

Escola Politécnica Superior

Trabajo Fin de Grado
CURSO 2016/17

CURADO DE TERMOESTABLES: ESTUDIO CINÉTICO

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

ALUMNO

Daniel Iglesias Gao

TUTOR

Jorge José López Beceiro
Ramón Pedro Artiaga Díaz

FECHA

SEPTIEMBRE 2017

TÍTULO Y RESUMEN

0.1. CURADO DE TERMOESTABLES: ESTUDIO CINÉTICO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es probablemente la técnica experimental más utilizada en el estudio de las reacciones de curado de termoestables. A partir de las curvas DSC obtenidas bajo distintos programas térmicos es posible realizar el estudio cinético de dicha reacción. Para ello, es habitual la utilización de distintos modelos matemáticos que permiten expresar íntegramente la cinética de curado de un material termoestable. Así, por ejemplo, en el artículo de investigación “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014) se estudia la cinética del proceso de curado, en una atmósfera controlada, de una muestra de un composite de matriz termoestable: Hysol® FP4527 (a partir de ahora “*Hysof*”), mediante la técnica de análisis DSC a diferentes velocidades de calentamiento y distintas condiciones isoterma.

En dicho artículo (J. López Beceiro 2014), un modelo basado en la función logística generalizada se ajusta a las curvas DSC experimentales, utilizando de manera combinada el software “*Fityk*” y la herramienta “Resolvedor” de la Hoja de Cálculo Gnumeric –análoga al módulo “*Solver*” de Microsoft Excel-. El procedimiento utilizado consiste en realizar, para cada una de las condiciones de curado, un ajuste independiente en *Fityk* y a posteriori utilizar el “Resolvedor” de Gnumeric para determinar los parámetros cinéticos globales del proceso: energía de activación o barrera energética y temperatura crítica, así como las tendencias de los parámetros de ajuste.

La finalidad de este Trabajo Fin de Grado consiste en desarrollar un nuevo procedimiento en el software *Fityk*, que permita realizar el ajuste del modelo a varias curvas DSC experimentales simultáneamente, sin la necesidad de ejecutar instrucciones repetitivas para cada uno de los ensayos a analizar ni utilizar otros programas que completen dicho ajuste, de tal forma que la aplicación del modelo cinético sea más rápida y sencilla.

En este sentido, se trabajará en la búsqueda de relaciones entre los parámetros de ajuste y las variables cinéticas del modelo, con el propósito de restringir el proceso de optimización y lograr que el nuevo procedimiento sea capaz de caracterizar la cinética del proceso de curado de la muestra y por tanto, permitir realizar predicciones de cómo ocurriría el proceso en condiciones distintas a las experimentales.

Una vez definido el nuevo procedimiento, el ajuste obtenido será comparado con los resultados del artículo precedente (J. López Beceiro 2014), y con otros métodos y modelos tradicionalmente utilizados en Análisis Térmico para el estudio de la cinética de curado.

Para alcanzar dichos objetivos, se diseñarán varios algoritmos (“*Scripts*” en *Fityk*) para analizar, de forma automática y a través del modelo, las curvas DSC de la muestra *Hysof*. Estos algoritmos podrían dotar a la Comunidad Científica y las empresas del sector industrial, de una herramienta útil para el estudio cinético de distintos procesos.

El hecho de disponer de un procedimiento sencillo y automático para realizar un estudio cinético riguroso es interesante desde varios puntos de vista:

En primer lugar, poder contrastar y extender a otros campos la aplicabilidad del modelo cinético referido.

La caracterización automática de la cinética de un proceso y la determinación de sus principales variables cinéticas resulta interesante desde ámbitos diversos: la optimización del procesado del material estudiado, la realización de predicciones en su comportamiento en condiciones distintas a las experimentales, la estimación del tiempo de vida para unas condiciones dadas...

Asimismo, el conocimiento de la cinética de cualquier proceso físico o químico permite definir las condiciones óptimas de trabajo y almacenamiento.

En segundo lugar, las inspecciones de calidad de muestras, consideradas representativas bien de la materia prima con la que se fabrica un determinado producto, bien de un producto ya fabricado.

En último lugar, el estudio del comportamiento térmico de materiales emergentes. Esto es habitual tanto en grupos de investigación dedicados a la divulgación científica, como en departamentos de I+D+i de grandes compañías en la búsqueda de estar permanentemente situados a la vanguardia de la tecnología.

Entiéndase por “fabricación” aquellos procesos industriales destinados a transformar la materia prima de composite “en fresco” o “preimpregnado” en material curado o “duro”.

Los resultados obtenidos de este estudio concuerdan muy bien con los valores reportados en el artículo “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014), lo cual demuestra la validez del procedimiento de ajuste propuesto en el presente proyecto. Los algoritmos diseñados funcionan correctamente analizando, de una forma ágil y automatizada, el comportamiento cinético de la muestra *Hysol*.

0.2. CURADO DE TERMOESTABLES: ESTUDO CINÉTICO

A calorimetría diferencial de barrido (DSC) é probablemente a técnica experimental máis utilizada no estudo das reaccións de curado de termoestables. A partir das curvas DSC obtidas baixo distintos programas térmicos é posible realizar o estudo cinético de dita reacción. Para iso, é habitual a utilización de distintos modelos matemáticos que permiten expresar integramente a cinética de curado dun material termoestable. Así, por exemplo, no artigo de investigación “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014) estúdase a cinética do proceso de curado, nunha atmosfera controlada, dunha mostra de composite de matriz termoestable: Hysol® FP4527 (a partir de agora “*Hysol*”), mediante a técnica de análise DSC a diferentes velocidades de queentamento e distintas condicións isotermas.

En dito artigo (J. López Beceiro 2014), un modelo baseado nunha función loxística xeneralizada axústase ás curvas DSC experimentais, utilizando de maneira combinada o software “*Fityk*” e a ferramenta “*Resolvedor*” da Folla de Cálculo Gnumeric –análoga ao módulo “*Solver*” de Microsoft Excel-. O procedemento utilizado consiste en realizar, para cada unha das condicións de curado, un axuste independente en *Fityk* e a posteriori utilizar o “*Resolvedor*” de Gnumeric para determinar os parámetros cinéticos globais do proceso: enerxía de activación ou barreira enerxética e temperatura crítica, así como as tendencias dos parámetros de axuste.

A finalidade deste Traballo Fin de Grado consiste en desenvolver un novo procedemento no software *Fityk*, que permita realizar o axuste do modelo a varias curvas DSC experimentais simultaneamente, sen a necesidade de executar instrucións repetitivas para cada un dos ensaios a realizar nin utilizar outros programas que completen dito axuste, de tal forma que a aplicación do modelo cinético sexa máis rápida e sinxela.

Neste sentido, traballárase na busca de relacións entre os parámetros de axuste e as variables cinéticas do modelo, co propósito de restrinxir o proceso de optimización e lograr que o novo procedemento sexa capaz de caracterizar a cinética do proceso de curado da mostra e por tanto, permitir realizar predicións de como ocorrería o proceso en condicións distintas ás experimentais.

Unha vez definido o novo procedemento, o axuste obtido será comparado cos resultados do artigo precedente (J. López Beceiro 2014) e con outros métodos e modelos tradicionalmente utilizados en Análise Térmica para o estudo da cinética de curado.

Para alcanzar ditos obxectivos, deseñáranse varios algoritmos (“*Scripts*” en *Fityk*) para analizar, de forma automática e a través do modelo, as curvas DSC da mostra *Hysol*. Estes algoritmos poderían dotar á Comunidade Científica e ás empresas do sector industrial, dunha ferramenta útil para o estudo cinético de distintos procesos.

O feito de dispoñer dun procedemento sinxelo e automático para realizar un estudo cinético rigoroso é interesante desde varios puntos de vista:

En primeiro lugar, poder contrastar e estender a outros campos a aplicabilidade do modelo cinético referido.

A caracterización automática da cinética dun proceso e a determinación das súas principais variables cinéticas resulta interesante dende ámbitos diversos: a optimización do procesado do material estudado, a realización de predicións no seu comportamento en condicións distintas ás experimentais, a estimación do tempo de vida para unhas condicións dadas...

Así mesmo, o coñecemento da cinética de calquera proceso físico ou químico permite definir as condicións óptimas de traballo e almacenaxe.

En segundo lugar, as inspeccións de calidade de mostras, consideradas representativas ben da materia prima coa que se fabrica un determinado produto, ben dun produto xa fabricado.

En último lugar, o estudo do comportamento térmico de materiais emerxentes. Isto é habitual tanto en grupos de investigación dedicados á divulgación científica, como en departamentos de I+D+i de grandes compañías na busca de estar permanentemente situados á vangarda da tecnoloxía.

Enténdase por “fabricación” aqueles procesos industriais destinados a transformar a materia prima de composite “en fresco” ou “preimpregnado” en material curado ou “duro”.

Os resultados obtidos deste estudo concordan moi ben cos valores reportados no artigo “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014), o cal proba a validez do procedemento de axuste proposto no presente proxecto. Os algoritmos deseñados funcionan correctamente analizando, de forma áxil e automatizada, o comportamento cinético da mostra *Hysol*.

0.3. THERMOSET CURING: KINETIC STUDY

Differential Scanning Calorimetry (DSC) is probably the most useful experimental technique about the study of cure reactions of thermosets. From the curves obtained with different thermal programs it is possible to do a kinetic study of this reaction. For this purpose, it is usual the use of different mathematical models, expressing the cure kinetic of a thermoset. Then, for example, in the research article “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014) the cure process kinetic of a test piece of a thermosetting polymer will be studied: Hysol® FP4527 (from now on “*Hysol*”), in a controlled atmosphere, through DSC technique with different heating rates and isothermal conditions.

In this article (J. López Beceiro 2014), a generalized logistic model is fitted to experimental DSC curves, using the software “*Fityk*” and “*Resolver*” tool of Gnumeric Calculus Sheet –analogous to “*Solve*” modulus of Microsoft Excel- in combination. The procedure consists of fitting the model with DSC curves independently for every curing condition in *Fityk*, and then using “*Resolvedor*” tool of Gnumeric in order to determine the global kinetic parameters of the process: activation energy or energetic barrier and critical temperature, as well as the tendencies of the fitting parameters.

The purpose of this project consists of the development of a new procedure in the software *Fityk*, which leads to fit the model to several experimental DSC curves simultaneously, without the necessity of using repetitive instructions for every experiment or other programs, which complete this fit. So, the application of this kinetic model is faster and easier.

In this point, the project will deal with the research of relationships between fitting parameters and kinetic variables of the model, with the purpose of restricting the optimization process and getting a new procedure, able to characterize cure process kinetic of *Hysol* and then, allowing to make predictions about how the process would occur with certain conditions, different from experimental ones.

Once the procedure is defined, the fit will be compared with the results achieved in the preceding article (J. López Beceiro 2014), and with other traditional methods and models used in Thermal Analysis for the study of cure kinetic.

In order to achieve these objectives, several algorithms (“*Scripts*” in *Fityk*) will be designed to analyze, automatically and through the model, DSC curves of *Hysol*. These algorithms could give Scientific Community and companies from the industrial sector a useful tool for the study of different kinetic processes.

The fact of having an easy and automatized procedure to do a rigorous kinetic study is interesting from several points of view:

Firstly, it is interesting to be able to contrast and extend the application of the kinetic model to other fields.

The automatic characterization of a process kinetic and the determination of its main kinetic variables is interesting to different fields: process optimization of the material under study, making predictions of its behavior with certain conditions different from experimental ones, estimation of its working life with certain conditions...

Moreover, the knowledge about the kinetic of any physical or chemical process leads to define the optimal working and storing conditions.

Secondly, quality inspections of one or several test pieces, representative of the raw material with which a certain product of polymer-matrix composite is manufactured or an already manufactured product.

Finally, the study of the thermal behavior of emerging material. This is usual as in research groups dedicated to the scientific divulgation as in I+D+I departments of big companies, in their search of being permanently at the forefront of technology.

“Manufacturing” must be understood, in this context, as the industrial processes dedicated to transform raw “pre-cured” or “preimpregnated” composite material to cured composite.

The results obtained from this study suit properly the values reported in the article “*A logistic kinetic model for isothermal and nonisothermal cure reactions of thermosetting Polymers*” (J. López Beceiro 2014), which proves the validity of the fit procedure proposed in this project. The algorithms are proved to work properly, analyzing -nimply and automatically- the kinetic behavior of *Hysol* test piece.

Escola Politécnica Superior

**TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO 2016/17**

CURADO DE TERMOESTABLES: ESTUDIO CINÉTICO

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

ALUMNO

Daniel Iglesias Giao

TUTORES

Jorge José López Beceiro

Ramón Pedro Artiaga Díaz

FECHA

SEPTIEMBRE 2017

Título y Resumen.....	2
Índice	9
Índice de Figuras	13
Índice de Tablas.....	17
Agradecimientos	18
1. ALCANCE Y OBJETIVOS.....	19
1.1 ALCANCE.....	19
1.2 OBJETIVOS.....	21
2. INTRODUCCIÓN	23
2.1. ANÁLISIS TÉRMICO.....	23
2.1.1. Técnicas de Análisis Térmico.....	23
2.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	24
2.2. POLÍMEROS: TERMOPLÁSTICOS, TERMOESTABLES Y ELASTÓMEROS.....	25
2.2.1. Termoplásticos.....	25
2.2.2. Termoestables	25
2.2.3. Elastómeros	25
2.2.4. Resina Epoxi.....	26
2.3. CURADO DE TERMOESTABLES.....	27
2.3.1. Reacción de curado	27
2.3.2. Aplicaciones Industriales.....	28
3. EXPERIMENTO	29
3.1. EQUIPAMIENTO.....	29
3.2. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO	32
3.3. RESULTADOS.....	33
4. MODELIZACIÓN	34
4.1. ANTECEDENTES.....	34

4.2.	ESTUDIOS CINÉTICOS	35
4.2.1.	Model fitting kinetics vs Model-free kinetics	35
4.2.2.	Cinética de curado. Modelos habituales	36
4.3.	MODELO BASADO EN LA FUNCIÓN LOGÍSTICA GENERALIZADA	37
4.3.1.	Definición	37
4.3.2.	Parámetros de ajuste	37
4.3.3.	Parámetro <i>b</i> . Experimentos no isotérmicos e isotérmicos	40
4.3.4.	Aplicación a ensayos DSC no isotérmico e isotérmico	44
5.	FITYK. INTRODUCCIÓN AL PROGRAMA	46
5.1.	GENERALIDADES.....	46
5.1.1.	Interfaz gráfica	46
5.1.2.	Línea de comandos.....	47
5.1.3.	Modelización	48
5.1.4.	Ajuste de curvas.....	48
6.	DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN.....	50
6.1.	MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN.....	52
6.1.1.	Definición	52
6.1.2.	Elección del método. Algoritmo de Levenberg-Marquardt	52
6.2.	PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMPLE.....	53
6.2.1.	Implementación del algoritmo. Explicación paso a paso.....	53
6.3.	PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS NO ISOTÉRMICOS.....	63
6.3.1.	Implementación del algoritmo.....	63
6.3.2.	Presentación de resultados.....	71
6.3.3.	Parámetros de ajuste: tendencias	73
6.4.	PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS.....	76
6.4.1.	Implementación del algoritmo.....	76
6.4.2.	Presentación de resultados.....	81
6.4.3.	Parámetros de ajuste: tendencias	83
6.5.	PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS Y NO ISOTÉRMICOS.....	86
6.5.1.	Implementación del algoritmo.....	86
6.5.2.	Presentación de resultados.....	91
6.5.3.	Parámetros de ajuste: tendencias	93
6.6.	RESULTADOS.....	97

7. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO	98
8. MÉTODOS CLÁSICOS vs PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO	100
8.1. MODELO PROUT-TOMPKINS	101
8.1.1. Definición	101
8.1.2. Tendencia E_a clásica – E_a procedimiento	101
8.2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES	102
8.2.1. Definición	102
8.2.2. Tendencia E_a clásica – E_a procedimiento	103
9. APLICACIONES	104
9.1. CARACTERIZACIÓN AUTOMÁTICA DE LA CINÉTICA DE PROCESOS ...	104
9.2. INSPECCIONES DE CALIDAD	106
9.2.1. Lote de material fresco o preimpregnado	106
9.2.2. Componente curado.....	106
9.2.3. Implementación de algoritmo	107
9.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE PROCESOS EN CONDICIONES DISTINTAS A LAS EXPERIMENTALES	111
9.3.1. Implementación del algoritmo.....	111
10. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	114
10.1. CONCLUSIONES	114
10.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS	114
11. ANEXOS	116
11.1. ANEXO I: HOJA TÉCNICA HYSOL® FP4530.....	116
11.2. ANEXO II: ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DSC Q2000 TA INSTRUMENTS.....	118
11.3. ANEXO III: IMPLEMENTACIÓN DE ALGORITMOS EN <i>FITYK</i>	119
11.3.1. Script “Procedimiento de Ajuste Simple”	119
11.3.2. Script “Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos no isotérmicos”	121
11.3.3. Script “Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos isotérmicos”	127
11.3.4. Script “Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos isotérmicos y no isotérmicos”	131

11.3.5.	Script “Inspecciones de calidad”	140
11.3.6.	Script “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”	142
12.	REFERENCIAS	144

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN

- Figura 1: Estructura de un polímero epoxi. Estructura molecular con n-monómeros26
- Figura 2: Representación de las fases de la reacción de curado de un termoestable.
a) Monómeros, b) Cadenas lineales, c) Proceso de reticulación, d) Curado completado.....27
- Figura 3: Larguerillos y cuaderñas de composite (resina epoxi y fibra de carbono) pertenecientes a la estructura interna del fuselaje de una aeronave28

CAPÍTULO III. EXPERIMENTO

- Figura 4: DSC Q2000 TA Instruments. Componentes y accesorios principales29
- Figura 5: Estructura esquemática de la celda de medición DSC30
- Figura 6: Circuito correspondiente al modelo de medición de flujo de calor TZero30
- Figura 7: Representación de la curva DSC de una muestra de PET y la rampa de temperaturas programada para el ensayo31
- Figura 8: Resultados DSC de los ensayos no isotérmicos33
- Figura 9: Resultados DSC de los ensayos isotérmicos33

CAPÍTULO IV. MODELIZACIÓN

- Figura 10: Efecto de la variación del parámetro de ajuste b sobre el Modelo38
- Figura 11: Efecto de la variación del parámetro de ajuste m sobre el Modelo39
- Figura 12: Efecto de la variación del parámetro de ajuste τ sobre el Modelo39
- Figura 13: Efecto de la variación del parámetro de ajuste c sobre el Modelo40
- Figura 14: Modelización de una curva DSC, obtenida a partir de un ensayo no isotérmico44
- Figura 15: Modelización de una curva DSC, obtenida a partir de un ensayo isotérmico.45

CAPÍTULO V. FITYK. INTRODUCCIÓN AL PROGRAMA

- Figura 16: Visualización de la interfaz gráfica de *Fityk*.....47

CAPÍTULO VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN

- Figura 17: Paso 1 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del script.....54
- Figura 18: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script55
- Figura 19: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación del conjunto de datos experimentales – Curva DSC, HR = 1,5 °C/min55

Figura 20: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> – Dataset @0	56
Figura 21: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script	56
Figura 22: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación del ajuste de y_1 a la parte final de la línea base.....	57
Figura 23: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> – Dataset @0 y parámetros de ajuste	57
Figura 24: Paso 4 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script	58
Figura 25: Paso 4 el procedimiento de Ajuste Simple. Representación del ajuste de y_1 e y_2 a la línea base	59
Figura 26: Paso 4 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> – Dataset @0, funciones y_1 e y_2 , variables.....	59
Figura 27: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script	60
Figura 28: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación de datos experimentales, modelo y funciones que lo constituyen previa al ajuste	61
Figura 29: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación de datos experimentales, modelo y funciones que lo constituyen después del ajuste.....	61
Figura 30: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Visualización del valor de los parámetros de ajuste antes y después de su optimización.....	62
Figura 31: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Apertura de los datos correspondientes a ensayos no isotérmicos.	64
Figura 32: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación de los conjuntos de datos experimentales	64
Figura 33: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación de la barra lateral, con el registro de todos los <i>datasets</i>	64
Figura 34: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación del ajuste a la línea base del <i>dataset</i> @0	65
Figura 35: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> con la asignación de 2 funciones a cada modelo ..	66
Figura 36: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script (I)	66
Figura 37: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script (II)	67
Figura 38: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> con las variables T_0 y hr definidas.....	67
Figura 39: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación del ajuste del modelo a las rampas de calentamiento.....	68
Figura 40: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación de los datos experimentales y modelo después del ajuste.....	69
Figura 41: Modificación 5 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script.....	69
Figura 42: Modificación 5 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Visualización del valor de los parámetros antes y después de las 2 optimizaciones	70

Figura 43: Modificación 6 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script y barra lateral con el registro de las variables T_p	70
Figura 44: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p iso}$ frente a la Temperatura	72
Figura 45: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_p T_c$	72
Figura 46: Tendencia del parámetro b frente a la velocidad de calentamiento HR	73
Figura 47: Tendencia de T_p frente a la velocidad de calentamiento HR	74
Figura 48: Tendencia del parámetro c frente a la velocidad de calentamiento HR	75
Figura 49: Tendencia del parámetro de ajuste τ frente a la velocidad de calentamiento HR	75
Figura 50: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Presentación del Script	77
Figura 51: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Representación de los datos experimentales	77
Figura 52: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. isotérmicos). Presentación del Script	78
Figura 53: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Presentación del Script	79
Figura 54: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Representación de los datos T-t experimentales y cálculo de las T_{iso} (barra lateral <i>Fityk</i>)	79
Figura 55: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. isotérmicos). Representación de los datos experimentales y modelo después del ajuste	80
Figura 56: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p iso}$ frente a la Temperatura	82
Figura 57: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a la Temperatura	82
Figura 58: Tendencia del parámetro b frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}	83
Figura 59: Tendencia del parámetro m frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}	83
Figura 60: Tendencia del parámetro c frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}	84
Figura 61: Tendencia del parámetro τ frente a la temperatura de ensayo T_{iso}	85
Figura 62: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los datos experimentales	86
Figura 63: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Presentación de la barra lateral de <i>Fityk</i> con el registro de <i>datasets</i>	87
Figura 64: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación del ajuste de la línea base	87
Figura 65: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los datos T-t experimentales	88
Figura 66: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los dos ajustes del modelo a los datos experimentales	89
Figura 67: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos). Visualización de los valores de los parámetros antes y después de los ajustes	90
Figura 68: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p iso}$ frente a la Temperatura T_{iso}	92
Figura 69: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_p T_c$	92

Figura 70: Tendencia del parámetro b frente a la velocidad de calentamiento HR	93
Figura 71: Tendencia del parámetro b frente a la temperatura de ensayo T_{iso}	93
Figura 72: Tendencia del parámetro m frente a la velocidad de calentamiento HR	94
Figura 73: Tendencia del parámetro m frente a la temperatura de ensayo T_{iso}	94
Figura 74: Tendencia del parámetro c frente a la velocidad de calentamiento HR	95
Figura 75: Tendencia del parámetro c frente a la temperatura del ensayo T_{iso}	95
Figura 76: Tendencia del parámetro τ frente a la velocidad de calentamiento HR	96
Figura 77: Tendencia del parámetro τ frente a la temperatura de ensayo T_{iso}	96
Figura 78: Ajuste del modelo a las curvas DSC procedentes de ensayos no isotérmicos	97
Figura 79: Ajuste del modelo a las curvas DSC procedentes de ensayos isotérmicos ...	97

CAPÍTULO VII. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Figura 80: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_p T_c$	98
--	----

CAPÍTULO VIII. MÉTODOS CLÁSICOS vs PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO

Figura 81: Tendencia $E_{a \text{ procedimiento}}$ vs $E_{a \text{ clásica}}$ mediante el modelo Prout-Tompkins.....	101
Figura 82: Tendencia $E_{a \text{ procedimiento}}$ vs $E_{a \text{ clásica}}$ mediante métodos isoconversionales.....	103

CAPÍTULO IX. APLICACIONES

Figura 83: Paso 1 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación del Script ...	107
Figura 84: Paso 1 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación de los datos experimentales.....	108
Figura 85: Paso 2 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación del ajuste del modelo a la línea base.....	108
Figura 86: Paso 2 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación de los parámetros de ajuste en la barra lateral de <i>Fityk</i>	109
Figura 87: Paso 3 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación del Script ...	109
Figura 88: Paso 4 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación de las curvas DSC real (en verde) y teórica (en amarillo) y las desviaciones obtenidas entre ambas	110
Figura 89: Paso 1 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script.....	112
Figura 90: Paso 2 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script.....	112
Figura 91: Paso 3 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script.....	113
Figura 92: Paso 4 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos a condiciones distintas a las experimentales”. Representación de las curvas DSC resultantes.	113

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN

Tabla 1: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos) I ...	71
Tabla 2: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos) II ..	71
Tabla 3: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos) I.....	81
Tabla 4: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos) II.....	81
Tabla 5: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos) I.....	91
Tabla 6: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos) II.....	91

CAPÍTULO VII. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Tabla 7: Resultados de $E_{a \text{ rampa}}$, $E_{a \text{ iso}}$ y T_c obtenidos a partir de los tres procedimientos de ajuste simultáneo	98
---	----

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer la ayuda prestada durante el desarrollo de este Trabajo Fin de Grado a todas aquellas personas, cuya constante dedicación ha contribuido a alcanzar todos los objetivos.

En primer lugar, a mis tutores Jorge José López Beceiro y Ramón Pedro Artiaga Díaz. Gracias por haber marcado las directrices de este proyecto y supervisado todos los progresos del mismo. Agradecer la atención recibida durante todo este camino.

A los compañeros del grupo de investigación PROTERM –Propiedades Térmicas y Reológicas de los Materiales-, adscrito al Departamento de Ingeniería Naval e Industrial en la Universidade da Coruña, con los que he colaborado durante el curso 2015/2016, por su confianza y accesibilidad.

A María del Carmen Sánchez Rodríguez, *Head Of Production S19 A350* en AIRBUS Operations S.L. Agradecer la oportunidad de trabajar en la factoría de AIRBUS Illescas, reconocido como centro de excelencia en la fabricación de materiales compuestos. Mi experiencia *en la fábrica* ha sido el complemento perfecto de este proyecto.

A los compañeros de la planta industrial AIRBUS Illescas. Su amplia experiencia en este campo ha dotado al proyecto de un enfoque práctico orientado a satisfacer la demanda de empresas de fabricación de piezas estructurales a partir de composites.

A mi familia y amigos, por su apoyo incondicional.

1. ALCANCE Y OBJETIVOS

1.1 ALCANCE

El alcance de este proyecto se centra en desarrollar un nuevo procedimiento que permita realizar el análisis cinético de un proceso, estudiado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Este análisis cinético está basado en el ajuste de diversas curvas DSC obtenidas en diferentes condiciones experimentales a través de un modelo matemático basado en la función logística generalizada. Los parámetros de cada uno de los ajustes son optimizados para minimizar la suma del cuadrado de los residuos¹ entre el modelo y los datos experimentales, incluyendo parámetros cinéticos fundamentales como la temperatura crítica y la energía de activación del proceso.

La función logística generalizada ya fue utilizada en artículos de investigación previos para modelizar la transición vítrea con relajación entálpica (R. Artiaga 2010), y posteriormente para estudiar la cristalización de polímeros en fase de enfriamiento (J. López Beceiro 2013) y el proceso de curado en termoestables (J. López Beceiro 2014), estableciendo así un nuevo modelo cinético no convencional para el estudio de distintos procesos.

El nuevo procedimiento a desarrollar será implementado en *Fityk* (software adaptado al ajuste de funciones complejas a conjuntos de datos experimentales) y permitirá realizar el ajuste simultáneo del modelo a varias curvas DSC experimentales, sin la necesidad de ejecutar instrucciones repetitivas para cada uno de los ensayos a analizar, ni utilizar otros programas que completen dicho ajuste. El objetivo consiste en lograr que la aplicación de dicho modelo cinético sea más rápida y sencilla.

Una vez ejecutado el procedimiento de análisis, se estudiará la interdependencia entre los parámetros de ajuste del modelo y las variables cinéticas involucradas en el proceso. De esta forma, se restringe la optimización, permitiendo caracterizar la cinética de curado de la muestra en condiciones distintas a las experimentales.

Para alcanzar estos hitos, se diseñarán varios algoritmos (*scripts*) orientados a la aplicación práctica del procedimiento –previamente definido–, dotando a la Comunidad Científica y las empresas del sector industrial, de una herramienta útil para el estudio de cinéticas de curado de materiales termoestables.

El nuevo procedimiento será validado, comparando los resultados obtenidos en este proyecto con los correspondientes al artículo precedente (J. López Beceiro 2014). Asimismo, también se compararán los resultados con otros extraídos a partir de métodos tradicionales en Análisis Térmico.

La memoria consta de doce capítulos.

En el capítulo I, se definen tanto el alcance como los objetivos del proyecto, estableciendo aquellos hitos intermedios necesarios para la consecución de los mismos.

¹ En estadística, se denomina “residuo” a la diferencia entre un valor observado (experimental) y su correspondiente valor estimado.

Capítulo I. ALCANCE Y OBJETIVOS

Alcance

En el capítulo II, se presentará una breve introducción al Análisis Térmico, así como las principales técnicas empleadas en este ámbito. En concreto, se explicará en detalle la técnica DSC, dada su utilización en el proyecto. Por otra parte, se presentará una clasificación de los distintos tipos de polímeros y una breve explicación del proceso de curado de termoestables.

En el capítulo III, se mostrarán los medios instrumentales, procedimiento y resultados de los ensayos DSC (tanto isotérmicos como no isotérmicos) realizados en el laboratorio, que servirán como base para el desarrollo del estudio cinético del proyecto.

En el capítulo IV, se presentarán los métodos más utilizados para la caracterización de cinéticas de procesos térmicos. En concreto, se definirá el modelo utilizado en este proyecto para el estudio de la cinética de curado de materiales termoestables, así como la especificación de sus parámetros de ajuste. Todo ello será ejemplificado, al final del capítulo, mediante la presentación de un caso práctico.

En el capítulo V, se hará una breve introducción al programa utilizado para el ajuste de curvas: *Fityk*. En él, se definirán sus funcionalidades generales y sus interfaces gráficas principales.

En el capítulo VI, se abordará el tema central del proyecto: el ajuste del modelo basado en la función logística a los datos experimentales procedentes de los ensayos DSC realizados. En primer lugar, se hará una breve explicación del método de optimización elegido (Levenberg-Marquardt). A continuación, se explicará paso a paso el procedimiento de ajuste mediante su aplicación a un solo conjunto de datos. A partir de éste, se definirán varios procedimientos de ajuste simultáneo, basados en la misma función logística, en función del tipo de experimentos que se desean analizar (ensayos isotérmicos y/o no isotérmicos). Finalmente, se mostrarán los resultados obtenidos a partir de dichos procedimientos de ajuste simultáneo y se trabajará en la búsqueda de relaciones entre los parámetros de ajuste y las variables cinéticas involucradas en el proceso de curado.

En el capítulo VII, el procedimiento propuesto será validado, comparando los resultados con los obtenidos en el artículo de investigación precedente (J. López Beceiro 2014).

En el capítulo VIII, los resultados obtenidos en el capítulo VI serán comparados con aquellos procedentes de metodologías de Cinética Clásica. Para ello, se aplicará el procedimiento de ajuste simultáneo a los ensayos realizados sobre distintas muestras de polímeros termoestables, publicados en diversos artículos de investigación de Cinética Clásica. Los resultados obtenidos serán contrastados con aquellos presentados en los *papers*.

En el capítulo IX, se presentarán las principales aplicaciones del proyecto y se diseñarán varios algoritmos enfocados a resolver problemas prácticos de Análisis Térmico, tomando como base el procedimiento de ajuste simultáneo definido.

En el capítulo X, se mostrarán las conclusiones obtenidas a partir del desarrollo del proyecto, así como las líneas de investigación futuras derivadas del estudio.

En el capítulo XI, se incluyen los anexos del proyecto. En el primero se muestra la hoja técnica del fabricante del material ensayado *Hyisol*. En el segundo anexo se presenta la especificación técnica del equipamiento de laboratorio utilizado para realizar los ensayos. Finalmente, en el último anexo se incluyen los algoritmos (*scripts* en *Fityk*) utilizados durante el desarrollo del estudio.

Por último, en el capítulo XII, se incluyen las referencias bibliográficas utilizadas como fuente de información para este Trabajo Fin de Grado.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto consiste en validar la utilización de un nuevo procedimiento para el análisis de la cinética de curado de materiales termoestables, frente a los métodos tradicionales utilizados en la actualidad. El procedimiento desarrollado se centra en el ajuste simultáneo de un modelo basado en la función logística generalizada a varias curvas DSC experimentales.

