 4. Clasificación de las expresiones matemáticas de los mecanismos de reacción. [60]

El estudio del polietileno en esta parte del modelo obtiene como resultado que el modelo de reacción estudiado no corresponde a ninguno de los indicados en la Tabla 4, ya que los parámetros obtenidos (Tabla 5) se encuentran fuera de los rangos indicados en la Figura 25, por lo que se ha considerado el modelo de reacción empleado por el modelo computacional FDS, que es el siguiente:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)$$

$\alpha_m$	Width	Initial Temperature	Final Temperature
0.338	3.528	Diffuse	Diffuse

Tabla 5. Parámetros obtenidos para los ensayos del polietileno en una atmosfera de oxígeno.

### 8.2.3 Método de Vyazovkin y de Ozawa

Seguidamente se procede a calcular la energía de activación para lo cual se emplea el método de Vyazovkin con una serie de pequeñas modificaciones. Por una parte se calculará la energía de activación global para el ensayo, es decir sin tener en consideración la división del sólido en distintas reacciones durante el proceso de descomposición. Y también se calculará la energía de activación para cada una de estas reacciones que tienen lugar en el material debido a sus procesos de descomposición interna. Del mismo modo se ha llevado a cabo el cálculo de la energía de activación mediante el modelo de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), de la reacción global para realizar su comparación con la obtenida por el método de Vyazovkin.

Para el estudio cinético de las reacciones en la fase sólida estimuladas por la temperatura se considera el empleo de la ecuación de Arrhenius, pudiendo aplicarse a una rampa de temperatura constante o función del tiempo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

Esta ecuación de Arrhenius se define mediante el factor de conversión  $\alpha$  y mediante el triplete cinético, siendo  $f(\alpha)$  dependiente de  $\alpha$  y del orden de reacción  $n$ .

Para la obtención de la energía de activación Vyazovkin tras realizar el desarrollo de la ecuación anterior llega a la obtención de dicha energía como el mínimo de la siguiente función:

$$\phi(E_\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_i^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} = \min$$

Para la obtención del mínimo de esta función Vyazovkin propone la aproximación de dicha función a una parábola con la cual se puede obtener fácilmente el mínimo introduciendo tres valores de la energía de activación con los cuales obtener la ecuación de la parábola y con ello fácilmente hallar el valor de la energía de activación que la haga mínimo.

Y posteriormente, para evitar el error cometido por la aproximación a la parábola, a partir de este valor considerar un pequeño rango de la energía de activación entorno a este valor y obtener la energía de activación que haga mínimo la función.

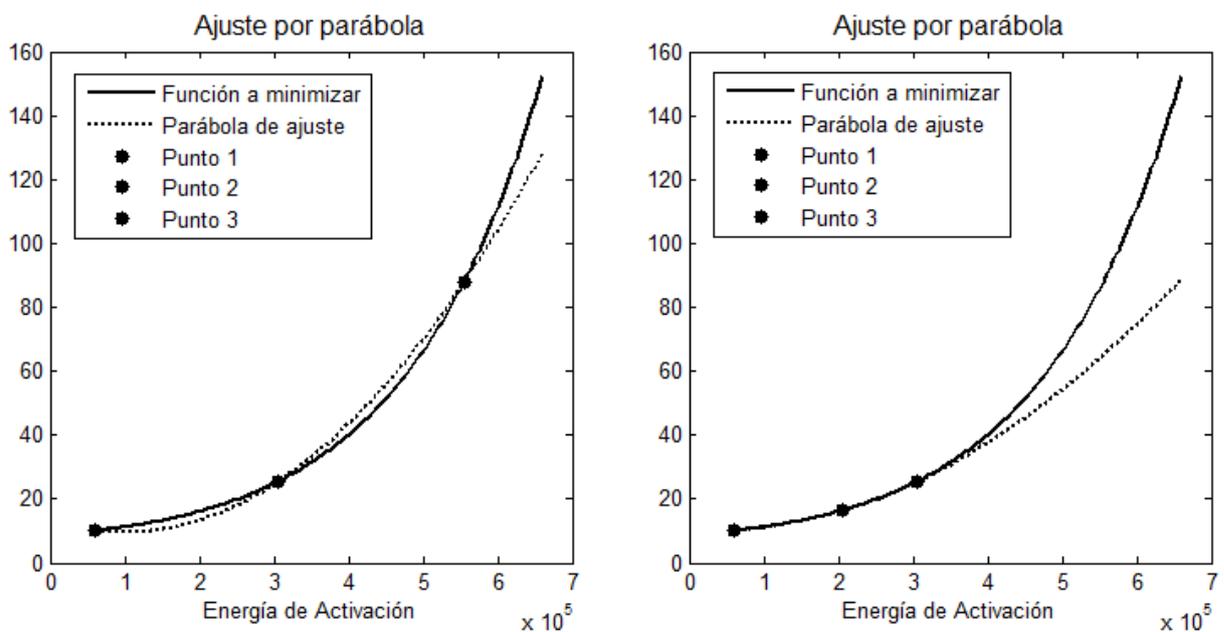


Figura 26. Ajuste de la curva  $\phi$  mediante parábolas definidas por tres puntos.

Sin embargo, este método de aproximación al mínimo de la función provoca en realidad considerables errores en la obtención del mínimo cuando las energías de activación consideradas para la obtención de la parábola de aproximación distan mucho entre sí o entre ellas y la energía del mínimo buscado, como se puede observar en la Figura 26.

Podemos observar como si se consideran valores de la energía de activación alejados se produce una mala aproximación por parte de la parábola a la curva, con lo que el mínimo puede ser ampliamente desplazado.

Por su parte si se considera un rango más pequeño en la selección de las energías, en ese rango se obtiene una buena aproximación, pero si el mínimo no se encuentra en ese intervalo los errores cometidos serán considerables y por lo tanto la posición del mínimo distara de ser la correcta.

Para evitar el error cometido mediante la aproximación por parábola, se ha decidido realizar dos barridos uno para aproximarnos a la solución con un paso grande y un segundo barrido para obtener una solución más exacta. El primer barrido se realiza en el rango de energías de activación de 0 a 700.000 kJ/kmol, con un paso de 25.000 kJ/kmol. (Figura 27)

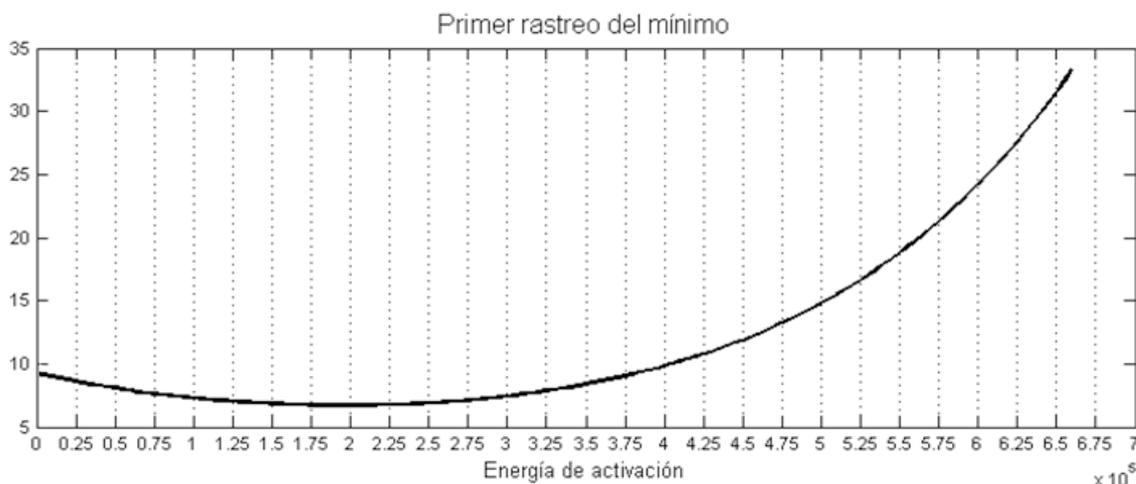


Figura 27. Primer rastreo del punto mínimo de la curva para un paso de 25.000 kJ/kmol.

Y el segundo barrido se realiza entre el valor anterior y el posterior al obtenido en el primer barrido, considerando los valores tenidos en cuenta en dicho barrido. El paso de este segundo barrido es de 1.000 kJ/kmol, considerando este valor como una sensibilidad admisible para el modelo de obtención de la energía de activación. Esto se puede observar en la Figura 28.

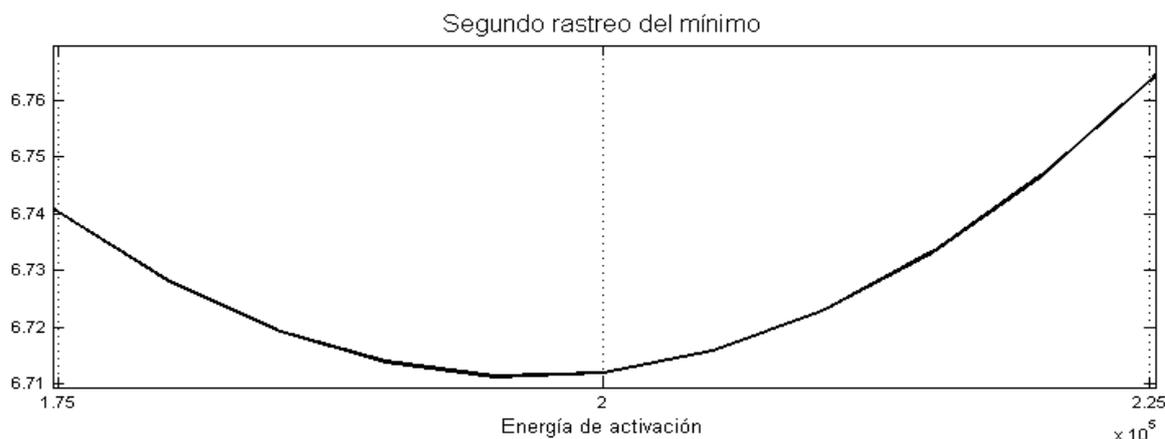


Figura 28. Segundo rastreo del punto mínimo de la curva para un paso de 1.000 kJ/kmol.

El coste computacional es en este caso mayor que mediante la aproximación por parábola, pero es asumible debido a los malos resultados obtenidos mediante el método de la parábola. Para la disminución de este tiempo computacional es que se desarrollaron los dos barridos en lugar de uno solo. Con esto se obtiene la energía de activación para cada  $\alpha$ , tanto de cada reacción que se produce en el material como del material global mediante la consideración de una única reacción.

Siguiendo el mismo ejemplo representado en la separación de las reacciones internas del proceso de descomposición, a continuación se muestran los resultados obtenidos para la simulación realizada en el LLDPE, a partir de los ensayos STA con atmósfera de aire. En la Figura 29 se pueden observar las energías de activación obtenidas para cada una de las reacciones que tienen lugar en el material en función del factor de conversión.

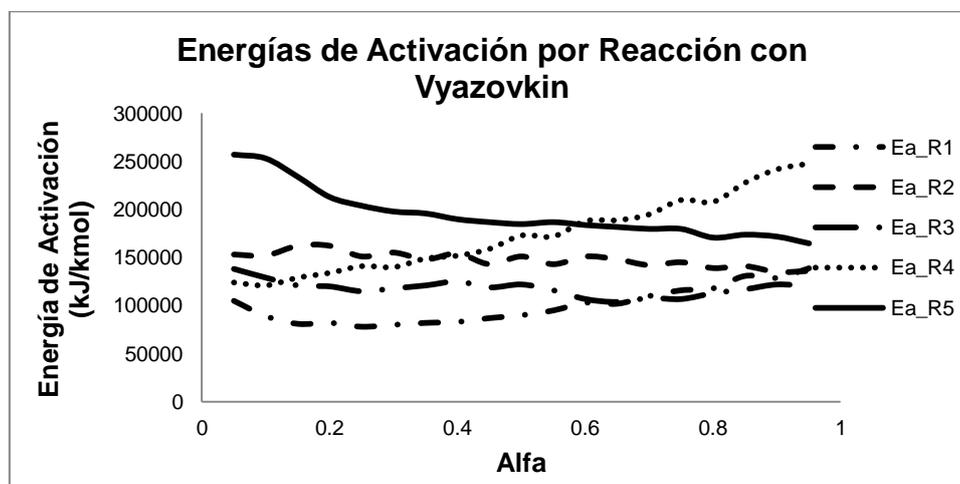


Figura 29. Energías de activación por reacciones.

Si unimos en orden de reacción y en orden del factor de conversión para cada reacción, es decir, si ordenamos estas energías por su sucesión temporal podemos observar que la curva que forman mantiene las tendencias en las uniones entre las energías de las distintas reacciones. De este modo se obtiene una representación más exacta de las energías de activación del material en todo su espectro (Figura 30).

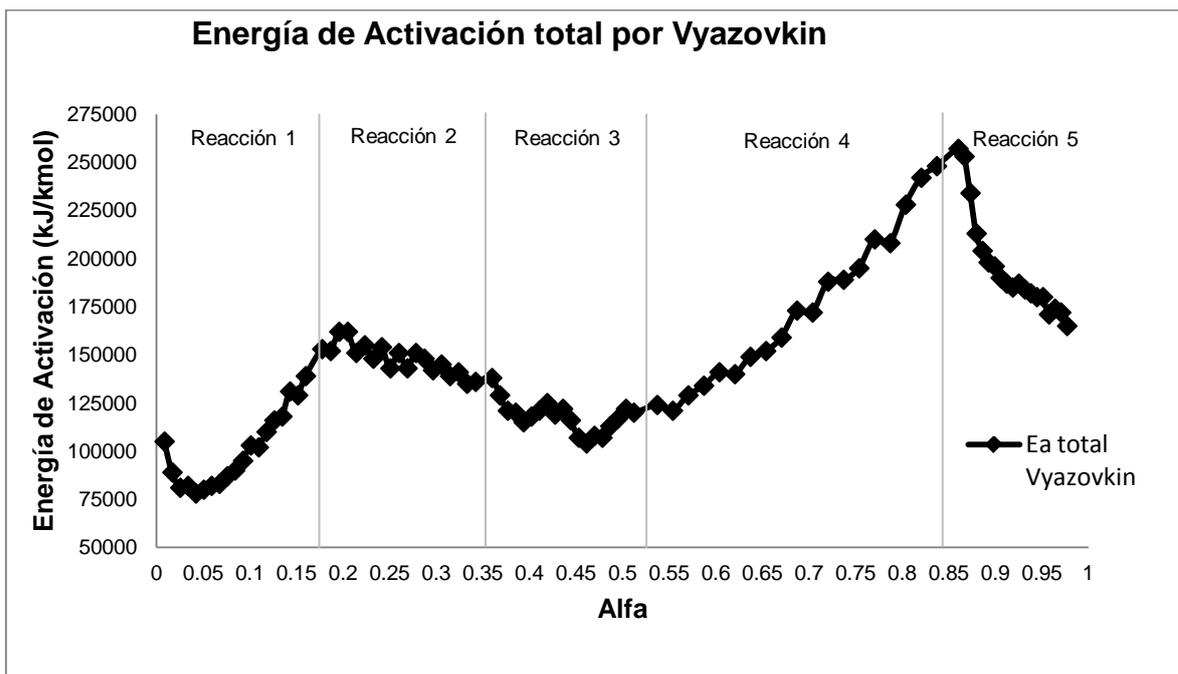


Figura 30. Energía de activación global del PE por superposición de las energías por reacción.

Esta energía global también se ha calculado mediante el método de Vyazovkin, sin tener en cuenta las distintas reacciones que tienen lugar en el material, es decir considerando el modelo de descomposición térmica del material como una única reacción, del mismo modo se ha calculado mediante el modelo de Ozawa-Flynn-Wall.

En la Figura 31, se realiza una comparación de estos dos métodos para el PE y se puede observar que se obtienen unas energías de activación muy semejantes entre sí. Sin embargo, si las comparamos con las obtenidas como la superposición de las diversas reacciones podemos observar que con la aproximación a una única reacción se obtienen peores resultados que descomponiendo el proceso de descomposición en diversas reacciones.

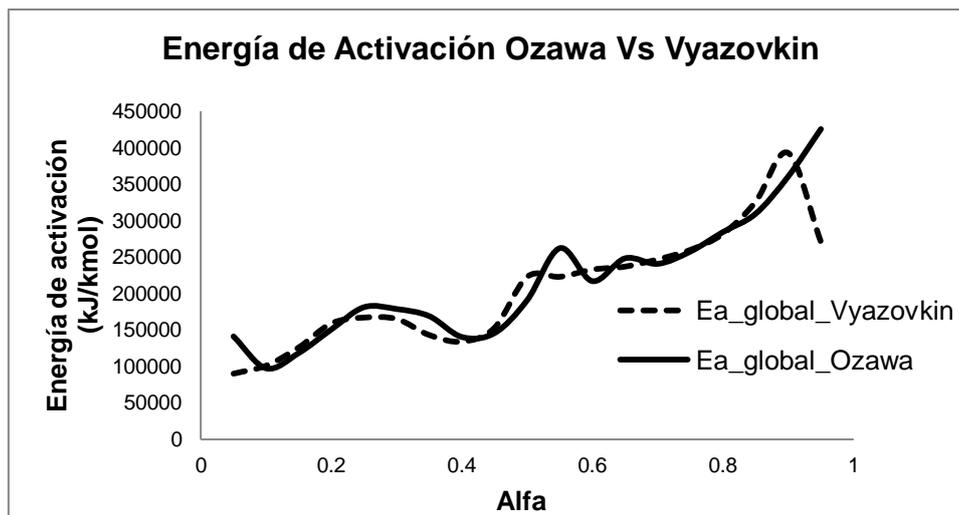


Figura 31. Comparación de las energías de activación obtenidas mediante los métodos de Vyazovkin y de Ozawa-Flynn-Wall, con la consideración de una única reacción.

Una vez calculada la energía de activación, ya solo queda obtener el último de los parámetros del triplete cinético, es decir el factor preexponencial o factor de frecuencia ( $A$ ), que representa a la frecuencia con la que se producen las colisiones (con orientación adecuada) en la mezcla reactiva por unidad de volumen, y cuyas unidades son  $1/s$ .

La obtención del factor preexponencial se realiza mediante la resolución de esta ecuación:

$$A = e^{\left( c - \ln \left( \frac{f(\alpha)}{\frac{d\alpha}{dT}} \right) \right)}$$

Donde  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción previamente calculado,  $\frac{d\alpha}{dT}$  es la derivada de la conversión con respecto de la temperatura, y  $c$  es el término independiente de la ecuación de la recta obtenida de la representación del  $\ln(\beta)$  frente a  $1/T$ , independientemente para cada valor de alfa.

$$y = m \cdot x + c$$

Donde  $y$  toma los valores de  $\ln(\beta)$  y  $x$  de  $1/T$ .

De esta manera se calcula el factor preexponencial que en el caso del LLDPE es el mostrado en la Figura 32:

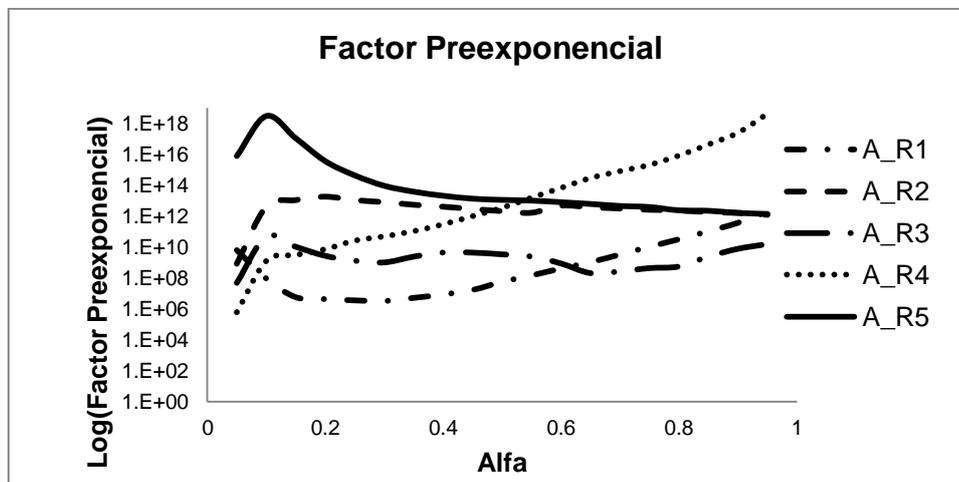


Figura 32. Factor Preexponencial por reacciones.