En este sentido, será preciso alcanzar una serie de hitos intermedios, tal y como se enumera a continuación:

- Presentación de los datos experimentales, obtenidos a través de ensayos DSC de la muestra *Hysol*, para velocidades de calentamiento y condiciones isotérmicas dadas.
- Definición del modelo basado en la función logística generalizada (R. Artiaga 2010) y sus particularidades cuando éste se aplica a ensayos isotérmicos o no isotérmicos.
- Definición del nuevo procedimiento de ajuste simultáneo a través del modelo basado en la función logística generalizada y aplicación del mismo a las curvas DSC experimentales procedentes de los ensayos isotérmicos y no isotérmicos realizados sobre la muestra *Hysol*. Este punto se llevará a cabo a través del diseño y ejecución de algoritmos en *Fityk*.
- Obtención de relaciones entre los parámetros de ajuste del modelo y las variables cinéticas de la reacción de curado.
- Validación del procedimiento, comparando los resultados obtenidos a partir del ajuste simultáneo con los presentados en el artículo de investigación precedente (J. López Beceiro 2014).
- Obtención de relaciones entre los resultados del procedimiento ajuste simultáneo del modelo basado en la función logística generalizada y aquellos obtenidos a partir de Cinética Clásica.
- Presentación de aplicaciones prácticas del procedimiento de ajuste simultáneo, orientadas a resolver problemáticas habituales en Análisis Térmico. Igualmente, este punto se llevará a cabo a través del diseño y ejecución de algoritmos en *Fityk*.

En especial, el propósito de este proyecto radica en la definición de un procedimiento riguroso, rápido y sencillo a partir del cual poder diseñar algoritmos, capaces de facilitar la obtención de resultados en actividades de Análisis Térmico. Esto es, mejorar en términos de calidad, tiempo y coste el proceso de análisis e interpretación de ensayos DSC y, en concreto, la caracterización de la cinética de distintos procesos.

Capítulo I. ALCANCE Y OBJETIVOS

Objetivos

En este sentido, es especialmente importante la consecución de los siguientes objetivos:

- Reducción del *'lead time'*² del procedimiento de caracterización de la cinética de un determinado proceso. Es decir, reducir el tiempo comprendido entre el instante en que se obtienen los resultados de los ensayos DSC y el momento en que se consigue obtener la caracterización cinética completa del proceso.
- Incrementar la cadencia (o *'rate'*³) del procedimiento, sin la necesidad de aumentar su capacidad en términos de recursos técnicos (equipamiento informático o instrumental de laboratorio) y/o humanos (técnicos de laboratorio y operadores).
- Eliminación de tareas repetitivas mediante la automatización del procedimiento a través del diseño y ejecución de *scripts* en *Fityk*, aumentando así su tiempo de valor añadido (*'VA'*⁴).
- Mejora en la calidad de los ajustes del modelo, a través de la introducción de relaciones y restricciones adicionales. La comprobación de esta mejora se realizará a través de la cuantificación de los coeficientes de correlación R^2 y la suma del cuadrado de los residuos resultantes, magnitudes que podrán serán presentadas por *Fityk* tras la optimización del modelo.

La consecución de estos objetivos de calidad, tiempo y coste está fuertemente ligada, además de a la automatización de tareas repetitivas, también a la posibilidad de realizar la optimización del modelo de manera simultánea.

Por una parte, la simultaneidad del análisis capacita al procedimiento para modelizar y predecir analítica e instantáneamente los modelos de n experimentos DSC.

Por otra parte, se posibilita la introducción de nuevas relaciones y restricciones entre parámetros de diferentes modelos.

² En Ingeniería de Procesos, se denomina "Lead Time" al tiempo que transcurre desde que se inicia un determinado proceso hasta que éste se completa

³ En Ingeniería de Procesos, se denomina "rate" al número de unidades producidas en un determinado proceso por unidad de tiempo.

⁴ En Ingeniería de Procesos, se denomina "VA" al valor económico adicional que adquiere un producto durante su proceso de fabricación

2.INTRODUCCIÓN

2.1. ANÁLISIS TÉRMICO

Las propiedades de los materiales poliméricos son extremadamente sensibles a los cambios de temperatura, afectando sobre sus propiedades mecánicas, estabilidad térmica, dimensional...

Como consecuencia, surge la necesidad de obtener técnicas encargadas de evaluar el comportamiento del material, en función de la temperatura (o el tiempo, en el caso de velocidades de calentamiento constantes). Y este es precisamente el objetivo del análisis térmico: la caracterización de los materiales, a través de la evaluación del cambio de una o varias propiedades en función del avance de la temperatura.

En Análisis Térmico, se mide una determinada propiedad de la muestra analizada para estudiar su variación en función del programa térmico al que ésta se somete, en un ambiente controlado, dentro de un horno. Los cambios de las propiedades específicas de la muestra se monitorizan mediante transductores de temperatura-voltaje, cuyas señales se almacenan y grafican a tiempo real en la pantalla del usuario.

Actualmente, los estudios e investigaciones realizados en el campo del Análisis Térmico requieren de un equipamiento de laboratorio altamente sofisticado y costoso, que genera como *output* del ensayo un gran volumen de datos numéricos. El posterior análisis e interpretación de los resultados es, por tanto, francamente complejo dependiendo de la finalidad del mismo.

Para tal efecto, entre otros, se constituye este proyecto, con el fin de encontrar un procedimiento que alcance la automatización, estandarización y agilización de los procesos de análisis de este tipo de ensayos. Aunque el alcance de este proyecto se centrará únicamente en los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

2.1.1. Técnicas de Análisis Térmico

La clasificación de las técnicas de Análisis Térmico radica en la propiedad específica que el método registra, en función de la variación de la temperatura, de acuerdo a un programa térmico controlado. Las técnicas principales son las siguientes (A. Turi 1997):

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Medición de la variación del flujo de calor o intercambio de calor en función de la temperatura, durante el programa térmico.

- Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Medición de la variación de temperatura entre las cápsulas muestra y de referencia en función de la temperatura, durante el programa térmico.

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Medición de la variación de la masa en función de la temperatura, durante el programa térmico.

- Análisis Termomecánico (TMA)

Medición de la variación de la viscosidad y/o dimensiones en función de la temperatura, durante el programa térmico.

- Análisis Térmico Mecánico-Dinámico (DMA)

Medición de la variación de las propiedades mecánicas en función de la temperatura, durante el programa térmico.

- Análisis de Gases Desprendidos (EGA)

Medición de la cantidad de gases emitidos durante el programa térmico.

2.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica de Análisis Térmico en la que la diferencia de calor (emitida o absorbida) entre las cápsulas de muestra y referencia es medida en función de la temperatura/tiempo, de acuerdo a un programa térmico en una atmósfera controlada (M^a R. Gómez 1993).

La técnica DSC se utiliza habitualmente para analizar los procesos exotérmicos y endotérmicos resultantes de las transiciones térmicas que experimentan los materiales ensayados.

En el caso de un flujo de calor endotérmico, el calor fluye hacia la muestra como resultado de procesos, tales como la transición vítrea, fusión, evaporación... Por el contrario, en el caso de un flujo de calor exotérmico, el calor fluye desde la muestra como consecuencia de procesos como la cristalización, curado, oxidación...

Los resultados del análisis DSC, especialmente la determinación numérica de las variables cinéticas de las transiciones térmicas que experimenta el material ensayado, permiten deducir su composición, así como sus principales propiedades (A. Turi 1997).

Las curvas DSC pueden ser determinadas tanto en procesos isotérmicos como no isotérmicos. En el primer caso, proceso a temperatura constante, la técnica monitoriza el flujo de calor de la muestra respecto al tiempo. En el segundo caso, la muestra se somete a una rampa de calentamiento (velocidad de calentamiento constante), y se estudia la variación de su transferencia de calor respecto a la temperatura (o tiempo).

2.2. POLÍMEROS: TERMOPLÁSTICOS, TERMOESTABLES Y ELASTÓMEROS

Denominamos polímeros a aquellas macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas y repetitivas, los monómeros.

En función de su estructura interna, determinada por los puntos de unión/reacción de los monómeros que la constituyen, los polímeros se clasifican en los siguientes tipos (Daniel Gay 2007):

2.2.1. Termoplásticos

Los termoplásticos son polímeros que poseen una estructura lineal, tanto sencilla como ramificada, formada por la unión de monómeros con únicamente dos puntos de unión o reacción a través de enlaces intermoleculares.

Este tipo de polímeros se forman a través de una reacción de polimerización, en la que una resina compuesta de monómeros se mezcla con un catalizador, propiciando la unión entre monómeros en largas cadenas lineales. Para acelerar la cinética del proceso, se suele aplicar un calor y presión determinados.

Los termoplásticos, duros y compactos a temperatura ambiente, se reblandecen progresivamente al comunicarles la energía suficiente –en forma de calor- para romper sus débiles enlaces intermoleculares. De esta forma, se posibilita el deslizamiento entre las cadenas del polímero, permitiendo su moldeo a temperaturas relativamente bajas.

2.2.2. Termoestables

Los termoestables son polímeros reticulados que poseen una red estructural tridimensional, formada por la unión de cadenas lineales poliméricas a través de enlaces covalentes.

Análogamente a los termoplásticos, los polímeros termoestables se producen a través de una reacción de polimerización, en la que una resina líquida compuesta por monómeros y oligómeros se mezcla con un endurecedor líquido, que puede ser otra resina o un catalizador. En dicha reacción, la resina y el endurecedor propician la unión entre los monómeros y oligómeros en largas cadenas lineales, y posteriormente, la reticulación de las mismas para formar una estructura tridimensional. Para acelerar la cinética del proceso, se suele aplicar un calor y presión determinados.

En el instante de formación de las retículas, la resistencia a la rotación y deslizamiento de las cadenas poliméricas se incrementa en gran medida, lo que proporciona a los termoestables una mayor rigidez y dureza que en el caso de los termoplásticos.

2.2.3. Elastómeros

Los elastómeros son polímeros con una baja densidad de enlaces de entrecruzamiento, encontrándose con características intermedias entre los polímeros termoplásticos y termoestables.

La propiedad fundamental de los elastómeros es su capacidad de arrollamiento, permitiéndoles alargarse al aplicarles una carga determinada y recuperar su forma inicial cuando esta carga deja de ser aplicada. En este sentido, los enlaces intermoleculares de los elastómeros actúan como resortes.

2.2.4. Resina Epoxi

La resina epoxi es un polímero termoestable, en general compuesta por dos o más grupos epoxídicos en cada monómero, conteniendo una estrecha estructura C-O-C en aro. Durante la polimerización, el endurecedor abre el aro C-O-C, y las uniones son reorganizadas para unir los monómeros en una red tridimensional de moléculas de cadena reticulada.

La estructura molecular del monómero correspondiente al polímero epoxi se presenta en la Figura 1, a continuación (Rosângela de A. Epifanio 2008):

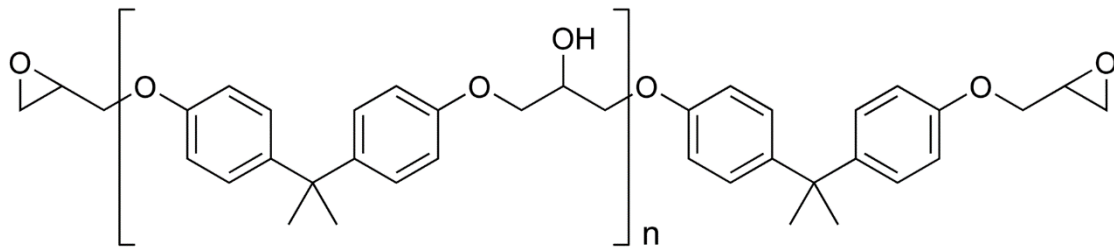


Figura 1: Estructura de un polímero epoxi. Estructura molecular con n-monómeros

La reacción de curado para ciertas resinas epoxi ocurre rápidamente a temperatura ambiente, aunque muchas de las resinas de alta resistencia usadas en aplicaciones industriales suelen ser curadas a una elevada temperatura.

La resina epoxi utilizada en este proyecto es Hysol® FP4527⁵. Este polímero, basado en éter diglicídico de bisfenol A, contiene una mezcla de anhídrido de hexahidrometilftálico y anhídrido metiltetrahidroftálico como endurecedores, además de un 50% en peso de refuerzo (Henkel 2014).

⁵ Hoja técnica de Hysol® FP4527, disponible en Capítulo XI: Anexos

2.3. CURADO DE TERMOESTABLES

2.3.1. Reacción de curado

Las transiciones térmicas en un material polimérico están íntimamente relacionadas con la estructura interna del mismo, afectando por tanto a sus principales propiedades. En el caso específico de los materiales termoestables, la reacción de curado es una transición térmica determinante -dado el cambio de sus propiedades- para su utilización y aplicación en diferentes sectores industriales.

El curado de termoestables incluye varias etapas. Inicialmente, las cadenas poliméricas comienzan a formarse y crecer, creando estructuras lineales. A continuación, estas empiezan a ramificarse y entrecruzarse, a través de enlaces covalentes. En esta fase, la creación de fuertes enlaces de entrecruzamiento incrementa el grado de vitrificación y compactación del material. Finalmente, las cadenas poliméricas forman un retículo de peso molecular infinito.

A continuación, la Figura 2 muestra una representación esquemática de cada una de las fases del curado de los materiales termoestables, explicadas anteriormente (Daniel Gay 2007).

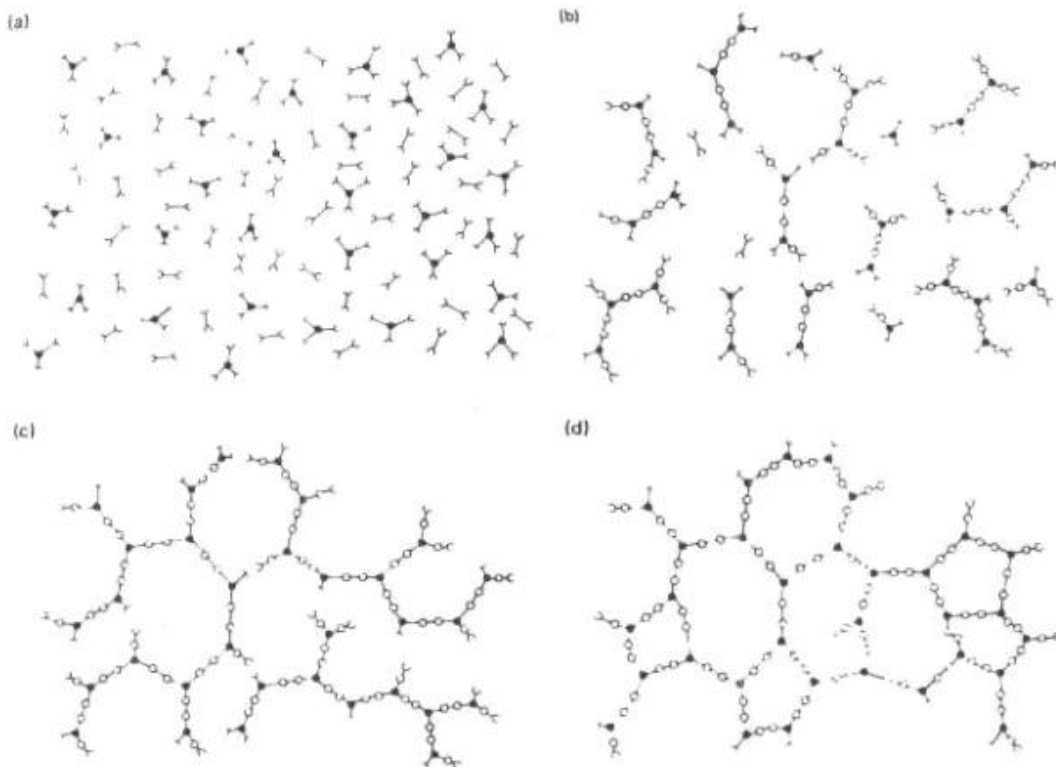


Figura 2: Representación de las fases de la reacción de curado de un termoestable.
a) Monómeros, b) Cadenas lineales, c) Proceso de reticulación, d) Curado completado

El curado es una reacción irreversible, ya que una vez completado, las moléculas son incapaces de deslizarse entre sí debido a las grandes fuerzas que existen a causa de su elevado grado de entrecruzamiento. Solamente a temperaturas muy altas, el material termoestable logra degradarse (sin experimentar fusión).

En definitiva, el curado es una transición térmica mediante la cual un material termoestable experimenta transformaciones en sus propiedades características, debidas al cambio de su estructura interna. El material pasa desde un estado de líquido viscoso hasta un sólido rígido indeformable, pasando por un estado de gel elástico (denominado punto de gel).

2.3.2. Aplicaciones Industriales

La resina epoxi es el polímero termoestable más común utilizado en estructuras de diversos sectores industriales: aeronáutico, aeroespacial, automoción, construcción... Generalmente, la resina epoxi es utilizada como matriz en composites reforzados con fibra de carbono para su utilización en componentes de revestimiento y piezas estructurales, como adhesivo en uniones, interfaces y reparaciones, y como pintura y acabado.

La elección de las resinas epoxi en este tipo de aplicaciones se debe a su baja contracción y emisión de volátiles durante el curado, alta resistencia (especialmente a la corrosión), y buena durabilidad en entornos de alta temperatura y humedad.

En el caso del sector aeronáutico, uno de los más importantes en la fabricación de materiales compuestos, los composites de resina epoxi reforzados con fibra de carbono han sido los protagonistas absolutos, convirtiéndose en los materiales elegidos por las grandes corporaciones del sector. Éstos se utilizan principalmente para la fabricación de elementos estructurales, revestimientos y como adhesivo en uniones estructurales y reparaciones (Adrian P. Mouritz 2012).

Por una parte, su baja densidad ha permitido generar un ahorro sustancial en el consumo de combustible de las aeronaves y reducir el peso de sus elementos estructurales (*light-weighting*).

Por otra parte, su alta resistencia a la corrosión ha permitido alcanzar un gran aumento en la durabilidad de las aeronaves y la reducción de sus costes de mantenimiento, aun estando sometidas a condiciones de corrosión agresivas durante el vuelo.

Actualmente, los modelos Boeing 787 y Airbus A350 con un 50 y 52% en peso de material compuesto, respectivamente, son los aviones comerciales con una mayor presencia de composites en su fabricación (véase Figura 3).

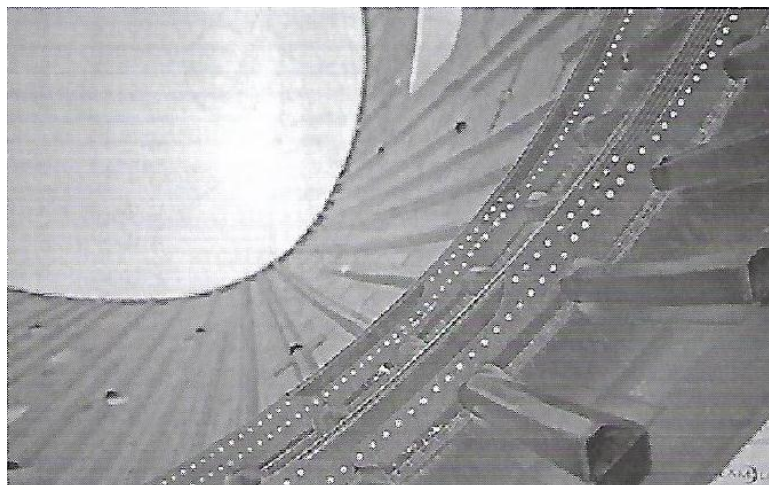


Figura 3: Larguerillos y cuadernas de composite (resina epoxi y fibra de carbono) pertenecientes a la estructura interna del fuselaje de una aeronave

3. EXPERIMENTO

En este capítulo se hace referencia a los experimentos realizados en el artículo precedente (J. López Beceiro 2014). Para una mejor comprensión del proyecto, mostramos el equipamiento utilizado, una breve explicación de la metodología de los ensayos y los resultados obtenidos a partir de los mismos.

3.1. EQUIPAMIENTO

El instrumento utilizado para la ejecución del ensayo es un equipo de análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido, fabricante TA Instruments, modelo Q2000 DSC⁶ (véase Figura 4).

El equipo consta de tres componentes principales: el instrumento (sistema electrónico del equipo), la celda de medición (para la monitorización de los valores diferenciales de flujo de calor vs temperatura) y el accesorio de refrigeración (TA Instruments 2012). Aunque la utilización de este último no será necesario, dado que el estudio se realizará en fase de calentamiento, y no de enfriamiento.



Figura 4: DSC Q2000 TA Instruments. Componentes y accesorios principales

Asimismo, el funcionamiento del equipo de análisis térmico está complementado con dos accesorios adicionales: la prensa de encapsulado de muestras ("*Tzero sample encapsulating press*", en inglés) y el dispositivo de posicionamiento de cápsulas ("*DSC autosampler*", en inglés). El primero de ellos facilita al usuario el encapsulado de las muestras de material. El segundo se trata de un dispositivo robótico con 4 ejes de movimiento, que carga y descarga automáticamente las cápsulas de muestra y referencia de la celda de medición del equipo.

El equipo también contiene un circuito de purga de gas, a elegir entre aire y nitrógeno, para lograr una atmósfera completamente controlada.

⁶ Especificaciones técnicas del calorímetro DSC Q2000 MDSC TA Instruments, disponible en Capítulo XI: Anexos

En cuanto a la estructura de la celda, ésta contiene dos plataformas alojadas en el interior de un horno de resistencias, y preparadas para el posicionamiento de las cápsulas de muestra y referencia (K. Mohamed 2016), tal y como se presenta en la Figura 5. Ambas plataformas están equipadas con termopares para la medición de los cambios de temperatura ocurridos durante el ensayo, debido a la liberación o absorción de calor de una cápsula a otra.



Figura 5: Estructura esquemática de la celda de medición DSC

Durante la ejecución del programa térmico, el flujo de calor y la temperatura de ambas cápsulas pueden compararse entre sí para llevar a cabo el análisis y la representación de resultados a través de las curvas DSC.

Por otra parte, para la lectura e interpretación de los datos de temperatura obtenidos a través de los termopares, el instrumento cuenta con un transductor temperatura-voltaje, un controlador y un software. Este último debe ser manejado a través de un PC y constituye la principal vía de comunicación entre el usuario y el analizador, tanto en el momento de ingresar los inputs del ensayo (calibración, definición del programa térmico, inserción de parámetros inherentes al proceso y el material...) como en el instante final de generación de resultados.

En cuanto al modelo de medición de flujo de calor utilizado, se ha elegido el sistema TZero. Su principal ventaja, respecto a otros métodos de medición en este tipo de equipos de Análisis Térmico, consiste en rechazar la hipótesis de que las resistencias de muestra y referencia son idénticas y que la temperatura del horno es uniforme en toda la celda (K. Mohamed 2016).

Así, el modelo de medición estaría representado a través del circuito siguiente (véase Figura 6):

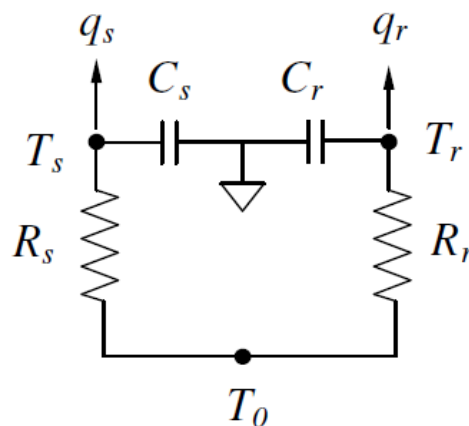


Figura 6: Circuito correspondiente al modelo de medición de flujo de calor TZero

De modo que, la expresión para el cálculo del calor absorbido o emitido en cada proceso del experimento, sería la siguiente:

$$q_s = \frac{T_0}{R_s} - C_s \frac{dT}{dt}$$

$$q_r = \frac{\Delta T_0 + \Delta T}{R_r} - C_r \frac{dT}{dt}$$

$$q = q_s - q_r = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} + C_r \frac{d\Delta T}{dt}$$

En la Figura 7, se puede observar un ejemplo de los resultados obtenidos a través de un ensayo DSC no isotérmico. En ella, se representa la curva DSC (línea azul) obtenida para una muestra de PET⁷. Por otra parte, la señal secundaria (línea roja) muestra la rampa de temperaturas del ensayo. A partir de ella, se deduce la utilización de una velocidad de calentamiento constante e igual a 10 °C/min durante todo el programa térmico.

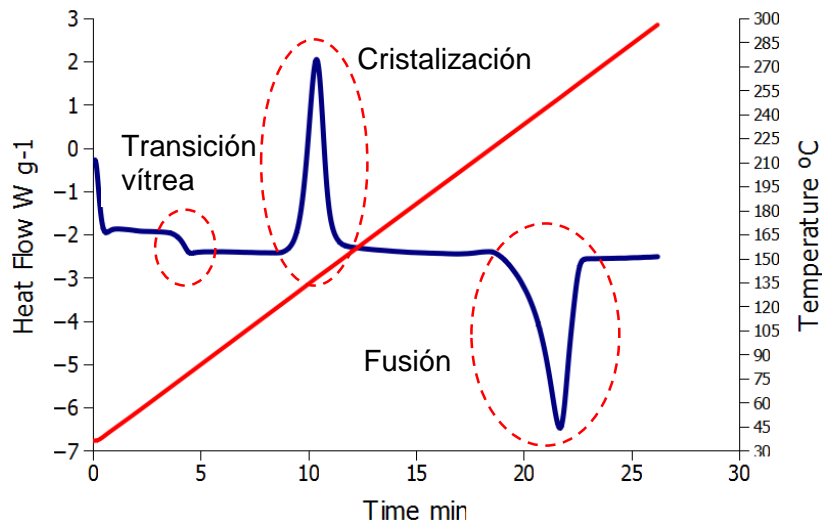


Figura 7: Representación de la curva DSC de una muestra de PET y la rampa de temperaturas programada para el ensayo

Se observa claramente como la curva DSC tiene varios cambios de pendiente y picos (máximos y mínimos relativos), correspondientes a los cambios térmicos experimentados por el material. En este caso, la transición vítrea y la fusión son los dos procesos endotérmicos que experimenta la muestra de PET, mientras que la cristalización es su único proceso exotérmico⁸.

⁷ Politereftalato de etileno, polímero termoplástico lineal, denominado comúnmente PET, Mylar o Melinex.

⁸ El criterio tomado para el orden creciente o decreciente de los valores del eje y (Flujo de calor) puede cambiar en función de la literatura. Como consecuencia, el signo de las curvas correspondientes a procesos endotérmicos y exotérmicos (cóncavas o convexas) también puede variar.

3.2. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

En este apartado del capítulo, se procede a definir las instrucciones seguidas para la realización de los ensayos DSC, para las diferentes condiciones de experimentación. Tal y como se ha comentado en el apartado 2.2.4 de este proyecto, la muestra de resina epoxi utilizada es Hysol® FP4527, un polímero termoestable reforzado con un 50% en peso de carbono.

En primer lugar, se procede a calibrar el instrumento de medida, de acuerdo al procedimiento estándar, especificado por el fabricante del equipo.

En segundo lugar, a través del software facilitado por TA Instruments, se inicia una nueva sesión y se selecciona el gas de purga (en este caso nitrógeno) y el caudal volumétrico requerido por el ensayo. En este momento, se abre la llave del circuito de nitrógeno y se regula la presión, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

A continuación, se procede a insertar en el programa el tipo de cápsula utilizado. En el laboratorio, añadimos la muestra a la cápsula y la cerramos a través del dispositivo "TZero press". Como anotación, la muestra debe cubrir la mayor superficie posible del fondo de la cápsula.

Una vez las cápsulas de muestra y referencia se encuentran debidamente aisladas, se realiza una pequeña limpieza del interior de la celda y éstas se posicionan sobre las plataformas correspondientes con la ayuda del dispositivo "DSC autosampler" o de forma manual. La masa de la muestra debe estar comprendida entre 10 y 15 mg para el caso de materiales termoestables, para asegurar que la capacidad calorífica de la misma es prácticamente constante.

Luego, se procede a diseñar el programa térmico, en función del proceso estudiado fijando parámetros, tales como las temperaturas de inicio y finalización del ensayo, la velocidad de calentamiento, etc.

En este caso, los experimentos no isotérmicos han sido realizados con las siguientes velocidades de calentamiento: 1'5, 2'5, 5, 10, 20 y 30 °C/min. En el caso de los ensayos isotérmicos, éstos han sido realizados a temperaturas de 95, 105, 110, 120 y 130 °C. En estos últimos, su temperatura de ensayo se ha alcanzado a través de la aplicación de una rampa de calentamiento de 80 °C/min de pendiente, desde la temperatura ambiente.

Por último, se inicia la ejecución del ensayo a través del controlador o del propio programa TA Instruments. Una vez completado el programa térmico, los datos obtenidos son fácilmente exportables a un fichero de texto, previa elección de las señales que resulten de interés para el usuario.

3.3. RESULTADOS

Por una parte, la Figura 8 muestra los resultados DSC obtenidos a través de los ensayos no isotérmicos. Como cabía esperar, tanto la posición de la curva como la energía liberada en el proceso de curado del termoestable es dependiente de la velocidad de calentamiento elegida en el programa térmico.

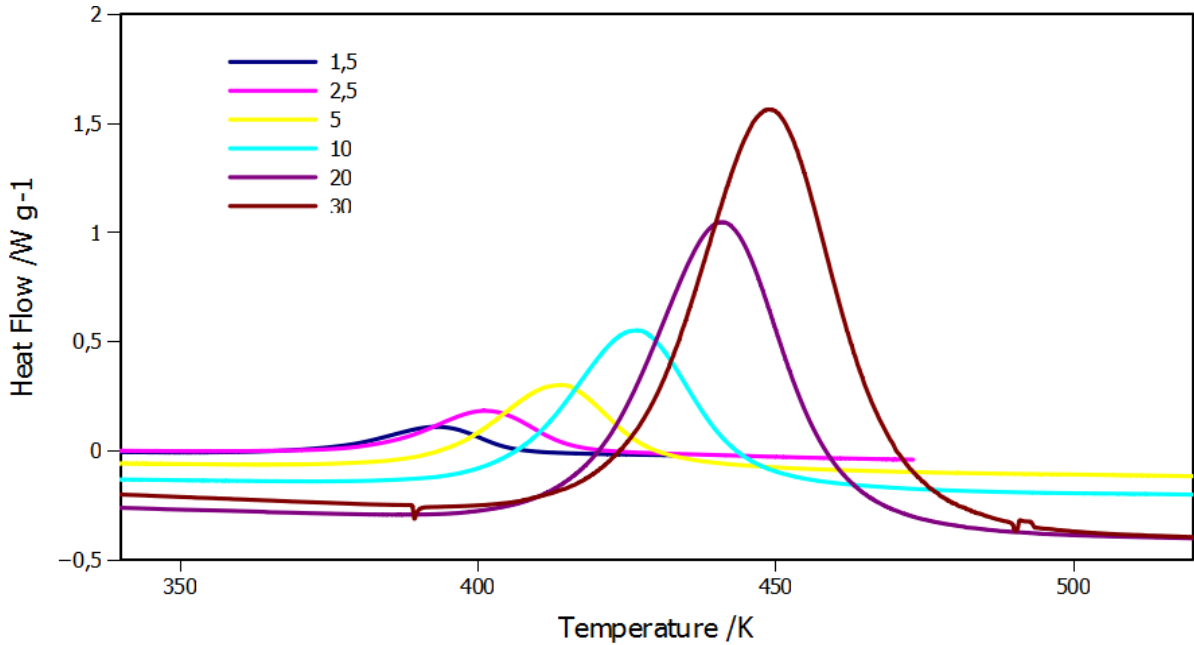


Figura 8: Resultados DSC de los ensayos no isotérmicos

Por otra parte, la Figura 9 muestra los resultados obtenidos de los ensayos isotérmicos. Igualmente, el proceso de curado varía su posición en la gráfica y la energía liberada es dependiente de la temperatura designada en el ensayo.

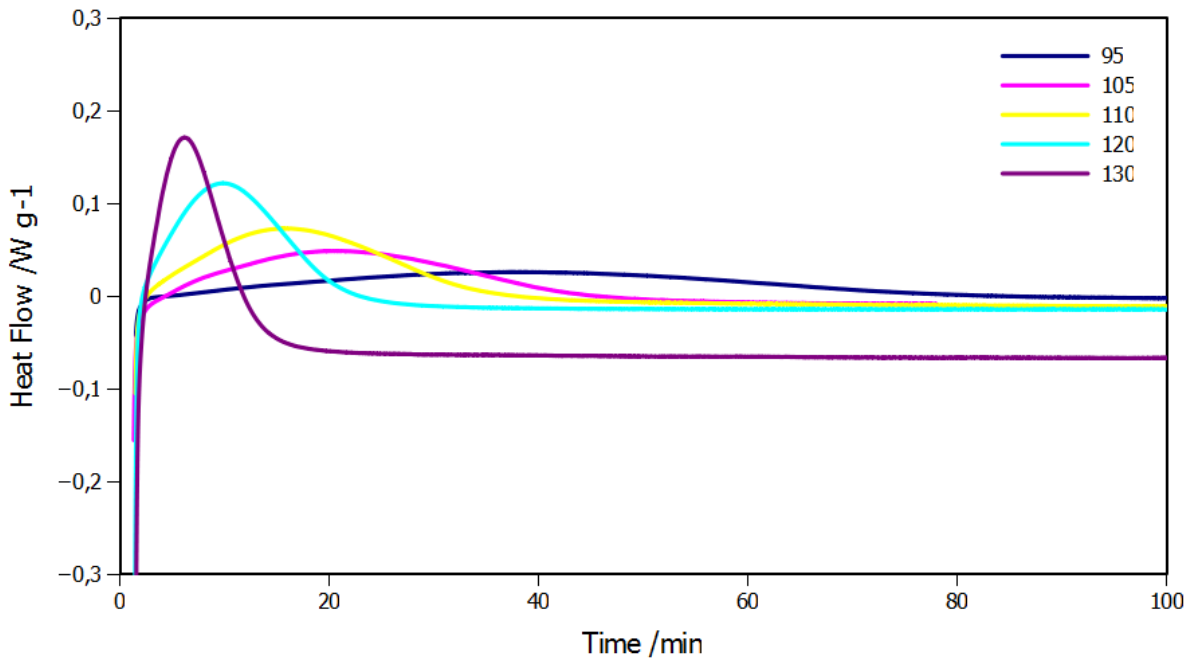


Figura 9: Resultados DSC de los ensayos isotérmicos

4. MODELIZACIÓN

4.1. ANTECEDENTES

Este Trabajo Fin de Grado se ha realizado con la colaboración inestimable del grupo de investigación PROTERM (Propiedades Térmicas y Reológicas de los Materiales), adscrito a la Universidade da Coruña. Se trata de un grupo con un amplio conocimiento y experiencia en el campo del Análisis Térmico de materiales compuestos de matriz polimérica, y en concreto, la utilización de métodos de “*model fitting*” para el análisis de curvas obtenidas a partir de diferentes técnicas.

Es por ello que este proyecto se nutre de artículos, publicaciones y trabajos realizados por este grupo de investigación. Entre las publicaciones antecedentes cabe destacar las siguientes:

- R. Artiaga, J. López Beceiro, J. Tarrío Saavedra, C. Gracia Fernández, S. Naya y J.L. Mier (2010). *Estimation the reversing and non-reversing heat flow from standard DSC curves in the glass transition region*. Journal of Chemometrics.
- J. López Beceiro, C. Gracia Fernández, R. Artiaga (2013). *A kinetic model that fits nicely isothermal and non-isothermal bulk crystallizations of polymers from melt*. European Polymer Journal.
- Matilde Ríos Fachal, J. López Beceiro, R. Artiaga (2013). *Modelización de procesos degradativos a partir de datos degradativos*. Tesis Doctoral Departamento Ingeniería Industrial II.
- J. López Beceiro, S.A. Fontenot, C. Gracia Fernández, R. Artiaga, R. Chartoff (2014). *A logistic kinetic model for isothermal and non-isothermal cure reactions of thermosetting polymers*. Journal of Applied Polymer Science.

El proyecto constituye una continuación de estas publicaciones, trasladando ideas desarrolladas en ellas al ajuste de curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la implementación de algoritmos capaces de realizar ajustes del modelo a varios conjuntos de datos experimentales simultáneamente, de una forma rápida y sencilla.

Concretamente, tanto la automatización y simultaneidad del método de ajuste utilizando un único software, como la comparación cuantitativa de los resultados respecto a otros obtenidos mediante Cinética Clásica son dos líneas de investigación que no se habían tratado en artículos anteriores.

4.2. ESTUDIOS CINÉTICOS

4.2.1. Model fitting kinetics vs Model-free kinetics

Los procedimientos más ampliamente utilizados para la determinación de las variables cinéticas de un proceso –en nuestro caso la reacción de curado en materiales termoestables- son los métodos “*model fitting kinetics*” y “*model-free kinetics*”.

Los métodos “*model fitting kinetics*” consideran las reacciones cinéticas como un mecanismo fijo, que puede ser adaptado a un modelo⁹ o función algebraica. El objetivo consiste en caracterizar íntegramente la cinética en cada instante del proceso y, a través de este modelo, determinar los órdenes de reacción, la energía de activación, además de otros parámetros cinéticos involucrados en el proceso.

Una manera efectiva de mejorar dicho ajuste es darle más flexibilidad al modelo a través de la introducción de parámetros adicionales. No obstante, esto tiende a comprometer el significado físico del modelo (J. López Beceiro 2014). Por ello, es importante encontrar un equilibrio entre la necesidad de contemplar todos los detalles experimentales y la capacidad de las técnicas utilizadas y utilidad de los resultados obtenidos.

La modelización de la cinética de un proceso requiere analizar las relaciones entre los datos experimentales, el establecimiento de hipótesis y aproximaciones en la representación matemática de los mismos y el desarrollo e implementación de algoritmos de optimización para alcanzar la solución óptima.

Por otra parte, los métodos “*model-free kinetics*” consideran que el mecanismo puede cambiar durante el curso de la reacción. Su uso está muy extendido, en gran parte debido a la capacidad del método para determinar variables cinéticas fundamentales del proceso sin la necesidad de realizar hipótesis a través de la modelización (M. Ríos Fachal 2013).

En los métodos “*model-free*”, la dependencia del estado cinético (α o $\frac{d\alpha}{dt}$ en Cinética Clásica) respecto a la temperatura se describe a través de la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) f(\alpha)$$

Donde:

α : Grado de conversión de la reacción

A: Constante de Arrhenius o factor preexponencial

E_a : Energía de activación [J/mol]

R: Constante de gas ideal [J/mol · K]

T: Temperatura [K]

$f(\alpha)$: Función variable respecto a la variable “ α ”

No obstante, los métodos “*model-free kinetics*” tienen algunas desventajas, ya que no es posible caracterizar el estado cinético de la muestra en cada instante del proceso. Para la descripción completa de un determinado proceso cinético es necesario tener un modelo, que lo defina íntegramente, lo cual nos lleva a la utilización de un método “*model fitting kinetics*”.

⁹ De manera general, un “modelo” es una función matemática que describe un determinado sistema, para facilitar el estudio de su comportamiento

4.2.2. Cinética de curado. Modelos habituales

La cinética del curado de termoestables, proceso objetivo en este proyecto, es habitualmente analizada a través de métodos tanto de “*model fitting kinetics*”, como de “*model-free kinetics*” (en este último caso, normalmente métodos isoconversionales). Los modelos cinéticos basados en Arrhenius son los más utilizados en Análisis Térmico, aunque también existen otros como los modelos de regresión, los modelos derivados del método de Friedman o los modelos basados en la función logística generalizada (objeto de este proyecto), entre otros.

La mayoría de los modelos cinéticos establecen para la temperatura una dependencia de tipo Arrhenius (véase su ecuación en el apartado anterior). Por otro lado, las funciones $f(\alpha)$ más utilizadas para describir el comportamiento del curado de materiales termoestables son las siguientes (Ricky Hardis 2012b):

Modelo de orden n : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$

Modelo autocatalítico de orden n : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n(1 + K_{cat}\alpha)$

Modelo autocatalítico Prout – Tompkins: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n\alpha^m$

En los tres casos, el factor preexponencial A y la energía de activación E_a son parámetros de ajuste del sistema. A ellos, se añaden los órdenes de reacción n y m , y el factor autocatalítico K_{cat} .

Estudios previos (J. López Beceiro 2014) han conseguido mejorar la calidad de los ajustes obtenidos respecto a investigaciones precedentes, a través de la utilización de un modelo basado en la función logística generalizada para el estudio del curado de una resina epoxi.

En este proyecto se selecciona el modelo citado para el estudio de la cinética de curado de termoestables, a través de los datos experimentales obtenidos de los ensayos DSC, para trabajar en el desarrollo e implementación de un nuevo procedimiento de ajuste simultáneo del modelo a los experimentos DSC realizados.

El procedimiento de aplicación de dicho modelo será ligeramente modificado, a través de la introducción de nuevas restricciones respecto a las consideradas en los artículos de investigación relacionados (véase el apartado 4.1. “Antecedentes”). Éstas serán distintas en experimentos isotérmicos y no isotérmicos, dada la diferente naturaleza de los ensayos.

Como mención destacada, será especialmente útil la sustitución del parámetro de ajuste b del modelo por varias expresiones dependientes de las variables cinéticas fundamentales del proceso: la Energía de Activación E_a y la Temperatura Crítica T_c . Todo ello será explicado con mayor detalle en el apartado 4.3.3. “Parámetros de ajuste”.

4.3. MODELO BASADO EN LA FUNCIÓN LOGÍSTICA GENERALIZADA

4.3.1. Definición

Las funciones definidas para el modelo, de acuerdo a lo establecido en (R. Artiaga 2010), son las siguientes:

$$\begin{aligned}y_1(t) &= k_1 + s_1 t \\y_2(t) &= k_2 + s_2 t \\y_3(t) &= \frac{1}{[1 + \tau \exp(-b(m - t))]^{\frac{1}{\tau}}} \\y_4(t) &= \frac{c b \exp(-b(m - t))}{[1 + \tau \exp(-b(m - t))]^{\frac{1+\tau}{\tau}}}\end{aligned}$$

Aunque estas funciones han sido originalmente empleadas para analizar el proceso de cristalización de dos muestras de materiales poliméricos en experimentos no isotérmicos en fases de enfriamiento, éstas pueden ser igualmente utilizadas para analizar la reacción de curado de materiales termoestables, ya que las curvas DSC resultantes poseen formas similares.

Las dos primeras funciones $y_1(t)$ e $y_2(t)$ son funciones lineales que ajustan la línea base, antes y después de la transición térmica (proceso de curado). Es decir, como en los instantes previos y posteriores a la reacción de curado, la curva DSC no es nula, el modelo debe reflejarlo en su definición teórica a través de sendas funciones.

La tercera función $y_3(t)$ es una función logística generalizada. Ésta ajusta el rango de la curva DSC en la que se produce la reacción de curado, a través del cambio en la capacidad calorífica del material.

La cuarta y última función $y_4(t)$ es la derivada de la función logística generalizada $y_3(t)$. Ésta representa el calor desprendido durante la reacción de curado.

4.3.2. Parámetros de ajuste

Los parámetros del modelo, obtenidos a partir de su definición en el apartado anterior, son los siguientes:

- k_1 : Ordenada en el origen de la función lineal $y_1(t)$
- s_1 : Pendiente de la función lineal $y_1(t)$
- k_2 : Ordenada en el origen de la función lineal $y_2(t)$
- s_2 : Pendiente de la función lineal $y_2(t)$

b : Parámetro de ajuste relacionado con la forma de la curva (alto y ancho) [min^{-1}]

m : Tiempo en el punto de máximo cambio térmico (pico de la curva) [min]

τ : Parámetro de ajuste relacionado con la asimetría de la curva.

c : Área contenida debajo de la curva entre el comienzo y final del proceso cinético [Wmin^{-1}]

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

Como ya hemos comentado anteriormente, los cuatro primeros parámetros k_1 , s_1 , k_2 y s_2 (correspondientes a las funciones $y_1(t)$ e $y_2(t)$) tienen por objetivo ajustar el modelo en los instantes previos y posteriores al proceso de curado, igualando la trayectoria de la línea base del experimento.

Los últimos cuatro parámetros b , m , τ y c (correspondientes a las funciones $y_3(t)$ e $y_4(t)$) son los parámetros de ajuste inherentes al proceso de curado. No obstante, el valor de m puede ser fácilmente calculado por *Fityk* a través de las curvas DSC obtenidas experimentalmente. Asimismo, el valor de c puede ser inicializado en el modelo de forma aproximada a través del cálculo del área comprendida bajo las mismas curvas DSC. Por último, el parámetro τ también se debe restringir considerando únicamente valores positivos.

Se tiene por lo tanto, un modelo con cuatro parámetros de ajuste: m (valor inicialmente fijo¹⁰ y restringido a los valores positivos), c (inicialización cercana a la solución y restringido a los valores positivos), τ (restringido a los valores positivos) y b (parámetro sin inicialización ni aplicación de restricciones).

Dependiendo de los valores que adopten los distintos parámetros del modelo, estos pueden conseguir varios efectos de forma, escala y simetría. En las Figuras 10, 11, 12 y 13, a continuación, podemos observar los efectos producidos por la variación de los diferentes parámetros de ajuste, de forma independiente:

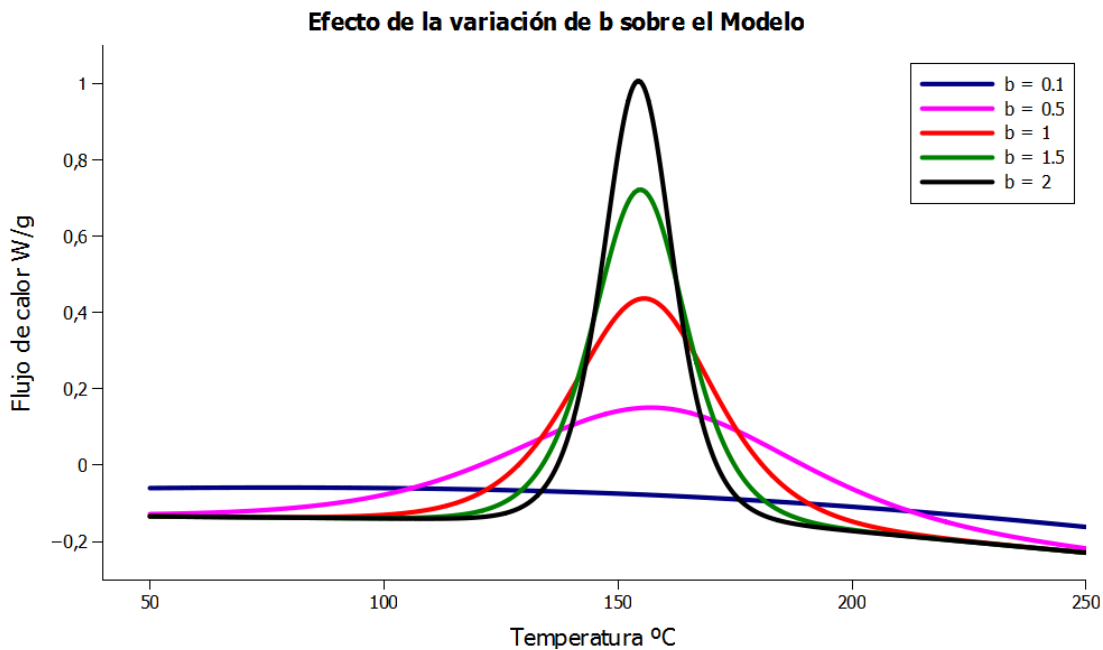


Figura 10: Efecto de la variación del parámetro de ajuste b sobre el Modelo

¹⁰ El valor del parámetro m , aunque sea calculado a través de las curvas DSC experimentales y fijado inicialmente, puede hacerse variar en un segundo ajuste del modelo con el fin de obtener su valor exacto, a través de la maximización de la correlación entre datos experimentales y aquellos procedentes del modelo.

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

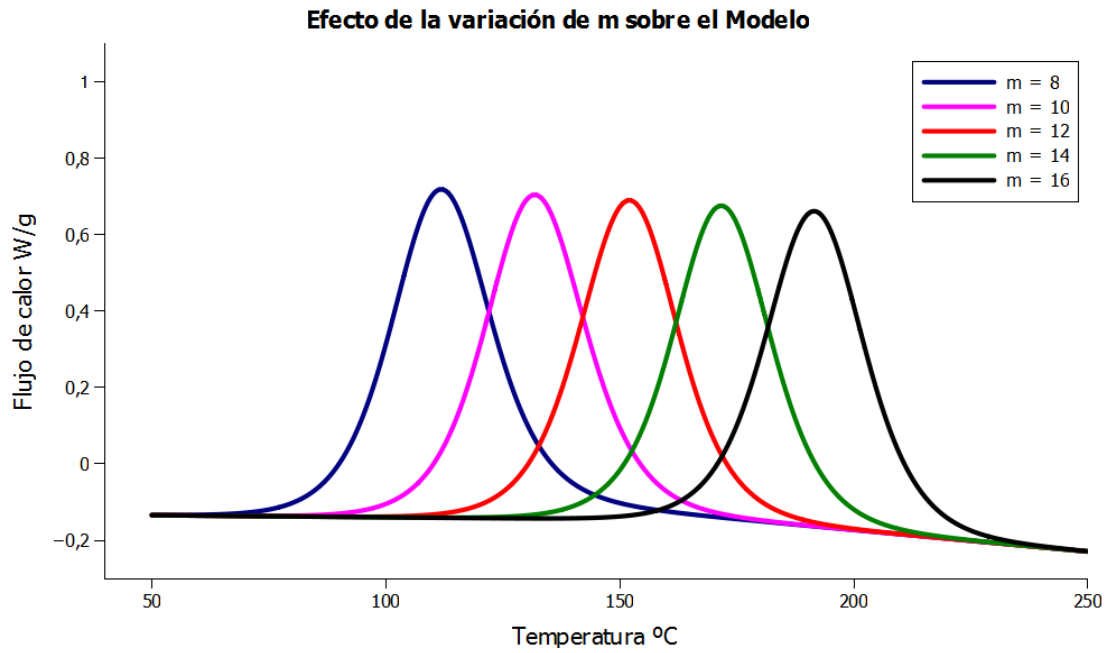


Figura 11: Efecto de la variación del parámetro de ajuste m sobre el Modelo

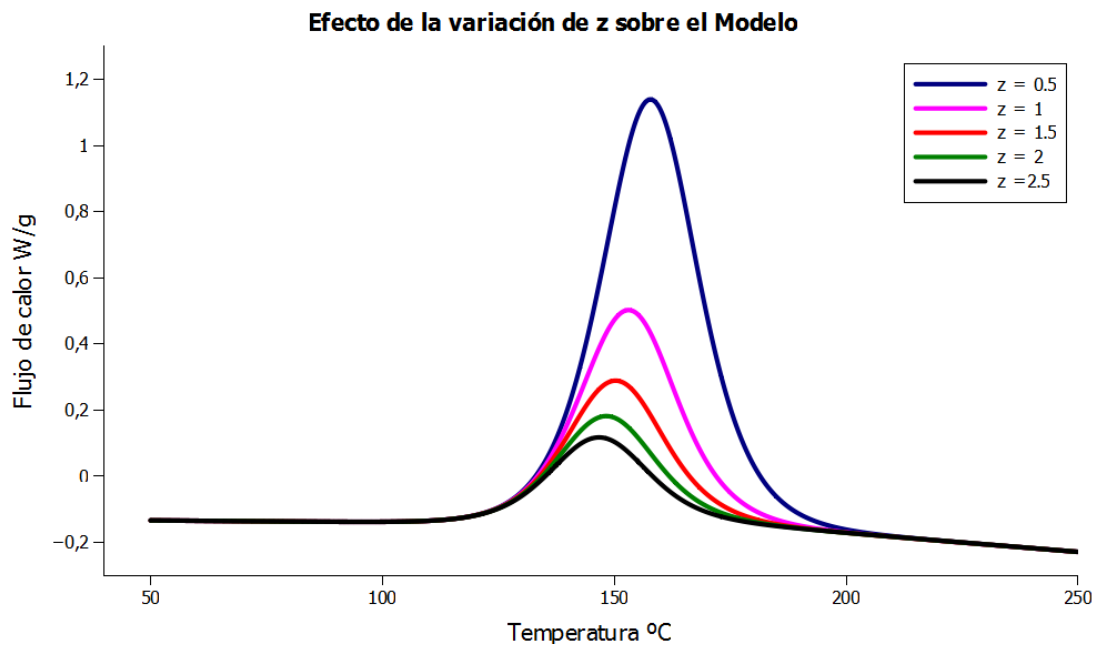


Figura 12: Efecto de la variación del parámetro de ajuste z sobre el Modelo

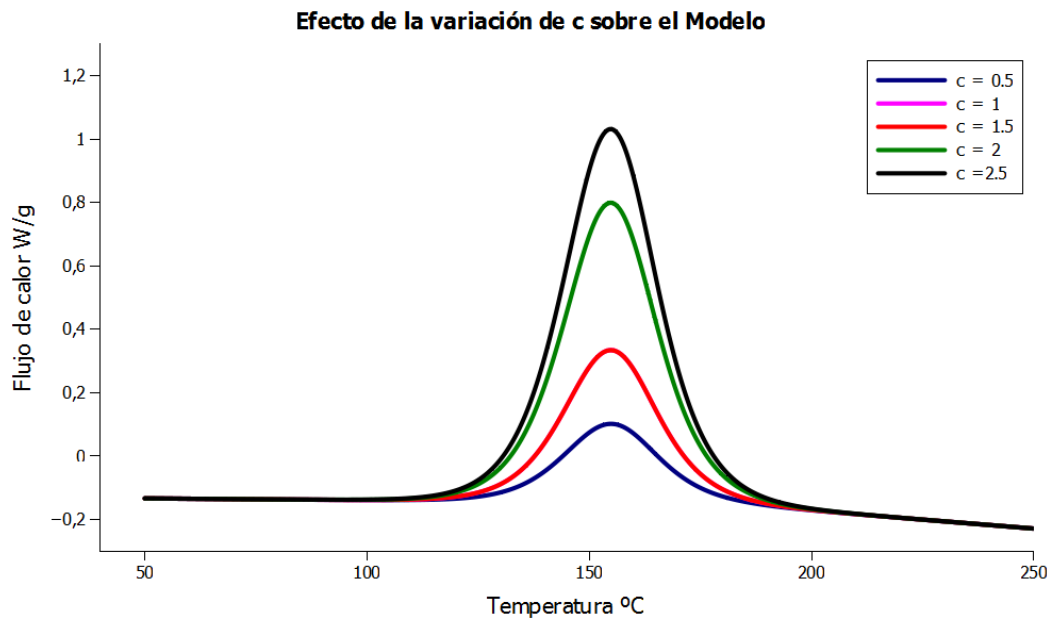


Figura 13: Efecto de la variación del parámetro de ajuste c sobre el Modelo

4.3.3. Parámetro b. Experimentos no isotérmicos e isotérmicos

Dado que el parámetro de ajuste b no posee inicialización ni restricciones, éste puede ser sustituido por una expresión que permita asignarle un valor más definido, a través de la adición de restricciones a las variables cinéticas involucradas en dicha ecuación.

La expresión propuesta en (J. López Beceiro 2014) para el cálculo del parámetro de ajuste b , independientemente del material ensayado y el proceso estudiado, es la siguiente:

$$b = \frac{E_a}{R t_p T_c}$$

Dónde:

E_a : Energía de activación [J/mol]

R: Constante de gas ideal [J/mol · K]

t_p : Tiempo de pico [min]

T_c : Temperatura crítica [K]

La energía de activación E_a es la cantidad de energía mínima necesaria para que se produzca una reacción determinada.

La temperatura crítica T_c es la temperatura límite por encima de la cual un gas no puede ser licuado por compresión.

Ambas son variables características del material ensayado y el proceso estudiado, consideradas fundamentales en la caracterización de la cinética de un proceso determinado, en este caso la reacción de curado de materiales termoestables.

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

Para el caso de **experimentos no isotérmicos**, el tiempo de pico t_p es el período de tiempo comprendido entre el instante en el que la muestra adquiere la temperatura crítica T_c y el instante en el que ésta adquiere la temperatura correspondiente al punto de máximo cambio térmico (denominada temperatura de pico T_p), considerando una velocidad de calentamiento constante entre ambos estados.

Luego, el cálculo del tiempo de pico t_p estaría de acuerdo a la siguiente expresión:

$$t_p = \frac{T_p - T_c}{HR}$$

Donde:

T_p : Temperatura de pico, correspondiente al punto de máximo flujo de calor [°C]

T_c : Temperatura crítica [°C]

HR: Velocidad de calentamiento [°C/min]

La expresión para el parámetro de ajuste b , después de la sustitución de la ecuación anterior -correspondiente a t_p -, sería la que se muestra a continuación:

$$b = \frac{E_a HR}{R(T_p - T_c)T_c}$$

Por lo tanto, las funciones $y_3(t)$ y $y_4(t)$ utilizadas en el modelo de ajuste en experimentos no isotérmicos, después de la sustitución de la nueva expresión del parámetro de ajuste b , serían las siguientes:

$$y_3(t) = \frac{1}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a HR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)\right]^{\frac{1}{\tau}}}$$
$$y_4(t) = \frac{c \frac{E_a HR}{R(T_p - T_c)T_c} \exp\left(-\frac{E_a HR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a HR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)\right]^{\frac{1+\tau}{\tau}}}$$

Donde:

HR, R, T_p : Parámetros conocidos

m, c, τ, T_c, E_a : Parámetros de ajuste

t : Variable independiente

Se obtiene por tanto, un modelo de ajuste a la cinética de materiales termoestables para experimentos no isotérmicos, con cinco parámetros de ajuste: m (valor inicialmente fijo y restringido a los valores positivos), c (inicialización cercana a la solución y restringido a los valores positivos), τ (restringido a los valores positivos), T_c y E_a (inicialización cercana a la solución y con la restricción de ser constantes para todos los ensayos no isotérmicos realizados).

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

Para el caso de **experimentos isotérmicos**, el tiempo de pico $t_{p\ iso}$ es el período de tiempo comprendido entre el instante en el que la muestra adquiere la temperatura isoterma T_{iso} y el instante en que ésta adquiere la temperatura correspondiente al punto de máximo cambio térmico (denominada temperatura de pico $T_{p\ iso}$).

El cálculo del tiempo de pico $t_{p\ iso}$ propuesto en estudios precedentes (R. Artiaga 2010) cumple la siguiente relación:

$$t_{p\ iso} = t_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso} - T_b}{T_c - T_{iso}}\right)$$

Donde:

T_b : Temperatura para la cual el tiempo para alcanzar el pico de la curva sería despreciable [°C]

t_{T_b} : Tiempo correspondiente a T_b [min]

T_{iso} : Temperatura isoterma de ensayo [°C]

T_c : Temperatura crítica [°C]

Luego, la expresión para el cálculo del parámetro de ajuste b_{iso} , previa sustitución de la ecuación anterior -correspondiente a $t_{p\ iso}$, sería la que se muestra a continuación:

$$b_{iso} = \frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso} - T_b}{T_c - T_{iso}}\right) T_c}$$

Por otra parte, se ha demostrado (R. Artiaga 2010) que el parámetro de ajuste b_{iso} , también cumple la siguiente relación. Ésta no se empleará para su sustitución en las funciones del modelo, sino que será utilizada para verificar la bondad de los valores de b_{iso} , calculados según la expresión anterior.

$$\frac{1}{b_{iso}} = \frac{1}{b_{T_b}} \exp\left(\frac{T_{iso} - T_b}{T_c - T_{iso}}\right)$$

Donde:

T_b : Temperatura para la cual el tiempo para alcanzar el pico de la curva sería despreciable [°C]

b_{T_b} : Parámetro b correspondiente a la temperatura T_b [min]

T_{iso} : Temperatura isoterma de ensayo [°C]

T_c : Temperatura crítica [°C]

Por lo tanto, las funciones $y_3(t)$ y $y_4(t)$ utilizadas en el modelo de ajuste en experimentos isotérmicos, después de la sustitución de la nueva expresión del parámetro de ajuste b_{iso} , serían las siguientes:

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

$$y_3(t) = \frac{1}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t) \right) \right]^{\frac{1}{\tau}}}$$
$$y_4(t) = \frac{c \frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t)\right)}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t) \right) \right]^{\frac{1+\tau}{\tau}}}$$

Donde:

HR, R, T_p : Parámetros conocidos

m, c, τ , E_a , T_c , T_b , t_{T_b} : Parámetros de ajuste

t: Variable independiente

Se obtiene por tanto, un modelo de ajuste a la cinética de materiales termoestables para experimentos isotérmicos, con siete parámetros de ajuste: m (valor inicialmente fijo y restringido a los valores positivos), c (inicialización cercana a la solución y restringido a los valores positivos), τ (restringido a los valores positivos), T_c , E_a , T_b y t_{T_b} (inicialización cercana a la solución y con la restricción de ser constantes para todos los ensayos isotérmicos realizados).

Tal y como hemos comentado en apartados anteriores, la sustitución del parámetro de ajuste b y b_{iso} por la expresión propuesta, en las distintas funciones supone la principal modificación en el procedimiento de aplicación del modelo basado en la función logística generalizada respecto a los artículos de investigación precedentes (R. Artiaga 2010).

Las nuevas expresiones de las funciones $f_3(t)$ y $f_4(t)$ introducen una serie de restricciones adicionales a las consideradas en las ecuaciones originales. Por una parte, la fijación de E_a y T_c como valores constantes (aunque desconocidos) para todos los experimentos no isotérmicos realizados. Y por otra parte, la fijación de los valores de E_a , T_c , T_b y t_{T_b} como constantes (aunque desconocidos) para para todos los experimentos isotérmicos. La inicialización de todas las magnitudes puede ser estimada variando su valor y observando cómo se aproxima a los datos experimentales.

Estas restricciones añaden una serie de ventajas al procedimiento de ajuste, que no habían sido consideradas en estudios previos.

En primer lugar, se logra determinar las variables cinéticas fundamentales (la Energía de Activación, E_a y la Temperatura Crítica, T_c) del proceso de manera directa y más precisa que en procedimientos anteriores.

En segundo lugar, se evita la ejecución de ajustes adicionales para corregir las discrepancias anteriores y la realización de cálculos a partir de los resultados obtenidos según el procedimiento en hojas de cálculo, separadamente.

En último lugar, facilita el proceso de optimización por iteración de los parámetros de ajuste, mejorando los tiempos de ejecución del algoritmo.

No obstante, se ha demostrado que el efecto inercial de la rampa de temperaturas en experimentos no isotérmicos hace que el resultado de energía de activación obtenida E_{a_rampa} se encuentre distorsionada respecto a su valor calculado en isoterma E_{a_iso} .

4.3.4. Aplicación a ensayos DSC no isotérmico e isotérmico

En las Figuras 14 y 15 se muestran dos casos prácticos de ajustes de los modelos basados en la función logística generalizada a las curvas DSC obtenidas a través del ensayo de la reacción de curado de un termoestable –por tanto, asimilable al caso estudiado en este proyecto a través de la muestra *Hysol*–.

Una de las curvas será obtenida a través de un ensayo no isotérmico (definición de una rampa de temperaturas en el programa térmico) y la otra mediante un experimento isotérmico (definición de una temperatura de experimentación en el programa térmico). Así, se utilizarán los dos modelos especificados en el apartado anterior, de acuerdo al tipo de ensayo analizado.

Tal y como hemos definido anteriormente, la representación de la curva DSC (en azul oscuro) puede dividirse en cuatro subprocesos correspondientes a las cuatro funciones que conforman el modelo cinético basado en la función logística generalizada (y_1 , y_2 , y_3 e y_4 en la gráfica).

Como en el caso del experimento isotérmico, la curva de curado del termoestable comienza inmediatamente desde que se alcanza la temperatura objetivo, no es necesaria la adaptación de la línea base de la curva en los primeros instantes del ensayo. Como consecuencia, la función y_2 será nula.

Por otra parte, el modelo (en rojo) se ajusta muy bien a los valores experimentales, obteniéndose una correlación superior a 99,9 % ($R^2 > 0,999$) y una suma del cuadrado de los residuos resultantes inferior a 10^{-6} .