La función *divreact* se emplea para dividir los datos obtenidos de los ensayos del STA en las diversas reacciones que se producen en el material, calculándose así mismo los nuevos valores del factor de conversión  $\alpha$  y de su derivada asociados a cada reacción. Y obtienen todos los parámetros para los factores de conversión de 0.05 a 0.95 con un paso de 0.05.

La función *Calculo\_J* realiza el cálculo de la integral J:

$$J[E, T(t)] = J_0 + \int_{t_0}^t e^{\frac{-E}{RT(t)}} dt$$

Y las funciones *ActivationEnergy* y *ActivationEnergys* obtienen los valores para las energías de activación para la consideración de una sola reacción en el material o de varias reacciones, respectivamente. Y finalmente obtienen el factor preexponencial, con las ecuaciones descritas previamente.

Finalmente, la función *oruga* previamente descrita, calcula a partir de la TG, el tanto por uno de fuel o de residuo resultante de cada reacción del material.

## 8.3 Modelo STA en FDS

Una parte fundamental del trabajo ha sido la creación de un modelo del equipo de análisis térmico simultáneo, ya que ello permite, mediante la definición de una serie de parámetros, estudiar el comportamiento de un determinado material al someterlo a este ensayo. Además esta parte del modelo es una pieza fundamental que enlaza la primera parte del modelo con las partes de ajuste realizadas mediante diversos métodos basados en la inteligencia artificial.

Es por tanto de fundamental importancia llevar a cabo una precisa definición del modelo del ensayo, así como de los parámetros fundamentales en el mismo.

### 8.3.1 Desarrollo del modelo computacional del aparato de análisis térmico simultáneo

En el transcurso del presente trabajo se ha desarrollado un modelo apoyado en el modelo computacional FDS, capaz de simular los ensayos de análisis térmico simultáneo (STA), que consta de un ensayo del calorímetro de barrido diferencial (DSC) y de el análisis termogravimétrico (TG).

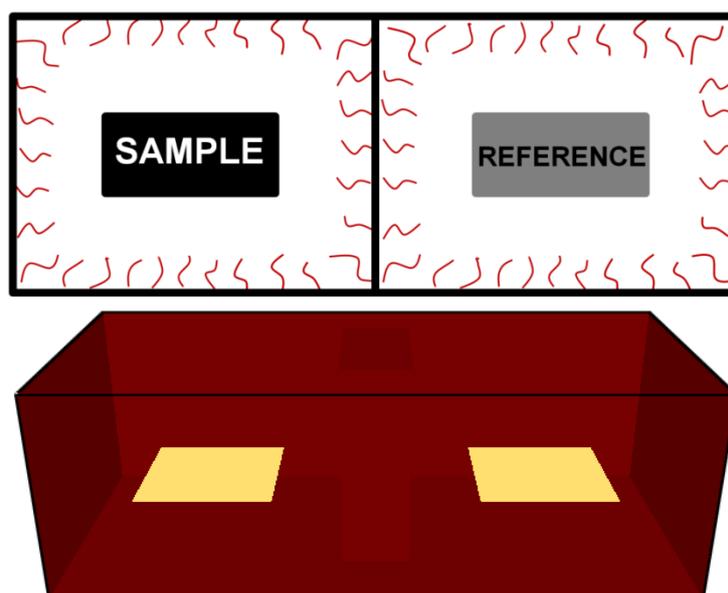


Figura 33. Esquema y modelo del STA.

Para construir la geometría que represente la del compartimento interno del STA se han tenido que considerar una serie de simplificaciones. La muestra y la referencia se representan como una caja rectangular en lugar de su geometría cilíndrica, pero la masa de la muestra por su parte ha sido mantenida (Figura 33). Para simular el material de referencia se han supuesto las mismas propiedades térmicas de la muestra (fundamentalmente la inercia térmica), sin la cinética, al ser este un material no reactivo.

En el desarrollo del modelo se han considerado 9 parámetros variables con los que se realiza el ajuste al ensayo y los demás parámetros han sido obtenidos de estudios previos del polietileno de media densidad [108] y de la primera parte del modelo desarrollado en el presente trabajo de máster.

El cálculo de la salida del DSC fue obtenido indirectamente a través de la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, y el hecho de que la transferencia de calor entre ambas es debida a un proceso de conducción pura a través de una plaquita de platino que las une. Usando la ley de Fourier se puede estimar el flujo de calor de la siguiente manera:

$$\dot{q} = k \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Donde:

- K es la conductividad térmica del platino. ( $k_{\text{platino}}=71.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
- A es el área superficial por donde circulará el calor.  $0.0001 \times 0.00048 \text{ m}^2$
- $\Delta x$ , es la distancia entre la muestra y la referencia, considerando la hipótesis del camino más corto.

La muestra está conectada al soporte exterior mediante tres conexiones de  $0.1 \times 0.48 \text{ mm}^2$  de sección de paso de calor. La distancia que se considerará para calcular los flujos de calor, será la obtenida suponiendo que el flujo de calor se transmite por los tres caminos más cortos. De este modo, se obtiene el valor total del área entre la longitud de cada camino, sumándolos de forma:

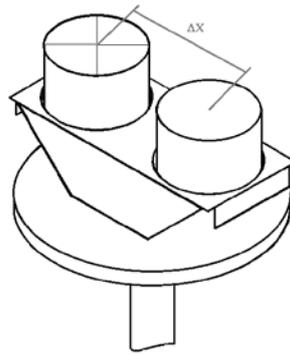


Figura 34. Esquema del STA.

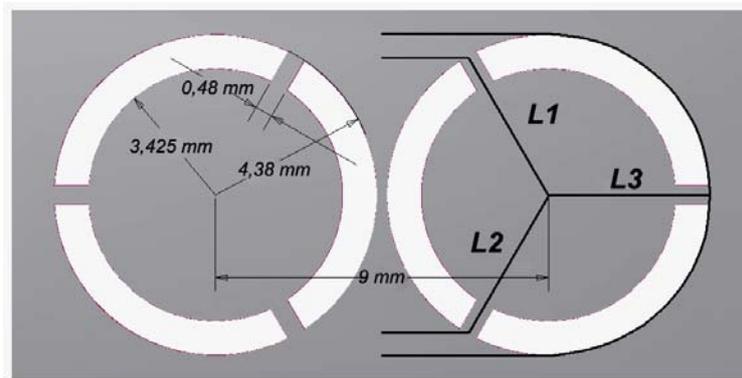


Figura 35. Esquema de la vista en planta del portamuestras del STA, así como los caminos considerados a seguir por el flujo de calor.

Los caminos L1 y L2 son iguales de longitud y tienen un perfil como el mostrado en la Figura 36.

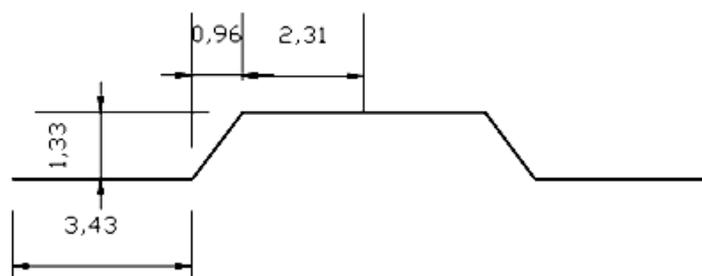


Figura 36. Vista del camino recorrido por el flujo 1 y 2.

$$L_{1,2} = 2 \cdot \left( 3,425 + \sqrt{0,96^2 + 1,33^2} + (4,5 - 4,38 \cos 60) \right) = 14,77 \text{ mm}$$

Por su parte la distancia L<sub>3</sub> viene desarrollada en la Figura 37.

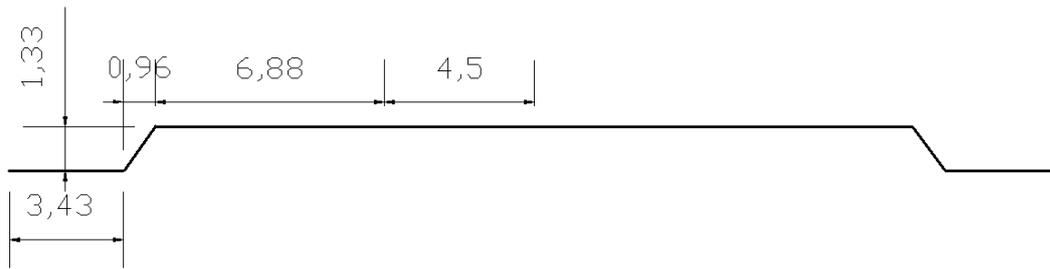


Figura 37. Vista del camino recorrido por el flujo 3.

$$L_3 = 2 \cdot \left( 3.425 + \sqrt{0.96^2 + 1.33^2} + \frac{2\pi \cdot 4.38}{4} + 4.5 \right) = 32.89 \text{ mm}$$

Con estas distancias calculamos el flujo total, que nos queda como:

$$\dot{q} = \sum_{i=1}^3 k_i \cdot A_i \cdot \frac{\Delta T_i}{\Delta x_i} = 2 \left( k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{L_{1,2}} \right) + k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{L_3} = k \cdot A \cdot \Delta T \cdot \left( \frac{2}{L_{1,2}} + \frac{1}{L_3} \right)$$

Esto se corresponde como la suma de los caminos en paralelo, y se puede poner como:

$$\frac{1}{L_{eq.}} = \left( \frac{2}{L_{1,2}} + \frac{1}{L_3} \right) = \left( \frac{2}{14.77} + \frac{1}{32.89} \right) = 0.1658 \text{ mm}^{-1}$$

Como salida del ensayo DSC, se obtiene  $\dot{q}_m$ , que es el flujo por unidad de masa (mW/mg). Para obtenerlo en el modelo se emplea la ecuación previamente desarrollada, la cual se debe dividir por el valor instantáneo de la masa de la muestra. La masa inicial de la muestra virtual es 3.794 mg. Con estas consideraciones tenemos que:

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

Para definir la salida del ensayo TG, que no es más que la masa de la muestra en cada instante del ensayo, se utilizó un dispositivo de cómputo para obtener la variación de la densidad en el interior del material composite, debido a que el modelo considera el volumen invariante durante el proceso de descomposición. Suponemos que la densidad en toda la muestra del modelo es la misma en cualquier momento.

El porcentaje de pérdida de masa se obtiene por dividir la masa en cualquier momento ( $m$ ) por la masa inicial ( $m_0$ ).

$$100 - \alpha(\%) = \frac{m}{m_0} \cdot 100$$

### 8.3.2 Análisis de Sensibilidad

Una parte esencial del desarrollo de un modelo computacional que simule la descomposición de un material, es además de realizar un diseño óptimo del modelo que se pueda ajustar a la realidad, llevar a cabo una selección adecuada de los parámetros que se introduzcan en dicho modelo. Una escueta selección de parámetros puede llevar a la imposibilidad por parte del modelo de ajustar el ensayo deseado, sin embargo, una selección demasiado amplia dificultará enormemente el ajuste de estos parámetros a los requeridos por el modelo. Esto da lugar a una relación de compromiso, que se debe apoyar en el conocimiento de la influencia de los distintos parámetros en el modelo desarrollado.

Estas consideraciones han llevado al desarrollo de un análisis de sensibilidad del modelo computacional del STA desarrollado, que permita observar y analizar la influencia de cada parámetro individual en los diferentes modelos del ensayo. Esto además de permitir un mejor ajuste de los rangos de parámetros necesarios para la definición del modelo, da una idea de cuáles son los parámetros que más nos influyen y en los cuales debemos focalizar los esfuerzos de optimización.

Los parámetros seleccionados para ajustar el modelo al comportamiento del material son la energía de activación, el factor preexponencial, el coeficiente de absorción y el calor de reacción, tomando estos para las dos reacciones consideradas en el modelo del ensayo STA del polietileno en la atmosfera de nitrógeno. En la Tabla 6, se muestra la variación a la que se han sometido estos parámetros para realizar el análisis de sensibilidad requerido.

Base	Coef. Absorción 1	A 1	Ea 1	HR 1	Coef. Absorción 2	A 2	Ea 2	HR 2
T1							<	
T2							>	
T3			<					
T4			>					
T5		<						
T6		>						
T7						<		
T8						>		
T9	<							
T10	>							
T11					<			
T12					>			
T13				<				
T14				>				
T15*								<
T16*								>

\* Los ensayos cuyo ensayo base es el T8 para que se pueda visibilizar correctamente la influencia del parámetro en la segunda reacción.

Tabla 6. Variación de los parámetros en los ensayos para el estudio del análisis de sensibilidad.

### 8.3.2.1 Influencia de la Energía de Activación

La energía de activación influye como su propio nombre indica en la activación de la reacción que defina. De este modo, podemos observar en la Figura 38 como con la menor energía de activación (T1) se llega a producir la 2ª reacción, la cual se puede observar en el pico de la DSC, el cual se empieza a desarrollar antes de que se termine completamente la primera reacción, o en que al producirse esta reacción, el material se consume, como se observa en el segundo cambio de la pendiente de la TG.

Por otra parte, si consideramos una energía mayor, como en el caso base, la reacción tarda más en suceder, aun así, aun podemos observar como al final de la simulación empieza a desarrollarse esta 2ª reacción, al aumentar levemente la energía y al disminuir la masa.

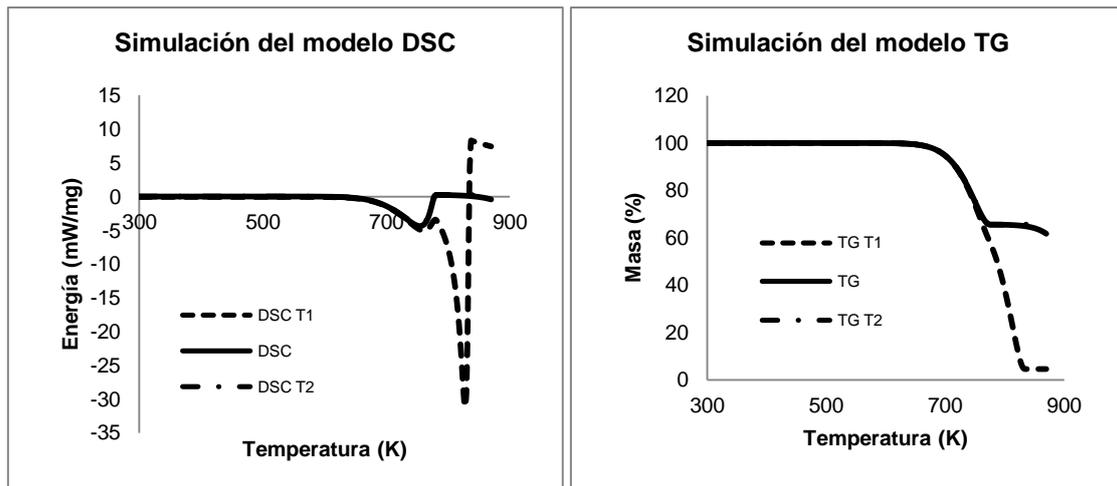


Figura 38. Simulación DSC y TG, variando la energía de activación de la 2ª reacción.

Variando la energía de activación de la primera reacción podemos observar la misma reacción por parte del comportamiento del material que en el caso anterior, solo que ahora la reacción que se adelanta o retrasa es la 1ª reacción.

Vemos en la Figura 39 como al disminuir la energía de activación de la 1ª reacción, esta se produce antes, a menor temperatura, generando mayor energía como se observa en la DSC, aunque sin embargo, produce la misma pérdida de masa como podemos observar en la TG. Esto es debido, a que la pérdida de masa está definida por los parámetros que proporcionan la masa transformada en volátiles, residuo o agua en cada reacción.

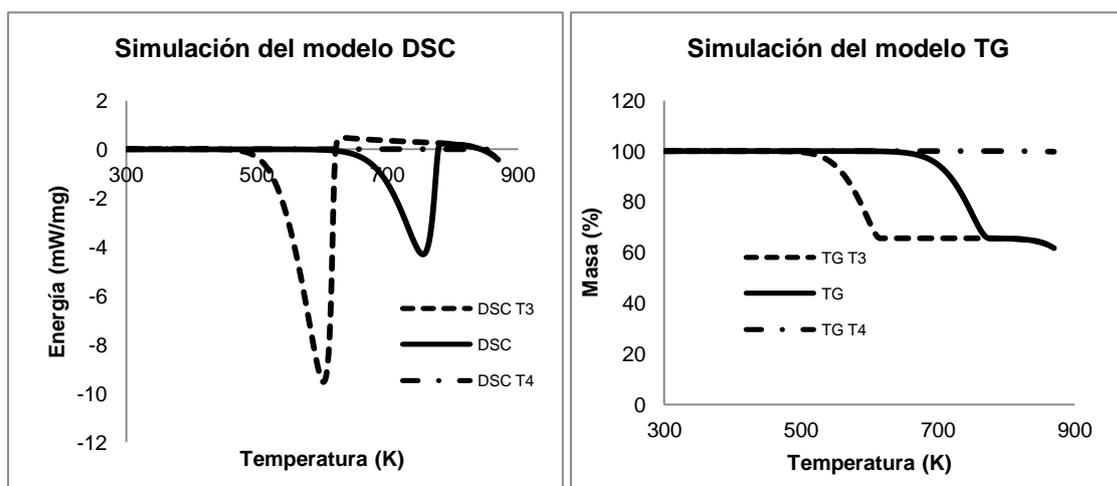


Figura 39. Simulación DSC y TG, variando la energía de activación de la 1ª reacción.

Con una mayor energía de activación, la descomposición del material se retrasa y en este caso, se puede observar que era tan elevada que no ha tenido lugar en los casi 900 K que se alcanzaron en el ensayo.

### 8.3.2.2 Influencia del Factor Preexponencial

El factor preexponencial también afecta a la activación de las reacciones y a su energía, pero en sentido inverso a la energía de activación.

Se puede observar en la Figura 40 como al aumentar el valor del factor preexponencial de la 1ª reacción (T6), esta se adelanta y se produce un mayor pico en la energía de la DSC, mientras que al disminuirle por debajo del valor de la base (T5) la 1ª reacción se ve retrasada y se observa como empieza al final de la simulación.