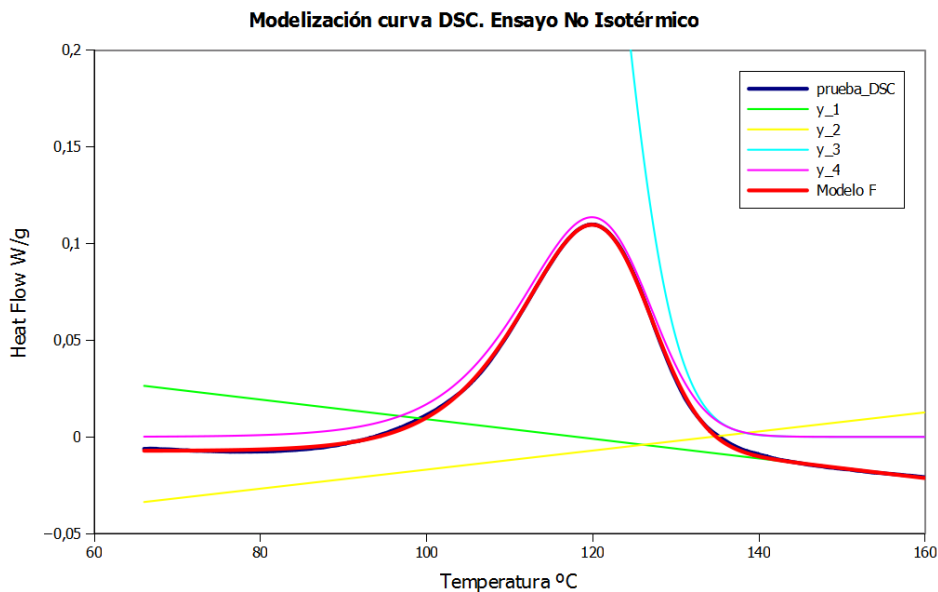


Figura 14: Modelización de una curva DSC, obtenida a partir de un ensayo no isotérmico

Capítulo IV. MODELIZACIÓN

Modelo basado en la función logística generalizada

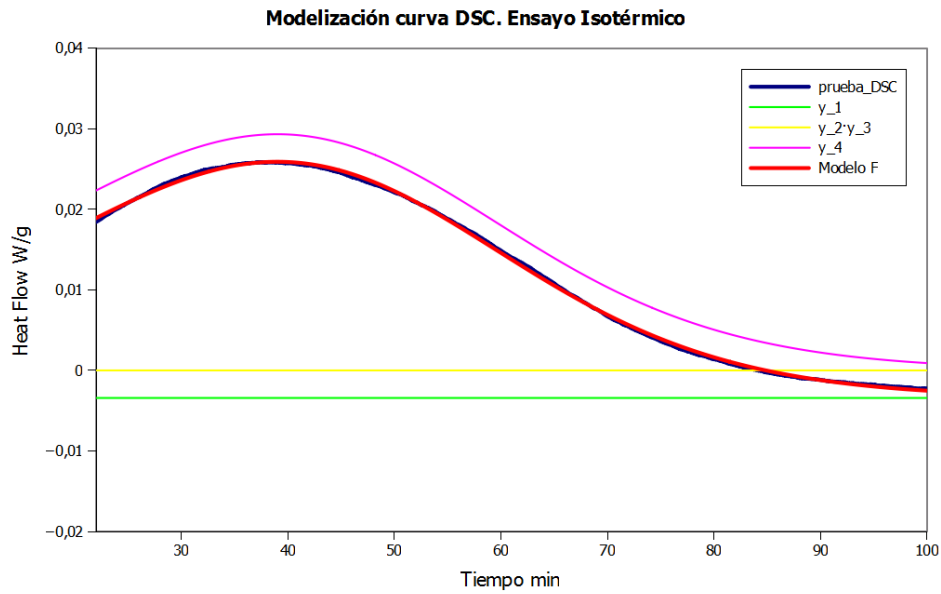


Figura 15: Modelización de una curva DSC, obtenida a partir de un ensayo isotérmico

La discusión acerca de los valores de los parámetros de ajuste resultantes de la optimización del modelo, así como sus dependencias y tendencias más representativas, será estudiado más adelante (véase apartados 6.3.3., 6.4.3. y 6.5.3. “Parámetros de ajuste: tendencias”).

5. FITYK. INTRODUCCIÓN AL PROGRAMA

Fityk es un programa aplicado al ajuste no lineal de funciones analíticas (especialmente en forma de pico) y datos, generalmente experimentales. Se trata del software utilizado para alcanzar los objetivos del Trabajo Fin de Grado, a través del ajuste del modelo a los datos extraídos de los ensayos DSC realizados.

Antes de proceder con la definición y desarrollo del procedimiento de ajuste propuesto por el proyecto, conviene explicar de forma genérica el funcionamiento del programa, así como las particularidades que lo caracterizan («Fityk 1.3.1 - User's Manual» 2017), («Fityk 0.8.5 - User's Manual» 2015).

5.1. GENERALIDADES

5.1.1. Interfaz gráfica

La interfaz gráfica del programa está constituida por distintos entornos de trabajo (véase Figura 16):

- Pantalla principal

La pantalla principal muestra los puntos correspondientes a los datos experimentales, el modelo ajustado y las funciones segregadas de dicho modelo. No obstante, se puede configurar la pantalla principal, para visualizar aquellas señales que el usuario desee.

- Pantalla de ayuda

La pantalla de ayuda muestra una gráfica, a elegir por el usuario, con la información cuantitativa y cualitativa correspondiente a la calidad del ajuste. De forma predeterminada, se muestra la función diferencia entre el valor de los datos y los del modelo, aunque también puede mostrar diferencias ponderadas, acumuladas...

- Barra lateral

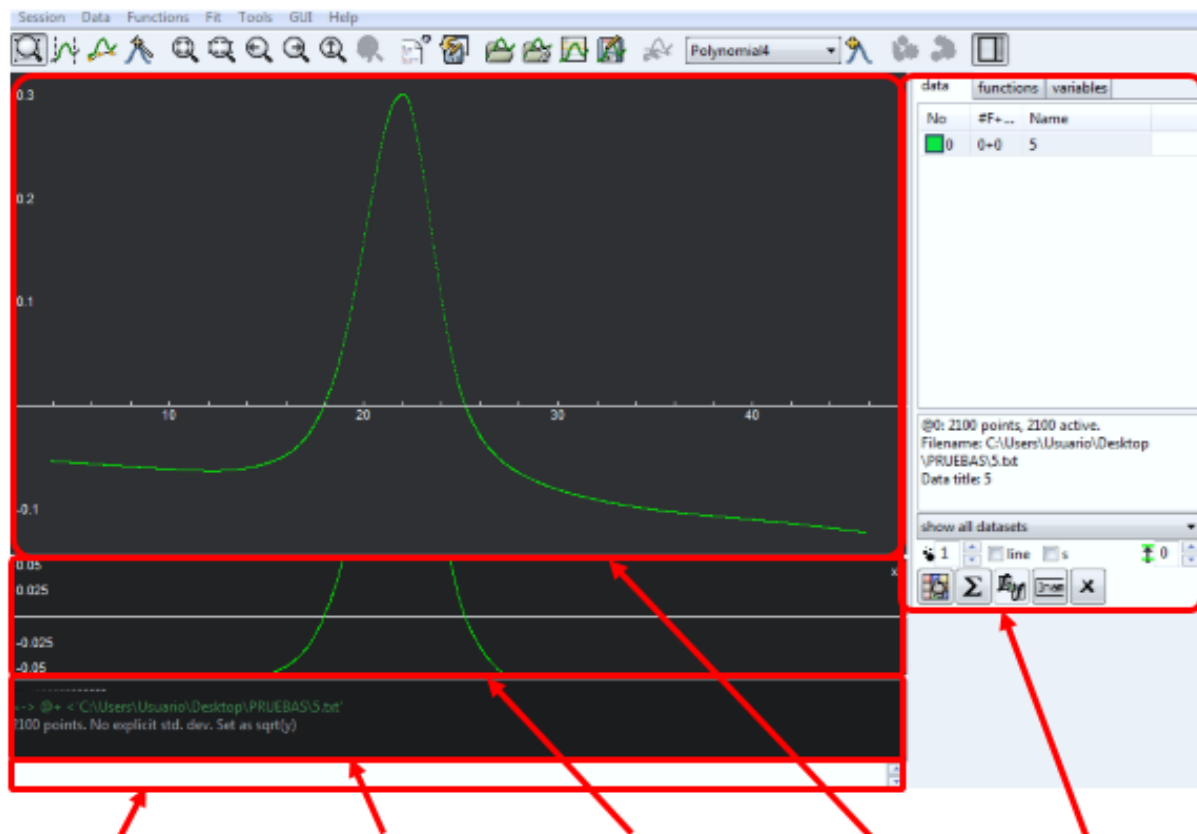
La barra lateral se utiliza para gestionar la información correspondiente a los conjuntos de datos, funciones, variables y parámetros de ajuste del modelo. Cabe destacar la funcionalidad del programa utilizada para restringir los valores de los parámetros de ajuste, simplificando así su optimización.

- Campo de entrada

El campo de entrada se utiliza para la introducción y ejecución de comandos.

- Ventana de salida

La ventana de salida muestra el estado de ejecución de los comandos, así como avisos relacionados con la depuración de errores en el código de entrada. Constituye junto con el campo de entrada, la principal forma de interacción con el programa.



Campo de entrada Ventana de salida Pantalla de ayuda Pantalla principal Barra lateral

Figura 16: Visualización de la interfaz gráfica de Fityk

5.1.2. Línea de comandos

Fityk utiliza un lenguaje y dominios específicos (DSL), por lo que todas las operaciones se rigen por los comandos de este lenguaje de programación.

El programa tiene menos de 30 comandos, y cada uno de ellos realiza una sola acción, facilitando la comunicación máquina-usuario. No obstante, existe la posibilidad de crear una secuencia de comandos escritos por el usuario en un entorno de edición (script). Esto genera una macro capaz de automatizar tareas complejas, evitando la utilización de un programa con un lenguaje más genérico.

Esta es una funcionalidad que será de gran utilidad durante el desarrollo del proyecto. La automatización de tareas en el procedimiento de ajuste simultáneo es uno de los puntos más críticos para conseguir un algoritmo rápido (reducción de tiempo) y de uso sencillo para el usuario.

5.1.3. Modelización

La modelización de conjuntos de datos, y su ajuste a través de parámetros, es una de las principales funcionalidades de *Fityk*.

Para generar un modelo, este debe crearse como composición de varias funciones (polinómica, exponencial, definida por el usuario...), definidas con una serie de variables y parámetros de ajuste. Estos parámetros pueden poseer restricciones que optimicen la calidad del ajuste, o carecer de ellas inicialmente pudiendo variar su valor libremente dentro del dominio definido para la función correspondiente.

- Variables

Las variables, definidas con el símbolo '\$', son creadas a través de la asignación de un valor. Las variables pueden ser simples o compuestas, constantes o de ajuste.

Por ejemplo:

Variable simple y constante: $a = \{2.567\}$

Variable compuesta y de ajuste: $a = \sim\{2b \cdot c + 2.5 \cdot d\}$

Como peculiaridad, el nombre "x" está reservado para la variable independiente de la función definida, por lo que no se debe introducir en la lista de parámetros.

- Dominios

Los dominios de las funciones y sus variables pueden ser definidos, mejorando la eficiencia de la optimización de sus parámetros.

Por ejemplo:

Dominio de una función: $A = (10 < x < 100)$

Dominio de una variable: $a = \sim 12.5 [0: 20]$

- Funciones

Las funciones pueden ser de un tipo conocido por el programa o definidas por el usuario. En este último caso, se debe utilizar el comando 'define'.

5.1.4. Ajuste de curvas

Para ejecutar el ajuste del modelo al conjunto de datos, se debe seleccionar el método de optimización a utilizar, así como sus opciones principales, de acuerdo a las necesidades del usuario. A continuación, se ejecuta el comando 'fit' a través del campo de entrada.

Por ejemplo:

fit in @0, @1

Durante la ejecución de este comando, el programa trabaja en el ajuste de las curvas 'modelo' y 'conjunto de datos', mediante la variación del valor de los parámetros, dentro de sus restricciones y del dominio de definición de las funciones correspondientes. La búsqueda del ajuste óptimo se llevará a cabo iterativamente a través del algoritmo correspondiente al método de optimización elegido. El proceso de optimización se detiene al obtener una desviación mínima entre ambas gráficas, de acuerdo a las opcionalidades elegidas por el usuario.

Capítulo V. FITYK. INTRODUCCIÓN AL PROGRAMA
Generalidades

Nótese que los datos generalmente no son exactos, ya que están sujetos a errores experimentales (denominado 'ruido' en el contexto del procesamiento de la señal). Estos errores son ineludibles y dependen de la metodología y tecnología utilizada durante la experimentación. Así, los datos típicos nunca se ajustan exactamente al modelo que se está utilizando, incluso cuando ese modelo es correcto.

6. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN

Una vez definido el modelo a utilizar -aplicado al estudio cinético de la reacción de curado en termoestables- así como el funcionamiento básico del software *Fityk*, en este capítulo se procede a explicar el tema de investigación central en este Trabajo Fin de Grado: el desarrollo de algoritmos para ejecutar varios procedimientos de ajuste simultáneo del modelo a las curvas DSC experimentales de la muestra *Hysol*.

En primer lugar, se presentará una introducción al método de optimización utilizado para el ajuste de los parámetros (Levenberg-Marquardt) y se explicará por qué éste es el más apropiado para el caso en estudio.

En segundo lugar, se establecerá la metodología de ajuste del modelo a un solo conjunto de datos experimentales y se explicará, paso a paso, el procedimiento utilizado para obtener una correlación óptima entre las curvas DSC real y teórica. Esta explicación servirá de precedente para crear, en apartados siguientes, tres procedimientos de ajuste simultáneo del modelo a varios conjuntos de datos experimentales, objetivo del proyecto en términos de calidad, rapidez y sencillez.

Los tres procedimientos de ajuste simultáneo han sido desarrollados para satisfacer la caracterización de la cinética de curado de la muestra, de acuerdo a la disponibilidad de ensayos.

Así, el primero de estos algoritmos será destinado a caracterizar el proceso de curado a través de los datos de experimentos no isotérmicos. El segundo procedimiento considerará únicamente los datos procedentes de experimentos isotérmicos.

Finalmente, el último de los algoritmos de ajuste simultáneo considerará todos los datos experimentales, tanto isotérmicos como no isotérmicos (análisis simultáneo de todos los ensayos). Éste será considerado como el procedimiento de referencia, ya que éste es el que cumple las restricciones de todos los ensayos realizados, independientemente del programa térmico.

Los dos primeros procedimientos de ajuste poseen modelos con diferentes hipótesis en función del tipo de ensayos analizados y el tercero tiene, además de las restricciones consideradas en los procedimientos anteriores, la restricción adicional de que la temperatura crítica T_c debe ser constante para todos los experimentos.

Como consecuencia de la variación en las hipótesis y restricciones consideradas, los resultados obtenidos a partir de los diferentes procedimientos tendrán ligeras variaciones, aunque en ningún caso mayor de un 1% de desviación relativa.

Para cada uno de los algoritmos desarrollados, se presentarán los resultados obtenidos y se discutirá la bondad del ajuste a través del coeficiente de correlación y la suma del cuadrado de los residuos resultantes.

Los resultados serán extraídos para cada uno de los algoritmos y se trabajará en la búsqueda de relaciones entre los parámetros de ajuste y las variables cinéticas del sistema. Para aquellos parámetros que no posean una relación directa, se presentará su tendencia aproximada.

Capítulo VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN

Este último punto –la determinación de las tendencias para los parámetros de ajuste del modelo- es especialmente importante para verificar la integridad del significado físico del modelo y poder realizar una caracterización completa de la cinética del proceso de curado del material termoestable.

Las relaciones obtenidas podrán ser implementadas como restricciones al procedimiento a través de otros algoritmos relacionados, pudiendo predecir el comportamiento cinético de la muestra para velocidades de calentamiento y condiciones isoterma distintas a las experimentales. Todo ello, junto a otras utilidades del procedimiento de ajuste simultáneo, será tratado en el capítulo IX “APLICACIONES”.

6.1. MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN

6.1.1. Definición

Se entiende por método de optimización a aquellos algoritmos capaces de resolver problemas de “optimización matemática”, seleccionando aquel elemento o elementos –de acuerdo a cierto criterio- dentro de un conjunto de datos, para obtener una solución aproximada del problema.

En la situación en estudio, la optimización se encarga de seleccionar entre todos los posibles valores de los parámetros de ajuste (previa consideración de sus inicializaciones y restricciones), aquellos que hagan a la función Modelo lo más similar posible al conjunto de datos experimentales del problema. Esto es, minimizar la suma de las desviaciones existentes entre las curvas experimental y modelo.

Fityk posee dos métodos de optimización predeterminados: Nelder-Mead y Levenberg-Marquardt. Su elección y configuración debe ser establecido al inicio de la sesión, y su puesta en marcha ejecutada a través del comando “*fit*”.

6.1.2. Elección del método. Algoritmo de Levenberg-Marquardt

Para el estudio del proceso cinético de curado de materiales termoestables, el método elegido ha sido Levenberg-Marquardt, también conocido como método de mínimos cuadrados amortiguados, frecuentemente utilizado para la resolución de problemas de mínimos cuadrados no lineales.

Al igual que en otros algoritmos numéricos, éste se trata de un procedimiento iterativo. Por ello, el usuario debe proporcionar una estimación inicial de los parámetros de ajuste del modelo (vector μ) como aproximación inicial de la solución del problema.

Una vez ejecutado el algoritmo, éste va cambiando los valores de los parámetros de ajuste, de manera que minimicen la suma de los cuadrados de las desviaciones entre las curvas real y teórica. En cada iteración del proceso, el vector parámetros μ se sustituye por una nueva estimación: $\mu = \mu + a$. En el momento en que el error cometido en el ajuste es menor a la tolerancia establecida o se alcanza el número máximo de iteraciones permitidas, el algoritmo se detiene y el último vector de parámetros se considera la solución final para la optimización.

Respecto al algoritmo de Nelder-Mead, basado en el concepto simplex, el método de Levenberg-Marquardt es más sólido, interpolando entre el algoritmo de Gauss-Newton y el método de pendiente de gradiente.

El método de Levenberg-Marquardt utiliza un factor de amortiguación λ (no negativo) que se ajusta a cada iteración, favoreciendo la determinación de la solución incluso cuando la estimación inicial de los parámetros se encuentra lejos del óptimo. Aunque para parámetros de inicio razonables y funciones suaves (pendientes no muy elevadas) es algo más lento que el de Nelder-Mead.

En cualquier caso, ambos algoritmos son útiles cuando se estudian funciones con máximos y mínimos únicos. Por el contrario, se tratan de algoritmos muy sensibles en funciones con máximos y mínimos múltiples.

6.2. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMPLE

La metodología de ajuste del modelo a curvas DSC, definida por primera vez en un artículo de investigación relacionado (R. Artiaga 2010), consiste en una optimización de los parámetros de acuerdo a dos ajustes secuenciales:

- Ajuste del modelo a la línea base del experimento DSC a ambos lados de la reacción de curado (subprocesos previos y posteriores al curado) a través de dos funciones lineales $y_1(t)$ y $y_2(t)$.
- Ajuste del modelo a la curva principal (proceso de curado) a través de una función logística generalizada $y_3(t)$ y su derivada $y_4(t)$.

Para explicar en detalle el procedimiento de ajuste, se procede a implementarlo para un solo conjunto de datos. En este caso se ha elegido el ensayo no isotérmico de la muestra *Hysol* con una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min.

A continuación, se procede a definir la secuencia de operaciones, paso a paso, en *Fityk*, presentando las líneas de código ejecutadas, así como los resultados obtenidos en las diferentes pantallas del programa.

El diseño completo del algoritmo de optimización se encuentra en el Capítulo XI "ANEXOS", apartado 9.3.1.

6.2.1. Implementación del algoritmo. Explicación paso a paso

Paso 1. Configuración del programa

En primer lugar, reiniciar la información de datos experimentales, funciones y variables, correspondiente a ejecuciones de sesiones *Fityk* anteriores a través del comando "reset". A continuación, modificar las opcionalidades del programa de acuerdo a las necesidades específicas del procedimiento, especialmente la definición del método de optimización utilizado, en este caso Levenberg-Marquardt.

En cuanto a los ajustes del sistema definidos para el procedimiento, cabe destacar los siguientes (véase Figura 17):

- Épsilon de la máquina (ϵ)

El epsilon de la máquina es, por definición, el número decimal más pequeño para el que, sumado a 1, la máquina da como resultado un valor distinto de 1, esto es, un valor no redondeado.

Para el procedimiento, definimos $\epsilon = 10^{-25}$.

- Método de optimización

Se define el método de optimización utilizado, Levenberg-Marquardt, y se configuran sus funcionalidades principales: ajustes sobre el factor de amortiguamiento λ , tolerancia de detección de n iteraciones y número máximo de iteraciones permitidas.

No	Text
1	# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
2	## SCRIPT_SIMPLE_FITTING
3	### Fitting Methodology: Model fitting to only one experiment
4	
5	# Delete data from previous sessions
6	reset
7	
8	# Settings
9	set epsilon = 1e-025
10	set fitting-method = Levenberg-Marquardt
11	set lm-lambda-down-factor = 10
12	set lm-lambda-start = 0.001
13	set lm-lambda-up-factor = 10
14	set lm-max-lambda = 1e+015
15	set lm-stop-rel-change = 0.0001
16	set max-wssr-evaluations = 1000

Reinicio de la sesión *Fityk* → 5

Definición de ϵ de la máquina → 9

Establecimiento del método de optimización: *Levenberg-Marquardt* → 10

Configuración del factor de amortiguamiento λ → 13

Definición de la tolerancia de optimización y el número máximo de iteraciones → 15

Figura 17: Paso 1 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del script

Paso 2. Apertura de datos experimentales

Abrir el conjunto de datos experimentales (o “*dataset*”) correspondiente al ensayo que el usuario desea analizar. En este caso, para ejemplificar la definición del procedimiento, se ha elegido el ensayo no isotérmico de *Hysol* con una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min.

Por otra parte, definir cuatro variables ($\$t_1$, $\$t_2$, $\$t_3$, $\$t_4$) y asignarles los valores de los cuatro instantes de tiempo límite (medidos en minutos): inicio del experimento, inicio de la reacción de curado, final de la reacción de curado y final del experimento.

Por último, definir otra variable ($\$m$) con el valor del tiempo correspondiente al pico de la curva, esto es, al máximo valor del flujo de calor. Éste coincide con el valor del parámetro m del modelo basado en la función logística generalizada. Su valor se calcula ajustando una función gaussiana a los valores característicos del pico de la curva DSC experimental, a través del comando “*guess*”.

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el valor del parámetro m será inicialmente fijado (no ajustable) como restricción para la optimización de los demás parámetros. Aunque al final del algoritmo, éste será liberado para realizar un último ajuste más preciso, para maximizar la correlación entre las curvas DSC modelo y experimental.

El código utilizado para la ejecución de las instrucciones presentadas en este paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple, es el siguiente (véase Figura 18):

Capítulo VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN
 Procedimiento de Ajuste Simple

No	Text
18	# Open dataset
19	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\PRUEBAS\1.5.txt:1:3::
20	
21	# Definition of fitting intervals extremes:
22	## t_1: Start of experiment time
23	### t_2: Start of cure reaction time
24	#### t_3: End of cure reaction time
25	##### t_4: End of experiment time
26	
27	\$t_1=0;
...	\$t_2=173;
...	\$t_3=208;
...	\$t_4=1000
28	
29	# Definition of the time corresponding to Tp (parameter "m")
30	## corresponding to the peak of the DSC curve
31	
32	guess Gaussian in @0
33	\$m={\$_2}
34	delete %_1

Apertura del dataset (fichero con extensión .txt) →

Columnas 1 (tiempo en minutos) y 3 (flujo de calor en W/g)

Comando: @+<'directorio'

Definición de los tiempos límite del proceso →

Cálculo del parámetro "m" →

Figura 18: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script

Tras la ejecución de estas instrucciones, la pantalla principal del programa muestra la representación de los datos experimentales introducidos, en este caso la curva DSC del ensayo *Hysol* para una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min. Éstos quedan registrados en la pestaña "data" en la barra lateral (véase Figuras 19 y 20).

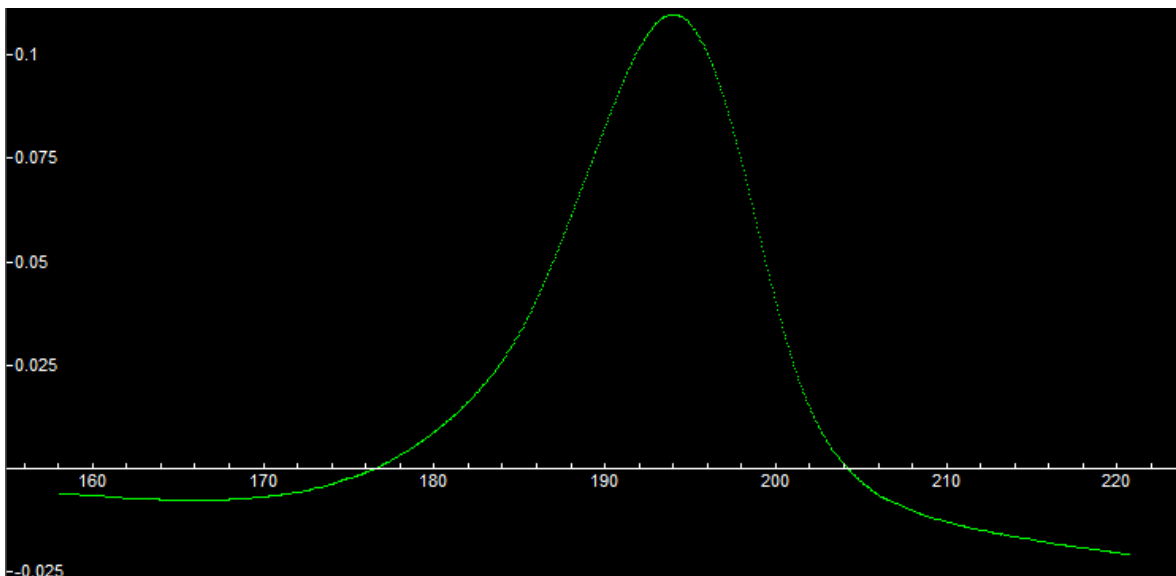


Figura 19: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación del conjunto de datos experimentales – Curva DSC, HR = 1,5 °C/min

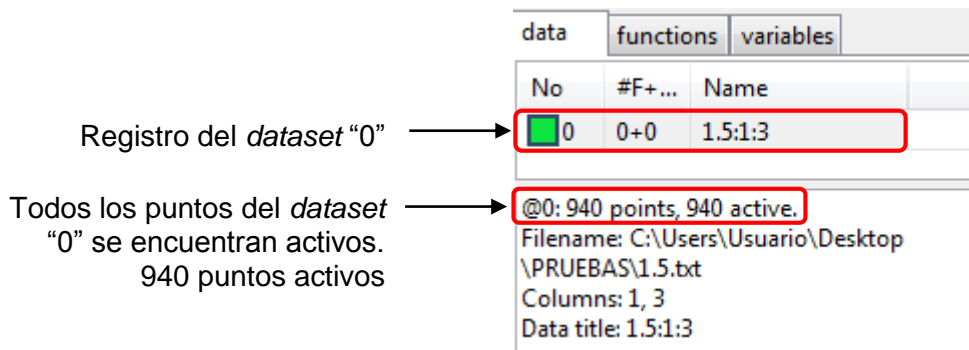


Figura 20: Paso 2 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de *Fityk* – Dataset @0

Paso 3. Ajuste del Modelo a la línea base (I)

Una vez definida la configuración del programa e introducidos los datos experimentales, se procede a explicar cómo ajustar el modelo a la parte de la línea base posterior a la curva de curado (véase Figura 21).

Por una parte, generar la función de ajuste $y_1(t)$, de tipo lineal, y asignarla al modelo (denominado F en *Fityk*), estableciendo como ajustables sus dos variables (a_0 y a_1).

Por otra parte, establecer el rango de valores experimentales activos para los cuales se desea realizar el ajuste del modelo (entre el final de la reacción de curado y el final del experimento), descartando aquellos puntos localizados antes del punto final del proceso de curado.

Finalmente, realizar la optimización de los parámetros a_0 y a_1 del modelo (definido actualmente por la función lineal $y_1(t)$) a la parte del conjunto de datos experimentales activo, a través del comando "fit" de *Fityk*. Tras dicho ajuste, fijar los dos parámetros a_0 y a_1 convirtiéndolos en no ajustables.

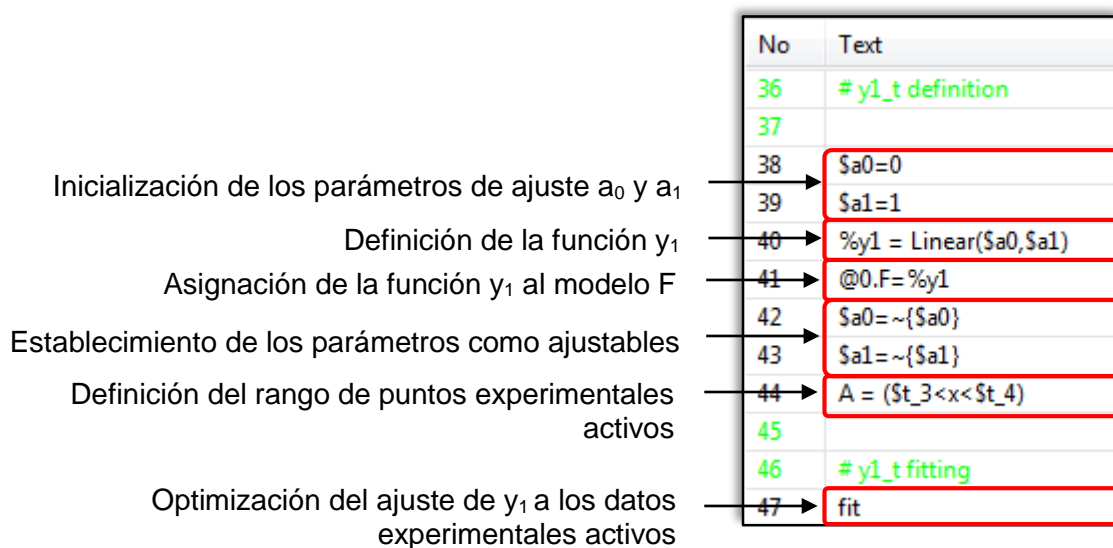


Figura 21: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script

En la Figura 22 se muestra la representación de este primer ajuste del modelo a la línea base. Tanto la función $y_1(t)$ como los valores finales de los parámetros a_0 y a_1 se encuentran registrados en la barra lateral (véase Figura 23).

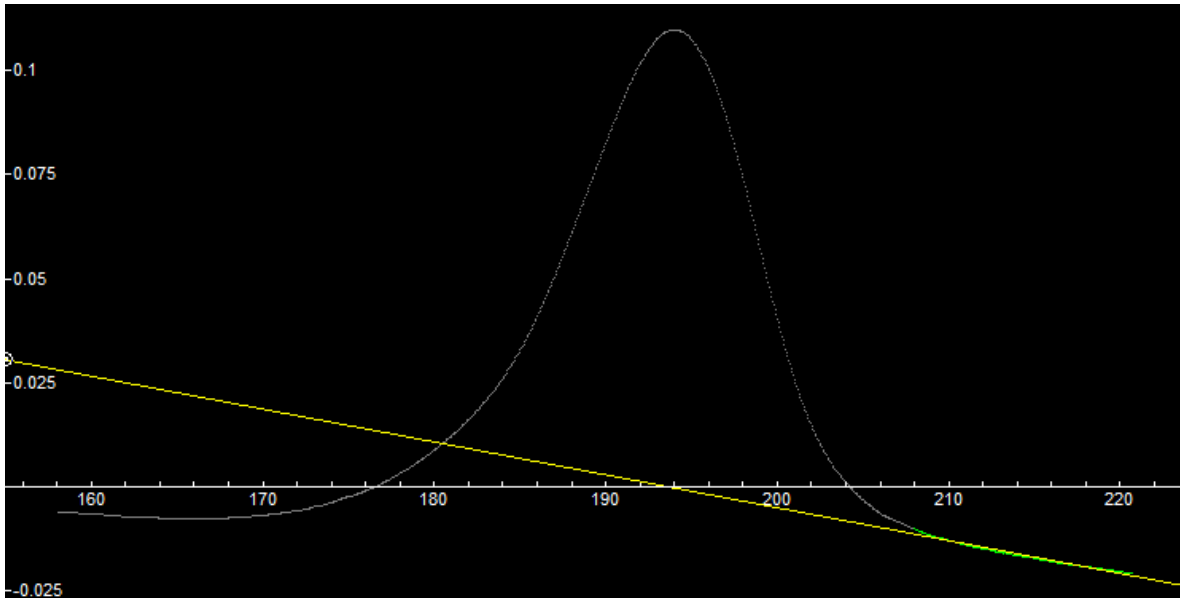


Figura 22: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación del ajuste de y_1 a la parte final de la línea base

La imagen muestra la interfaz de usuario de Fityk con la barra lateral de configuración. Se han añadido anotaciones con flechas que indican:

- Registro del *dataset* "0", asociado a 1 función: y_1 (punto de datos 0 en la tabla).
- De los 940 puntos del *dataset* "0", 191 se encuentran *activos* (línea de estado del dataset).
- Valores optimizados de los parámetros de ajuste (a_0 y a_1).

No	#F+...	Name
0	1+0	1.5:1:3

@0: 940 points, 191 active.
Filename: C:\Users\Usuario\Desktop\PRUEBAS\1.5.txt
Columns: 1, 3
Data title: 1.5:1:3
Active data range: [208.016 : 220.682]

%y1 : Linear
a0 0.1528835
a1 -0.0007897132

Figura 23: Paso 3 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de *Fityk* – Dataset @0 y parámetros de ajuste

Paso 4. Ajuste del Modelo a la línea base (II)

En este segundo paso dentro del ajuste del Modelo a la línea base, se explica cómo ajustarlo a la parte de la línea base previa a la curva de curado (véase Figura 24).