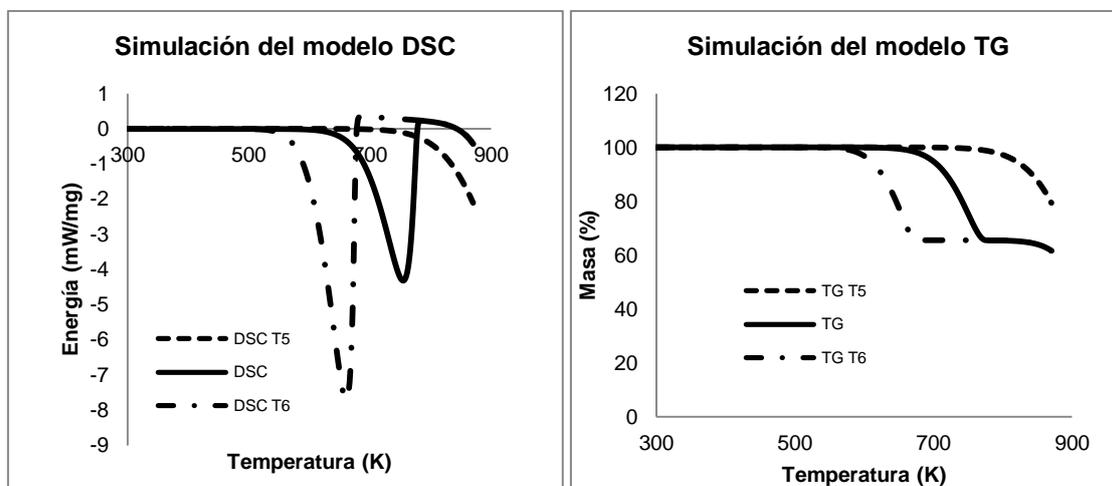


Figura 40. Simulación DSC y TG, variando el factor preexponencial de la 1ª reacción.

Lo mismo sucede al variar el factor preexponencial en la 2ª reacción, al aumentarlo, podemos observar en la Figura 41 como se adelanta la 2ª reacción, dando lugar a que ocurra antes de los 900K, y permitiendo el consumo de la masa del material.

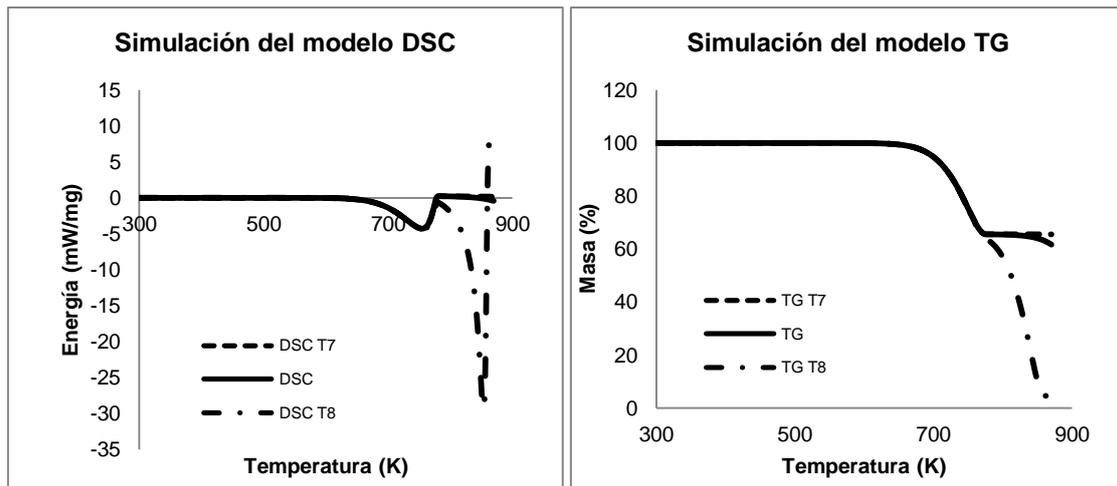


Figura 41. Simulación DSC y TG, variando el factor preexponencial de la 2ª reacción.

### 8.3.2.3 Influencia del Coeficiente de Absorción

El coeficiente de absorción nos indica como la radiación incidente sobre un material, penetra o es absorbida por el material, sus unidades son  $1/m$ , y nos indica la inversa de la profundidad a la que penetra la radiación, por lo que un valor elevado nos indica que los procesos suceden en la capa expuesta, debido a la poca penetración de la radiación en el material, mientras que un valor bajo indica que penetra mucho.

Se puede observar en la Figura 42 como al disminuir el coeficiente de absorción (T9) del material en su primera reacción se produce disminución en el calentamiento de dicho material, debido a que al absorber menor radiación el material se calienta menos y emite más.

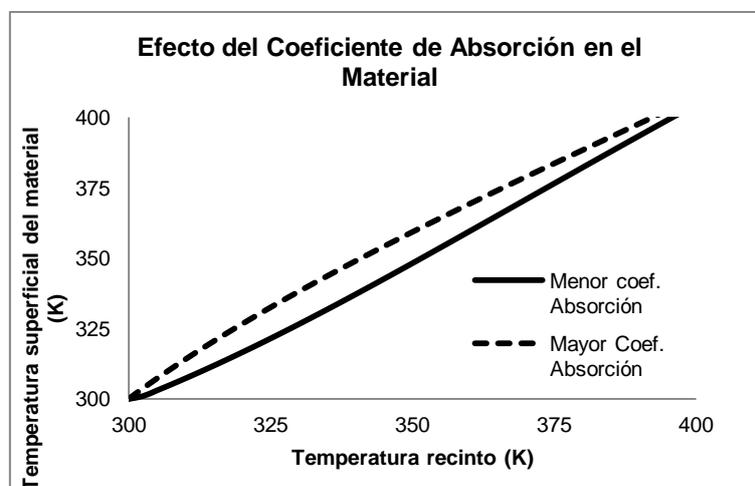


Figura 42. Efecto del Coeficiente de Absorción en el Material.

En la simulación de DSC se puede observar un ligero retraso en la reacción y una disminución en la energía del DSC en la simulación de menor coeficiente de absorción.

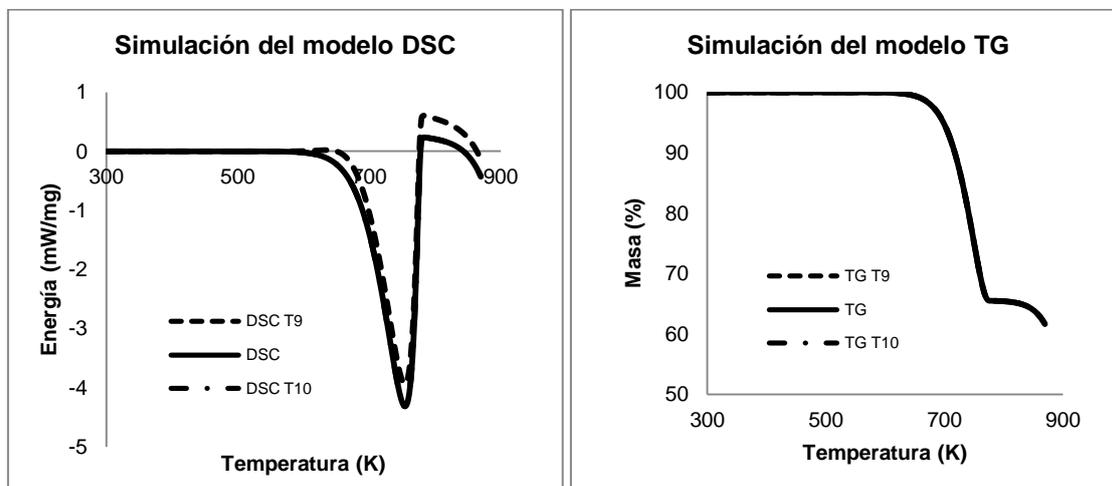


Figura 43. Simulación DSC y TG, variando el coeficiente de absorción de la 1ª reacción.

#### 8.3.2.4 Influencia del Calor de Reacción

Una gran influencia tiene el calor de reacción en el modelado de la descomposición de la fase sólida. Podemos observar en la Figura 44 como con un menor calor de reacción (T13), en la 1ª reacción, hace que se obtenga menor energía en dicha reacción, manteniéndose la temperatura de inicio y de final de la misma.

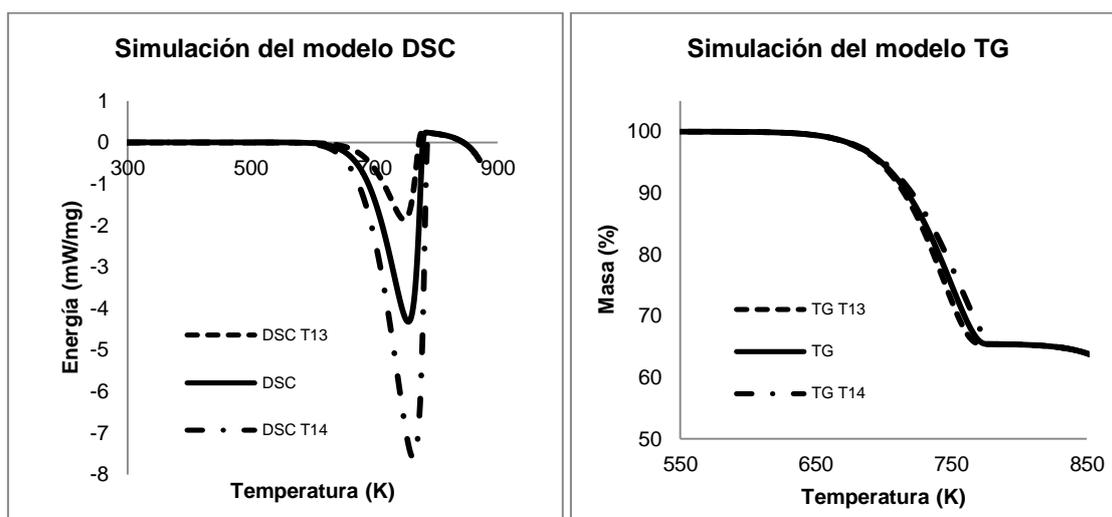


Figura 44. Simulación DSC y TG, variando el calor de reacción de la 1ª reacción.

Logicamente si aumentamos el calor de reacción (T14) tenemos un aumento en el pico de la energía. En la simulación del ensayo TG, se puede observar como la pendiente de pérdida de masa es mayor cuanto menor es el calor de reacción.

Se puede observar el mismo comportamiento cuando variamos el calor de reacción de la 2ª reacción del material (Figura 45). Para poder visualizarlo correctamente, en este caso la base sobre la que se compara y varía el calor de reacción es el ensayo T8, en el que recordamos que gracias a la disminución de la energía de activación de la 2ª reacción, se adelantaba esta y se producía dentro de las temperaturas ensayadas.

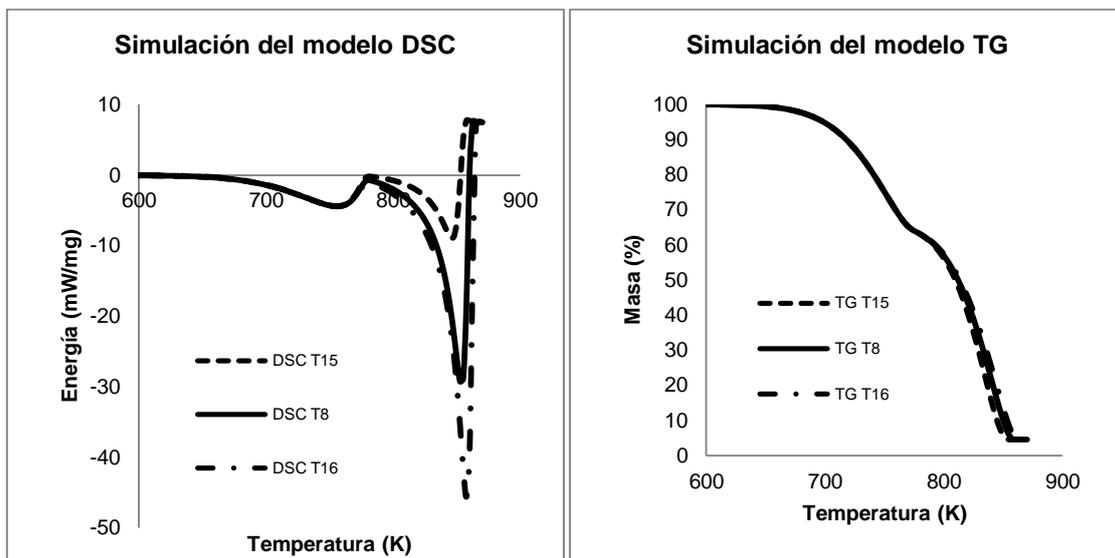


Figura 45. Simulación DSC y TG, variando el calor de reacción de la 2ª reacción.

## 8.4 Obtención de Parámetros con el Empleo de Inteligencia Artificial

En el siguiente subcapítulo, se presentan los modelos desarrollados tanto empleando redes neuronales, como empleando algoritmos genéticos, los cuales tienen el fin de obtener los parámetros característicos del modelo.

## **8.4.1 Redes Neuronales**

### **8.4.1.1 Introducción**

El submodelo de ajuste basado en redes neuronales se apoyado en el trabajo previamente realizado para el modelado computacional de incendios mediante redes neuronales [1], en el que también se empleó la red de regresión general mediante el empleo de Matlab. En el presente trabajo se han tenido que llevar a cabo considerables modificaciones, debido a que ya no se pretende modelar la dinámica del incendio, sino que en este caso el problema es completamente distinto al referirse a la descomposición de la fase sólida de los polímeros.

Una parte fundamental a la hora de realizar el ajuste basado en redes neuronales, es el desarrollo de una buena base de datos para llevar a cabo el entrenamiento, para ello se han desarrollado una serie de funciones en Matlab que automatizan la generación y ejecución de modelos FDS del STA y que posteriormente leen los datos de salida de estos modelos y los ordenan para proporcionarnos los datos requeridos en el entrenamiento de la red.

Para poder llevar a cabo todas estas simulaciones son necesarios dos puntos fundamentales, el primero explicado en la subsección 3 del presente capítulo y que no es otro que el modelo FDS de la STA, y también es fundamental, tanto para llegar a unos correctos resultados como para conseguir un ajuste más rápido, llevar a cabo una correcta definición de los parámetros a tener en cuenta por el modelo, así como determinar su rango de variación.

### **8.4.1.2 Parámetros de Entrada y de Salida del Modelo**

Como parámetros de entrada en el submodelo basado en redes neuronales se van a considerar las curvas DSC y TG. En un principio, se considero el empleo de todos los puntos de las curvas, pero dado la gran cantidad de datos que debería procesar en dicho caso la red se redujeron a tres puntos de cada curva por cada reacción más el punto final de las curvas.

Como parámetros de salida del submodelo, se consideran el coeficiente de absorción para todas las reacciones y para el residuo. Y el calor de reacción y el factor preexponencial para todas las reacciones consideradas en el modelo.

Se emplean en este caso los valores de las energías de activación obtenidos en la primera parte del modelo. En este caso se decide no establecer un rango en las energías de activación debido al alto número de simulaciones de entrenamiento necesarias, que crece exponencialmente con cada nuevo parámetro.

Sin embargo, el factor preexponencial si que se considera variable, como se ha podido ver en el párrafo anterior. Esto es debido fundamentalmente a que no se puede asegurar que se obtendrá el mecanismo de reacción de todos los materiales, imprescindible para el cálculo del factor preexponencial, y dada su importancia en el ajuste del modelo, se incluye como parámetro del mismo.

#### 8.4.1.3 Desarrollo de la Red Neuronal

En el desarrollo de la red se emplea inicialmente la función encargada de generar las simulaciones de entrenamiento, esta función es la llamada *trainer1reaccion*. Esta se encarga de ir seleccionando al azar los parámetros de entrada y de llamar a la función *escribir\_FDSI* que se encarga de generar los modelos del STA en .fds con los parámetros indicados por la primera función.

Una vez realizadas las simulaciones necesarias, las cuales se podrán aumentar o incluso cambiar los parámetros de salida requeridos por el modelo, se lleva a cabo un estudio de los resultados obtenidos mediante la función *calculo\_Salida*, la cual se encarga, mediante las ecuaciones descritas anteriormente, de crear ficheros en formato .csv con los valores de las entradas, es decir con los valores de las curvas TG y DSC.

Con esto ya tenemos los archivos de entrada de la función *ngrnn2*, la cual llama a la función *read\_data* que lee estos archivos de entrada y separa los datos de entrada y de salida a la red neuronal, mediante la creación de una variable con los parámetros de salida (M) y otras dos variables con los parámetros de entrada separados en los valores de la curva DSC y de la TG.

Tras esto, la función *ngrnn2* selecciona únicamente los puntos deseados de cada curva y crea la red neuronal mediante la función propia de Matlab *newgrnn*. Para la entrada de la red creada se consideran tres puntos por reacción más el punto final en cada ensayo, tanto para la DSC como para la TG, uniendo estos valores en una única matriz columna, para introducirlos unidos a la red. Siendo la salida de la red los valores de los parámetros que mejor ajusten el ensayo real.

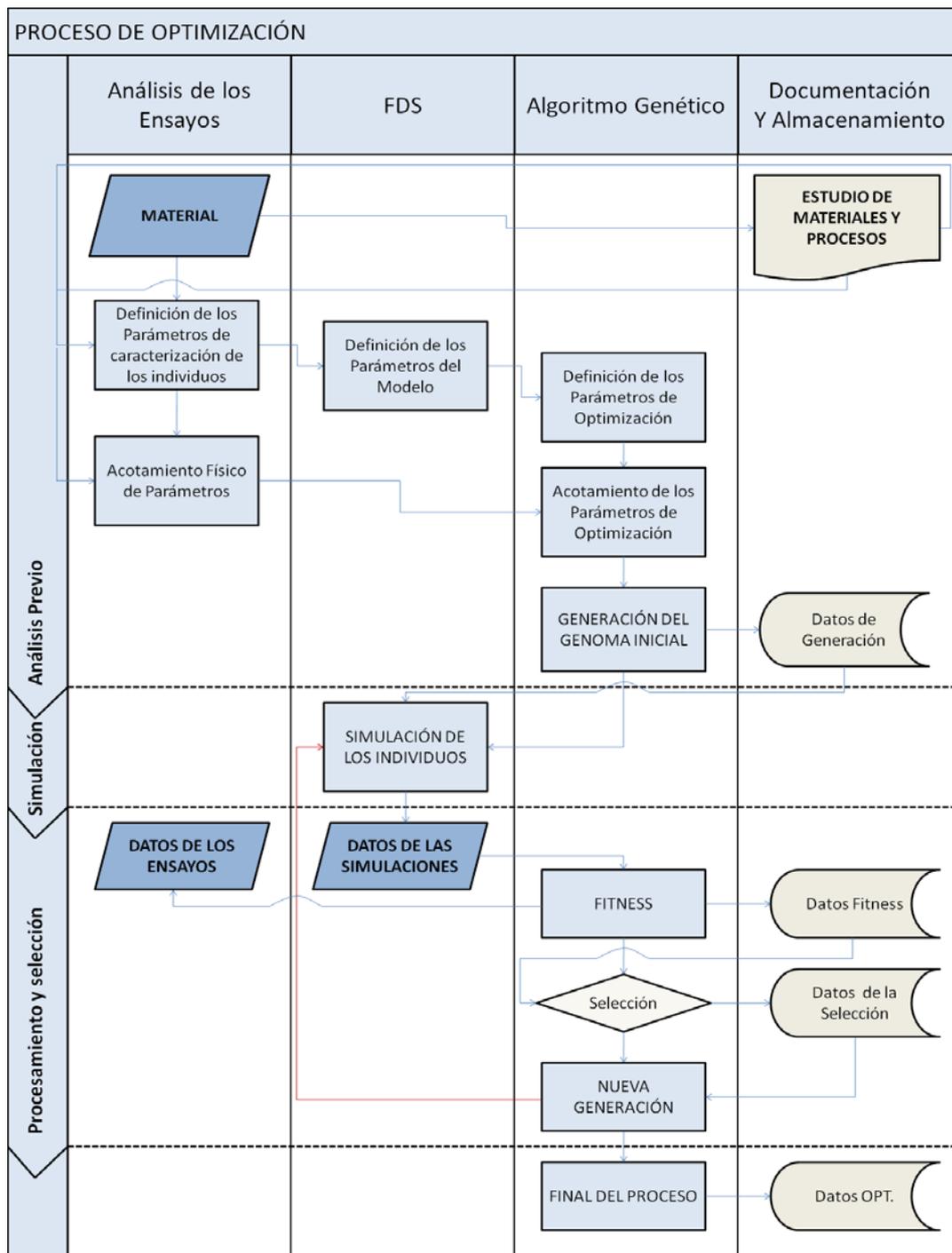


Figura 46. Diagrama de flujo del proceso de optimización mediante algoritmo genético.

Finalmente se genera un archivo *excel* con los datos de salida obtenidos en cada una de las redes neuronales desarrolladas y se crean también los ficheros *.fds* con la introducción de estos parámetros de salida en el modelo STA desarrollado, con el cual se obtienen fácilmente las curvas DSC y TG.

## 8.4.2 Algoritmos Genéticos

### 8.4.2.1 Descripción del Método General

El algoritmo genético empleado en el presente trabajo, ha sido una adaptación del algoritmo de optimización basado en algoritmos genéticos empleados en GIDAI para el estudio del comportamiento en la descomposición de diversos materiales mediante la utilización de los resultados de ensayos de media escala, como el cono calorimétrico.

Utilizando la herramienta de desarrollo Matlab se empleó un modulo que incorporado al programa FDS permite optimizar los parámetros de caracterización del modelado del elemento a estudio [108].

En lo referente al modelo genético empleado, se puede dividir el procesamiento en dos fases claramente diferenciadas, una *Fase Previa* que sólo se aplica una vez al comienzo del proceso de optimización y otra *Fase de Procesado*, de carácter iterativo.

#### 8.4.2.2. Fase Previa

En esta fase se definen los rangos de variación de los parámetros de definición del modelo físico, los parámetros conocidos de este modelo y los parámetros de caracterización del propio algoritmo. El primer tipo de parámetros deben tener una coherencia física para agilizar la optimización desarrollada por el modelo, el segundo tipo se obtendrá de la bibliografía, directamente de ensayos, o en nuestro caso del estudio y análisis de diversos ensayos, el último tipo se define en función de la propia experiencia computacional, utilizando como guía el criterio de convergencia del algoritmo. Con estos parámetros definidos o acotados se obtiene la población inicial generada de forma aleatoria a partir de los criterios anteriormente expuestos.

Se supone un individuo de la población total compuesto por un número de genes previamente seleccionado (los genes son las propiedades del material cuya variación se quiere optimizar). Para el gen  $i$  del individuo  $j$  se tendrá el valor  $P(i,j)$ . Mediante el empleo del rango de valores inicialmente definido  $[P_{min}(i), P_{max}(i)]$ , se obtienen los valores iniciales de la población a partir de la siguiente expresión.

$$P(i,j) = P_{max}(i) - r(j) \cdot [P_{max}(i) - P_{min}(i)]$$

Donde  $r(j)$  es un valor aleatorio del intervalo  $[0,1]$ , es decir se obtiene un valor arbitrario  $P(i,j)$  dentro del intervalo  $[P_{min}(i), P_{max}(i)]$ .

#### 8.4.2.3 Fase Iterativa de Procesado

Una vez definidos los individuos se lleva a cabo la implementación de distintos módulos que realizan labores de evaluación de resultados, selección de nuevos individuos y mantenimiento de la diversidad de los mismos, etc.

Una parte fundamental de este algoritmo es la realización de un análisis de los resultados que conlleve una continua selección de las mejores muestras, empleando sus datos de entrada como padres de las siguientes generaciones.

Para ello se realiza un análisis punto por punto entre los resultados proporcionados por la simulación y los parámetros obtenidos de los ensayos (DSC y TGA). En este módulo de comparación, también llamado de Fitness, se asignan probabilidades (en adelante pesos estadísticos) de selección a los individuos que son inversamente proporcionales al error obtenido para el individuo.

Para ello se lleva a cabo la comparación frente a la pérdida de masa de la TG considerada en % y frente al flujo de energía (mW/mg) medida en el ensayo experimental DSC del polietileno de media densidad (MDPE). Para realizar esta comparación se ha tenido que adaptar la salida del modelo FDS para obtener estos parámetros, como se explico previamente.

Se toma el error cuadrático de la energía del DSC y de la pérdida de masa de la TG simulados respecto del valor ensayado.

$$f_{1,j} = \sum_k \frac{\sqrt{\sum_i (x_{sim}(i,k) - x_{test}(i,k))^2}}{\bar{x}_{test}(k)}$$

Donde  $x_{sim}(i,k)$  es el valor obtenido utilizando el criterio de comparación  $k$  obtenido de la simulación de cada punto para el individuo  $j$ . Y  $\bar{x}_{test}$  es la media de los valores de los ensayos realizados.

A partir de los valores  $f_j$  obtenidos se asigna a cada individuo el peso  $w_z$  en el proceso de selección de nueva población para el siguiente paso del proceso iterativo.

$$w_j = \frac{1}{f_j}$$

A partir de las probabilidades de selección del individuo padre se lleva a cabo la selección de los padres en el módulo de selección (selección natural).

En esta selección se tuvo en cuenta que de cada dos individuos padre se obtendrán dos individuos hijo, y que es necesario que para que el algoritmo pueda encontrar mínimos más cercanos al valor deseado de solución, haya cierta variabilidad en los genes de los individuos para poder progresar hasta el resultado final. Esto se llevo a cabo mediante la implementación de tres fases diferentes, mezcla, mutación y elitismo.

En la mezcla, estando dos padres seleccionados  $j$  y  $j+1$  cuyo gen  $i$  tiene por valor  $P(i,j)$  y  $P(i,j+1)$  respectivamente y  $N(i,j)$  y  $N(i,j+1)$  los valores que el gen  $i$  tendrá en los hijos  $j$  y  $j+1$  será:

$$\left. \begin{aligned} N(i, j) &= r \cdot P(i, j) + (1 - r) \cdot P(i, j + 1) \\ N(i, j + 1) &= (1 - r) \cdot P(i, j) + r \cdot P(i, j + 1) \end{aligned} \right\}$$

La mutación tiene el objetivo de permitir una variabilidad, para ello este modulo hace una mezcla diferente de la habitual utilizando un parámetro del algoritmo denominado  $p_{mut}$  el cual controla con qué porcentaje ese tipo de mezcla tendrá lugar.

El elitismo es el último modulo del proceso de selección y se asegura de que un determinado porcentaje de los mejores individuos de una generación pase a la siguiente. Este criterio se implementa para mejorar la rapidez de la convergencia del algoritmo.

Este proceso se conecta a una nueva simulación y así hasta obtener un resultado aceptable, que dará por finalizado el proceso iterativo y la obtención de los parámetros óptimos para la simulación del material en el modelo.

#### **8.4.2.4 Importancia de la Definición Previa de los Parámetros del Proceso de Optimización**

Se ha comprobado que la obtención de mejores parámetros físico-químicos de partida aumenta la rapidez de la convergencia del proceso y también permite obtener valores coherentes científicamente hablando, dado que no se debe olvidar que las ecuaciones que utiliza el modelo son no lineales y por tanto hay muchas soluciones que pueden ofrecernos reacciones similares y de las que conviene hacer un filtrado.

El número de parámetros a optimizar redundan en la calidad de la convergencia, esto es debido a que encontrar mínimos en la optimización es relativamente sencillo para el algoritmo, mientras que encontrar mínimos con resultados coherentes no lo es tanto, por lo que cuantos más parámetros haya, más fácil es llegar a un mínimo que no sea el deseado.

Por último, los parámetros considerados en el modelo y el establecimiento de su rango de variación, constituyen otro pilar fundamental, dado que con ellos se podrán filtrar aquellos resultados inconsistentes con los principios de coherencia físico-químicos y por lo tanto, otorgar una mayor rapidez y calidad en los resultados del proceso iterativo de optimización.

Estos parámetros se definen durante el seguimiento del proceso de modelado, pues la respuesta del algoritmo ante estos cambios depende fuertemente del criterio comparativo escogido en cada caso (TGA, DSC, etc.).

Por otra parte, debido a que la primera parte del modelo utiliza una aproximación a la energía de activación y al factor preexponencial, será necesario tener en cuenta cierto rango de valores a su alrededor. También se considerarán sometidos a variación dentro de un determinado rango el coeficiente de absorción y el calor de reacción.

#### **8.4.2.5 Adaptación del Método**

Después de llevar a cabo la implementación del algoritmo genético y realizar muchas pruebas, se observó una mayor tendencia del modelo a realizar un correcto ajuste de la curva DSC, sin conseguir un buen ajuste de la TG. Se pudo comprobar que este efecto era debido al valor medio de la DSC y de la TG, los cuales eran empleados en principio para obtener los valores relativos y que tuviera el mismo peso la desviación respecto de la curva de la DSC y de la TG.

Sin embargo, se puede observar que en la curva DSC la zona clave para definir un buen ajuste es el pico, siendo el resto prácticamente cero, con lo que tendrá un valor medio muy pequeño y por lo tanto una pequeña desviación tendrá mucho peso, por el contrario, en la curva TG imperan los valores de la masa antes de reaccionar, por lo que se tendrá un alto valor de su media y una desviación frente a la curva de ajuste tendrá menor peso que en el otro caso.

Para paliar en cierto grado este problema se han considerado dos coeficientes de pesos, 0.6 para la variación en los ajustes del TG y 0.4 en la DSC. Con los que se pretende disminuir la importancia de los resultados de la DSC para que el algoritmo trate de ajustar mejor la TG. Sin embargo, esta medida no llevo a cabo un mejor ajuste del modelo.

Otra medida aplicada en una diferente implementación del algoritmo genético ha sido la consideración de únicamente unos puntos característicos en el cálculo del Fitness, los cuales son suficientes para realizar una buena definición de las zonas características de las curvas, como puede observarse en la Figura 47. Se definirán tres puntos para cada reacción detectada por el modelo, y además, se tendrá en cuenta el punto final del ensayo. Este mismo proceso de minimización de datos de comparación fue el empleado en las redes neuronales.

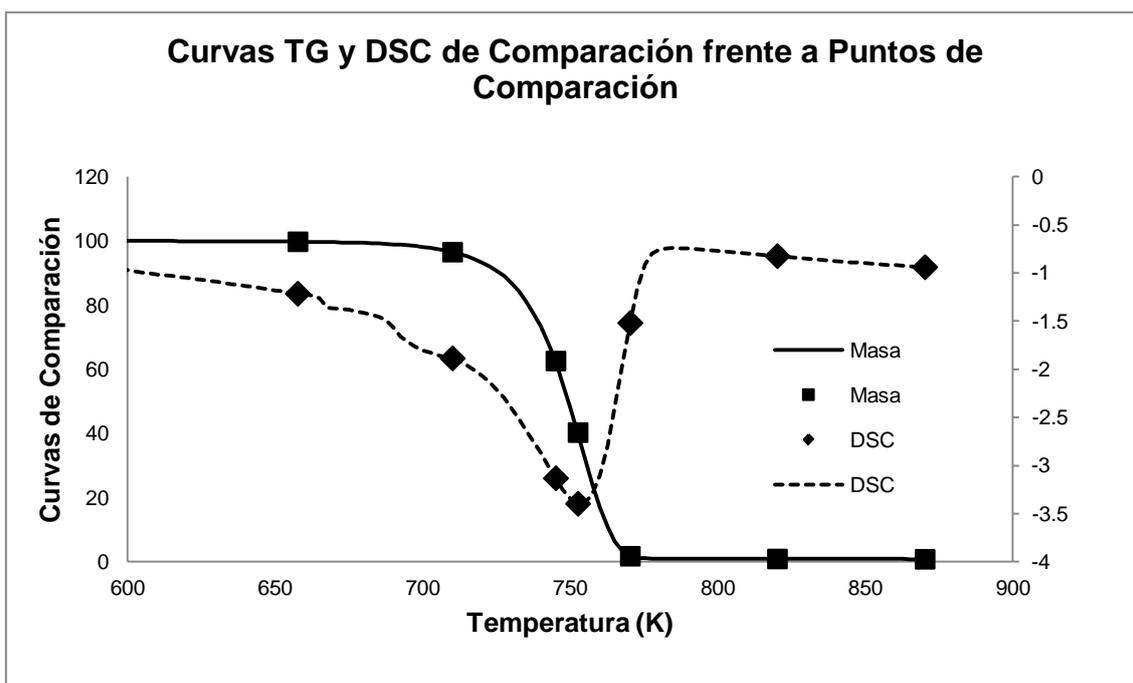


Figura 47. Puntos considerados para el cálculo del Fitness.

**CAPÍTULO 9**  
**RESULTADOS DEL MODELO**

## CAPÍTULO 9

### RESULTADOS DEL MODELO

#### 9.1 Resultados de la Obtención del Triplete Cinético

Para llevar a cabo la aplicación del método desarrollado en el presente trabajo de máster, se han empleado tres ensayos del análisis térmico simultáneo (STA) realizados para el polietileno de baja densidad en una atmósfera de nitrógeno, bajo los flujos de calentamiento de 2, 5 y 10 K/min.

Bajo estas bases se ejecuta el programa desarrollado en Matlab, para lo cual definimos los parámetros de entrada del modelo, explicados en el Capítulo 7. De este modo se muestran estos parámetros en la Tabla 7.

Reacción a eliminar	Ninguna
hf (K)	8
hm (K)	15.5
tol2deriv (K)	0.01

Tabla 7. Parámetros de entrada auxiliares al modelo.

Lo primero que hace el modelo, y una de sus partes más fundamentales es la separación de la descomposición del material en diversas reacciones, basándose en el estudio de la curva TG de pérdida de masa.

Como se ha indicado previamente en el Capítulo 7, esto se obtiene mediante la consideración de la aceleración de la pérdida de masa, viendo esta a través de la curva DDTG. Podemos observar esa división en la Figura 48.

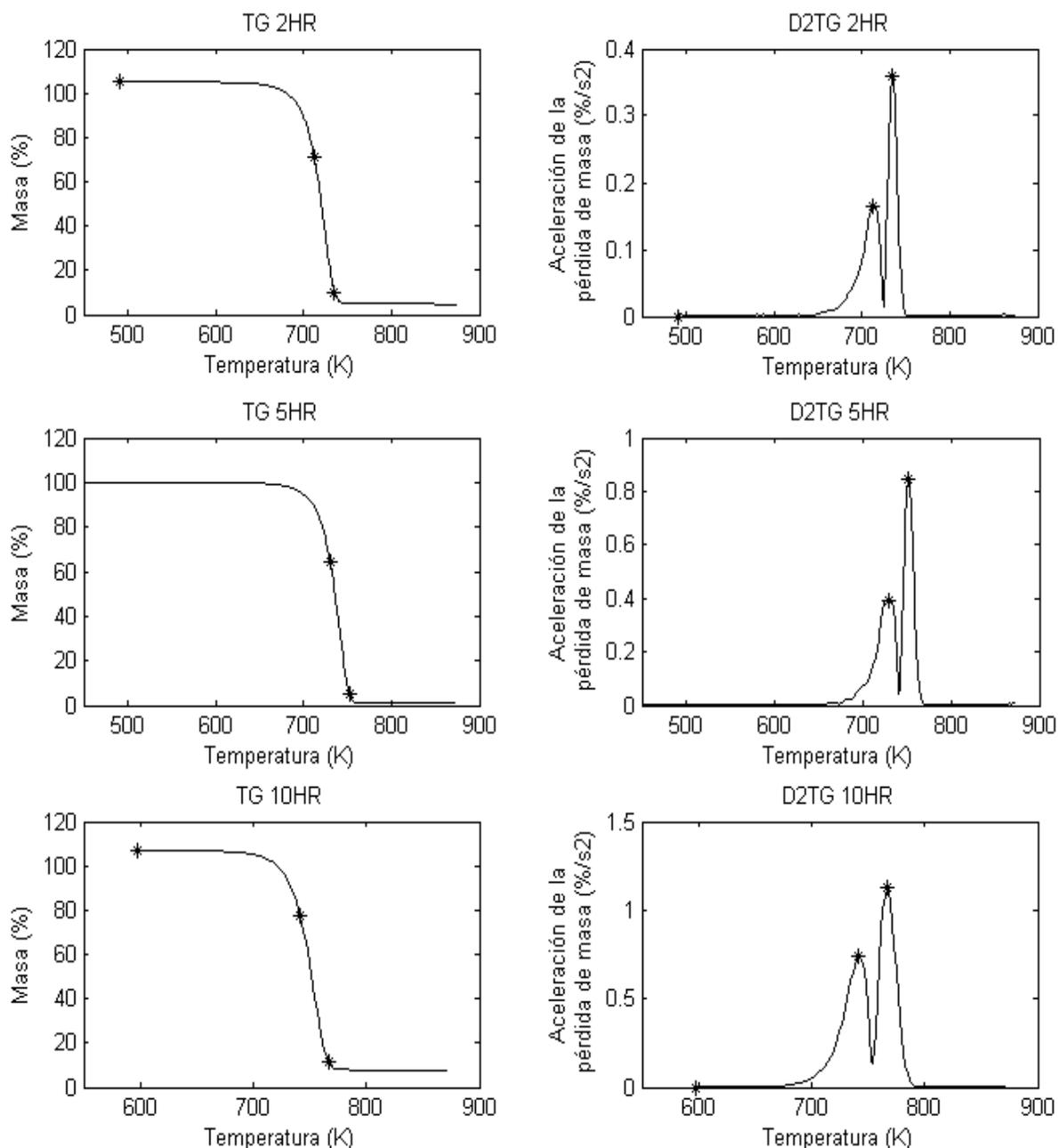


Figura 48. División de las reacciones mediante el empleo de los picos de la DDTG.

Seguidamente, se obtienen los parámetros necesarios para la definición del modelo de reacción. Estos parámetros son los mostrados en la Tabla 8, siendo calculados a través de la gráfica mostrada en la Figura 49.

Alfa máximo	Ancho medio	Forma en $T_{inicial}$	Forma en $T_{final}$
0.696	26.679	Difusa	Afilada

Tabla 8. Parámetros para definir el modelo de reacción.

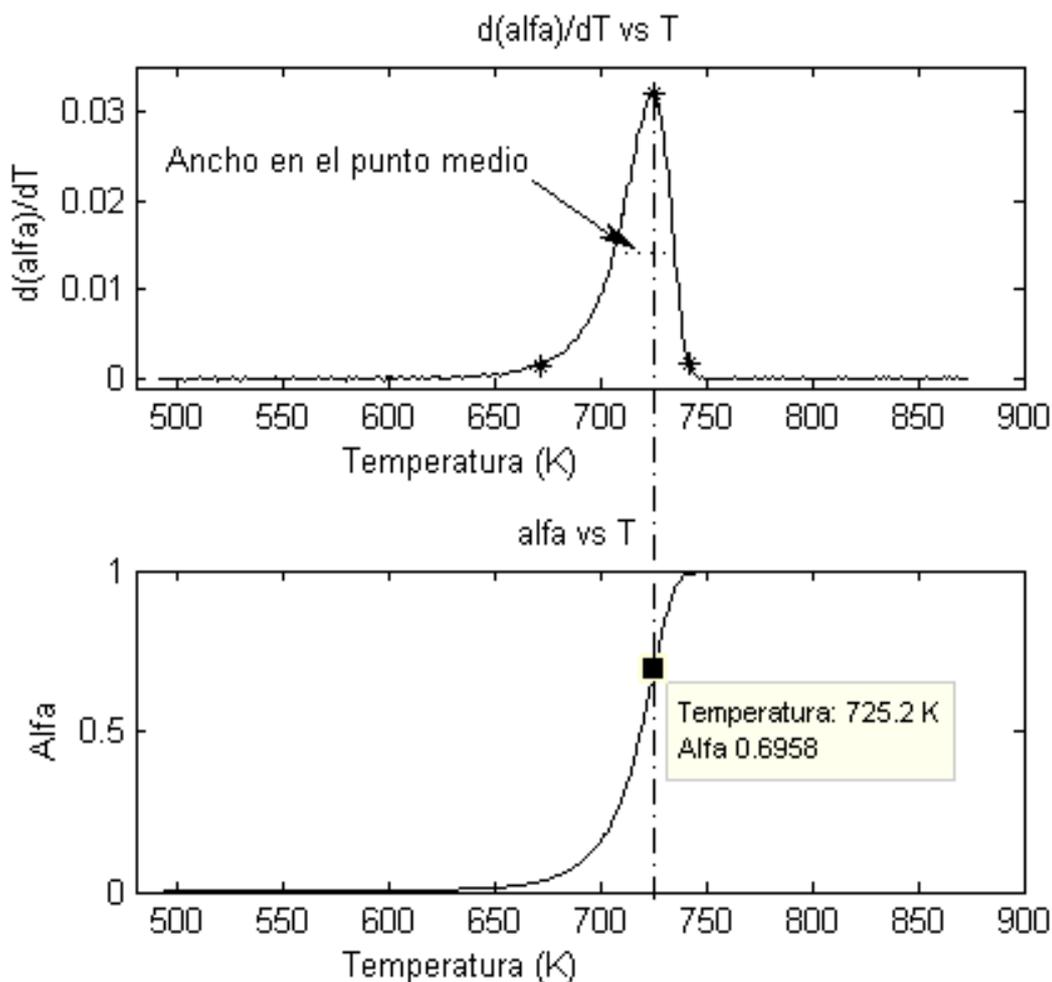


Figura 49. Obtención de los Parámetros de Definición del Modelo de Reacción.