Por una parte, generar la función de ajuste $y_2(t)$, de tipo lineal. A continuación, asignar la suma de las dos funciones lineales previamente generadas ($y_1(t)$ y $y_2(t)$) al nuevo modelo, estableciendo como ajustables (o libres) las dos variables de $y_2(t)$ (k y s).

Por otra parte, establecer el rango de valores experimentales activos para los que se realiza el ajuste del modelo (entre el inicio del experimento y el principio de la reacción de curado), descartando aquellos puntos localizados después del punto de inicio del proceso de curado.

Finalmente, realizar la optimización de los parámetros k y s del modelo (definido actualmente por la suma de las funciones lineales $y_1(t)$ e $y_2(t)$) a la parte del conjunto de datos experimentales activo. Tras dicho ajuste, fijar los dos parámetros k y s convirtiéndolos en no ajustables.

No	Text
52	# y2_t definition
53	
54	\$k=0
55	\$s=1
56	%y2=Linear(\$k,\$s)
57	@0.F= %y2+ %y1
58	\$k= ~{\$k}
59	\$s= ~{\$s}
60	A = (\$t_1 < x < \$t_2)
61	
62	# y2_t fitting
63	fit

Inicialización de los parámetros de ajuste k y s →
 Definición de la función y_2 →
 Asignación de las funciones y_1 e y_2 al modelo F →
 Establecimiento de los parámetros como ajustables →
 Definición del rango de puntos experimentales activos →
 Optimización del ajuste de y_1 a los datos experimentales activos →

Figura 24: Paso 4 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script

En la Figura 25 se muestra la representación del ajuste completo del modelo a la línea base del ensayo DSC. Las funciones $y_1(t)$ e $y_2(t)$ y sus parámetros correspondientes quedan registrados en la barra lateral de *Fityk*. También quedan guardadas aquellas variables definidas en apartados anteriores (véase Figura 26).

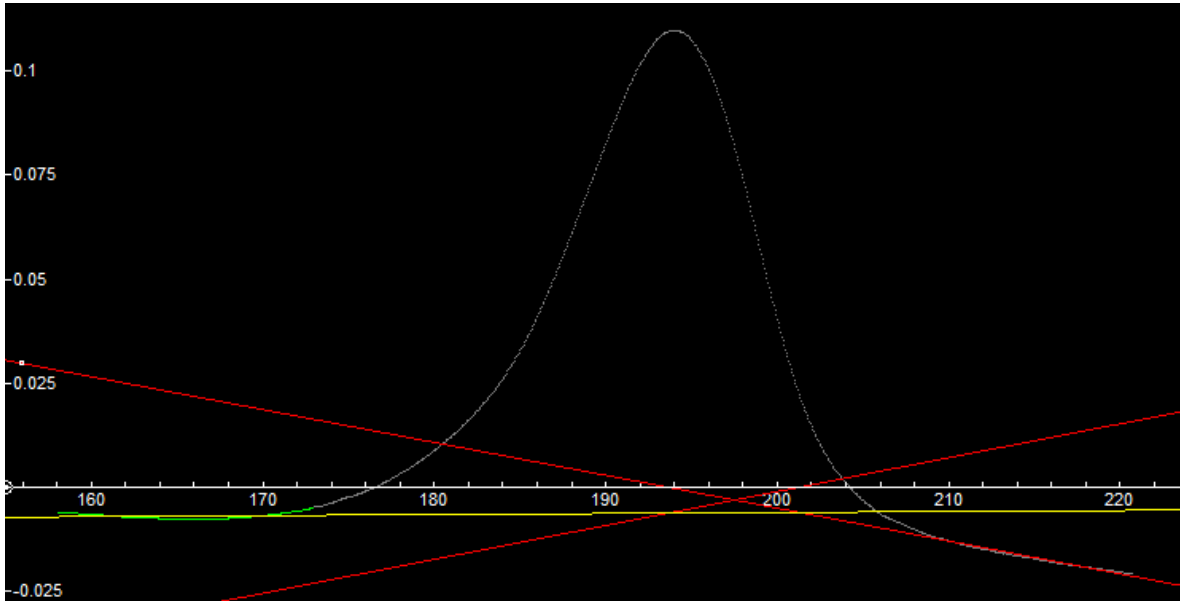


Figura 25: Paso 4 el procedimiento de Ajuste Simple. Representación del ajuste de y_1 e y_2 a la línea base

data	functions	variables
No	#F+...	Name
0	2+0	1.5:1:3

@0: 940 points, 224 active.
 Filename: C:\Users\Usuario\Desktop\PRUEBAS\1.5.ttt
 Columns: 1, 3
 Data title: 1.5:1:3
 Active data range: [158.091 : 172.955]

Registro del dataset "0", asociado a 2 funciones: y_1 e y_2

data	functions	variables
list all functions		
Name	Type	Center
y1	Linear	-
y2	Linear	-

Registro de las 2 funciones: y_1 e y_2

data	functions	variables
Name	#/#	value
t_1	0+0 / 0	0
t_2	0+0 / 0	173
t_3	0+0 / 0	208
t_4	0+0 / 0	1000
m	0+0 / 0	193.929
a0	1+0 / 0	0.152883
a1	1+0 / 0	-0.00078...
k	1+0 / 0	-0.163882
s	1+0 / 0	0.000814...

Registro de todas las variables definidas, en concreto los parámetros de ajuste de la línea base a_0 , a_1 , k y s

Figura 26: Paso 4 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación de la barra lateral de Fityk – Dataset @0, funciones y_1 e y_2 , variables

Paso 5. Ajuste del Modelo a la curva DSC

A continuación, se pasa a explicar el ajuste del Modelo a la curva principal del experimento, inherente al proceso de curado del material, como última fase del ajuste (véase Figura 27).

Por una parte, definir las funciones logísticas generalizada y su derivada de forma manual, ya que éstas no están predefinidas por *Fityk*. A continuación, inicializar los valores de los parámetros de ajuste relacionados (b , t , c) y generar las funciones del modelo $y_2y_3(t)$ e $y_4(t)$, a partir de su definición anterior. Luego, asignar la ecuación $y_1(t) + y_2y_3(t) + y_4(t)$ al nuevo modelo.

Por otra parte, establecer el rango de valores experimentales activos entre el inicio y el final del experimento. Al tratarse del ajuste final del procedimiento, todos los puntos del experimento deben estar involucrados.

No	Text
68	# y2y3_t and y4_t functions definition
69	//Definición de las funciones y_2y_3 e y_4
70	define Y3y2(b=1, t=1, m=10, k=1, s=0) = (1/(1+t*exp(-b*(m-x)))^(1/t))^(k+s*x)
71	define Y4(c=1, b=1, t=1, m=10) = c*b*exp(-b*(m-x))/(1+t*exp(-b*(m-x)))^((1+t)/t)
72	
73	\$b= ~(0.3);
...	\$t= ~(0.3); //Inicialización de los parámetros de ajuste b , t y c
...	\$c= ~{1}
74	%y2y3 = Y3y2(\$b,\$t,\$m,\$k,\$s)
75	%y4 = Y4(\$c,\$b,\$t,\$m) //Generación de las funciones y_2y_3 e y_4
76	
77	# Model F definition
78	//Asignación de las funciones y_1 , y_2y_3 e y_4 al modelo F
79	@0.F= %y1+ %y2y3+ %y4
80	A= (\$t_1 < x < \$t_4)
81	
82	# Model fitting
83	fit //Optimización del ajuste del modelo a los datos experimentales
84	
85	# Representation
86	
87	plot [] in @0 //Representación del dataset @0

Figura 27: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Presentación del Script

En la Figura 28, se muestra la representación de la curva experimental (en verde) junto al modelo (en amarillo) y las funciones que lo constituyen (en rojo), de forma previa a su ajuste.

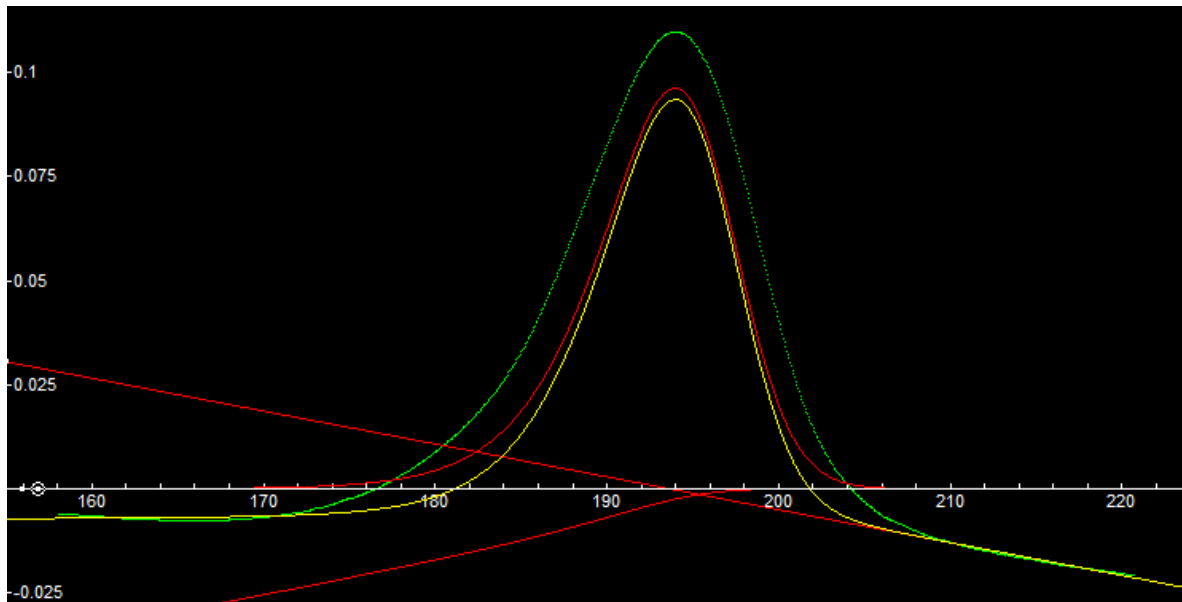


Figura 28: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación de datos experimentales, modelo y funciones que lo constituyen previa al ajuste

Finalmente, ajustar el modelo y representar las curvas resultantes del procedimiento (a través del comando “plot”): el conjunto de datos experimentales, el modelo y las funciones que lo constituyen.

En las Figuras 29 y 30 se presenta la pantalla principal del programa tras el ajuste del modelo a los datos experimentales, junto a una comparativa entre los valores iniciales de los parámetros y los resultantes después de su optimización.

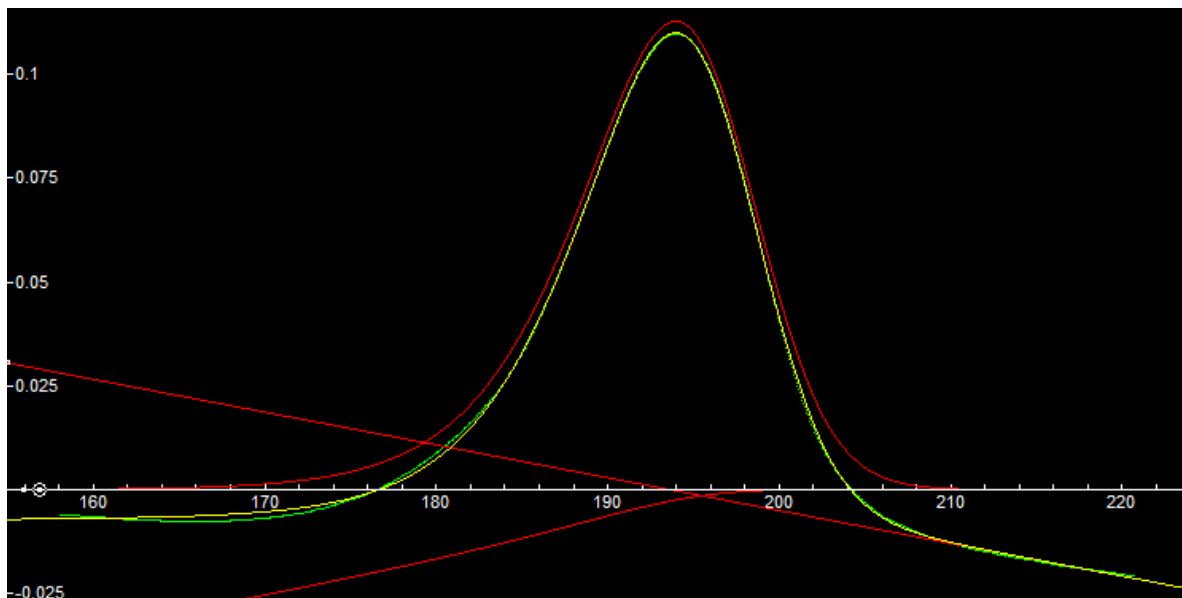


Figura 29: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Representación de datos experimentales, modelo y funciones que lo constituyen después del ajuste

Capítulo VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN
Procedimiento de Ajuste Simple

%y4 : Y4		%y4 : Y4	
c	1	c	1.529985
b	0.3	b	0.2312046
t	0.3	t	0.3153266
m	193.929	m	193.929

Figura 30: Paso 5 del procedimiento de Ajuste Simple. Visualización del valor de los parámetros de ajuste antes y después de su optimización

6.3. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS NO ISOTÉRMICOS

Una vez explicado el procedimiento utilizado para el ajuste del modelo a un solo experimento, se tratarán las modificaciones implementadas en el nuevo procedimiento de ajuste simultáneo a experimentos no isotérmicos.

La diferencia fundamental de este algoritmo respecto a los otros procedimientos de ajuste simultáneo (que serán tratados en los siguientes apartados) es el conjunto de datos experimentales que analizamos simultáneamente –ensayos no isotérmicos- y que repercutirá sobre la optimización de los parámetros de ajuste del modelo. Así, el valor de la Temperatura Crítica T_c obtenida después de dicho ajuste, podrá ser aplicado como restricción en un segundo ajuste simultáneo a experimentos isotérmicos.

La mejora fundamental de este nuevo procedimiento consiste en la introducción al programa de varios conjuntos de datos experimentales, y el tratamiento de la información correspondiente a sus funciones y variables asociadas. En este punto, es muy importante entender el funcionamiento del programa cuando se trabaja con diferentes “*datasets*”: cómo editar uno u otro conjunto de datos, cómo asociar los diferentes modelos a sus funciones correspondientes, o cómo gestionar la representación en la pantalla principal de uno u otro ajuste. Todo ello será tratado a continuación.

Así, se procede a explicar aquellas instrucciones que suponen un cambio significativo respecto al procedimiento anterior, presentando las líneas de código ejecutadas, así como los resultados obtenidos en las diferentes pantallas del programa.

Este procedimiento se aplicará sobre los seis experimentos no isotérmicos ensayados sobre la muestra *Hysol*, de acuerdo a lo expuesto en el Capítulo III “EXPERIMENTO”.

El diseño completo del algoritmo de optimización se encuentra en el capítulo XI “ANEXOS”, apartado 9.3.2.

6.3.1. Implementación del algoritmo

Modificación 1. Apertura de n datos experimentales

Abrir los conjuntos de datos experimentales (“*datasets*”) correspondientes a los ensayos no isotérmicos. En este sentido, es importante la utilización del comando “@” para diferenciar cada uno de los ajustes. El comando “@+” supone añadir un *dataset*, al que se le hará corresponder el número siguiente al último introducido.

Nótese que, una vez ejecutado el código (véase Figura 31), sobre la pantalla principal del programa se muestran todos los conjuntos de datos experimentales (véase Figura 32). En la barra lateral de *Fityk* se puede comprobar que los cinco experimentos están correctamente cargados sobre el programa (véase Figura 33).

No	Text
19	# Open datasets
20	
21	@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol1.5.txt:1:3::
22	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol2.5.txt:1:3::
23	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol5.txt:1:3::
24	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:3::
25	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol20.txt:1:3::
26	@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol30.txt:1:3::

Apertura del dataset @0:
 Ensayo 1.5 °C/min

Apertura del dataset @1:
 Ensayo 2.5 °C/min

Figura 31: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos).
 Apertura de los datos correspondientes a ensayos no isotérmicos.

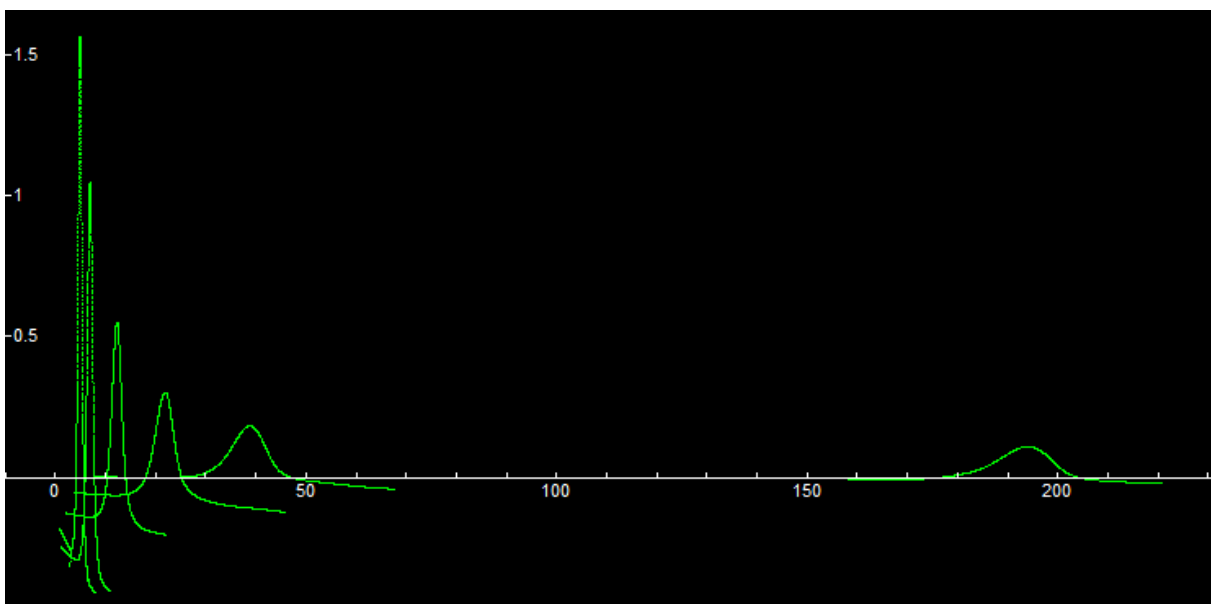


Figura 32: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos).
 Representación de los conjuntos de datos experimentales

data		functions	variables
No	#F+...	Name	
0	0+0	Hysol1.5:1:3	
1	0+0	Hysol2.5:1:3	
2	0+0	Hysol5:1:3	
3	0+0	Hysol10:1:3	
4	0+0	Hysol20:1:3	
5	0+0	Hysol30:1:3	

Dataset @0: Ensayo 1.5 °C/min

Dataset @1: Ensayo 2.5 °C/min

Figura 33: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos).
 Presentación de la barra lateral, con el registro de todos los datasets

Modificación 2. Ajuste del Modelo a la línea base. Definición de n funciones

Definir tantas funciones $y_1(t)$ como ensayos experimentales se hayan cargado en el programa. La secuencia de pasos es la misma que la mostrada en el capítulo anterior, con la única peculiaridad del diferente nombramiento de las funciones y variables involucradas, de acuerdo al número de ensayos analizados.

De igual modo que anteriormente, el output del programa tras la ejecución del código solamente muestra el ajuste correspondiente a un ensayo, por defecto. No obstante, la barra lateral presenta la asignación de una función, en este caso $y_1(t)$, a cada uno de los modelos, comprobando la correcta ejecución del código para todos los experimentos.

De forma análoga, proceder con la definición de las funciones $y_2(t)$, tantas como datos experimentales se hayan cargado sobre *Fityk*.

Tras la ejecución del código, la barra lateral muestra la asignación de las dos funciones a cada uno de los modelos (véase Figura 35). Las líneas bases de todos los modelos matemáticos quedan correctamente ajustadas a sus datos experimentales correspondientes (véase Figura 34).

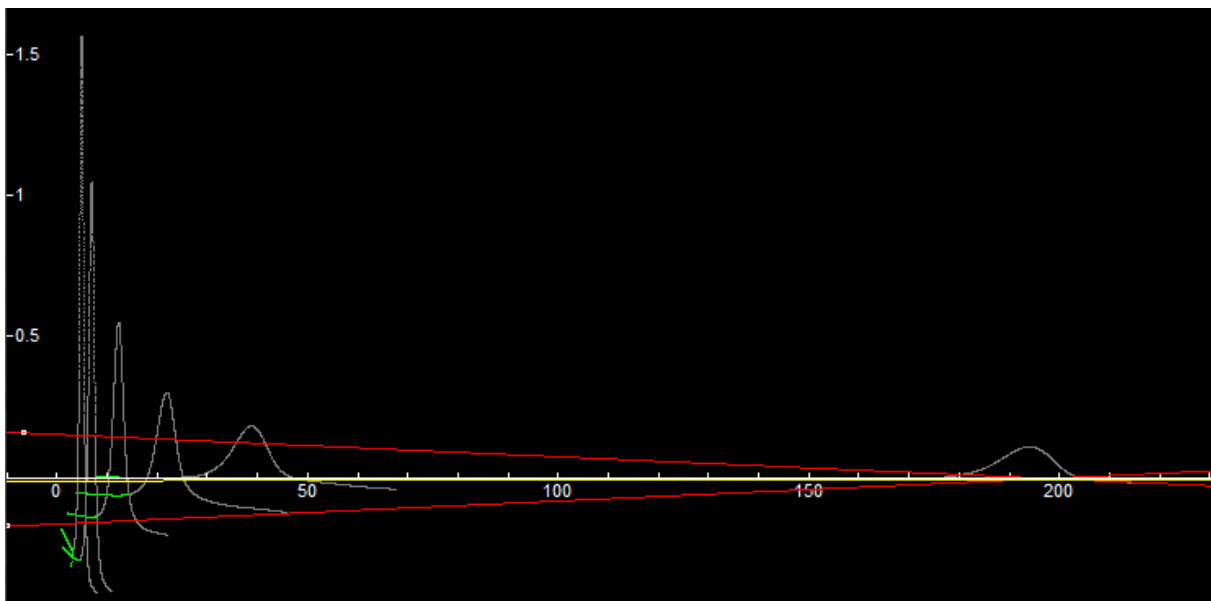


Figura 34: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación del ajuste a la línea base del *dataset* @0

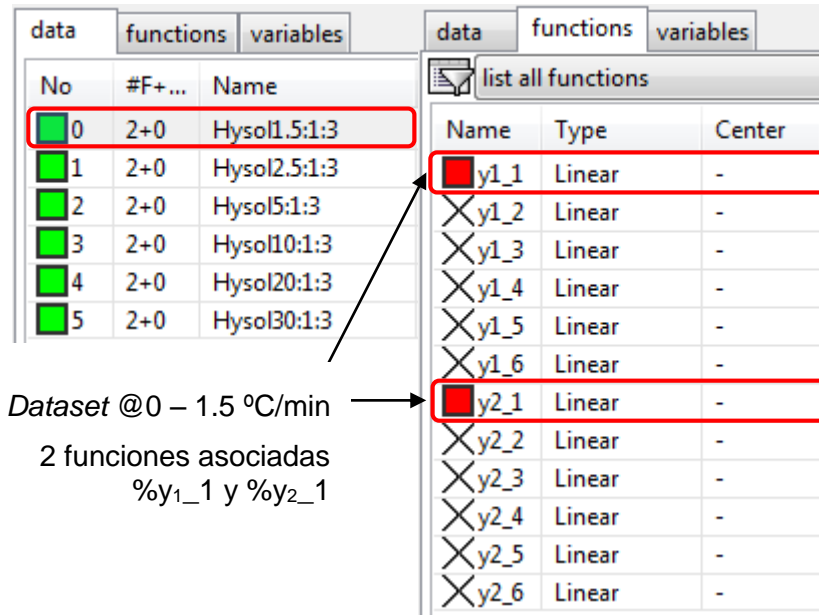


Figura 35: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp No isotérmicos). Presentación de la barra lateral de Fityk con la asignación de 2 funciones a cada modelo

Modificación 3. Cálculo de Temperaturas iniciales y Velocidades de calentamiento

Abrir de nuevo los datos experimentales correspondientes a los ensayos no isotérmicos procedentes de los mismos ficheros de texto. La diferencia es que, en este caso, se cargan las rampas de calentamiento de los experimentos, y no las curvas DSC. Esto es, las columnas 1 y 2 correspondientes al tiempo en *minutos* y la temperatura en °C de los distintos ensayos. Éstos serán guardados en *datasets* contiguos a los anteriores (@6, @7, @8, @9, @10, y @11).

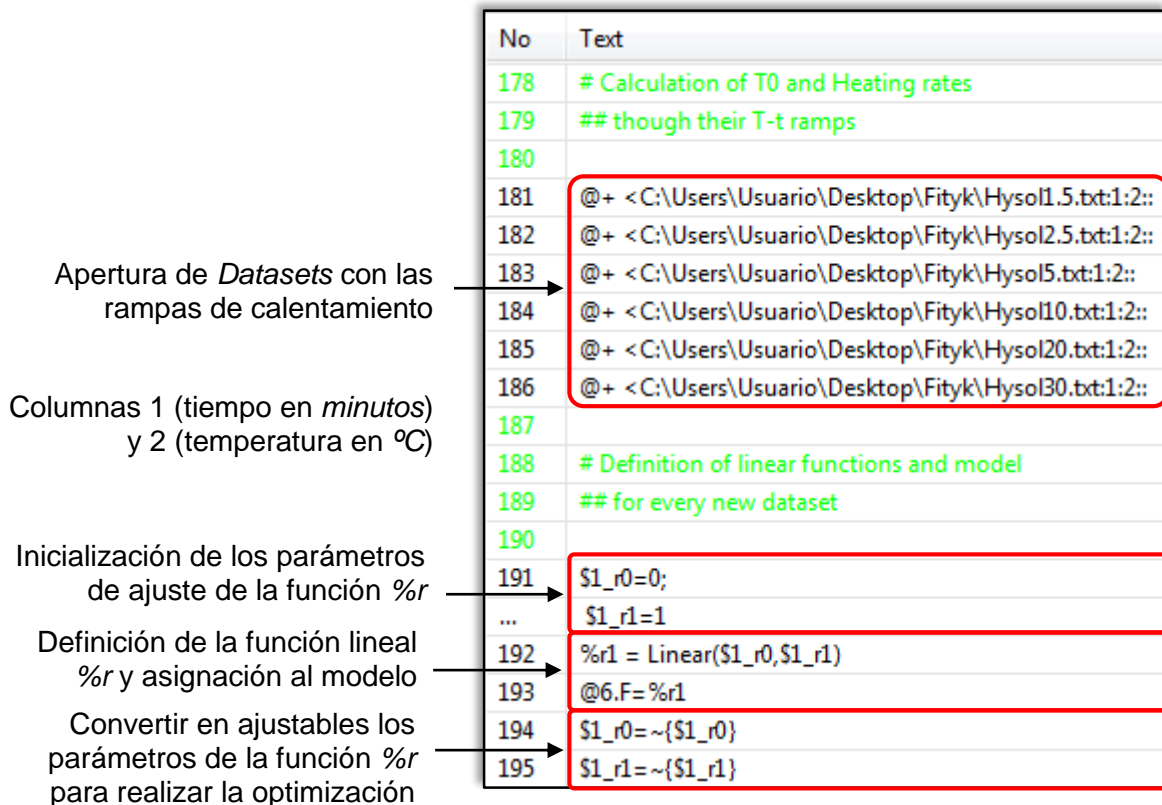


Figura 36: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script (I) 66

A continuación, definir una función lineal para cada una de las rampas de calentamiento y ajustarlas para obtener la expresión matemática de la temperatura de la muestra en función de la variable independiente: el instante de tiempo del proceso (véase Figura 36).

Una vez realizado el ajuste, la ordenada en el origen de las funciones lineales coincidirá con los valores de las temperaturas iniciales y la pendiente de las mismas corresponderá al valor de las velocidades de calentamiento (véase Figura 37).

No	Text
241	#Calculation of Heating Rates hr
242	
243	\$hr1={S1_r1};
...	\$hr2={S2_r1};
...	\$hr3={S3_r1};
244	\$hr4={S4_r1};
...	\$hr5={S5_r1};
...	\$hr6={S6_r1};
245	
246	# Calculation of Initial Temperatures T0
247	
248	\$T0_1={S1_r0};
...	\$T0_2={S2_r0};
...	\$T0_3={S3_r0};
249	\$T0_4={S4_r0};
...	\$T0_5={S5_r0};
...	\$T0_6={S6_r0};

Cálculo de las velocidades de calentamiento hr , igual a las pendientes de las funciones $\%r$

Cálculo de las temperaturas iniciales T_0 , igual a las ordenadas en el origen de las funciones $\%r$

Figura 37: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script (II)

La definición de las variables $\$T_0$ y $\$hr$, así como la representación final del ajuste de las funciones lineales a las rampas de calentamiento experimentales se muestra en las Figuras 38 y 39, a continuación:

data		functions	variables
Name	#/#		value
hr1	0+0 / 0		1.5004
hr2	0+0 / 0		2.50061
hr3	0+0 / 0		5.00152
hr4	0+0 / 0		10.0092
hr5	0+0 / 0		20.0397
hr6	0+0 / 0		30.0646
T0_1	0+0 / 0		-171.197
T0_2	0+0 / 0		30.999
T0_3	0+0 / 0		30.5889
T0_4	0+0 / 0		29.7818
T0_5	0+0 / 0		28.2266
T0_6	0+0 / 0		26.8256

Registro de las variables velocidad de calentamiento hr

Registro de las variables temperatura inicial T_0

Figura 38: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación de la barra lateral de Fityk con las variables T_0 y hr definidas

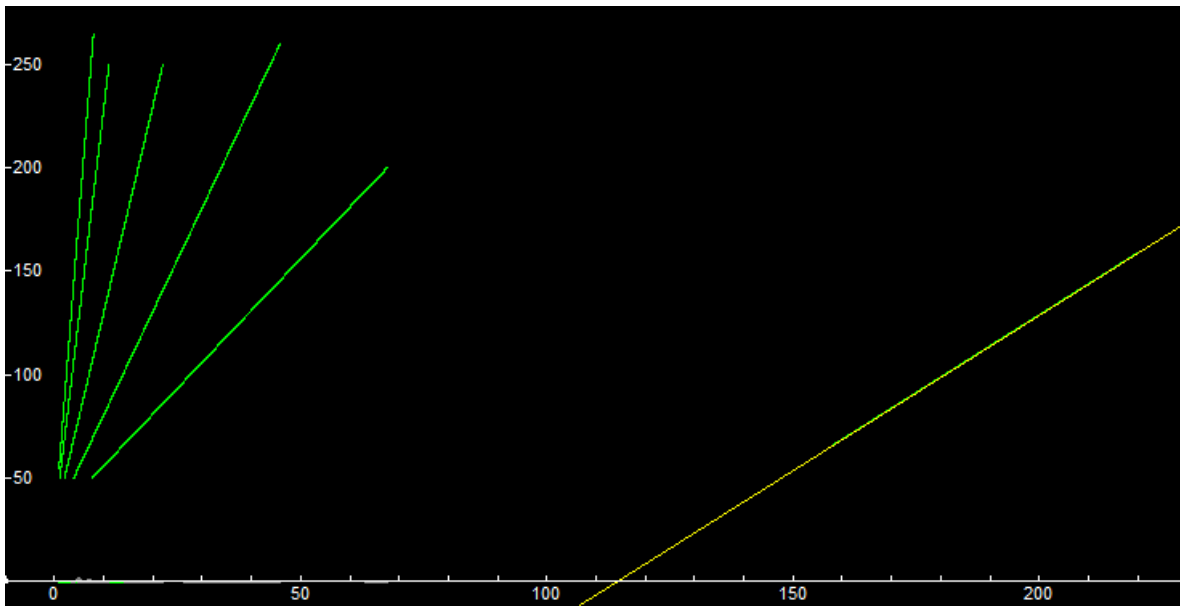


Figura 39: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Representación del ajuste del modelo a las rampas de calentamiento

Modificación 4. Ajuste del Modelo a la curva DSC. Definición de n modelos

Definir las funciones $y_2y_3(t)$ e $y_4(t)$, de acuerdo al modelo definido en el apartado 4.3.4. “Parámetro b. Experimentos no isotérmicos e isotérmicos”, tantas como *datasets* se hayan cargado en el programa:

$$y_3(t) = \frac{1}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_aHR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)\right]^{\frac{1}{\tau}}}$$

$$y_4(t) = \frac{c \frac{E_aHR}{R(T_p - T_c)T_c} \exp\left(-\frac{E_aHR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_aHR}{R(T_p - T_c)T_c}(m - t)\right)\right]^{\frac{1+\tau}{\tau}}}$$

A continuación, proceder de igual forma que en el procedimiento de ajuste simple, en primer lugar generando las funciones que constituyen el modelo, luego asignando dichas funciones a los modelos, y por último definiendo el rango de ajuste. Repetir esta secuencia de pasos tantas veces como datos experimentales haya cargados en *Fityk*.