Con estos parámetros el modelo nos indica que el modelo de reacción que mejor se ajusta es el modelo 8, es decir, el modelo de las curvas de deceleración  $\alpha - t$ , basado en los modelos geométricos de contracción de volumen. Cuya función del mecanismo de reacción es:

$$f(\alpha) = 3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$$

Una vez definido el modelo de reacción, el modelo procede a calcular la energía de activación global, tanto por el método de Vyazovkin, como por el método de Ozawa. La comparación de las energías de activación obtenidas por ambos métodos son comparados en la Figura 50.

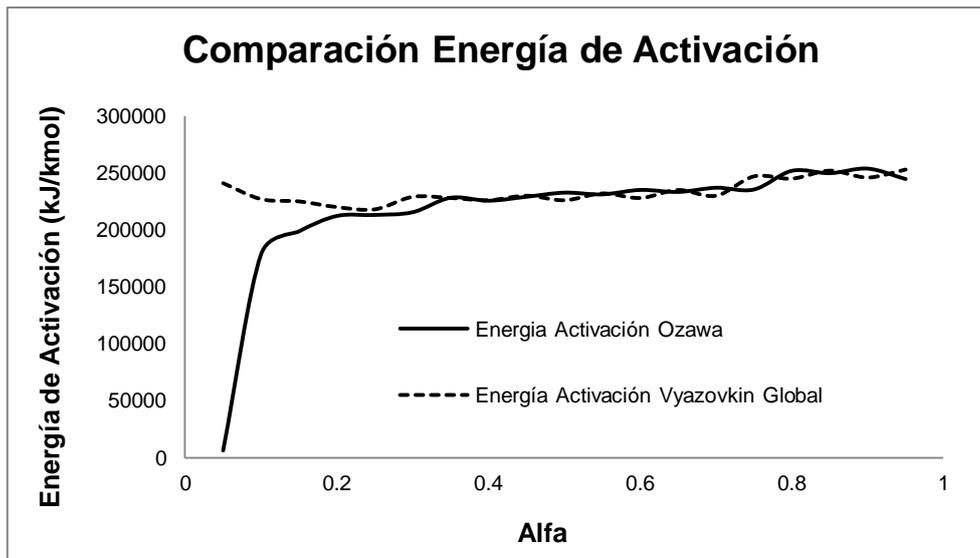


Figura 50. Comparación de la energía de activación global obtenida mediante los métodos de Ozawa y de Vyazovkin.

Podemos observar como salvo en los primeros instantes donde el grado de conversión es menor de 0.15 se obtiene prácticamente los mismos valores de la energía de activación. Esta energía la podemos meter en un rango entre los 210000 y los 250000 kJ/kmol.

Seguidamente, se obtienen las energías de activación de cada una de las reacciones en las que el modelo divide al material, mediante el empleo del método de Vyazovkin.

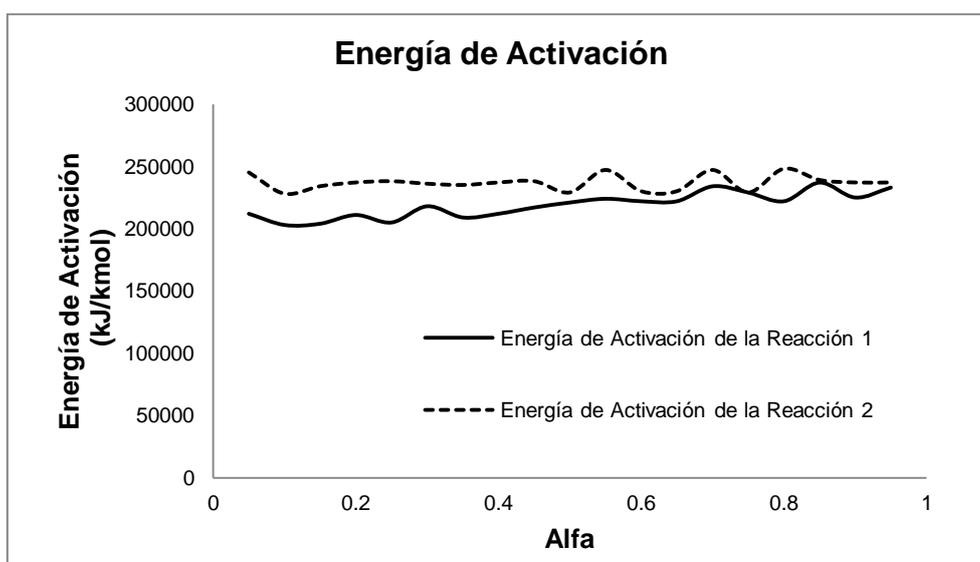


Figura 51. Energía de activación en las dos reacciones mediante el método de Vyazovkin.

Podemos observar en la Figura 51 como para la primera reacción las energías de activación son menores, estando comprendidas en su mayor parte entre los 200 y los 230 kJ/mol, mientras que en la segunda reacción se encuentran entre los 230 y los 248 kJ/mol. La media de las energías de activación de la primera reacción es 218947 kJ/kmol, y la de la segunda reacción es 236894 kJ/kmol. Esto es lógico ya que la primera reacción ocurre antes y esto es así porque su energía de activación es menor. Podemos reseñar, que la poca diferencia entre la energía de activación de una y de otra reacción dan lugar a un paso suave en el comportamiento del material al pasar de una reacción a otra durante su degradación

Uniando la energía de activación para las dos reacciones, obtenemos la energía de activación global para cada valor de la pérdida de masa (Figura 52).

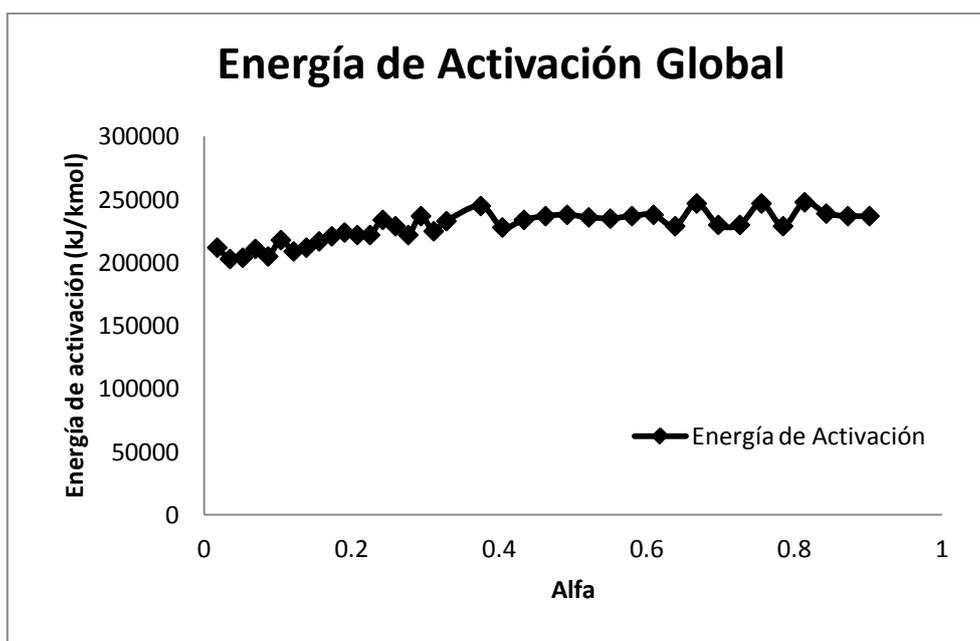


Figura 52. Energía de activación global mediante la unión de las energías de cada reacción obtenidas por método de Vyazovkin.

Haciendo la media de estas energías de activación se obtiene un valor global de 227921 kJ/kmol.

Por su parte también se obtiene el factor preexponencial que como se puede observar en la Figura 53 varía entre  $1e11$  y  $1e17$   $s^{-1}$  para la primera reacción y es del orden de  $1e16$  para la segunda reacción.

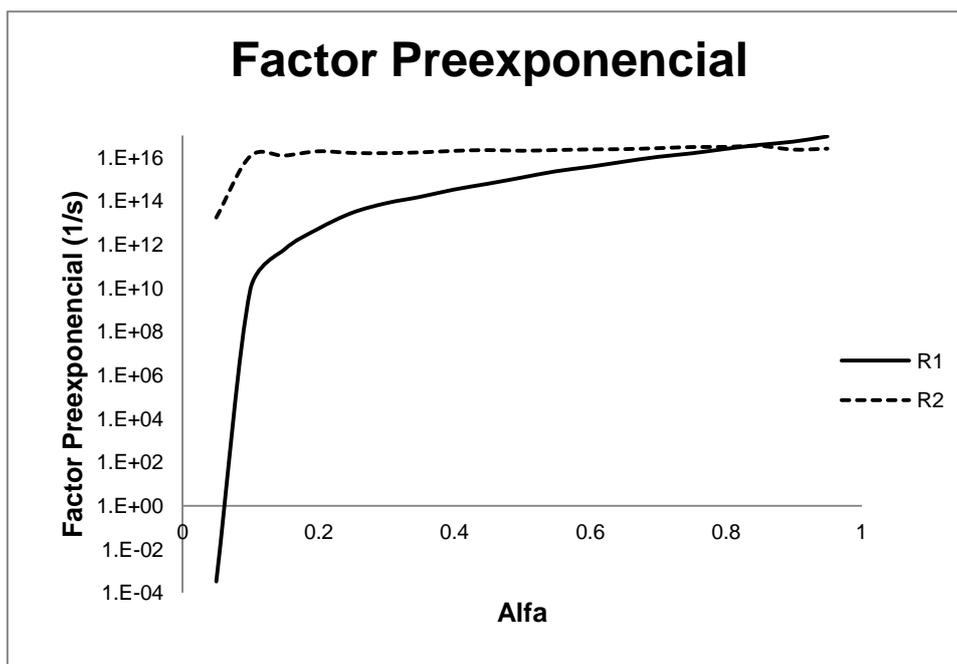


Figura 53. Factor Preexponencial en las dos reacciones.

Por último, en esta parte del modelo se obtienen los valores de la descomposición en volátiles para cada reacción considerada por el modelo (Tabla 9).

Reacción	Volátiles	Residuo
1	0.3451355	0.6548645
2	0.93041828	0.06958172

Tabla 9. Datos de la descomposición del material en cada reacción.

Con los datos obtenidos de esta primera parte del modelo, se tiene una buena base para establecer el punto de partida sobre el que se establecen los parámetros de entrada para emplear los métodos de inteligencia artificial.

## 9.2 Resultados con los Algoritmos Genéticos

Primero se van a mostrar los resultados obtenidos en el modelo ajustado mediante el empleo de algoritmos genéticos. Para ello se define inicialmente el rango con los parámetros considerados en el modelo, los cuales son mostrados en la Tabla 10.

	Mínimo	Máximo	Unidades
<b>Coefficiente de Absorción en la 1ª Reacción</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Calor de Reacción en la 1ª Reacción</b>	300	1600	kJ/kg
<b>Coefficiente de Absorción en la 2ª Reacción</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Calor de Reacción en la 2ª Reacción</b>	100	1600	kJ/kg
<b>Coefficiente de Absorción en el Residuo</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Energía de Activación en la 1ª Reacción</b>	186105	251790	kJ/kmol
<b>Factor Preexponencial en la 1ª Reacción</b>	10	17	1/s
<b>Energía de Activación en la 2ª Reacción</b>	191360	272428.5	kJ/kmol
<b>Factor Preexponencial en la 2ª Reacción</b>	10	17	1/s

Tabla 10. Rango de los parámetros de variación en el algoritmo genético para el ajuste al comportamiento del STA.

En el caso de la energía de activación, se ha considerado un rango de un 15% por encima y por debajo del valor obtenido en la primera parte del modelo con el método de Vyazovkin.

Los mejores resultados en 400 generaciones, han sido para la prueba 36 de la generación 352. Los resultados obtenidos tanto para la simulación del DSC como del TG, son mostrados en las Figuras 54 y 55.

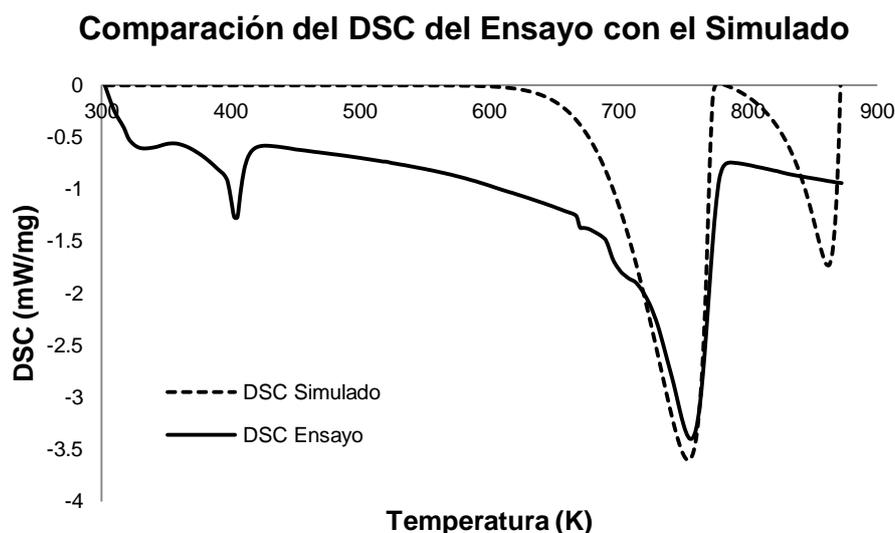


Figura 54. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Algoritmos Genéticos.

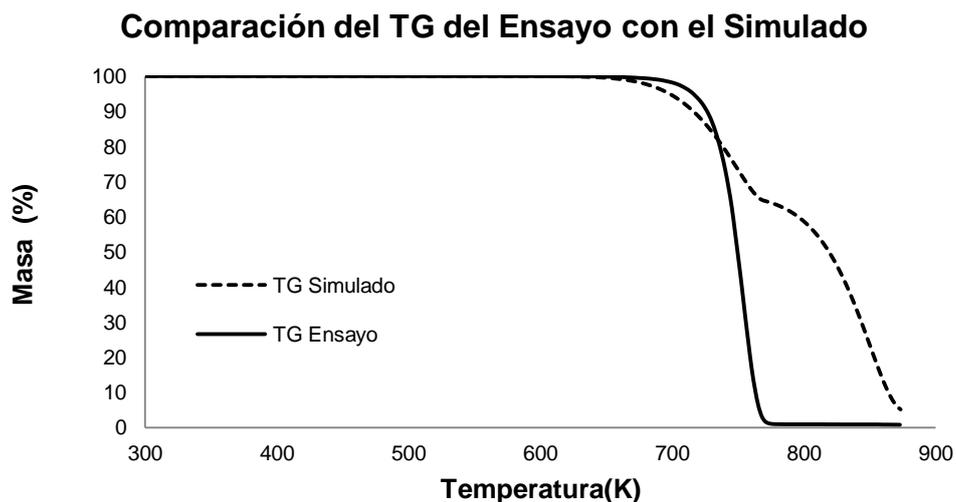


Figura 55. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Algoritmos Genéticos.

Estos resultados son los obtenidos en la simulación FDS mediante la introducción de los parámetros alcanzados en la mejor simulación obtenida con el método de los algoritmos genéticos. Se puede observar como en la curva del DSC se alcanza una buena aproximación, ya que se consigue obtener el pico máximo, tanto en posición como en altura. Sin embargo, en la curva TG, aunque se alcanza prácticamente la temperatura de ignición, situada en torno a los 660 K, se puede observar claramente la diferenciación entre las dos reacciones consideradas en el modelo, separadas entre sí por un cambio de pendiente de la curva de pérdida de masa.

La primera reacción como se acaba de comentar empieza correctamente donde tiene que empezar, sin embargo su pérdida de masa es más lenta, por lo que tiene menos pendiente de la deseada. La segunda reacción ya ocurre desplazada, empezando con más de 100 K de retraso. Este desfase entre las reacciones es debido a la gran diferencia existente entre las energías de activación de ambas reacciones, que al ser dispares entre sí, hacen poco fluido el paso a la segunda reacción, la cual en lugar de empezar instantáneamente al acabar la primera, necesita de un aumento de temperatura que la provoque.

Vemos por lo tanto que aunque este modelo es capaz de obtener la energía que desprende la muestra por unidad de masa con una buena aproximación, no es capaz de detectar correctamente la pérdida de masa sufrida por la muestra.

Estos parámetros son los mostrados en la Tabla 11. En el Anexo III se puede ver parte del código de la simulación FDS de esta mejor aproximación obtenida.

Parámetro	1ª Reacción	2ª Reacción	Residuo
Energía de Activación	208189.7	234071.4	—
Factor Preexponencial	9.181778e+11	2.212203e+11	—
Calor de Reacción	598.5	285	—
Coefficiente de Absorción	239904.8	922606.9	233820

Tabla 11. Resultados obtenidos en los distintos parámetros.

Podemos observar como las energías de activación de la primera y de la segunda reacción distan 10757.3 kJ/kmol y 2822.6 kJ/kmol respectivamente, respecto de las energías medias obtenidas con el método de Vyazovkin.

### 9.3 Resultados de la Red Neuronal

Del mismo modo que en los algoritmos genéticos, se establece un rango en los parámetros de entrenamiento de la red neuronal escogida, los cuales variarán en este intervalo de manera aleatoria. Los parámetros escogidos en este caso son los coeficientes de absorción, el calor de reacción y el factor preexponencial, siendo los rangos seleccionados los mostrados en la Tabla 12. Como ya se comentó en el capítulo anterior, en este caso se consideran directamente las energías calculadas con el método de Vyazovkin.

	Mínimo	Máximo	Unidades
<b>Coefficiente de Absorción en la 1ª Reacción</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Calor de Reacción en la 1ª Reacción</b>	200	1500	kJ/kg
<b>Coefficiente de Absorción en la 2ª Reacción</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Calor de Reacción en la 2ª Reacción</b>	200	1500	kJ/kg
<b>Coefficiente de Absorción en el Residuo</b>	500	1.00E+06	1/m
<b>Factor Preexponencial en la 1ª Reacción</b>	10	17	1/s
<b>Factor Preexponencial en la 2ª Reacción</b>	10	17	1/s

Tabla 12. Rango de los parámetros de variación en los datos de entrada para el entrenamiento de la red neuronal.

Mediante el empleo de las 8736 simulaciones de entrenamiento realizadas, se aplica la red neuronal dando como salida los resultados mostrados en la Tabla 13.

Parámetro	1ª Reacción	2ª Reacción	Residuo
Factor Preexponencial	6.51e12	4.60e13	_____
Calor de Reacción	468.21	207.76	_____
Coefficiente de Absorción	1184.4	31553	529000

Tabla 13. Parámetros obtenidos con la red neuronal.

Con los archivos FDS generados en el programa que ejecuta la red neuronal, sacamos las curvas DSC y TG, que son mostradas en las Figuras 56 y 57.

### Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado

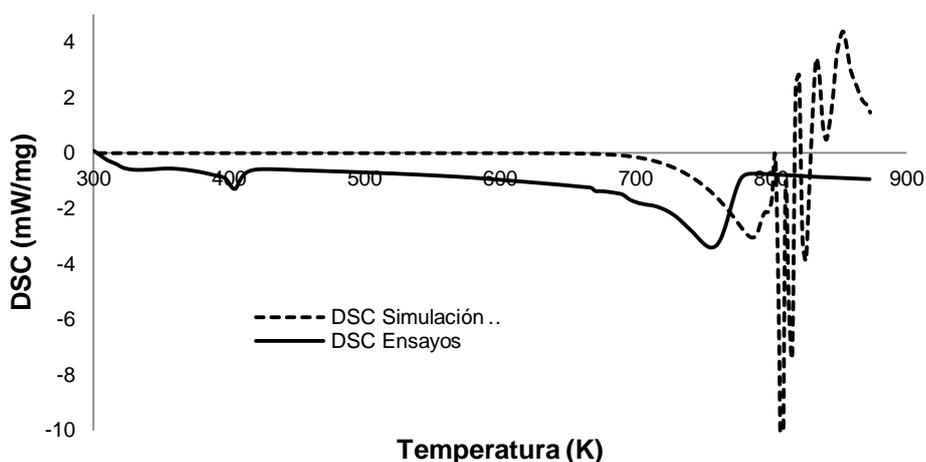


Figura 56. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales.

### Comparación del TG del Ensayo con el Simulado

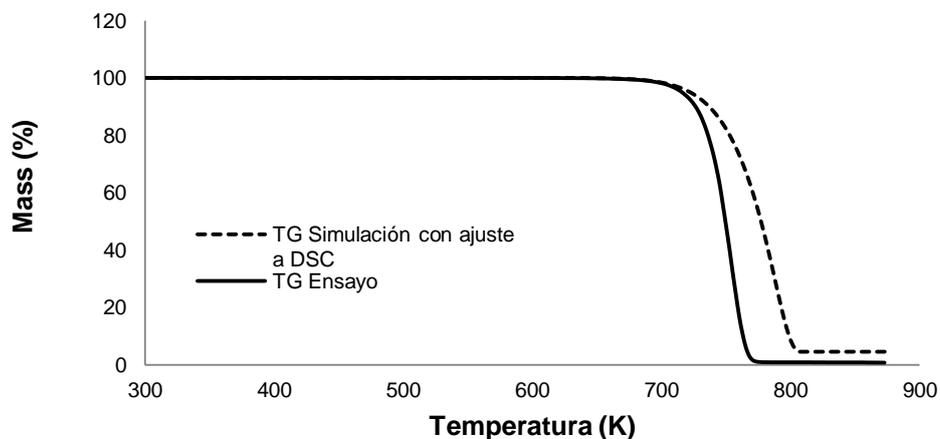


Figura 57. Comparación del TG del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales.

Se puede observar que en la curva del DSC se produce mucho ruido en la parte final de la simulación FDS. Este ruido produce puntualmente valores de mayor energía por unidad de masa que la que se debería obtener. Este efecto se produce cuando el material alcanza su masa final, que en el caso del modelo FDS coincide con una temperatura de entorno a los 805 K, esto hace pensar que este ruido se deba a dos factores.

Por una parte, una inestabilidad del modelo al someter a una muestra tan pequeña a un flujo tan elevado, lo cual genera unas fluctuaciones en la temperatura de la muestra, como puede observarse en la Figura 58. Y por otra parte, este ruido se ve elevado por el cálculo ya explicado que se hace del flujo de calor, para el cual se divide por la masa restante de la muestra, que en este caso al ser tan pequeña eleva el valor del flujo de calor.

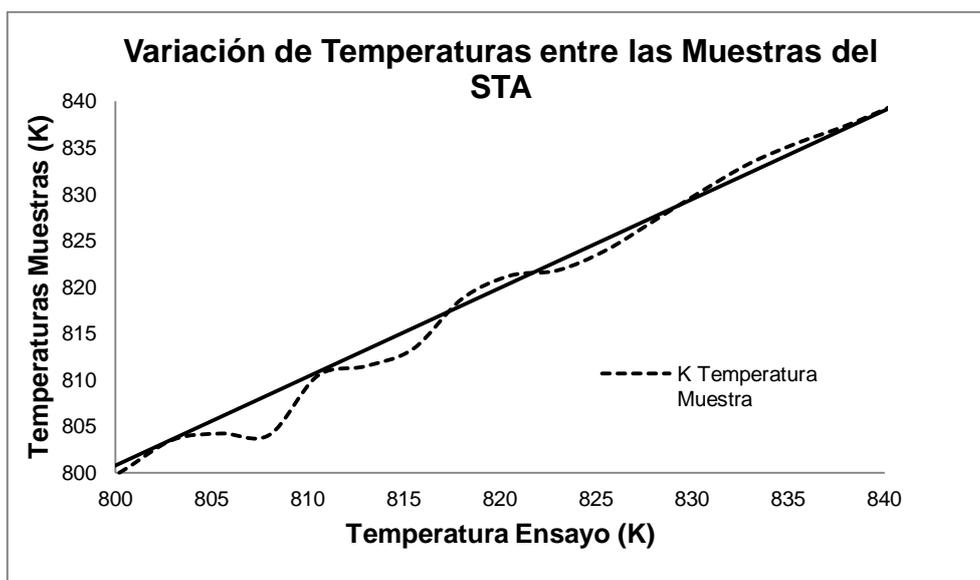


Figura 58. Variación de Temperaturas entre las Muestras del STA.

Para poder observar los resultados libres de este ruido, en las Figuras 59 y 60, se muestran habiendo eliminado esta parte de las curvas.

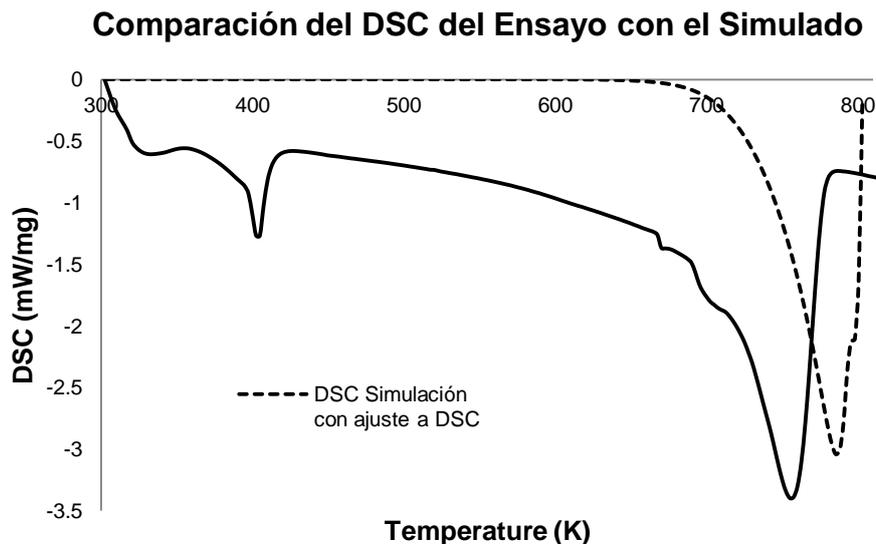


Figura 59. Comparación del DSC del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales.

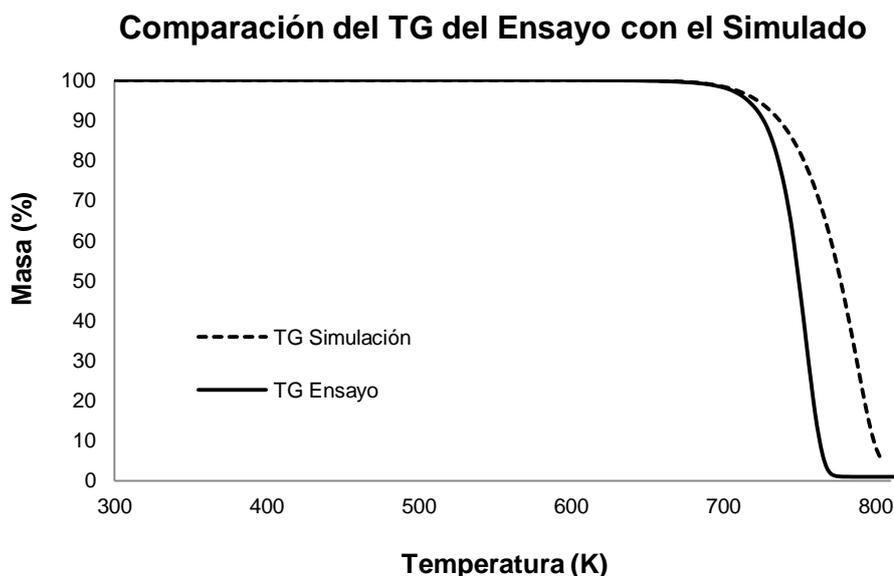


Figura 60. Comparación del TG del Ensayo con el Simulado mediante Redes Neuronales.

En estas gráficas hemos podido observar como el modelo ha captado el comienzo de la descomposición del polietileno alrededor de los 690 K, sin embargo, como se puede observar en la Figura 60, la velocidad de pérdida de masa es inferior en el modelo que en el ensayo real, lo que hace que el proceso de degradación termine 30 K más tarde que en el ensayo. Esto hace que el pico del flujo de calor por unidad de masa este desplazado también 30 K a la derecha, aunque podemos observar como el modelo ha sido capaz de ajustar la forma y el tamaño.

## 9.4 Comparativa de los Resultados

Como se puede observar en la Figura 61 la aproximación a la curva DSC es mejor en el caso del ajuste por algoritmos genéticos. Ya que consigue ajustar el pico perfectamente, mientras que en el ajuste por redes neuronales este pico se obtiene retrasado.

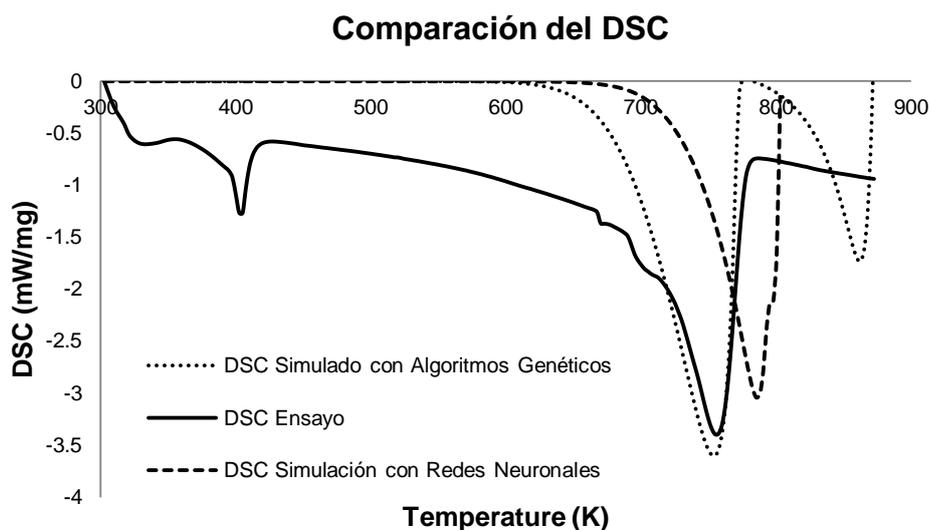


Figura 61. Comparativa de los resultados de la curva DSC para el ajuste por Redes Neuronales y por Algoritmos Genéticos.

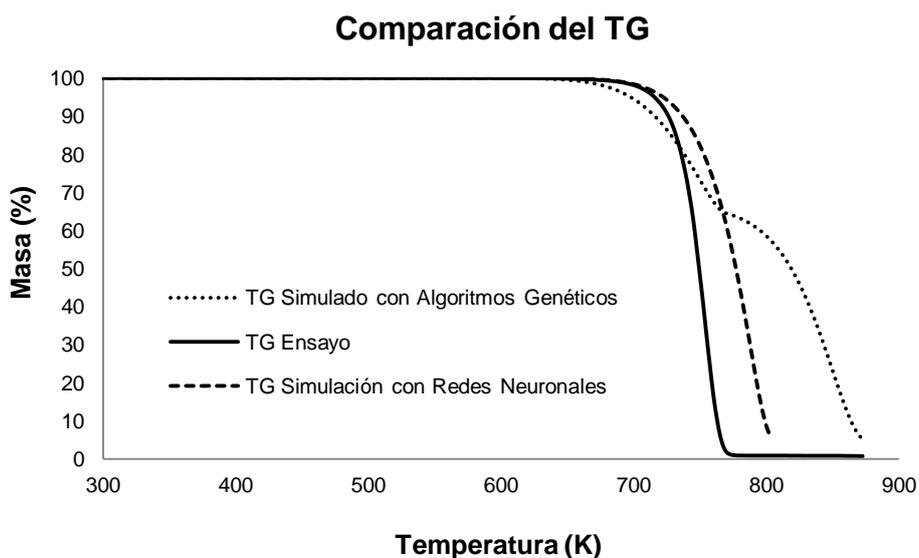


Figura 62. Comparativa de los resultados de la curva TG para el ajuste por Redes Neuronales y por Algoritmos Genéticos.

En cuanto al ajuste de la pérdida de masa (Figura 62), el mejor ajuste es el realizado por las redes neuronales, ya que además de conseguir el punto de comienzo de pérdida de masa, consigue que las dos reacciones se sucedan de manera continua como en el ensayo real, mientras que el ajuste por algoritmos genéticos no coge exactamente el punto de comienzo de pérdida de masa, y el paso de una reacción a otra es escalonado.

**CAPÍTULO 10**  
**CONCLUSIONES**

## CAPÍTULO 10

### CONCLUSIONES

El presente Trabajo de Fin de Máster se ha centrado en el estudio de la descomposición térmica de la fase sólida, para ser capaces de entender los cambios químicos que se producen en este proceso. Para ello se han empleado una serie de modelos simplificados de aproximación del modelo, que a pesar de ser ampliamente empleados en el mundo científico tienen ciertas limitaciones debido a la complejidad del fenómeno de la degradación térmica. Es tal la complejidad de este fenómeno, que no existe un único modelo estándar capaz de caracterizar este fenómeno sin llevar a cabo errores. De hecho, aún empleando el mismo modelo se suelen alcanzar distintos resultados debido a una serie de condiciones de contorno que se deben definir previas al modelo, como es el caso de las velocidades de calentamiento a emplear en los ensayos STA, o en el posterior manejo de los resultados obtenidos de estos ensayos para su empleo en los métodos de obtención de los parámetros cinéticos, como es el caso, de la selección de las reacciones que tienen lugar dentro del proceso de descomposición térmica.

La cinética asociada al proceso químico de la descomposición térmica se caracteriza mediante la obtención del llamado triplete cinético, el cual está formado por la energía de activación, el factor pre-exponencial y el modelo de reacción. Por esta razón, el principal objetivo del presente Trabajo de Fin de Máster es la obtención de dicho triplete cinético mediante la automatización del estudio de las salidas de los ensayos del análisis térmico simultáneo. El submodelo encargado de esta parte, contiene dos importantes novedades que le permiten realizar con éxito esta tarea. Por una parte, se ha desarrollado una nueva metodología basada en el empleo de los máximos de la derivada segunda de la pérdida de masa, la cual se puede asociar físicamente con la aceleración de la pérdida de masa, que nos indica los cambios en la velocidad de pérdida de masa y por lo tanto, el cambio de reacción. Además, el submodelo permite mediante la variación de unas tolerancias, ajustar el cálculo de las reacciones, pudiendo incluso eliminar la consideración de alguna de estas, para simplificar el modelo en caso necesario.

El modelo también es capaz de analizar las curvas  $\alpha$  vs  $T$  y  $d\alpha/dT$  vs  $T$  para obtener el mecanismo de reacción global. Este mecanismo de reacción se emplea a su vez para la posterior obtención del factor preexponencial.

También en este primer submodelo, se ha realizado una pequeña modificación del método isoconversional de Vyazovkin, en lo referente a la obtención del mínimo de la función obtenida por Vyazovkin (Capítulo 3). En este caso se optó por un método más lento computacionalmente, pero más seguro y fiable en la obtención de la energía de activación, y con el cual se evitan los errores de la aproximación de la función definida por Vyazovkin a una parábola.

La segunda parte del modelo se apoya en la novedosa metodología de obtención de los parámetros cinéticos del material mediante el ajuste frente a los resultados de los ensayos de la máquina de análisis térmico simultáneo, siendo lo comúnmente realizado en el mundo científico el ajuste frente a ensayos de media escala como el cono calorimétrico. Para ello, se ha llevado a cabo el desarrollo de un modelo computacional del aparato de análisis térmico simultáneo mediante el empleo de FDS.

El submodelo para la obtención de los calores de reacción, de los coeficientes de absorción, de la energía de activación y del factor preexponencial basado en los algoritmos genéticos, obtiene una buena aproximación del comportamiento del material respecto del DSC, del cual consigue ajustar el pico tanto en el valor máximo de flujo por unidad de masa, como en la temperatura a la que tiene lugar. Sin embargo, no se logra un buen ajuste de la TG, de la cual solo se obtiene la temperatura inicial en la que comienza el proceso de descomposición de la fase sólida.

Por su parte, el submodelo basado en el empleo de redes neuronales logra una mejor aproximación de la pérdida de masa, sin embargo es peor la aproximación que realiza de la curva del DSC.

En futuros trabajos será importante depurar el modelo FDS del STA, así como los métodos de ajuste empleados, pudiendo emplear un mayor número de variables para realizar el ajuste.

También será interesante emplear otro modelo de descomposición aparte del de FDS, ya que el modelo empleado en FDS tiene ciertas limitaciones como por ejemplo, no es capaz de simular la cristalización que se produce en los polímeros, que en el DSC viene representada por el primer pico y es un proceso exotérmico en el que no se produce pérdida de masa.

Este trabajo sienta las bases para el desarrollo futuro de un modelo capaz de llevar a cabo una caracterización de la descomposición térmica de los materiales, de una manera precisa, evitando la “participación humana” en el proceso de tratamiento de los datos de salida de los ensayos, de manera que se pueda estandarizar su uso. Esto permitirá una mayor transferencia en la industria de producción de nuevos compuestos y en la mejora de productos. Así como también, esta caracterización de la descomposición térmica tiene grandes posibilidades en su aplicación para el aprovechamiento energético de sólidos, como es el caso de la biomasa.