Finalmente, realizar la optimización para todos los modelos simultáneamente, utilizando el comando “*fit in @*”. La Figura 40 muestra la representación del ajuste simultáneo y la ventana de salida de *Fityk* con la secuencia iterativa del método de Levenberg-Marquardt.

Tras la ejecución del código, todos los modelos deben quedar correctamente ajustados a sus datos experimentales correspondientes. La representación en la pantalla principal de los diferentes ajustes se puede modificar a través de la utilización del comando siguiente:

`plot[]in @i`

Siendo *i* los valores numéricos correspondientes a los diferentes *datasets*.

De este modo, a través de la introducción de este comando en el campo de entrada del programa, el usuario puede modificar la representación del ajuste, navegando sobre las diferentes gráficas, funciones, variables y parámetros optimizados.

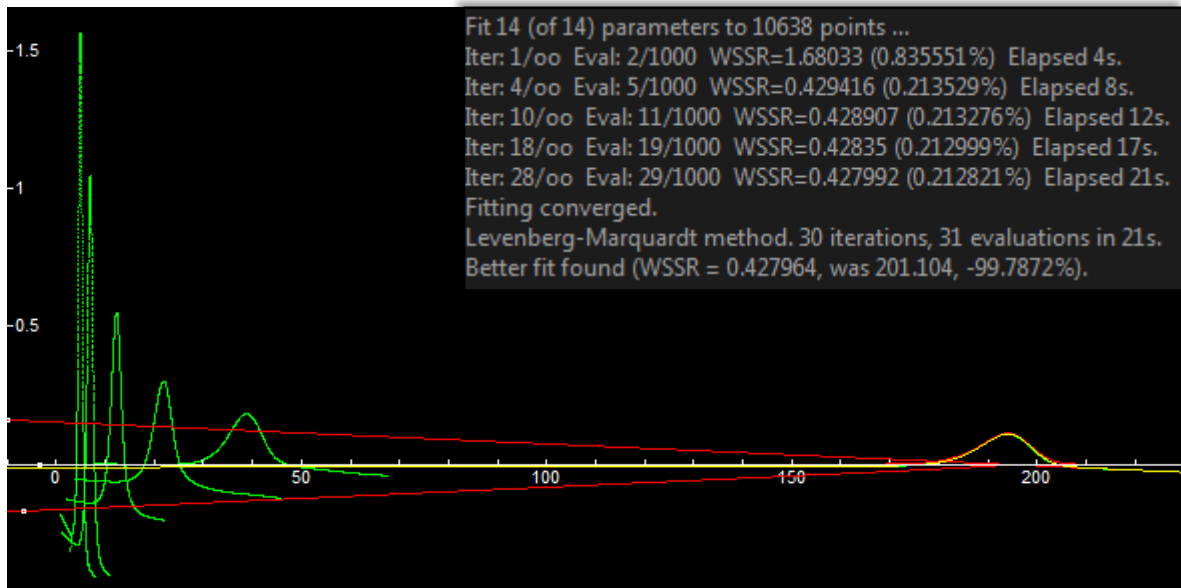


Figura 40: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos).
 Representación de los datos experimentales y modelo después del ajuste

Modificación 5. Ajuste final de precisión del Modelo a la curva DSC

Con el propósito de maximizar la correlación entre datos experimentales y modelo, en este apartado se procede a hacer un segundo ajuste “de precisión” del modelo. Para ello, fijar los valores optimizados de las variables cinéticas fundamentales (Energía de Activación E_a y Temperatura Crítica T_c) y convertir los parámetros m en ajustables (véase Figura 41).

No	Text
303	# Adjustment of the position of the peak of the curve ("m")
304	## through a secondary fitting
305	
306	$\$m1 \sim \{\$m1\};$
...	$\$m2 \sim \{\$m2\};$
...	$\$m3 \sim \{\$m3\}$
307	$\$m4 \sim \{\$m4\};$
...	$\$m5 \sim \{\$m5\};$
...	$\$m6 \sim \{\$m6\}$
308	
309	$\$Eb = \{\$Eb\};$
...	$\$Tc = \{\$Tc\}$
310	
311	# Model fitting and representation
312	
313	fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # Model fitting
314	plot[] in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # Model and datasets representation

Conversion de los parámetros $\$m$ en ajustables → (lines 306-307)

Conversion de las variables cinéticas E_a y T_c en fijas → (lines 309-310)

Optimización de los modelos y representación → (lines 313-314)

Figura 41: Modificación 5 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos).
 Presentación del Script

Una vez actualizadas las restricciones de los parámetros se realiza la optimización. En la Figura 42, se recogen las variaciones en el valor de los parámetros de ajuste antes y después de las dos optimizaciones realizadas.

%y4_6 : Y4		%y4_6 : Y4		%y4_6 : Y4	
eb	30000	eb	40106.54	eb	40106.54
tc	-200	tc	-162.1023	tc	-162.1023
hr	30.06462	hr	30.06462	hr	30.06462
t0	26.82557	t0	26.82557	t0	26.82557
r	8.314472	r	8.314472	r	8.314472
c	1	c	1.824028	c	1.823274
t	0.7	t	0.8517044	t	0.8486168
m	4.93692	m	4.93692	m	4.937841

Figura 42: Modificación 5 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Visualización del valor de los parámetros antes y después de las 2 optimizaciones

Modificación 6. Cálculo de Temperaturas de pico

Como última modificación del procedimiento, se determinan las temperaturas de pico T_p a través de la interpolación de la temperatura correspondiente al tiempo de máximo cambio térmico (parámetro m). Para ello, se utiliza la expresión general de la rampa de calentamiento de un experimento no isotérmico:

$$T_p = T_0 + HR m$$

Donde:

T_p : Temperatura de pico [°C]

T_0 : Temperatura inicial del experimento [°C]

HR: Velocidad de calentamiento [°C/min]

m : Parámetro de ajuste correspondiente al tiempo de pico [min]

En la Figura 43, a continuación, se presenta el código utilizado para la ejecución de las instrucciones anteriores:

No	Text
316	# Calculation of peak temperatures T_p
317	
318	$STp1 = ST0_1 + \$hr1 * \$m1$
319	$STp2 = ST0_2 + \$hr2 * \$m2$
320	$STp3 = ST0_3 + \$hr3 * \$m3$
321	$STp4 = ST0_4 + \$hr4 * \$m4$
322	$STp5 = ST0_5 + \$hr5 * \$m5$
323	$STp6 = ST0_6 + \$hr6 * \$m6$

data functions variables		
Name	#/#	value
Tp1	0+0 / 3	119.841
Tp2	0+0 / 3	128.098
Tp3	0+0 / 3	140.089
Tp4	0+0 / 3	152.956
Tp5	0+0 / 3	167.124
Tp6	0+0 / 3	175.28

Figura 43: Modificación 6 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos). Presentación del Script y barra lateral con el registro de las variables T_p

6.3.2. Presentación de resultados

A continuación, en la Tabla 1 se presentan los resultados cuantitativos correspondientes a los parámetros de ajuste del modelo tras la optimización. Para evaluar la adhesión del modelo a los datos experimentales, se muestran el cuadrado del coeficiente de correlación R^2 y la suma del cuadrado de los residuos resultantes SSR para cada uno de los ensayos.

RESULTADOS - ENSAYOS NO ISOTÉRMICOS						
Ea rampa = 40106.54 J/mol						
Tc = -162.10 °C						
Velocidad de calentamiento (°C min⁻¹)						
	1.5	2.5	5	10	20	30
c (W min g⁻¹)	1.5274	1.5741	1.7991	1.9114	1.8964	1.8233
b (min⁻¹)	0.2312	0.3742	0.7188	1.3792	2.6410	3.8662
τ	0.3065	0.4033	0.6599	0.8150	0.7760	0.8486
m (min)	193.97	38.83	21.893	12.306	6.9311	4.9378
a0	0.1528	0.078966	-0.0035464	-0.1200	-0.10076	-0.067445
a1	-0.0007897	-0.0018090	-0.0026659	-0.0037462	-0.028191	-0.044408
k	-0.1638	-0.074604	-0.049606	-0.0024258	-0.13453	-0.089297
s	0.0008144	0.0015136	0.0019968	0.0012751	0.014540	0.012007
R²	0.9996	0.9998	0.9986	0.9987	0.9997	0.9997
SSR	5.94·10 ⁻⁷	6.42·10 ⁻⁷	1.47·10 ⁻⁵	4.81·10 ⁻⁵	3.54·10 ⁻⁵	7.45·10 ⁻⁵
Tp (°C)	119.8	128.1	140.1	153.0	167.1	175.3
tp (min)	187.9	116.1	60.43	31.49	16.45	11.24

Tabla 1: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos) I

Aplicando la Temperatura Crítica T_c de -162,10°C como restricción al procedimiento de ajuste simultáneo en experimentos isotérmicos, los resultados para los parámetros de ajuste y otras variables cinéticas serían los siguientes (véase Tabla 2):

RESULTADOS - ENSAYOS ISOTÉRMICOS					
Ea iso = 653.37 J/mol					
Tc = -162.10 °C					
Temperatura (°C)					
	95	105	110	120	130
c (W min g⁻¹)	1.7438	1.8569	1.9887	1.9268	1.9233
b (min⁻¹)	0.0572	0.1149	0.1598	0.2983	0.5334
τ	0.5432	0.7841	0.9235	1.1628	1.3137
m (min)	39.057	21.303	16.394	10.066	6.2701
t_{Tb} (min)	2.7238·10 ⁻⁷				
Tb (°C)	4627.96				
R²	0.9996	0.9993	0.9992	0.9987	0.9996
SSR	4.06·10 ⁻⁸	2.95·10 ⁻⁷	7.64·10 ⁻⁷	3.11·10 ⁻⁶	2.81·10 ⁻⁶
tp (min)	12.36	6.156	4.428	2.372	1.327

Tabla 2: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. No isotérmicos) II

La calidad de los ajustes entre modelo y datos experimentales es muy buena, ya que el coeficiente de correlación R^2 es muy próximo a 1 y la suma del cuadrado de los residuos SSR es prácticamente despreciable para todos los experimentos considerados.

La Figura 44 representa los valores de $t_{p\ iso}$ y $1/b_{iso}$ obtenidos a partir del procedimiento de ajuste simultáneo respecto a la temperatura. Tal y como se ha definido en el apartado 4.3.4. "Parámetro b. Experimentos no isotérmicos e isotérmicos", ambas curvas poseen una tendencia exponencial, en este caso con una correlación de $R^2=0,9984$.

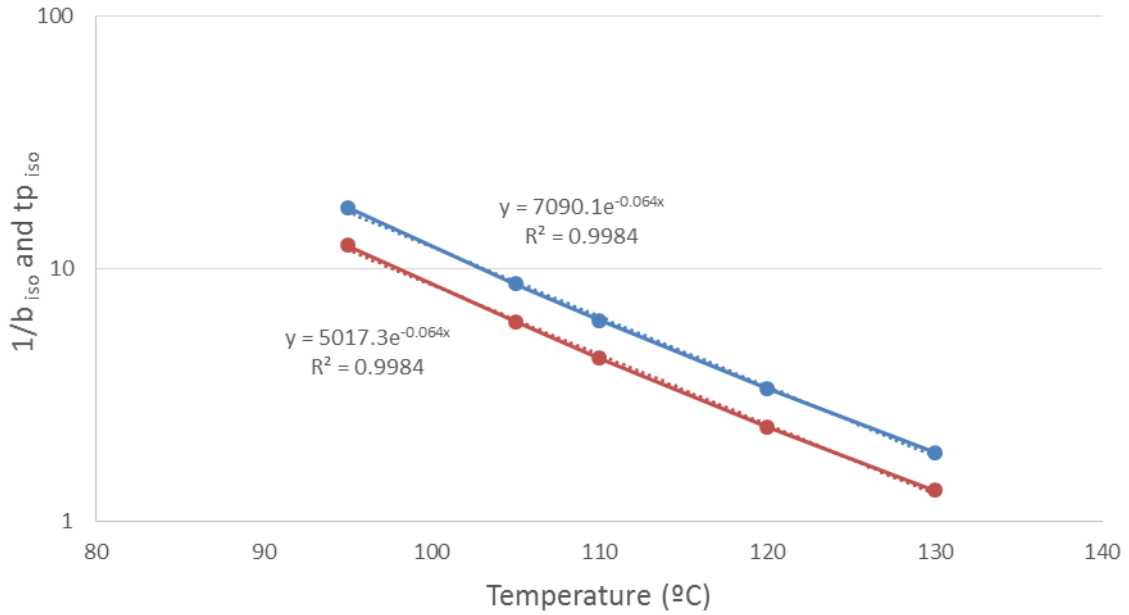


Figura 44: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p\ iso}$ frente a la Temperatura

Por otra parte, la Figura 45 representa los valores de b_{iso} y b_{rampa} respecto a $1/Rt_pT_c$ obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos y no isotérmicos. La pendiente de la recta isotérmica $E_{a\ iso}$ representa la energía de activación de la reacción de curado en la muestra *Hysol*. El valor obtenido ha sido $653,37\ J\cdot mol^{-1}$. Asimismo, la pendiente de la recta no isotérmica $E_{a\ rampa}$ resulta $40107\ J\cdot mol^{-1}$.

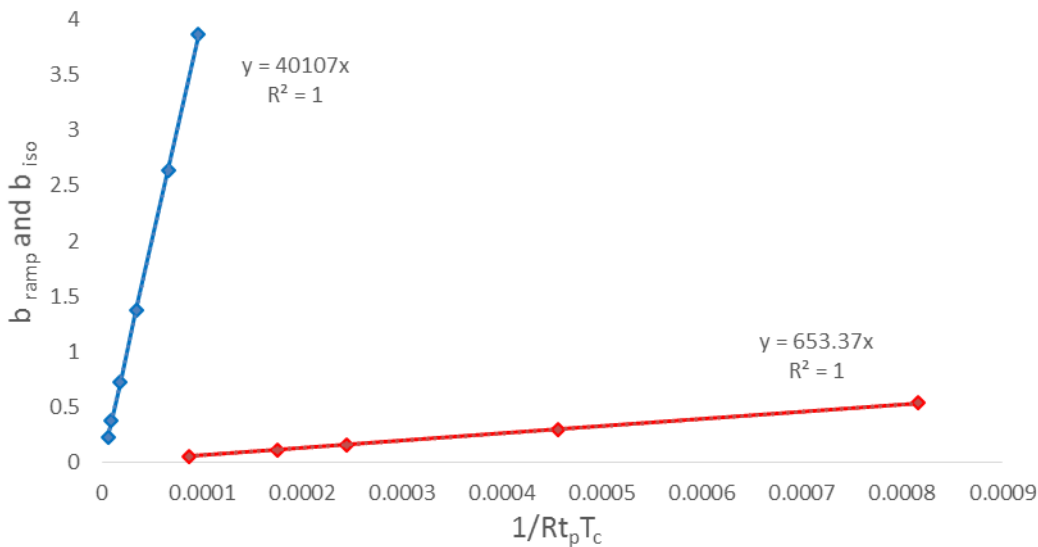


Figura 45: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_pT_c$

Tal y como se ha comentado anteriormente, $E_{a \text{ rampa}}$ debe ser siempre mayor que $E_{a \text{ iso}}$. Esto es así porque el tiempo de pico obtenido para experimentos no isotérmicos es siempre mayor que el resultante para experimentos isotérmicos para la misma temperatura.

6.3.3. Parámetros de ajuste: tendencias

Una de las más importantes repercusiones de los resultados presentados anteriormente es la posibilidad de extraer relaciones entre los parámetros de ajuste del modelo propuesto y las variables cinéticas fundamentales del proceso. Para los parámetros con los que esto no sea posible, sería interesante tratar de deducir su tendencia respecto a alguna variable involucrada en dicha cinética.

El objetivo principal consiste en ser capaces de caracterizar la cinética de la reacción de curado de la muestra de material *Hysol*, con velocidades de calentamiento y condiciones isotermas diferentes a las ensayadas.

A continuación, este apartado se dividirá en diferentes secciones para hacer un estudio independiente para cada uno de los parámetros de ajuste:

Parámetro b

El parámetro b tiene una tendencia aproximadamente lineal respecto a la velocidad de calentamiento del ensayo (en inglés “*HR*” o “*Heating Rate*”), tal y como se muestra en la Figura 46.

La función tendencia se ajusta muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9996$. Su función teórica es la siguiente:

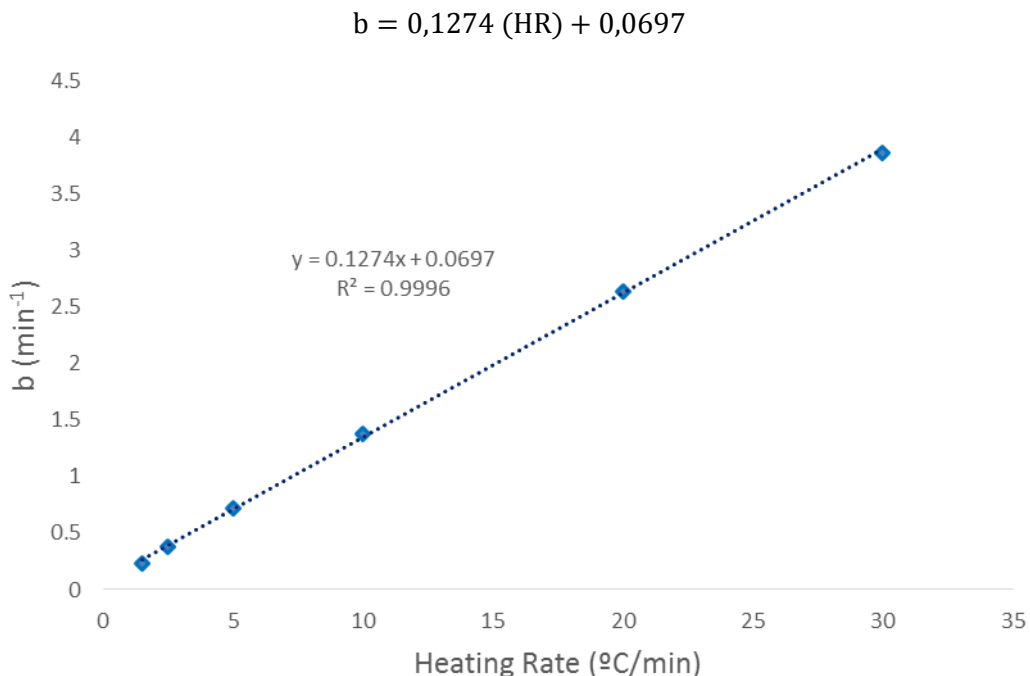


Figura 46: Tendencia del parámetro b frente a la velocidad de calentamiento HR

Parámetro m

La temperatura correspondiente al parámetro m (presentado en capítulos anteriores como T_p) tiene una tendencia aproximadamente potencial respecto a la velocidad de calentamiento (véase Figura 47).

La función tendencia se ajusta muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9998$. Su función teórica es la siguiente:

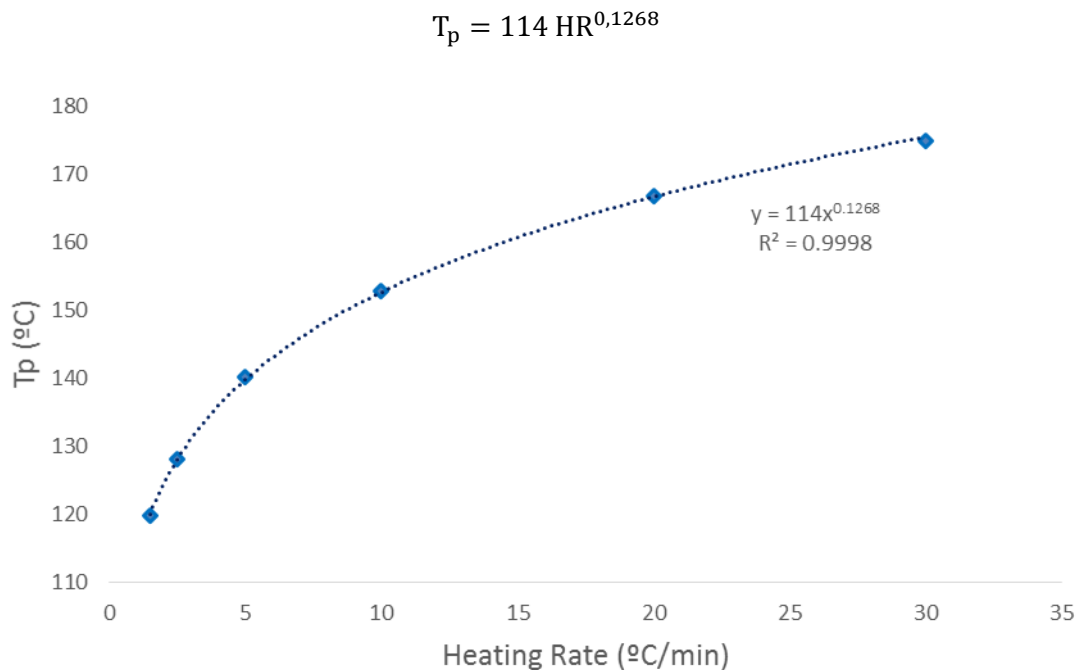


Figura 47: Tendencia de T_p frente a la velocidad de calentamiento HR

Nótese que la función tendencia se representa como T_p con unidades de temperatura, cuando lo habitual es mostrarlo como m en valores absolutos de tiempo. El propósito de este cambio consiste en obtener un resultado que no dependa del tiempo de inicio del experimento (el instante de inicio no tiene por qué ser necesariamente cero). En caso contrario, no sería posible comparar resultados procedentes de distintos experimentos.

Parámetro c

El parámetro c tiene una tendencia prácticamente constante (véase Figura 48). Esto va en consonancia con la hipótesis tomada en muchos problemas de Cinética Clásica, en los cuales el valor del calor de reacción se considera independiente de la temperatura de experimentación.

Las desviaciones obtenidas en la tendencia constante del parámetro de ajuste c se consideran causadas por los errores experimentales producidos durante la calibración a través del calor de reacción del Indio a las diferentes velocidades de calentamiento de los ensayos.

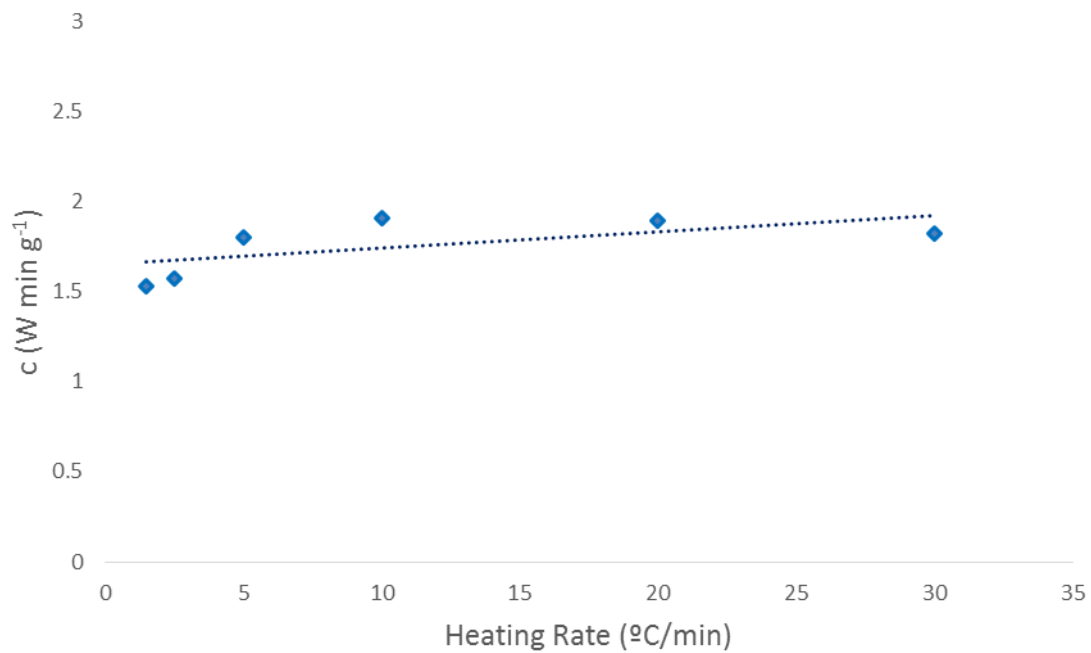


Figura 48: Tendencia del parámetro c frente a la velocidad de calentamiento HR

Parámetro τ

El parámetro de ajuste τ representa la asimetría de la curva y depende, por definición, del proceso y material en estudio.

Su tendencia, para ensayos no isotérmicos, es aproximadamente logarítmica de acuerdo a la velocidad de calentamiento programada (véase Figura 49). Su función teórica aproximada, con una correlación de $R^2 = 0,8844$, es la siguiente:

$$\tau = 0,1827 \ln(HR) + 0,2807$$

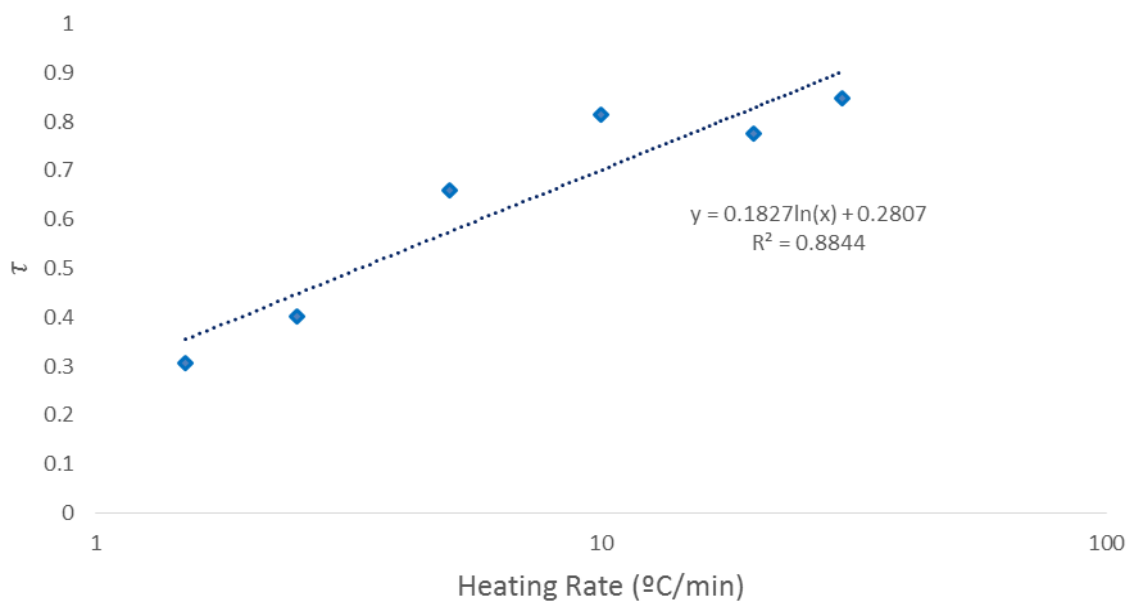


Figura 49: Tendencia del parámetro de ajuste τ frente a la velocidad de calentamiento HR

6.4. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS

A continuación pasamos a tratar las modificaciones implementadas en el procedimiento de ajuste simultáneo a experimentos isotérmicos.

La diferencia fundamental de este algoritmo respecto a los demás procedimientos de ajuste simultáneo es el conjunto de datos experimentales analizados –ensayos isotérmicos– y que repercutirá sobre la optimización de los parámetros de ajuste del modelo. En este sentido, el valor de la Temperatura Crítica T_c obtenida después de dicho ajuste, podrá ser aplicado como restricción en un segundo ajuste simultáneo a experimentos no isotérmicos.

Se procede del mismo modo que en apartados anteriores, para explicar la secuencia de ejecución de comandos, presentando las líneas de código ejecutadas y los resultados obtenidos en las diferentes pantallas del programa.

Este procedimiento se aplicará sobre los cinco experimentos isotérmicos ensayados sobre la muestra *Hysol*, de acuerdo a lo expuesto en el Capítulo III “EXPERIMENTO”.

El diseño completo del algoritmo de optimización se encuentra en el capítulo XI “ANEXOS”, apartado 9.3.3.

6.4.1. Implementación del algoritmo

Modificación 1. Definición de tiempos límite

Una peculiaridad de los experimentos isotérmicos es que solamente es necesario definir dos instantes de tiempo límite para cada uno de los ensayos.

Esto se debe a que, dado que el proceso de curado comienza desde el instante en que se alcanza la temperatura isoterma, los tiempos de inicio de experimento y de curado coinciden. Ocurre lo mismo con el final del proceso de curado y el experimento. Ambos instantes de tiempo coinciden dado que el curado termina prácticamente en el momento en el que se finaliza la recogida de datos experimentales en el laboratorio.

Luego, los tiempos límite para experimentos isotérmicos se definirán de acuerdo al código siguiente (véase Figura 50):

No	Text
27	# Definition of fitting intervale extremes:
28	## Start of experiment time (equal to Start of cure reaction time)
29	### End of cure reaction time (equal to End of experiment time)
30	
31	\$1_t1=22.7;
...	\$1_t2=1000
32	\$2_t1=11.55;
...	\$2_t2=1000
33	\$3_t1=6.6;
...	\$3_t2=1000
34	\$4_t1=3.35;
...	\$4_t2=1000
35	\$5_t1=3.35;
...	\$5_t2=1000

Tiempos límite correspondientes al Dataset @0

Tiempos límite correspondientes al Dataset @1

Figura 50: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos).
 Presentación del Script

Por otra parte, en la Figura 51 se representan los datos experimentales isotérmicos cargados sobre *Fityk*.

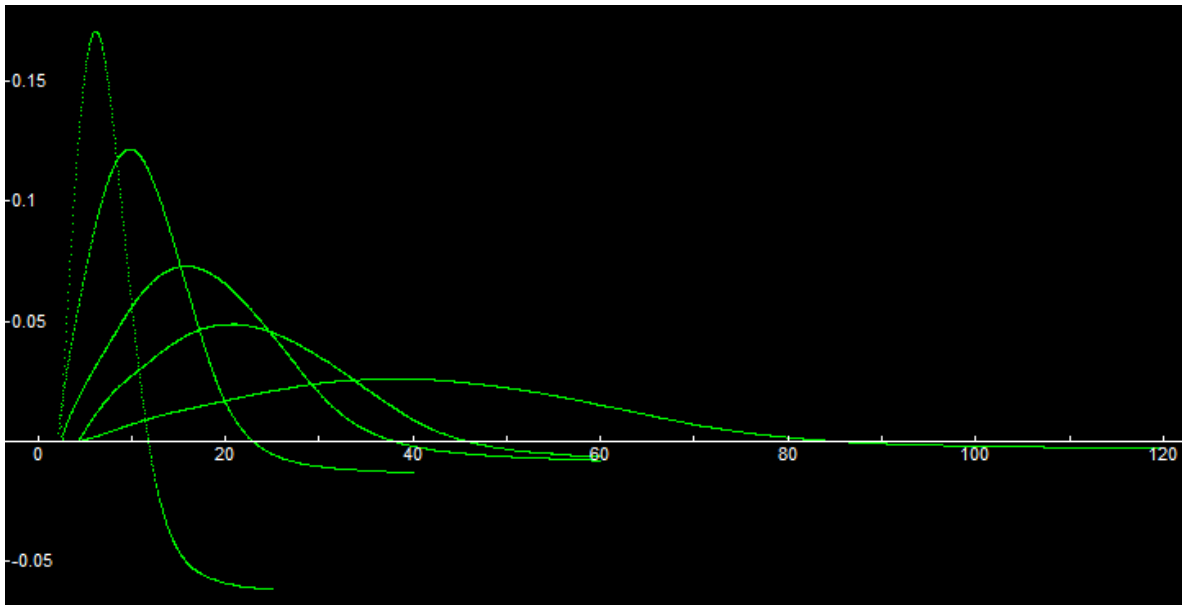


Figura 51: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos).
 Representación de los datos experimentales

Modificación 2. Ajuste del Modelo a la línea base

Otra de las modificaciones a abordar para el caso de experimentos isotérmicos es la definición de la función lineal $y_1(t)$, en la cual se inicializará únicamente la ordenada en el origen a_0 dejando el valor de la pendiente a_1 fija e igual a cero (véase Figura 52).

Por otra parte, al tratarse de una optimización sencilla con un solo parámetro (la ordenada en el origen de la función lineal), la optimización de $y_1(t)$ se realizará al final del algoritmo, junto al ajuste de $y_2y_3(t)$ e $y_4(t)$.