## **REFERENCIAS**

## REFERENCIAS

- 1 Capote, J., Alvear, D., Lázaro, M., Puente, E., Lázaro, D. Posibilidades de un Modelo Sustituto de Incendios Mediante el Empleo de Redes Neuronales. Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería. 2012. (in press).
- 2 Lecuna, R., Fernández, M., Andrea, L., Lázaro, D., Moreno, Y., Ortiz, A., Comparison of the Main types of Coolant for Transformers. 12th Portuguese-Spanish Conference on Electrical Engineering. 30th Junio – 2nd Julio 2011.
- 3 Hasemi, Y. Fire Research: Yesterday, Today, and Tomorrow Focusing on Japan. Fire Science and Technology. Vol. 23, No.4 (2004) 262-268.
- 4 Dufour, R. E. Survey of Available Information on the Toxicity of the Combustion and Thermal Decomposition Products of Certain Building Materials under Fire Conditions. Underwriters Laboratories, Inc. Bulletin of Research No. 53, 52 pp. (July 1963).
- 5 Hobbs, A. P., Patten, G. A. Products of Combustion of Plastics and Other Common Solids. Dow Chemical Co. (March 1, 1962). Unpublished.
- 6 McDermott, W. H., Critchfield, F. E. Thermal Degradation of Polyurethane to Hydrogen Cyanide. Union Carbide Plastics Co. (Feb. 24, 1961 ). Unpublished.
- 7 Sumi, K., Tsuchiya, Y., Combustion Products of Polymeric Materials Containing Nitrogen in their Chemical Structure, Journal of Fire and Flammability. Vol.4 (1973) 15-22.
- 8 John A. Purkiss. Fire Safety Engineering Design of Structures. Butterworth-Heinemann. Elsevier, Second edition 2007.
- 9 Purser, D. Physiological Effects of Combustion Products and Fire Hazard Assessment. Europacable Seminar “Safety during Fire”, Brussels 6th May 2009.

- 10 Basu, P.. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Academic Press. Elsevier. 2010.
- 11 Hatakeyama, T., Quinn, F.X., Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons Ltd. 1999.
- 12 Gallagher, P. K., Cheng, S. Z. D. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 3. Applications to polymers and plastics. ElSevier. 2002.
- 13 Schemel, C.F., Simeoni, A., Biteau, H., Rivera, J.D., Torero, J.L. A Calorimetric Study of Wildland Fuels, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 32, Issue 7, Fifth mediterranean combustion symposium, (July 2008) 1381-1389.
- 14 Brown, J.E., Braun, E., Twilley, W.H., Cone Calorimeter Evaluation of the Flammability of Composite Materials. U.S. Department of Commerce, NBSIR 88-3733. March 1988.
- 15 Kashiwagi, T., The Use of Calorimetry for Fire Materials Research. Proceedings on Fire Calorimetry, July 27.28, 1995, Gaithersburg,MD.
- 16 Babrauskas, V., Grayson, S. J., Heat Release in Fires. E & FN SPON. 1995.
- 17 García C. et al. Valoración Energética de los Residuos Provenientes de los Recursos Forestales. II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. 24 y 25 Septiembre 2009. Barranquilla.
- 18 Brown, M.E. et al. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. Thermochimica Acta 355 (2000) 125-143.
- 19 Ramis, X. Tesis doctoral: Estudio de la Eficiencia de Sistemas Químicos de Iniciación del Curado de Resinas de Poliéster Insaturado. Universidad Politécnica de Cataluña.
- 20 McGrattan, K., Hostikka, S., Floyd, J. "Fire Dynamics Simulator (Version 5) – Technical Reference Guide". National Institute of Standards and Technology (NIST). September 2009.
- 21 Alvear, D., Capote J., Lázaro, M., Rein, G., Torero J. L., Abreu, O. Modelado y Simulación Computacional de Incendios en la Edificación. Ediciones Díaz de Santos. 2007.

- 
- 22 <http://code.google.com/p/gpyro/>
- 23 Lautenberger, C., Fernandez-Pello, C. Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids. *Fire Safety Journal* 44 (2009) 819–839.
- 24 Dickinson, C.F., Heal, G.R. A review of the ICTAC Kinetics Project, 2000. Part 1. Isothermal results. *Thermochimica Acta* 494 (2009) 1–14.
- 25 Dickinson, C.F., Heal, G.R. A review of the ICTAC kinetics project, 2000. Part 2. Non-isothermal results. *Thermochimica Acta* 494 (2009) 15–25.
- 26 Hanggi, P., Talkner, P., Borkovec, M., Reaction-Rate Theory: Fifty Years After Kramers. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 62, No. 2, (1990) 251-341.
- 27 Vyazovkin, S., Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 74, (2002) 2749-2762.
- 28 Vyazovkin, S., Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 76, (2004), 3299-3312.
- 29 Vyazovkin, S., Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 78, (2006), 3875.
- 30 Vyazovkin, S., Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 80, (2008), 4301–4316.
- 31 Vyazovkin, S., Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 82, (2010), 4936–4949.
- 32 Craig L. Beyler and Marcelo M. Hirschler. Chapter 1-7, Thermal Decomposition of Polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Third Edition. 2002.
- 33 ASTM E176, “Standard Terminology of Fire Standards,” in *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- 34 Galwey, A. K., *Melting and Thermal Decompositions of Solids*. Akadémia Kiadó, Budapest. 2007.
- 35 L’ Vov, B., *Thermal Decomposition of Solids and Melts: New Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology*. Springer. 2007.
- 36 Staggs, J.E.J., Modeling Thermal Degradation of Polymers Using Single-Step First-Order Kinetics. *Fire Safety Journal* 32 (1999). 17-34.
- 37 Kuo, J.T. & Hsi, C.-L., Pyrolysis and Ignition of Single Wooden Spheres Heated in High-Temperature Streams of Air. *Combustion and Flame* 142 (2005). 401-412.

- 
- 38 Di Blasi, C., Modeling the Effects of High Radiative Heat Fluxes on Intumescent Material Decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004). 721-737.
- 39 Leach, S.V., Rein, G., Ellzey, J.L., Ezekoye, O.A., Kinetic and Fuel Property Effects on Forward Smoldering Combustion. *Combustion and Flame* 120 (2000). 346-358.
- 40 Himoto, K., Tanaka, T. A Burning Model for Charring Materials and Its Application to the Compartment Fire Development. *Fire Science and Technology* Vol.23 No.3 (2004) 170-190.
- 41 Butler, K.M., Baum, H.R., Kashiwagi, T., Three-dimensional Modeling of Intumescent Behavior in Fires. *Fire Safety Science. Proceedings of the fifth international symposium*, pp. 523-534.
- 42 Butler, K.M., Baum, H.R., Kashiwagi, T., Heat Transfer in an Intumescent Material using a Three-dimensional Lagrangian Model. *International Conference on Fire Research and Engineering*, Sept. 1995.
- 43 Clift, R.; Grace, J.R.; Weber, M.E. *Bubbles, Drops, and Particles*. Academic Press. New York, 1978.
- 44 Young, N.O.; Goldstein, J.S.; Block, M.J. The Motion of Bubbles in a Vertical Temperature Gradient. *Journal of Fluid Mechanics*. 6, (1959). 350 – 356.
- 45 Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., The Temperature Dependence of Relaxation Mechanism in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, (1955) 3701.
- 46 Epstein, P.S., Plesset, M.S. On the Stability of Gas Bubbles in Liquid-Gas Solutions. *Journal of Chemical Physics*, 18. (1950).
- 47 Lautenberger, C., Fernandez-Pello, C., A Generalized Pyrolysis Model for Simulating Charring, Intumescent, Smoldering, and Noncharring Gasification. *Combustion Processes Laboratories. Fire Science. University of California, Berkeley*. 2006.
- 48 Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- 49 Manning, J.C. *Applied Principles of Hydrology*. Prentice Hall, third edition. New York, 1997.

- 
- 50 Patankar, S. V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow . Hemisphere Publishing Corporation. New York,1980.
- 51 Gallagher, P. K. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1. Principles and practice. Elsevier. 1998.
- 52 Brown, M. E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and applications. Chapman and Hall. 2001.
- 53 Hansen, L. D.; Russell, D. Which Calorimeter is Best? A Guide for Choosing the Best Calorimeter for a Given Task. J. Thermochim. Acta, 450, (2006). 71–72.
- 54 Honda, K. Sci. Re p . Tahoku Uniu., 4 , (1915). 97.
- 55 Ewing, G. W. Chemical Instrumentation. Chem Ed., Vol. 49, Number 10, October 1972.
- 56 Guichard, M., Bull. Soc. Chim. Fr., 33, (1923). 258.
- 57 Gabbott, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell Publishing. 2008.
- 58 Dollimore, D., Evans, T.A., Lee, Y.F., Pee, G.P., Wilburn, F.W. The Significance of the Onset and Final Temperatures in the Kinetic Analysis of TG Curves. Thermochemica Acta. Vol. 196, Issue 2, (1992), 255-265.
- 59 Lee, Y. F., Dollimore, D. The Identification of the Reaction Mechanism in Rising Temperature Kinetic Studies Based on the Shape of the DTG Curve. Thermochemica Acta. Vol. 323, Issues 1-2, (1998), 75-81.
- 60 Haixiang, C., Naian, L., Weitao, Z. Critical Study on the Identification of Reaction Mechanism by the Shape of TG/DTG Curves. Solid State Sciences 12 (2010) 455-460.
- 61 Maitra, S., Bandyopadhyay, N. Application of Non-Arrhenius Method for Analyzing the Decomposition Kinetic of SrCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub>. J. Am. Ceram. Soc., 91 [1] (2008). 337-341.
- 62 Haixiang, C., Naian, L. . Application of Non-Arrhenius Equations in Interpreting Calcium Carbonate Decomposition Kinetics: Revisited. J. Am. Ceram. Soc.,93 [2] (2010). 548-553.

- 
- 63 Zhang, L. M., Zhao, X., Ji, J. J., Dai, Y. J. TG-DTG as an Effective Method for the Characterization of Rutin Extracted from the Buds of *Sophora Japonica* L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 95 (2009) 3,917-922.
- 64 Smith, A. L.; Shirazi, H. M. J. *Therm. Anal. Calorim.* 59, (2000),171-186.
- 65 Price, D. M. Vapor Pressure Determination by Thermogravimetry. *Thermochim. Acta* 367-368, (2001), 253-262.
- 66 Goodrum, J. W.; Geller, D. P. Rapid Thermogravimetric Measurements of Boiling Points and Vapor Pressure of Saturated Medium- and Long-chain Triglycerides. *Biores. Technol.* 84, (2002), 75-80.
- 67 Watson, E. S., O'Neill, M. J., Justin, J., Brenner, N. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* 36 (1964) 1233.
- 68 O'Neill, M. J. The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter *Anal. Chem.* 36 (1964) 1238.
- 69 O'Neill, M. J. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Analytical chemistry*. Vol. 38, Nº. 10, (1966) 1331.
- 70 Ozawa, T., Kanari, K., Heat Capacity Measurements by Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*. 288 (1996) 39-51.
- 71 Zhang, M.; Efremov, M. Y.; Schiettekatte, F.; Olson, E. A.; Kwan, A. T.; Lai, S. L.; Wisleder, T.; Greene, J. E.; Allen, L. H., Size-Dependent Melting Point Depression of Nanostructures: Nanocalorimetric Measurements. *Phys. Rev. B* 62, (2000), 10548-10557.
- 72 Toda, A., Tomita, C., Arita, T., Hikosaka, M., Periodically Modulated Driving Force Applied with TMDSC to the Crystallization and Melting Kinetics of Ice Crystals Confined in a Porous Silica Gel. *J. Therm. Anal. Calorim.* 64, (2001), 775-782.
- 73 Alcoutlabi, M., McKenna, G. B., Effects of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale. *J. Phys.-Condens. Mater.* 17, (2005), R461-R524.
- 74 Hu, W., Wunderlich, B. Data Analysis Without Fourier Transformation for Sawtooth-type Temperature-modulated DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 66, (2001), 677-697.

- 
- 75 Simon, S. L., McKenna, G. B. Quantitative Analysis of Errors in TMDSC in the Glass Transition Region. *Thermochim. Acta* 348, (2000), 77-89.
- 76 Ozawa, T. Thermal analysis — review and prospect. *Thermochim. Acta* 355, (2000), 35-42.
- 77 Tozaki, K.; Inaba, H.; Hayashi, H.; Quan, C. J.; Nemoto, N.; Kimura, T. Phase Transitions of n-C32H66 Measured by Means of High Resolution and Super-Sensitive DSC. *Thermochim. Acta* 397, (2003), 155-161.
- 78 Inaba, H., Tozaki, K., Hayashi, H., Quan, C. J., Nemoto, N., Kimura, T. Magnetic Effect on the Phase Transitions of n-C32H66 Measured by High Resolution and Super-Sensitive DSC. *Physica B* 324, (2002), 63-71.
- 79 Kujirai, T., Akahira, T. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 2 (1925) 223.
- 80 Tanaka, H., *Thermal Analysis and Kinetics of Solid State Reactions. Thermochemica Acta* 267 (1995) 29-44.
- 81 Akahira, T. Relations between Carbon Hydrogen, and Oxygen Contents, in Cotton Cellulose under Thermal Decomposition, and its Weight Loss. *Inst. Phys. Chem. Research (Japan)*, 9, (1928). pag. 165.
- 82 Khawam, A., Flanagan, D. R. *J. Phys. Chem. B.* 110, (2006), 17315–17328.
- 83 Brown, M. E., Dollimore, D., Galwey, A. K. *Reactions in the Solid State, Vol. 22, Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier, Amsterdam, 1980.*
- 84 Sestak, J. *Thermophysical Properties of Solids, Vol. 12D, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1984.*
- 85 Sestak, J., Berggren, G.b., Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures. *Thermochemica Acta*, 3 (1), (1971), 1-12.
- 86 Ramis X., Estudio de la Eficiencia de Sistemas Químicos de Iniciación del Curado de Resinas de Poliéster Insaturado. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 1993.
- 87 Vold, M. J. *Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry. Vol 21, (1949), 6.*
- 88 Simon, P. J. The Single-Step Approximation. *Therm. Anal. Calorim.* 88, (2007), 709–715.

- 
- 89 Marcilla, A., Gomez, A., Menargues, S., Garcia-Quesada, J. C. New Approach To Elucidate Compensation Effect between Kinetic Parameters in Thermogravimetric Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2(007), 4382–4389.
- 90 Doyle, C.,D., *Appl.Polymer Sci.*, 5, (1961) 285.
- 91 Ozawa, T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, (1965). 1881.
- 92 Doyle, C. D. *ibic.*, 6, (1962), 639.
- 93 Flynn, J., Wall, L.A., *J Polym Lett*;4, (1966 ),232.
- 94 Kissinger, H., E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. Vol. 29, No. 11 ( 1957), 1702-1706.
- 95 Akahira, T., Sunose, T. *Res. Report Chiba Inst. Technol.*, 16, (1971), 22–31.
- 96 Sanchez-Jimenez, P. E.; Criado, J.M.; Perez-Maqueda, L. A. Kissinger Kinetic Analysis of Data Obtained Under Different Heating Schedules. *Therm. Anal. Calorim.* 94, (2008), 427–432.
- 97 Friedman, H.L., *J Polym Sci Part C*;6, (1964), 183.
- 98 Friedman, H.L., *J Polym Lett* 4, (1966), 232.
- 99 Florez, O. A. , Tobón, G. E., Lopera, E. M., Caracterización Cinética de Diferentes Polimorfos de Fenitoina por Medio de la Técnica de DSC. *VITAE, Revista de la facultad de química farmacéutica*, Vol.16 N° 3, ( 2009), 354-360.
- 100 Criado, J. M.; Sanchez-Jimenez, P. E.; Perez-Maqueda, L. A. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, (2008), 199–203.
- 101 Sbirrazzuoli, Is the Friedman Method Applicable to Transformations with Temperature Dependent Reaction Heat N. *Macromol. Chem. Phys.* 208, (2007), 1592–1597.
- 102 Vyazovkin, S., Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature. *Journal of Computational Chemistry*. Vol. 18, No. 3, (1997), 393-402.

- 
- 103 Vyazovkin, S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 22, No. 2, (2001), 178–183.
- 104 Lautenberger, C., Rein, G., Fernandez-Pello, C. The Application of a Genetic Algorithm to Estimate Material Properties for Fire modeling from bench-scale Fire test data. *Fire safety journal* 41 (2006) 204-214.
- 105 Dale, R., Pyrolysis Model Parameter Optimization using a Customized Stochastic Hill-Climber Algorithm and Bench Scale Fire Test Data. Thesis submitted to the Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park. Master of Science. 2009.
- 106 Matala, A., Estimation of Solid Phase Reaction Parameters for Fire Simulation. Master's thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Technology in the Degree Programme in Engineering Physics. 2008.
- 107 Alvear, D., Modeling Pyrolysis of a Linear Low Density Polyethylene through a Coupled DSC/TGA Analysis. Workshop on mathematical modeling of combustion. 5th Meeting of the Spanish Section of the Institute of Combustion. 2011
- 108 Capote, J. A., Alvear, D., Abreu, O., Lázaro, M., Puente, E., Modelling Pyrolysis of a Medium Density Polyethylene. *International Review of Chemical Engineering*. Vol. 2. n. 7, (2011), 884-890.
- 109 Rehm, R.G., Baum, H.R. The Equations of Motion for Thermally Driven, Buoyant Flows. *Journal of Research of the NBS*, 83, (1978), 297–308.
- 110 Haykin, S. *Neural Network, A Comprehensive Foundation*. Pearson Prentice Hall. 1999.
- 111 Hritsev, R.M. *The ANN Book*. GNU Public License. 1998.
- 112 Rosenblatt, F. *Principles of Neurodynamics Perceptrons and the Theory of Brain Mechanisms*, Spartan Books, Washington DC. 1962.
- 113 McCulloch, W. S. and Pitts, W. H. A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, (1943), 115-133.

- 
- 114 Specht, D. F. A General Regression Neural Network, IEEE transactions on neural networks. vol. 2 . no. 6. november 1991.
- 115 Parzen, E. On Estimation of a Probability Density Function and Mode. Ann.Math. Statist., vol. 33, (1962), 1065-1076.
- 116 Cacoullos, T. Estimation of a Multivariate Density. Ann. Inst. Statist. Math, vol. 18, no. 2, (1966), 179-189.