No	Text
60	# y1_t definition
61	
62	\$a0_1=~-{-0.02}
63	%y1_1=Linear(\$a0_1,0)
64	
65	\$a0_2=~-{-0.02}
66	%y1_2=Linear(\$a0_2,0)
67	
68	\$a0_3=~-{-0.02}
69	%y1_3=Linear(\$a0_3,0)
70	
71	\$a0_4=~-{-0.02}
72	%y1_4=Linear(\$a0_4,0)
73	
74	\$a0_5=~-{-0.02}
75	%y1_5=Linear(\$a0_5,0)

Parámetro de ajuste a_0 :
ordenada en el origen de
la función lineal y_1
Dataset @0

Parámetro de ajuste a_0 :
ordenada en el origen de
la función lineal y_1
Dataset @1

Figura 52: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. isotérmicos).
 Presentación del Script

Modificación 3. Cálculo de Temperaturas isotermas

Análogamente al cálculo de las temperaturas iniciales y velocidades de calentamiento en el caso de ensayos no isotérmicos, en este caso se procede con el cálculo de las temperaturas isotermas. Para ello, se cargan los datos experimentales Temperatura vs tiempo de cada uno de los ensayos, se definen tantas funciones lineales como experimentos analizados y se trata de ajustar estas rectas a los *datasets* mencionados (véase Figura 53).

Al tratarse de experimentos a temperatura constante, los valores de las pendientes de las funciones lineales optimizadas resultarán prácticamente nulos y las ordenadas en el origen, coincidentes con las temperaturas isotermas, serán registradas en la barra lateral a través de la definición de variables (véase Figura 54)

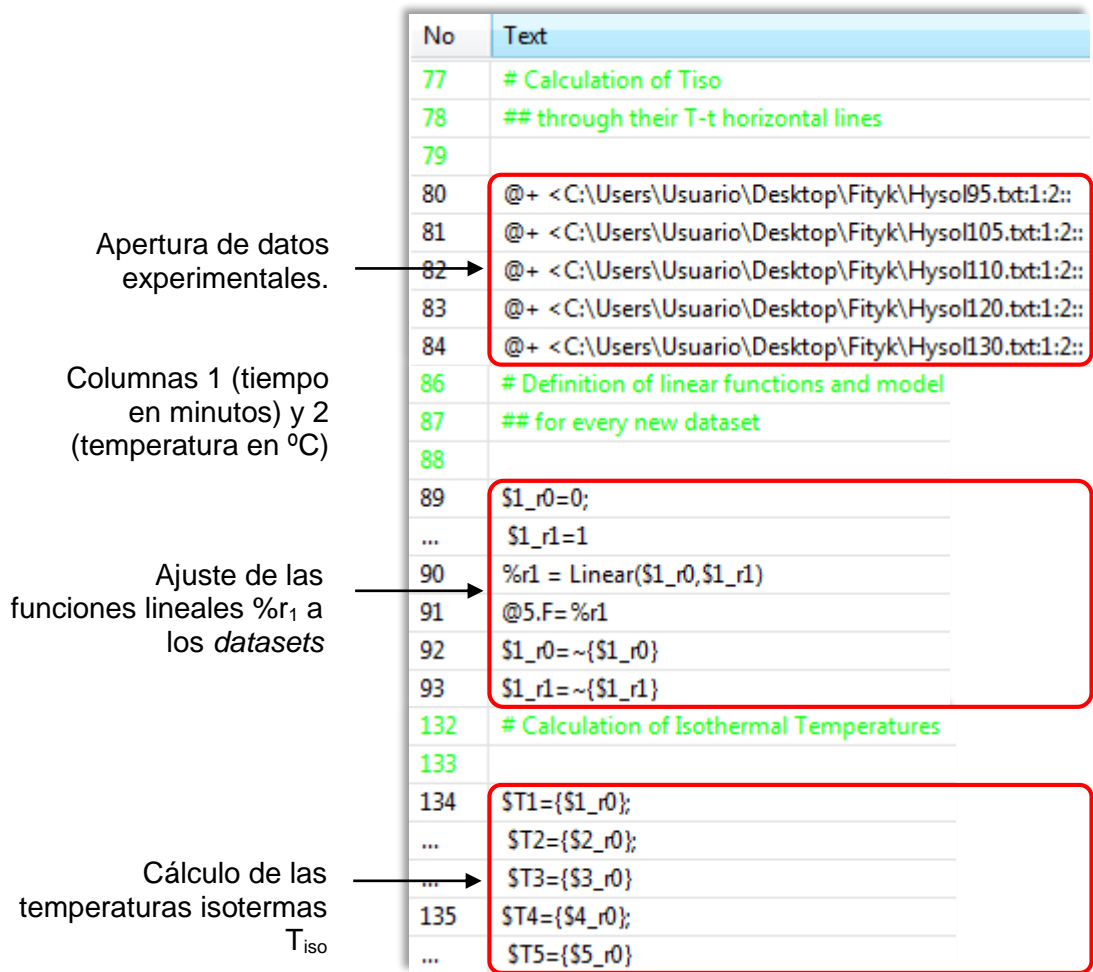


Figura 53: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Presentación del Script

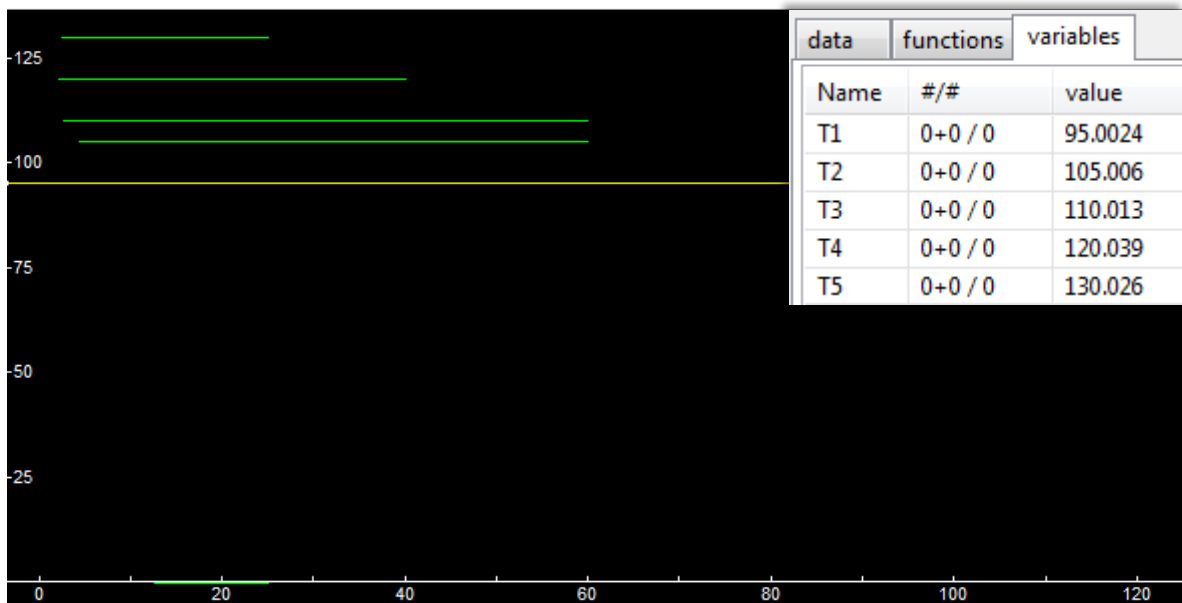


Figura 54: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos). Representación de los datos T-t experimentales y cálculo de las T_{iso} (barra lateral Fityk)

Modificación 4. Ajuste del Modelo a la curva DSC. Definición de modelo isotérmico

Análogamente al caso de los experimentos no isotérmicos, definir las funciones $y_2, y_3(t)$ e $y_4(t)$, de acuerdo al modelo definido en el apartado 4.3.4. “Parámetro b. Experimentos no isotérmicos e isotérmicos”, tantas como *datasets* se hayan cargado en el programa:

$$y_3(t) = \frac{1}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t) \right) \right]^{\frac{1}{\tau}}}$$

$$y_4(t) = \frac{c \frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t)\right)}{\left[1 + \tau \exp\left(-\frac{E_a}{Rt_{T_b} \exp\left(\frac{T_{iso}-T_b}{T_c-T_{iso}}\right) T_c} (m-t) \right) \right]^{\frac{1+\tau}{\tau}}}$$

En este punto, la modificación clave se encuentra en la utilización de la expresión de b correspondiente a los ensayos isotérmicos y por lo tanto, la optimización del modelo según la definición de las ecuaciones anteriores en *Fityk* (véase Figura 55).

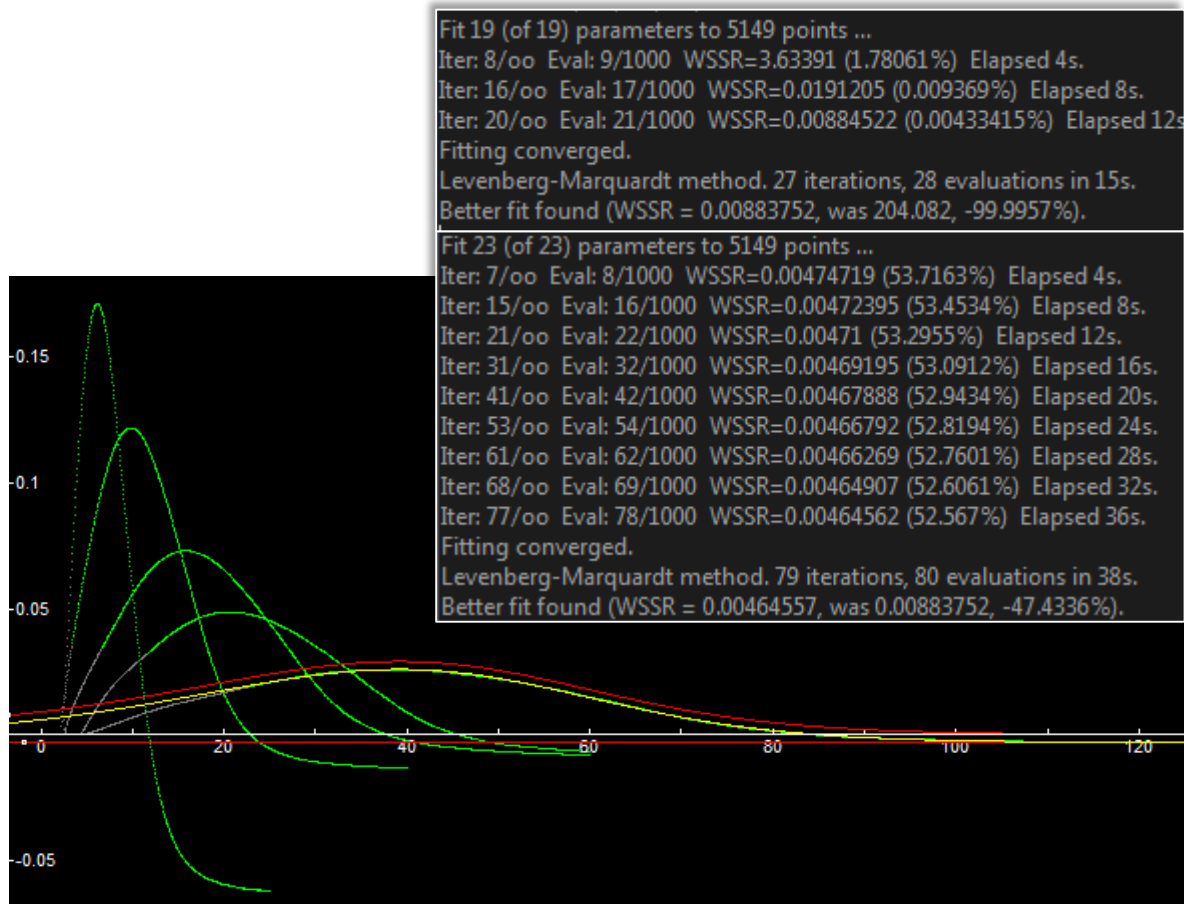


Figura 55: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. isotérmicos). Representación de los datos experimentales y modelo después del ajuste

6.4.2. Presentación de resultados

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los parámetros de ajuste del modelo tras su optimización. Igualmente que con el procedimiento anterior, para evaluar la adhesión del modelo a los datos experimentales, se muestran el cuadrado del coeficiente de correlación y la suma del cuadrado de los residuos para cada uno de los experimentos.

RESULTADOS - ENSAYOS ISOTÉRMICOS					
Ea iso = 744.02 J/mol					
Tc = -163.95 °C					
	Temperatura (°C)				
	95	105	110	120	130
c (W min g⁻¹)	1.7466	1.8568	1.9893	1.9269	1.9267
b (min⁻¹)	0.0568	0.1144	0.1593	0.2982	0.5349
τ	0.5304	0.7731	0.9158	1.1620	1.3211
m (min)	39.058	21.309	16.400	10.067	6.269
t_{Tb} (min)	2.5878·10 ⁻⁷				
Tb (°C)	4713.87				
R²	0.9997	0.9993	0.9992	0.9987	0.9996
SSR	3.87·10 ⁻⁸	2.90·10 ⁻⁷	7.69·10 ⁻⁷	3.12·10 ⁻⁶	2.82·10 ⁻⁶
tp (min)	14.43	7.163	5.145	2.748	1.532

Tabla 3: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos) I

Aplicando la Temperatura Crítica T_c de -163,95°C como restricción al procedimiento de ajuste simultáneo en experimentos no isotérmicos, los resultados para los parámetros de ajuste y otras variables cinéticas serían los siguientes (véase Tabla 4):

RESULTADOS - ENSAYOS NO ISOTÉRMICOS						
Ea rampa = 39655.24 J/mol						
Tc = -163.95 °C						
	Velocidad de calentamiento (°C min ⁻¹)					
	1.5	2.5	5	10	20	30
c (W min g⁻¹)	1.5276	1.5742	1.7992	1.9114	1.8963	1.8233
b (min⁻¹)	0.2309	0.3739	0.7183	1.3782	1.6385	3.8626
τ	0.3046	0.4016	0.6586	0.8142	0.7757	0.8487
m (min)	193.97	38.83	21.893	12.306	6.9311	4.9378
a0	0.1528	0.078966	-0.0035464	-0.1200	-0.10076	-0.067445
a1	-0.0007897	-0.0018090	-0.0026659	-0.0037462	-0.028191	-0.044408
k	-0.1638	-0.074604	-0.049606	-0.0024258	-0.13453	-0.089297
s	0.0008144	0.0015136	0.0019968	0.0012751	0.014540	0.012007
R²	0.9996	0.9998	0.9986	0.9987	0.9997	0.9997
SSR	5.89·10 ⁻⁷	6.54·10 ⁻⁷	1.48·10 ⁻⁵	4.83·10 ⁻⁵	3.55·10 ⁻⁵	7.45·10 ⁻⁵
Tp (°C)	119.8	128.1	140.1	153.0	167.1	175.3
tp (min)	189.2	116.8	60.81	31.69	16.55	11.30

Tabla 4: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos) II

De nuevo, la calidad de los ajustes entre modelo y datos experimentales es muy buena, ya que el coeficiente de correlación R^2 es muy próximo a 1 y la suma del cuadrado de los residuos es prácticamente despreciable para todos los experimentos considerados.

La Figura 56 representa los valores de $t_{p\ iso}$ y $1/b_{iso}$ obtenidos a partir del procedimiento de ajuste simultáneo respecto a la temperatura. Tal y como se ha definido en el apartado 4.3.4. "Parámetro b . Experimentos no isotérmicos e isotérmicos", ambas curvas poseen una tendencia exponencial, en este caso con una correlación de $R^2=0,9984$.

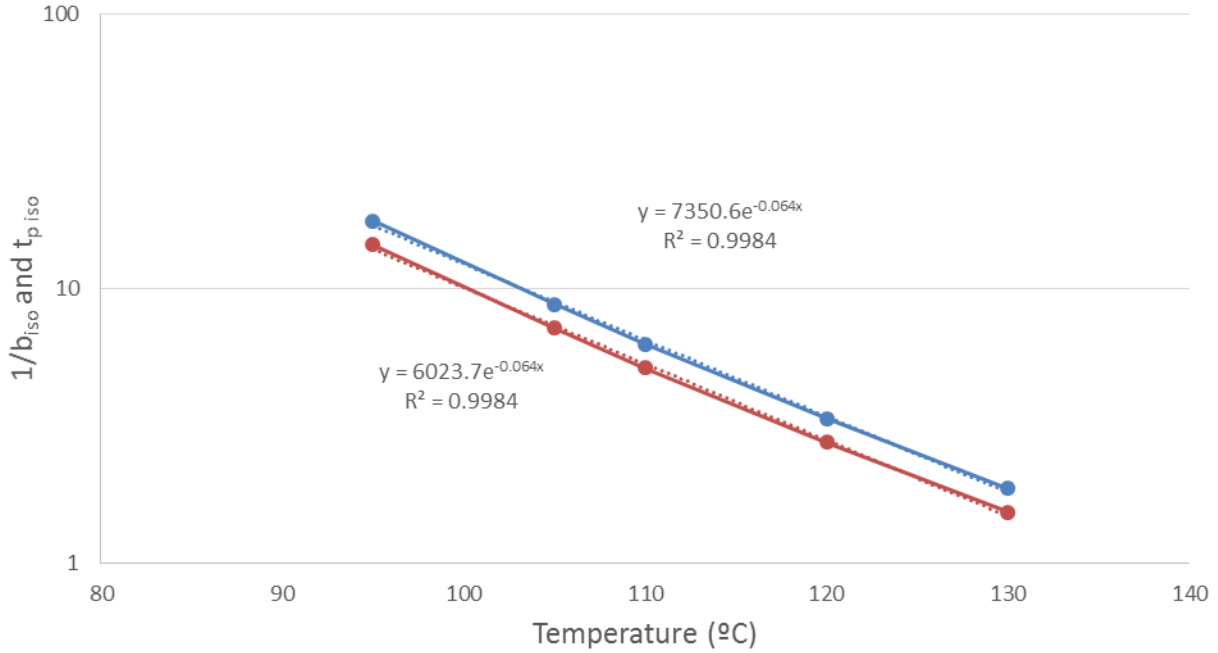


Figura 56: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p\ iso}$ frente a la Temperatura

Por otra parte, la Figura 57 representa los valores de b_{iso} y b_{rampa} respecto a $1/Rt_p T_c$ obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos y no isotérmicos. La pendiente de la recta isotérmica $E_{a\ iso}$ representa la energía de activación de la reacción de curado en la muestra *Hysol*. El valor obtenido ha sido $744,02\ J \cdot mol^{-1}$. Asimismo, la pendiente de la recta no isotérmica $E_{a\ rampa}$ resulta $39655\ J \cdot mol^{-1}$.

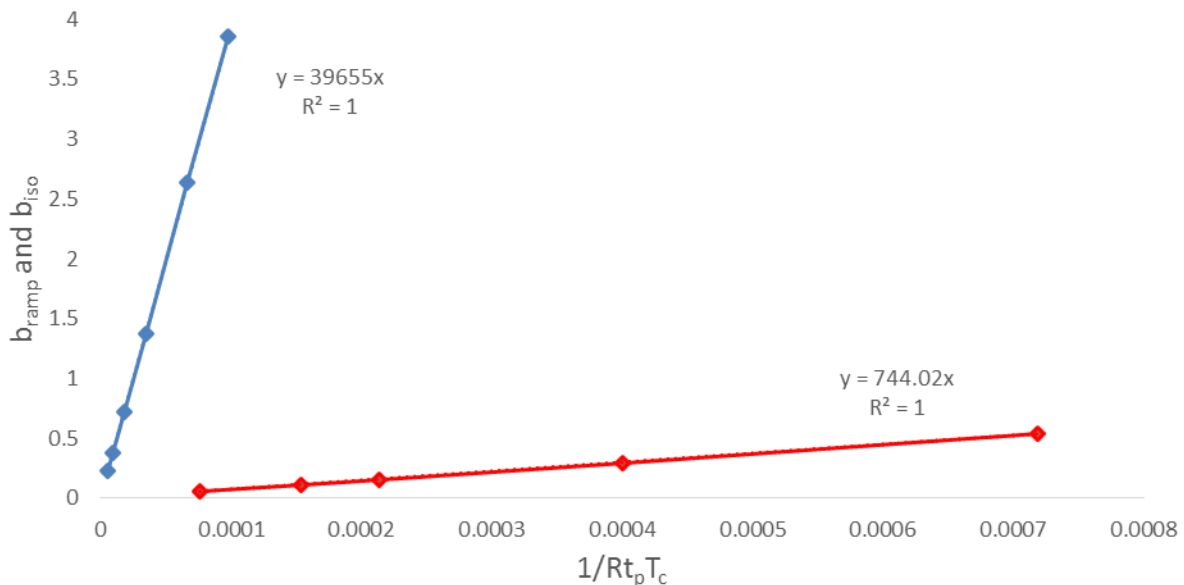


Figura 57: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a la Temperatura

6.4.3. Parámetros de ajuste: tendencias

Parámetro b

El parámetro b tiene una tendencia aproximadamente potencial respecto a la temperatura isoterma del ensayo (véase Figura 58).

La función tendencia se ajusta muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9999$. Su función teórica es la siguiente:

$$b = 4 \cdot 10^{-16} (T_{iso})^{7,1539}$$

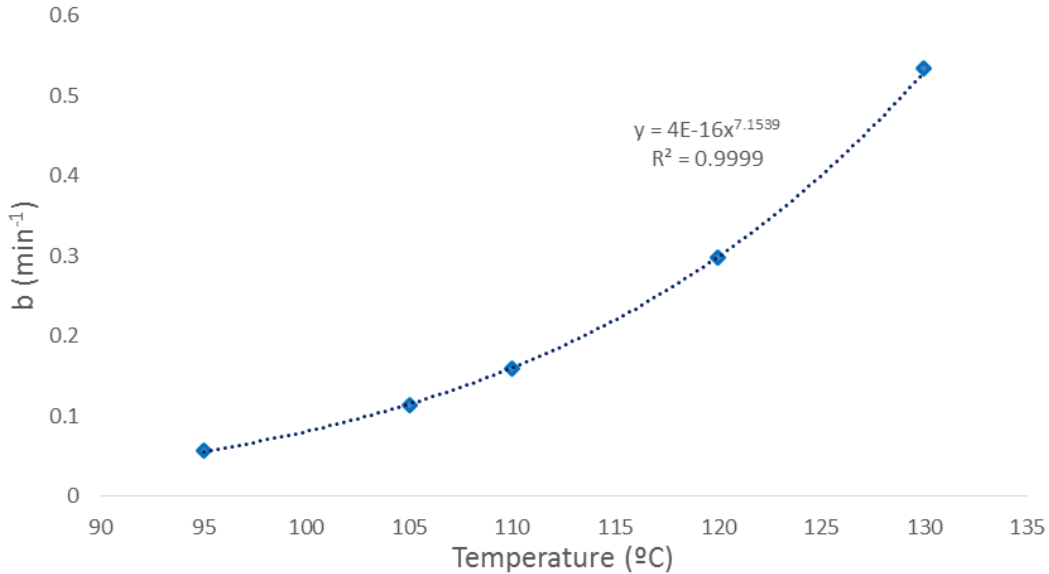


Figura 58: Tendencia del parámetro b frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}

Parámetro m

Dado que los ensayos isotérmicos comienzan en el instante de tiempo cero, podemos determinar la tendencia del parámetro m en unidades absolutas de tiempo. Ésta resulta aproximadamente potencial respecto a la temperatura del ensayo (véase Figura 59).

La función tendencia se ajusta muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9998$. Su función teórica es la siguiente:

$$m = 10^{13} T_{iso}^{-5,799}$$

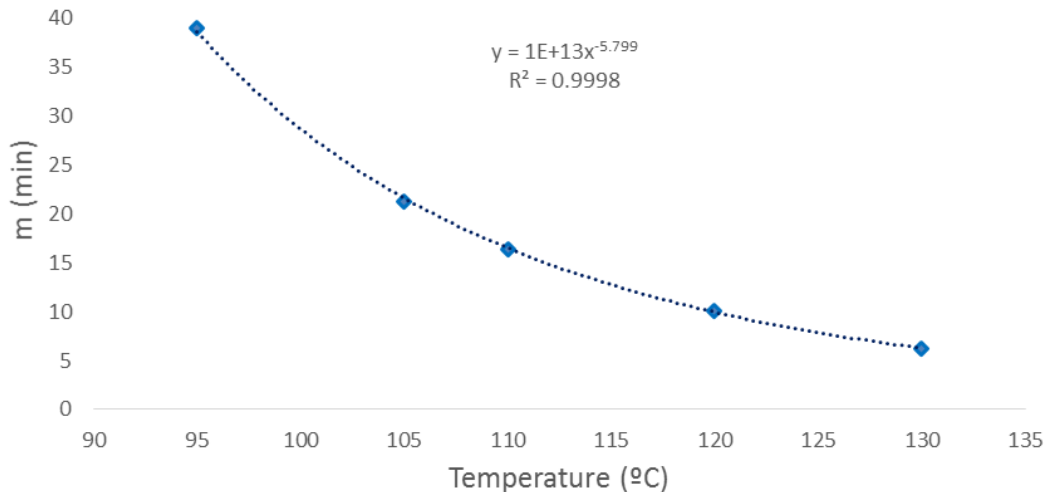


Figura 59: Tendencia del parámetro m frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}

No obstante, conviene recordar que el valor del parámetro m en experimentos isotérmicos, tiempo correspondiente al máximo cambio térmico del proceso, posee dos componentes con comportamientos diferentes. Su descripción analítica se muestra a continuación:

$$m_{\text{TOTAL}} = m_{\text{rampa}} + m_{\text{iso}}$$

Esto se debe a que, desde los primeros instantes del experimento, se programa una rampa de temperaturas desde la temperatura inicial del horno del instrumento DSC (aproximadamente a temperatura ambiente) hasta la temperatura isoterma del ensayo (95, 105, 110, 120 o 130 °C). Una vez alcanzada esta temperatura, ésta se mantiene prácticamente constante hasta el final del experimento.

En definitiva, previamente al experimento isotérmico propiamente dicho existe un subproceso no isotérmico para alcanzar la temperatura objetivo (a través de la programación de una rampa de temperaturas). Al tiempo necesario para alcanzar dicha temperatura se le denomina m_{rampa} y al tiempo restante hasta alcanzar el punto de máximo cambio térmico (pico de la curva) se le denomina m_{iso} .

Parámetro c

El parámetro c tiene una tendencia prácticamente constante (véase Figura 60), en consonancia con la hipótesis tomada en muchos problemas de Cinética Clásica, en los cuales el valor del calor de reacción se considera independiente de la temperatura de experimentación.

Las posibles desviaciones respecto a esta tendencia constante se consideran generadas debido a errores experimentales en el proceso de calibración a través del calor de reacción del indio a las diferentes temperaturas de experimentación.

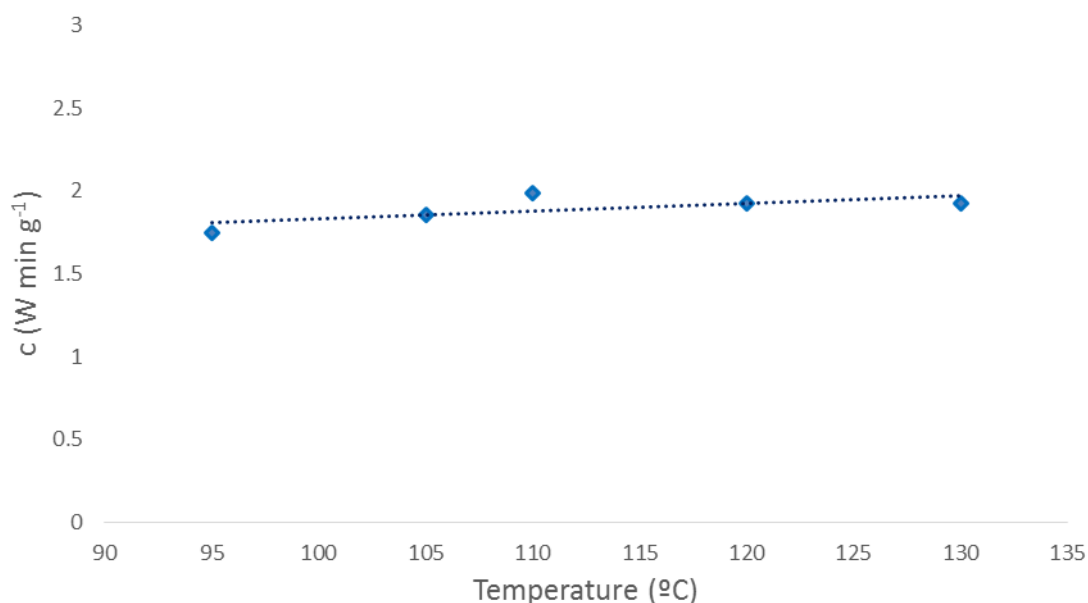


Figura 60: Tendencia del parámetro c frente a la Temperatura de ensayo T_{iso}

Parámetro τ

El parámetro de ajuste τ representa la asimetría de la curva y depende, por definición, del proceso y material en estudio.

Su tendencia, para ensayos isotérmicos, es aproximadamente lineal de acuerdo a la temperatura de experimentación programada (véase Figura 61). Su función teórica aproximada, con una correlación de $R^2 = 0,9913$, es la siguiente:

$$\tau = 0,023 T_{iso} - 1,6395$$

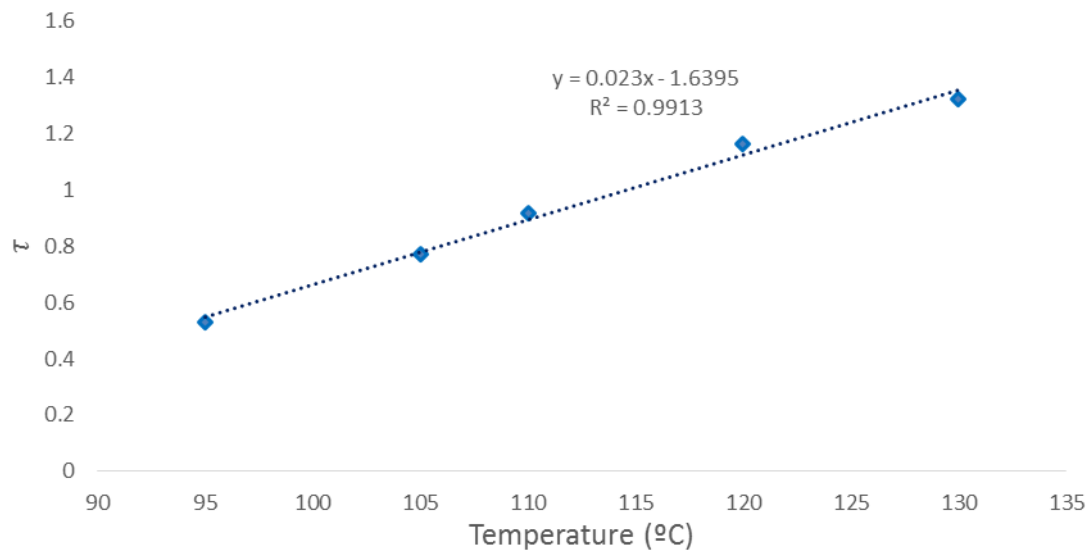


Figura 61: Tendencia del parámetro τ frente a la temperatura de ensayo T_{iso}

6.5. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO. EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS Y NO ISOTÉRMICOS

Por último, tratamos las modificaciones implementadas en el procedimiento de ajuste simultáneo a todos los tipos de experimentos: isotérmicos y no isotérmicos.

La diferencia fundamental de este algoritmo respecto a los demás procedimientos de ajuste simultáneo es que en éste se analizan todos los conjuntos de datos experimentales, lo cual repercutirá sobre la optimización de los parámetros de ajuste del modelo.

Se trata del procedimiento de ajuste simultáneo más restrictivo, ya que en este caso la Temperatura Crítica T_c se calcula como parámetro común utilizando de forma simultánea los ensayos isotérmicos y los no isotérmicos.

Este procedimiento se aplicará sobre los seis experimentos no isotérmicos y cinco experimentos isotérmicos ensayados sobre la muestra *Hysol*, de acuerdo a lo expuesto en el Capítulo III “EXPERIMENTO”.

El diseño completo del algoritmo de optimización se encuentra en el capítulo XI “ANEXOS”, apartado 9.3.4.

6.5.1. Implementación del algoritmo

Modificación 1. Apertura de n datos experimentales

La primera modificación consiste en abrir los datos experimentales correspondientes tanto a ensayos isotérmicos como no isotérmicos. En el caso de este proyecto, se analizan seis ensayos no isotérmicos y cinco isotérmicos (correspondientes a los *datasets @0-@10*).

Nótese que, una vez ejecutado el código, aparecen los dos tipos de experimentos solapados sobre la pantalla principal de *Fityk*. En la barra lateral del programa se puede comprobar que los once experimentos están correctamente cargados sobre el programa (véase Figuras 62 y 63).