# **ANEXOS**

## ANEXOS

### Anexo I: Funciones del Modelo de Obtención del Triplete Cinético

#### Función Oruga

`function`

```
[pos, excel, excel2, excel3, alfamax, width, initialT, finalT, RM, E0, E0r, FactorPreexponencial, nf, nr, posalfa] = oruga (
archivo, delimitador, archivo2, delimitador2, archivo3, delimitador3, beta, eliminar, hf, hm, tol2deriv)
```

`%% Variables empleadas por el modelo.`

`%hf es el límite en % de masa que define si se pone o no el punto final, valores superiores a él se marcan e inferiores no.`

`%hm es el límite en % de masa que define si se pone o no el punto de cambio de pendiente, valores superiores a él se marcan e inferiores no.`

`%tol2deriv es la altura a partir de la que empieza a considerar los máximos de la segunda derivada.`

`%eliminar elimina el punto de máxima derivada segunda que desee el usuario, indicándole su posición, si eliminar=0 no se elimina ningún punto`

`b=length(beta);`

`% Importación de archivos de los ensayos de STA para tres ritmos de calentamiento y su tratamiento de suavizado, y la posterior búsqueda de los máximos en la DDTG que nos proveen de las posiciones (pos) de los cambios de pendientes y por lo tanto de reacción.`

`%% Seguidamente se realiza el dibujado de la TG y la DDTG con los puntos de cambio de reacción.`

`% Se llama al programa que calcula los máximos y los puntos de comienzo y de final de un pico.`

`[posmax, posT1, posT2, excel]=maxdadt(mass, T);`

```
if b>=2
[posmax2,posT12,posT22,excel2]=maxdadt(mass2,T2); %% Esto es para la
segunda beta
end
if b==3
[posmax3,posT13,posT23,excel3]=maxdadt(mass3,T3); %% Esto es para la
tercera beta
End

% Y se dibuja.
hold on
subplot(3,3,7),plot(excel(:,4),excel(:,6),'r')
title('d(alfa)/dT vs T')
hold on
subplot(3,3,7),plot(excel(posmax,4),excel(posmax,6),'*')
hold on
subplot(3,3,7),plot(excel(posT1,4),excel(posT1,6),'*')
hold on
subplot(3,3,7),plot(excel(posT2,4),excel(posT2,6),'*')
hold on
subplot(3,3,8),plot(excel(:,4),excel(:,5),'g')
title('alfa vs T')

%% Aquí se llamaría a la función datosreaccion, la cual nos calcula
los parámetros necesarios para la obtención del modelo de reacción, el
cual se obtiene en la siguiente función.
[alfamax,width,initialT,finalT]=datosreaccion(excel,posmax,posT1,posT2
);

%% La selección del modelo de reacción se realiza mediante la función
ReactionModel
RM=ReactionModel(alfamax,initialT,finalT,width);

%% Y seguidamente se calcula la energía de activación Global sin
separar por reacciones, lo cual se realiza mediante la función
ActivationEnergy.
[E0,posalfa]=ActivationEnergy(Te,te,beta,le,excel,excel2,excel3);
```

```
% Para calcular la energía considerando las reacciones
individualmente, primero se dividen los datos en las reacciones que
tienen lugar.
[Ts1,ts1,masss1,posalfas1,alfa1,ls1,nreact1,dalfa1]=divreact(T,mass,po
s,t); %estos son los cálculos para cada beta
[Ts2,ts2,masss2,posalfas2,alfa2,ls2,nreact2,dalfa2]=divreact(T2,mass2,
pos2,t2);
[Ts3,ts3,masss3,posalfas3,alfa3,ls3,nreact3,dalfa3]=divreact(T3,mass3,
pos3,t3);

if nreact1==nreact2 && nreact1==nreact3 %%se debe cumplir que todos
tengan el mismo número de reacciones

% Se lleva a cabo una normalización de los datos para realizar el
cálculo de las energías de activación para cada reacción
for i=1:nreact1
[E0r(:,i),FactorPreexponencial(:,i)]=ActivationEnergys(Ts(:,i,:),ts(:,
i,:),beta,posalfas(:,i,:),alfa(:,i,:),dalfa(:,i,:),RM);%,KK(:,i,:),fi(
:,i,:)
end
else
disp('No coincide el número de reacciones')
end

%% Finalmente se calcula el tanto por uno de fuel y de residuo
asociado a cada reacción. nfuel y nresiduo
%pos es la posición de los cambios de reacción
ma=excel(pos,3);
for i=1:length(pos)-1
nf(i)=(ma(i)-ma(i+1))/ma(i);
nr(i)=1-nf(i);
end
```

## **Función Maxdat**

```
function [posmax,posT1,posT2,excel]=maxdadt (mass,T0)

%Se obtiene la matriz para la primera velocidad de calentamiento
%Tras calcular el alfa y el diferencial de alfa respecto de la
temperatura, calcula la posición del máximo de la curva d(alfa)/dT vs
T, y posteriormente se calculan los puntos de comienzo y final de la
curva.
% Para hallar los puntos de comienzo y final de la curva se emplea un
criterio que considera estos puntos situados para un valor del 5% del
pico.

%% Primero se realiza una búsqueda de los máximos
[val,posmax]=max(excel(:,6));
%% Seguido de una separación de picos individuales
    k=1;
    while excel(posmax,6)*0.05<excel(posmax-k,6)
        k=k+1;
    end
    posT1=posmax-k-1;
    k=1;
    while excel(posmax,6)*0.05<excel(posmax+k,6)
        k=k+1;
    end
    posT2=posmax+k-1;

% Como resultado nos proporciona las variables:
% posmax nos indica la posición de los picos máximos de d(alfa)/d(T)
% posT1 nos indica la posición del inicio de los picos de
d(alfa)/d(T), con un coeficiente de ajuste del 5%
% posT2 nos indica la posición del final de los picos de d(alfa)/d(T),
con un coeficiente de ajuste del 5%
```

## Función datosreaccion

```
function
[alfamax,width,initialT,finalT]=datosreaccion(excel,posmax,post1,post2
)

% posmax nos indica la posición de los picos máximos de d(alfa)/d(T)
% post1 nos indica la posición del inicio de los picos de
d(alfa)/d(T), con un coeficiente de ajuste del 5%
% post2 nos indica la posición del final de los picos de d(alfa)/d(T),
con un coeficiente de ajuste del 5%
% Sacamos el valor de temperatura en el pico máximo de d(alfa)/dT
frente a T, y con eso sacamos el valor del alfa máximo, el ancho en el
punto de altura intermedia del pico y la temperatura en el punto
inicial y final.

%Primeramente buscamos el ancho a mitad de la altura del pico, wight

%% Para definir si las pendientes de temperatura inicial y final son
difusas o fuerte/afilada
% Empleo el método del 5-20%
%este método consiste en calcular la pendiente de el comienzo y final
de la curva d(alfa)/dT frente a T entre los valores del 5% y 20%

%% Se debe tomar un criterio a la hora de determinar a partir de que
pendiente estamos hablando de afiladas (1) y de difusas (0).
%Multiplicaremos la variación de d(alfa)/dT por 25 por 500 para
conseguir ajustar las divisiones con los ángulos
%Vamos a suponer una pendiente de 0.0007 como límite.
% Las variables que recogen esta información son initialT y final.
```

---

## Función ReactionModel

```
function RM=ReactionModel(alfamax,initialT,finalT,width)
%El objetivo de esta función es obtener el modelo de reacción.
%alfamax es el valor de alfa en el pico de d(alfa)/d(T) vs T en la
curva alfa vs T

%también se usa la forma de la curva en la temperatura inicial y final
del pico, pudiendo ser difusa (0) o afilada (1)
%Y finalmente la anchura a la mitad de la altura del pico de la curva
d(alfa)/dT

%RM es el modelo de reacción, considerado de la clasificación
establecida en el artículo "Critical Study on the Identification of
Reaction Mechanism by the Shape of TG/DTG Curves" [56]
```

---

## Función ActivationEnergy

```
function
[EEf, posalfa]=ActivationEnergy(T,t,beta,le,excel,excel2,excel3)
%T es la matriz de temperaturas, estando ordenada en columnas respecto
de las distintas velocidades de calentamiento, siendo las filas la
temperatura en función del tiempo.
%t es el tiempo estando ordenado igual que T.
%beta es el vector con las distintas velocidades de calentamiento.
%delta es el número de pasos para la segunda parte del método.
%Las matrices Excel, contienen los valores de las temperaturas, del
factor de conversión, y de su derivada frente a la temperatura.

%En este subprograma se trata de obtener un rango para la energía de
activación, para ello se obtiene la solución de fi y se aproxima con
una parábola, sacando sus coeficientes.
%Busco los parámetros para cada alfas con un intervalo de separación
del 5%

%Calculo el método de Ozawa para la reacción global, para lo que llamo
a la función ozawa, que recibe como entrada la alfa (alf), la
temperatura (TT) y los valores del flujo de calentamiento (beta)
EA=ozawa(alf,TT,beta)

% Seguidamente se realiza un barrido para calcular la energía de
activación, para ello se va a emplear la función Calculo_J, que se
encarga de calcular la integral contenida en la función cuyo mínimo es
la energía de activación.
    v=Calculo_J(k,T(posalfa(g-1,i):posalfa(g,i),i),t(posalfa(g-
1,i):posalfa(g,i),i),beta(i),i);

% El rango de energías empleado para la minimización es el mostrado en
el vector siguiente:
Ea=(0:25000:700000);
% Seguidamente se seleccionan los valores anterior y posterior al
obtenido y se realiza otro barrido con un paso de 1000 kJ/kmol.
```

## Función Calculo\_J

```
function J=Calculo_J(E,T,t,beta,p)

% La función Calculo_J se encarga de resolver la integral contenida en
% la ecuación de Vyazovkin, para ello coge como argumentos:
% E - La energía de activación
% T - La temperatura
% t - el tiempo
% beta - los valores de los flujos de calentamiento
% p - la posición de a energía considerada.
% Esta función calcula la integral por el método de Simpson;

J1=trapez (exp (-E./ (R*T)) ) *At;
```

---

## Función divreact

`function`

```
[Ts,ts,masss,posalfas,alfa,ls,nreact,dalfa]=divreact(T,mass,pos,t)
```

```
% La función divreact divide la reacción global en el número de  
reacciones individuales obtenido de la variación de pendientes en la  
curva TG.
```

```
% pos posición de los puntos de corte
```

```
% mass es la masa durante el ensayo
```

```
% T Temperatura
```

```
% t tiempo
```

```
% Las soluciones son para cada parámetro las filas es el tiempo y las  
% columnas la reacción
```

```
% Divido por las reacciones los vectores de temperatura, tiempo y masa
```

```
% Seguidamente se calculan las alfas para cada reacción y se calculan  
para cada uno de estos la posición de las alfas distanciadas 0.05  
desde los 0.05 a los 0.95
```

```
% Calculo estas alfas por interpolación lineal entre la más cercana  
por encima y por debajo para que no se repitan los valores de los  
parámetros por falta de datos
```

---

## **Función ActivationEnergys**

```
function
```

```
[EEf,FactorPreexponencial]=ActivationEnergys(T,t,beta,posalfa,alfa,dalfa,fa,RM)
```

```
% Esta función funciona como la función ActivationEnergy, solo que se aplica para cada reacción, en vez de para la reacción global.
```

```
% En vez de introducirle el archivo Excel, se le introducen directamente los valores de alfa para las 9 alfas escogidas (alfa) y su derivada frente a la temperatura (dalfa)
```

```
% También se le introduce el modelo de reacción ya que lo va necesitar al calcular el factor preexponencial para cada reacción
```

```
% el factor preexponencial lo calcula copiando y posteriormente cogiendo, los datos requeridos del archive excel preexponential.xlsx, que contiene la formulación incluida
```

```
xlswrite('preexponential.xlsx',ln1b,'E2:E20');  
xlswrite('preexponential.xlsx',ln2b,'F2:F20');  
xlswrite('preexponential.xlsx',ln3b,'G2:G20');  
xlswrite('preexponential.xlsx',T1,'B2:D20');  
xlswrite('preexponential.xlsx',fdfT,'K2:M20');
```

```
FactorPreexponencial = xlsread('preexponential.xlsx','Q2:Q20');
```

## Función ozawa

```
function EAOzawa=ozawa(alfa,T,beta)
%alfa debe ser la matriz de alfas q contenga las alfas para todas las
betas
%T temperaturas para todas las betas
%y beta pues las diferentes betas empleadas en los ensayos

% Esta function llama a un excel que contiene la formulación
(Ozawa.xlsx) copiando primero y despues cogiendo los resultados

SUCCESS = xlswrite('Ozawa.xlsx',alfa,'A3:A21');
SUCCESS = xlswrite('Ozawa.xlsx',T1,'B3:D21');
SUCCESS = xlswrite('Ozawa.xlsx',beta,'E1:G1');
EAOzawa = xlsread('Ozawa.xlsx','K3:K21');
```

---

## Anexo II: Funciones del Modelo de Redes Neuronales

### Función trainer1reaccion

```
function trainer1reaccion

n=1;

% Se definen las variables fijas del modelo, que pueden ser fácilmente
variables en este archivo para adaptarlas a otro material.

D1=948.5;
Cp1=1.88;
K1=0.31;
e1=0.85;
nfuel1=0.345;
Ea1=218947.37;
No1=0.6667;
Cp2=1.88;
K2=0.31;
e2=0.85;
nfuel2=0.93;
Ea2=236894.74;
No2=0.6667;
Cp3=0.747;
K3=0.19;
e3=0.87;
A=[];

% Seguidamente se establece la selección aleatoria de los parámetros
del modelo, los coeficientes de absorción, los calores de reacción y
el factor preexponencial. Siendo estos definidos en logaritmos para
facilitar la selección del factor preexponencial, de la siguiente
manera.

A(1) = exp(log(1e6) - (log(1e6)-log(500))*rand);%Coeficiente de
absorción 1

A(3) = exp(log(1e6) - (log(1e6)-log(500))*rand);%Coeficiente de
absorción 2

A(5) = exp(log(1e6) - (log(1e6)-log(500))*rand);%Coeficiente de
absorción 3

A(2)=200+(1500-200)*rand; % Calor de reacción 1

A(4)=200+(1500-200)*rand; % Calor de reacción 2
```

```
A(6) = 10^(log10(1e17) - (log10(1e17)-log10(1e13))*rand); %Factor
Preexponencial 1ª Reacción

A(7) = 10^(log10(1e17) - (log10(1e17)-log10(1e13))*rand); %Factor
Preexponencial 2ª Reacción

% Siendo rand un valor aleatorio

% Seguidamente crea los ficheros de las simulaciones mediante la
función escribir_FDS1

    [texto_Fds,datos_archivo] =
escribir_FDS1(A,n,D1,Cp1,K1,e1,nfuel1,Ea1,No1,Cp2,K2,e2,nfuel2,Ea2,No2
,Cp3,K3,e3);

% Estos archivos se van generando y ejecutando de cuatro en cuatro y
se almacenan los parámetros de las entradas.

csvwrite('entradas.csv',Entrada,0,0);
```

---

## Función calculo\_Salida

```
function calculo_Salida(n,N)

% En esta función se aplica una vez terminadas las simulaciones
% realizadas por la función trainer1reaccion, y se encarga de coger los
% datos de salida de las simulaciones realizadas en FDS y calcular las
% curvas de pérdida de masa y de calor de la DSC. Con lo cual generan
% para cada simulación un archivo de salida.

Salida=[simDSC,simMasa];
archivo=['Salida_', num2str(n), '.csv'];
```

---

## Función ngrnn2

```
function [y1,y2,ym,y]=ngrnn2(n,N)

% Ya con todos los datos de salida y de entrada generados, se aplica
% esta función que es la encargada de generar la red neuronal y crear
% los archivos de FDS con los parámetros para lo cual llama a la función
% escribir_FDS1.

% Los datos de entrada de la red los coge de un archivo .csv generado
% con los datos de los ensayos.

archivo=['EntradaEnsayo.csv'];
INTest=csvread(archivo);

% Seguidamente llama a la función read_data que se encarga de leer y
% poner en formato los archivos del entrenamiento y la entrada de la
% red.

[M,DSC,TG]=read_data(N);
```

---

## **Función read\_data**

```
function [M,DSC,TG]=read_data3(n,N)

%n --> n° inicial de la simulación a leer
%N --> n° final de la simulación a leer

M=csvread('entradas.csv');

% Una vez leídas las salidas selecciona la zona de mayor interés para
su introducción en la red neuronal.

DSC(j,:)=aux(119:229,1);
TG(j,:)=aux(119:229,2);
```

---

## ANEXO III: Modelos Desarrollados en FDS

### Mejor Simulación con Algoritmos Genéticos

```
&HEAD CHID='Test_36' 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=3420 WALL_INCREMENT=1 /  
&MISC TMPA=30. SOLID_PHASE_ONLY=.TRUE. /  
&RADI NUMBER_RADIATION_ANGLES = 20 /
```

```
.....  
  
&ZONE /  
&MATL ID='LLDPEA'  
  DENSITY = 948.5  
  SPECIFIC_HEAT = 1.88  
  CONDUCTIVITY = 0.31  
  EMISSIVITY = 0.85  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =239904.8  
  N_REACTIONS=01  
  RESIDUE(01)='LLDPEB'  
  NU_FUEL(01) =0.345  
  NU_RESIDUE(01) =0.655  
  NU_WATER(01) = 0  
  A(01) = 918177800000  
  E(01) = 208189.7  
  HEAT_OF_REACTION(01) =598.5378  
  N_S(01) = 0.6667 /
```

```
&MATL ID='LLDPEB'  
  DENSITY =621.2675  
  SPECIFIC_HEAT = 1.88  
  CONDUCTIVITY = 0.31  
  EMISSIVITY = 0.85  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =922606.9  
  N_REACTIONS=01  
  RESIDUE(01)='CHAR'  
  NU_FUEL(01) =0.93  
  NU_RESIDUE(01) =0.07  
  NU_WATER(01) = 0  
  A(01) = 221220300000  
  E(01) = 234071.4  
  HEAT_OF_REACTION(01) =284.9749  
  N_S(01) = 0.6667 /
```

```
&MATL ID='CHAR'  
  DENSITY =66.395
```

```
SPECIFIC_HEAT = 0.747
CONDUCTIVITY = 0.19
EMISSIVITY = 0.87
  ABSORPTION_COEFFICIENT =233820
  N_REACTIONS=00 /
&MATERIAL ID='base'
  DENSITY =948.5
SPECIFIC_HEAT = 1.88
CONDUCTIVITY = 0.31
EMISSIVITY = 0.85
  ABSORPTION_COEFFICIENT =239904.8
  N_REACTIONS=00 /
```

.....

```
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 0., F = 0.05 /
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 3420, F = 1.0 /
&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='HOT' /
&VENT MB='ZMIN' SURF_ID='HOT' /

&DUMP SMOKE3D=.FALSE. DT_HRR=15.0 DT_PROF=15 DT_DEVC=15.0
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 /
```

## Mejor Simulación con Algoritmos Genéticos

```
&HEAD CHID='Test' 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=3420 WALL_INCREMENT=1 /

&MISC TMPA=30. SOLID_PHASE_ONLY=.TRUE. /
&RADI NUMBER_RADIATION_ANGLES = 20 /
```

.....

```
&ZONE /
```

```
&MATL ID='LLDPEA'  
  DENSITY = 948.5  
  SPECIFIC_HEAT = 1.88  
  CONDUCTIVITY = 0.31  
  EMISSIVITY = 0.85  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =1184.4  
  N_REACTIONS=01  
  RESIDUE(01)='LLDPEB'  
  NU_FUEL(01) =0.345  
  NU_RESIDUE(01) =0.655  
  NU_WATER(01) = 0  
  A(01) = 6510000000000  
  E(01) = 218947  
  HEAT_OF_REACTION(01) =468.21  
  N_S(01) = 0.6667 /  
&MATL ID='LLDPEB'  
  DENSITY =621.2675  
  SPECIFIC_HEAT = 1.88  
  CONDUCTIVITY = 0.31  
  EMISSIVITY = 0.85  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =31553  
  N_REACTIONS=01  
  RESIDUE(01)='CHAR'  
  NU_FUEL(01) =0.93  
  NU_RESIDUE(01) =0.07  
  NU_WATER(01) = 0  
  A(01) = 46000000000000  
  E(01) = 236894  
  HEAT_OF_REACTION(01) =207.76  
  N_S(01) = 0.6667 /  
&MATL ID='CHAR'  
  DENSITY =66.395  
  SPECIFIC_HEAT = 0.747  
  CONDUCTIVITY = 0.19  
  EMISSIVITY = 0.87  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =529000  
  N_REACTIONS=00 /  
&MATL ID='base'  
  DENSITY =948.5  
  SPECIFIC_HEAT = 1.88  
  CONDUCTIVITY = 0.31  
  EMISSIVITY = 0.85  
  ABSORPTION_COEFFICIENT =1184.4  
  N_REACTIONS=00 /  
  
.....  
  
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 0., F = 0.05 /  
&RAMP ID = 'T RAMP' T = 3420, F = 1.0 /  
  
&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='HOT' /  
&VENT MB='ZMIN' SURF_ID='HOT' /
```

```
&DUMP SMOKE3D=.FALSE. DT_HRR=15.0 DT_PROF=15 DT_DEVC=15.0  
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 /
```