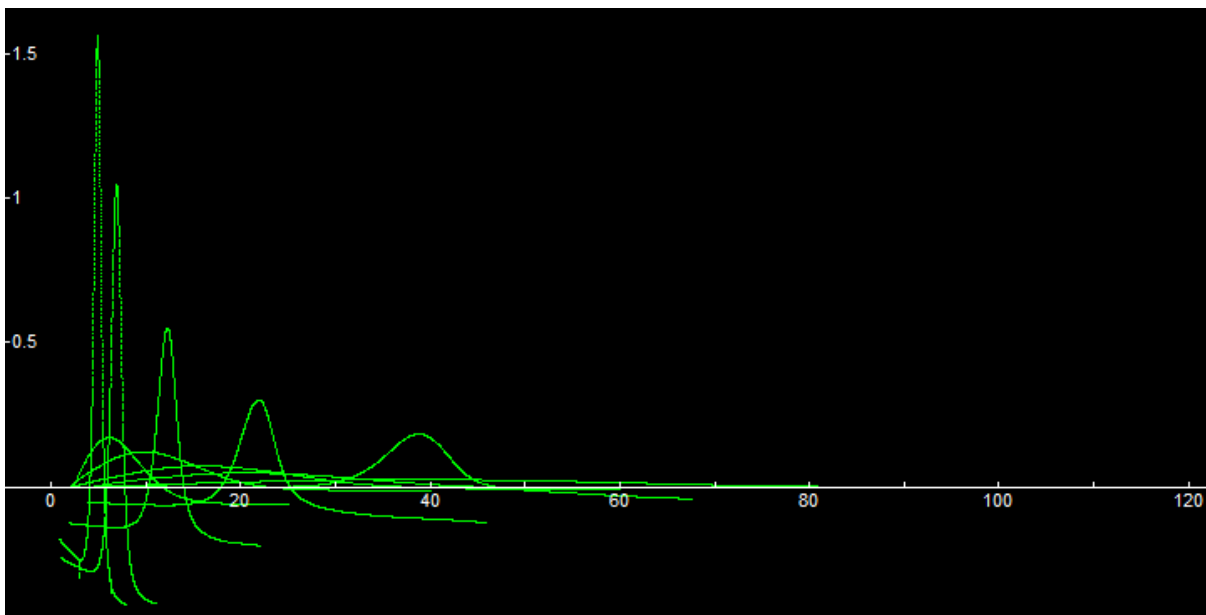


Figura 62: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los datos experimentales

		data	functions	variables
		No	#F+...	Name
Datasets correspondientes a ensayos no isotérmicos (@0 - @5)	0	0+0	Hysol1.5:1:3	
	1	0+0	Hysol2.5:1:3	
	2	0+0	Hysol5:1:3	
	3	0+0	Hysol10:1:3	
	4	0+0	Hysol20:1:3	
	5	0+0	Hysol30:1:3	
Datasets correspondientes a ensayos isotérmicos (@6 - @10)	6	0+0	Hysol95:1:3	
	7	0+0	Hysol105:1:3	
	8	0+0	Hysol110:1:3	
	9	0+0	Hysol120:1:3	
	10	0+0	Hysol130:1:3	

Figura 63: Modificación 1 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Presentación de la barra lateral de *Fityk* con el registro de *datasets*

Modificación 2. Ajuste del Modelo a la línea base

En cuanto a la optimización de las funciones $y_1(t)$ e $y_2(t)$, definir tantas funciones como ensayos experimentales se hayan cargado en el programa. Para el caso de los ensayos no isotérmicos (*datasets* @0 - @5), se seguirá la secuencia de pasos definida en el apartado 6.3.1. y para los ensayos isotérmicos (*datasets* @6 - @10) la secuencia de instrucciones será la presentada en el apartado 6.4.1.

Aunque el output del programa tras la ejecución del código solamente muestra el ajuste correspondiente a un ensayo, la barra lateral presenta la asignación de las funciones a cada uno de los modelos (véase Figura 64).

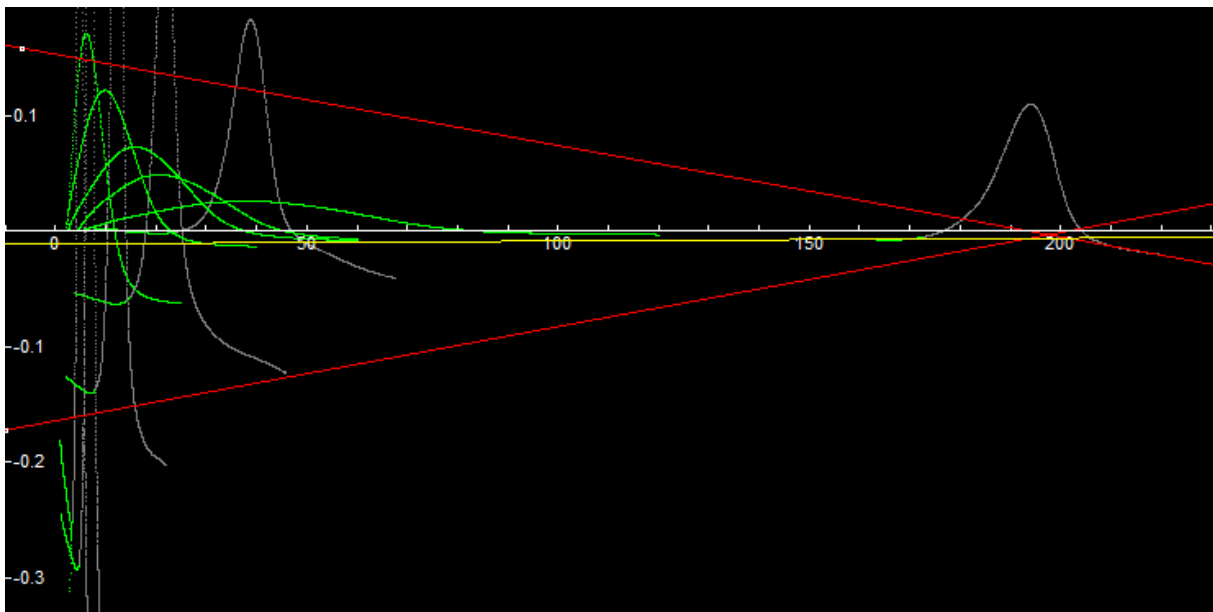


Figura 64: Modificación 2 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación del ajuste de la línea base

Modificación 3. Cálculo de Temperaturas iniciales, Velocidades de calentamiento y Temperaturas isoterms

En este punto, se procede con la apertura de los datos experimentales Temperatura-tiempo de ensayos no isotérmicos para poder calcular las temperaturas iniciales y velocidades de calentamiento, y también de experimentos isotérmicos para determinar las temperaturas isoterms del programa térmico (siguiendo la secuencia de instrucciones mostrada en los apartados 6.3.1. y 6.4.1.).

A continuación, se muestra la optimización a través de funciones lineales de estos datos Temperatura-tiempo experimentales (véase Figura 65):

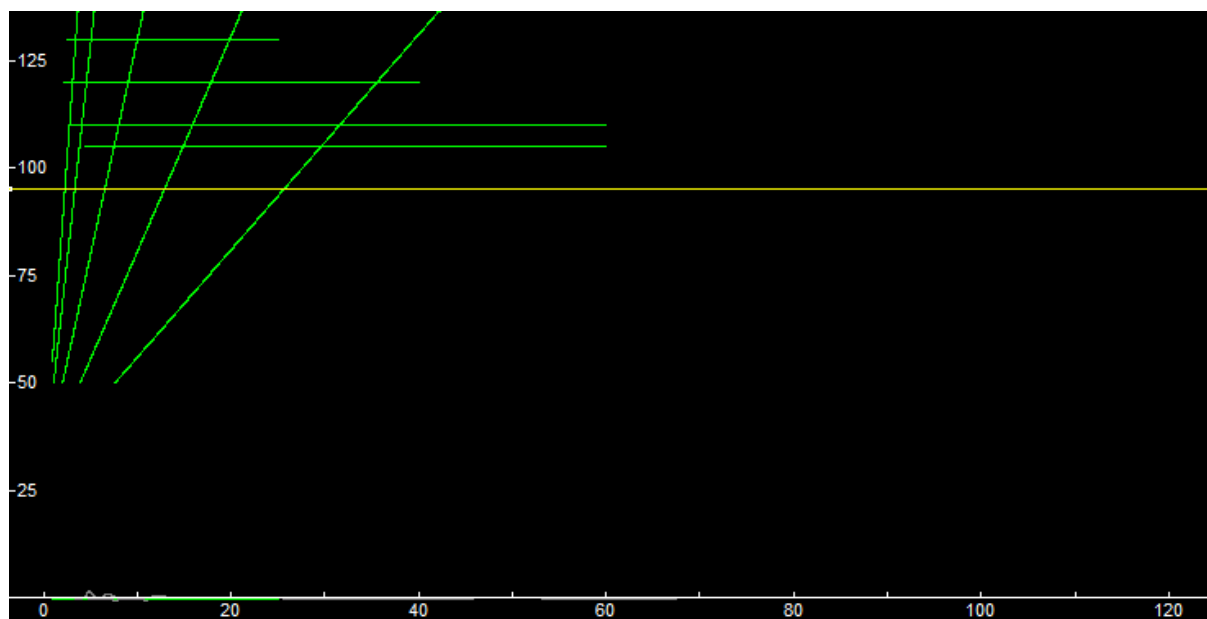


Figura 65: Modificación 3 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los datos T-t experimentales

Modificación 4. Ajuste del Modelo a la curva DSC

En cuanto a la optimización del modelo a los datos experimentales, la modificación clave se encuentra en la utilización de las dos expresiones del parámetro b correspondientes a los ensayos isotérmicos y no isotérmicos.

Dado la gran cantidad de datos experimentales cargados en el programa, así como los diferentes parámetros a considerar (con sus respectivas restricciones), la optimización de este procedimiento requiere significativamente más tiempo, frente a los dos procedimientos de ajuste simultáneo anteriores.

La representación de datos experimentales y modelos después de su ajuste, junto con la ejecución de la optimización mostrada en la ventana de salida de *Fityk*, se muestra en la Figura 66 a continuación:

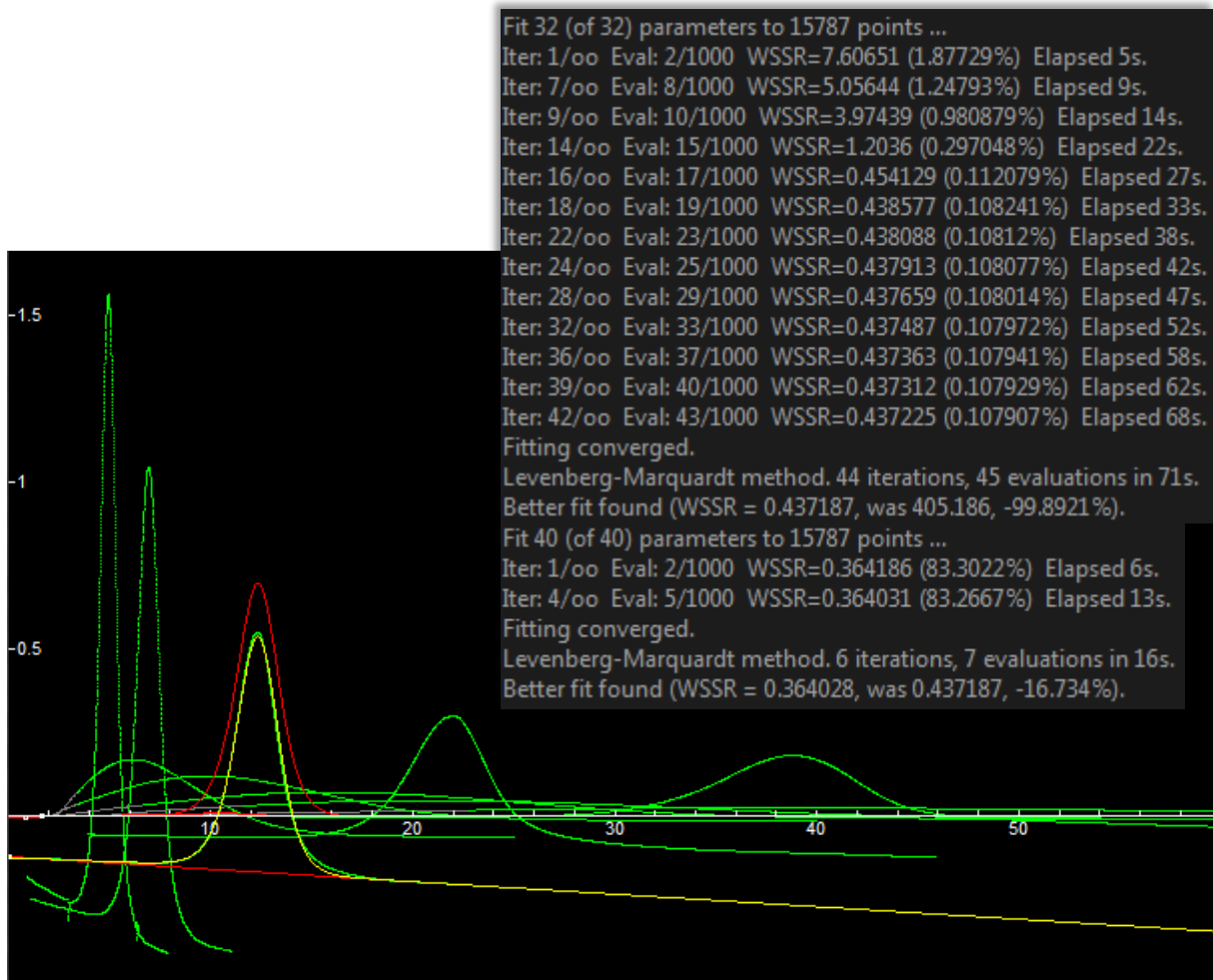


Figura 66: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos). Representación de los dos ajustes del modelo a los datos experimentales

Recordar que, además del ajuste estándar del modelo, también se realiza un segundo ajuste final de precisión. Se liberan los valores del parámetro m y fijan los valores de las variables cinéticas fundamentales: Energía de Activación E_a (tanto la correspondiente a ensayos isotérmicos $E_{a_{iso}}$ como no isotérmicos $E_{a_{rampa}}$) y la Temperatura Crítica T_c .

A continuación, se muestra la variación de los valores de los parámetros de ajuste antes y después de los dos ajustes realizados (véase Figura 67).

Capítulo VI. DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN

Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos isotérmicos y no isotérmicos

eb	2000	eb	977.6759	eb	977.6759
tc	-200	tc	-174.3567	tc	-174.3567
te	2e-007	te	2.704002e-007	te	2.534556e-007
tb	5000	tb	4960.817	tb	4998.052
ti	130.0265	ti	130.0265	ti	130.0265
r	8.314472	r	8.314472	r	8.314472
c	2	c	1.927004	c	1.924334
t	0.7	t	1.490184	t	1.302429
m	6.2	m	6.2	m	6.272054

Figura 67: Modificación 4 del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos). Visualización de los valores de los parámetros antes y después de los ajustes

6.5.2. Presentación de resultados

En las Tablas 5 y 6 se presentan los resultados de los parámetros de ajuste del modelo tras su optimización para ensayos isotérmicos y no isotérmicos simultáneamente.

RESULTADOS - ENSAYOS NO ISOTÉRMICOS						
Ea rampa = 36997.49 J/mol						
Tc = -174.36 °C						
Velocidad de calentamiento (°C min⁻¹)						
	1.5	2.5	5	10	20	30
c (W min g⁻¹)	1.5285	1.5748	1.7996	1.9116	1.8964	1.8232
b (min⁻¹)	0.2296	0.3723	0.7162	1.3761	2.6380	3.8647
τ	0.2953	0.3935	0.6521	0.8104	0.7753	0.8500
m (min)	193.98	38.838	21.896	12.307	6.931	4.938
a0	0.1528	0.078966	-0.0035464	-0.1200	-0.10076	-0.067445
a1	-0.0007897	-0.0018090	-0.0026659	-0.0037462	-0.028191	-0.044408
k	-0.1638	-0.074604	-0.049606	-0.0024258	-0.13453	-0.089297
s	0.0008144	0.0015136	0.0019968	0.0012751	0.014540	0.012007
R²	0.9996	0.9998	0.9985	0.9986	0.9997	0.9997
SSR	5.72·10 ⁻⁷	7.20·10 ⁻⁷	1.53·10 ⁻⁵	4.91·10 ⁻⁵	3.59·10 ⁻⁵	7.47·10 ⁻⁵
Tp (°C)	119.8	128.1	140.1	153.0	167.1	175.3
tp (min)	196.15	120.99	62.89	32.73	17.07	11.65

Tabla 5: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp. Isotérmicos y no isotérmicos) I

RESULTADOS - ENSAYOS ISOTÉRMICOS					
Ea iso = 977.68 J/mol					
Tc = -174.36 °C					
Temperatura (°C)					
	95	105	110	120	130
c (W min g⁻¹)	1.7370	1.8575	1.9878	1.9269	1.9243
b (min⁻¹)	0.0584	0.1161	0.1608	0.2983	0.5314
τ	0.5775	0.8069	0.9370	1.1620	1.3024
m (min)	39.054	21.293	16.385	10.067	6.272
t_{Tb} (min)	2.5346·10 ⁻⁷				
Tb (°C)	4998.05				
R²	0.9996	0.9993	0.9992	0.9987	0.9996
SSR	4.69·10 ⁻⁸	3.07·10 ⁻⁷	7.58·10 ⁻⁷	3.12·10 ⁻⁶	2.81·10 ⁻⁶
tp (min)	20.38	10.25	7.40	3.99	2.24

Tabla 6: Resultados del procedimiento de Ajuste Simultáneo (Exp isotérmicos y no isotérmicos) II

La Figura 68 representa los valores de $t_{p\ iso}$ y $1/b_{iso}$ obtenidos a partir del procedimiento de ajuste simultáneo respecto a la temperatura. Tal y como se ha definido en el apartado 4.3.4. “Parámetro b . Experimentos no isotérmicos e isotérmicos”, ambas curvas poseen una tendencia exponencial, en este caso con una correlación de $R^2 = 0,9985$.

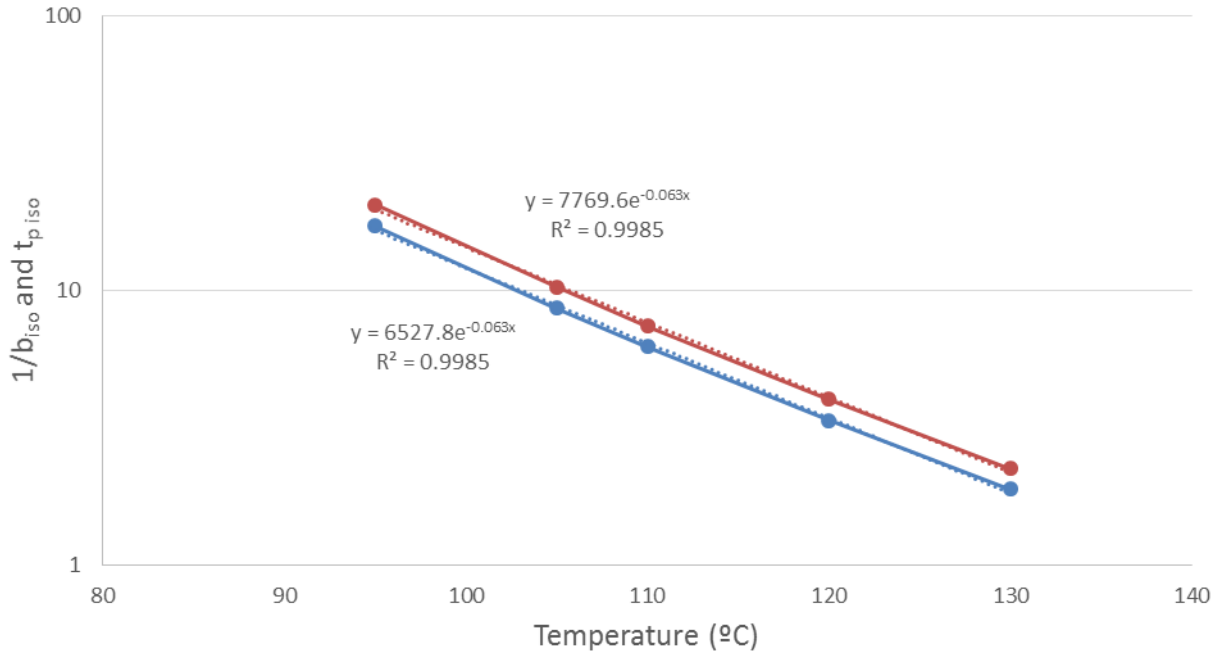


Figura 68: Representación de $1/b_{iso}$ y $t_{p\ iso}$ frente a la Temperatura T_{iso}

Por otra parte, la Figura 69 representa los valores de b_{iso} y b_{rampa} respecto a $1/Rt_pT_c$ obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos y no isotérmicos. La pendiente de la recta isotérmica $E_{a\ iso}$ representa la energía de activación de la reacción de curado en la muestra *Hysol*. El valor obtenido ha sido $977,68\ J\cdot mol^{-1}$. Asimismo, la pendiente de la recta no isotérmica $E_{a\ rampa}$ resulta $36997\ J\cdot mol^{-1}$.

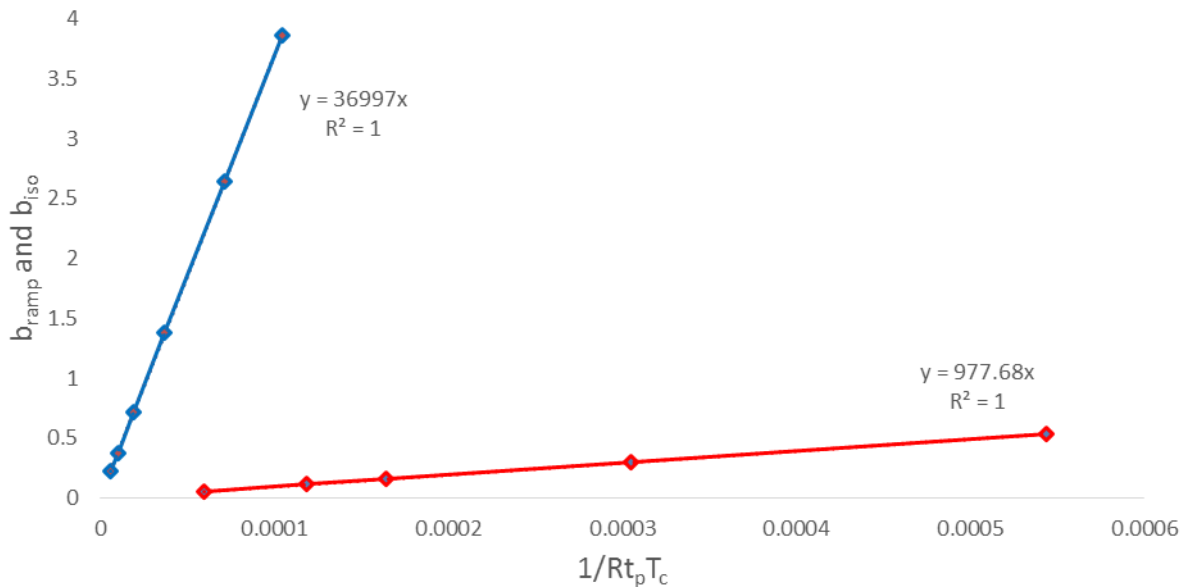


Figura 69: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_pT_c$

6.5.3. Parámetros de ajuste: tendencias

Parámetro *b*

El parámetro *b* tiene una tendencia aproximadamente lineal respecto a la velocidad de calentamiento en ensayos no isotérmicos y potencial respecto a la temperatura isoterma en ensayos isotérmicos (véase Figuras 70 y 71).

Las funciones de tendencia se ajustan muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9997$ y $R^2 = 0,9999$, respectivamente. Sus funciones teóricas son las siguientes:

$$b = 0,1274 \text{ HR} + 0,0674$$

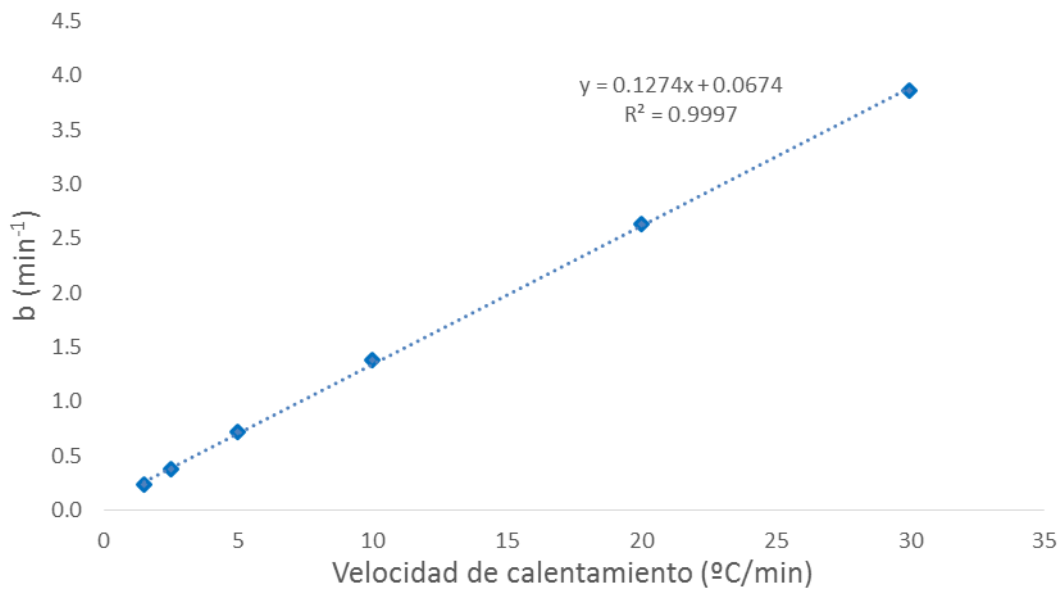


Figura 70: Tendencia del parámetro *b* frente a la velocidad de calentamiento *HR*

$$b = 4 \cdot 10^{-16} (T_{iso})^{7,1539}$$

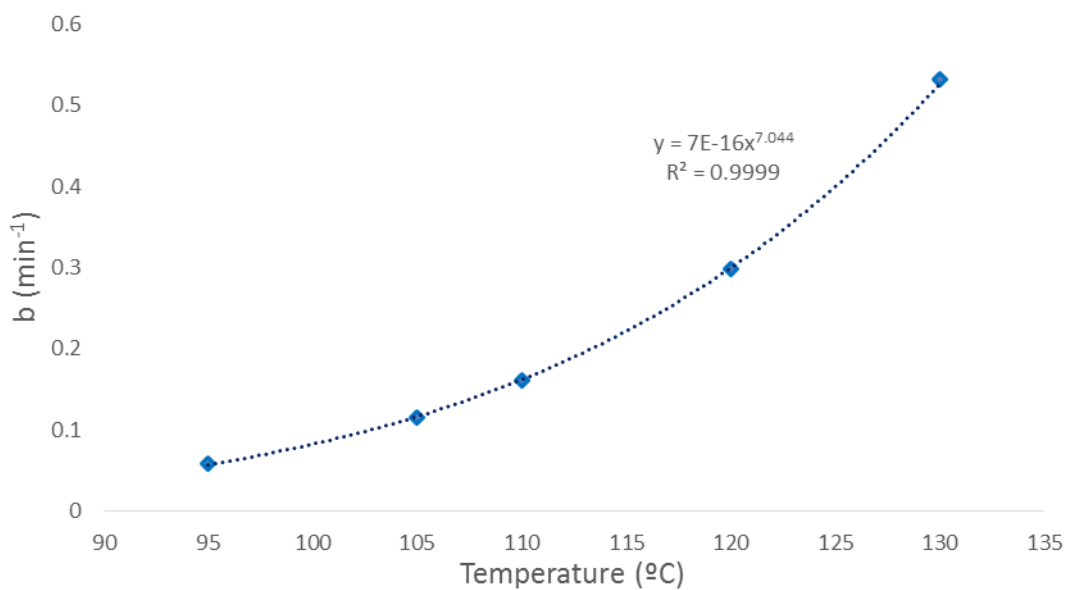


Figura 71: Tendencia del parámetro *b* frente a la temperatura de ensayo *T_{iso}*

Parámetro m

Tanto la temperatura T_p en ensayos no isotérmicos como el parámetro m en ensayos isotérmicos tienen una tendencia aproximadamente potencial respecto tanto a la velocidad de calentamiento y la temperatura de experimentación isoterma, respectivamente (véase Figuras 72 y 73).

Las funciones tendencia se ajustan muy bien a los valores reportados con una correlación de $R^2 = 0,9999$ y $R^2 = 0,9997$. Sus funciones teóricas son las siguientes:

$$T_p = 114,01 HR^{0,1272}$$

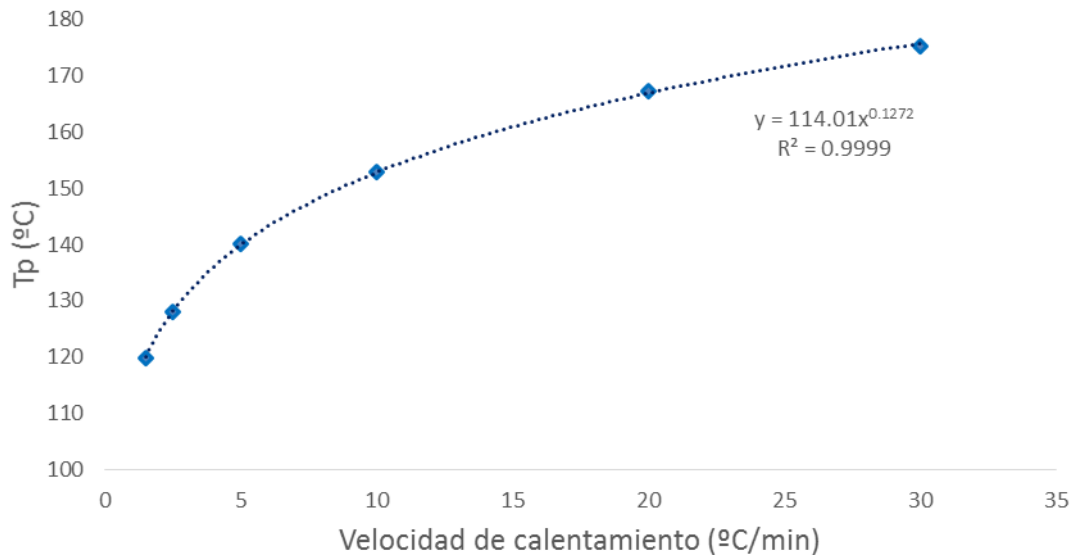


Figura 72: Tendencia del parámetro m frente a la velocidad de calentamiento HR

$$m = 10^{13} T_{iso}^{-5,796}$$

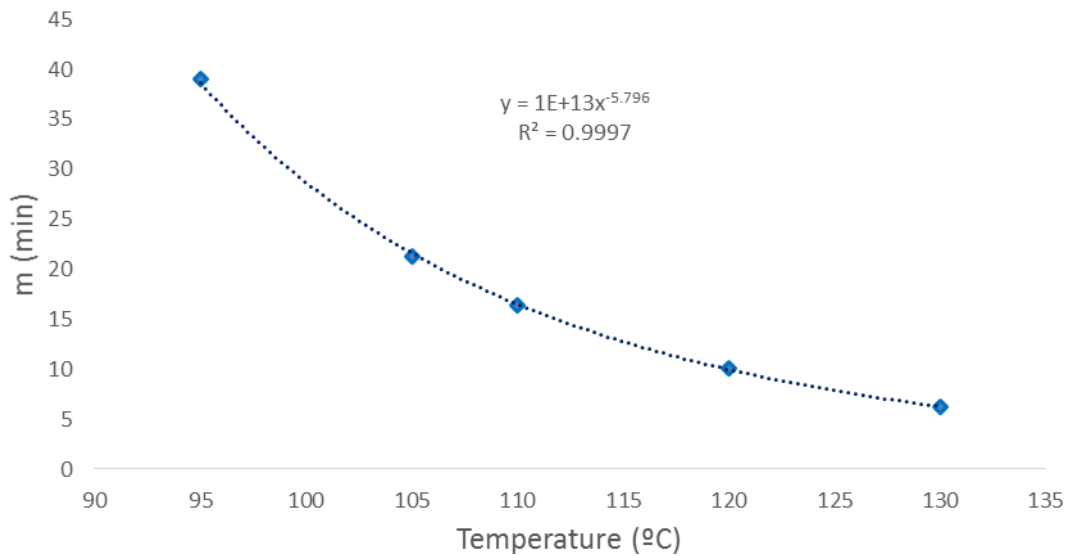


Figura 73: Tendencia del parámetro m frente a la temperatura de ensayo T_{iso}

Parámetro c

El parámetro c tiene una tendencia prácticamente constante (véase Figuras 74 y 75). Las posibles desviaciones respecto a esta tendencia constante se consideran generadas debido a errores experimentales en el proceso de calibración a través del calor de reacción del indio a las diferentes velocidades de calentamiento y temperaturas de experimentación.

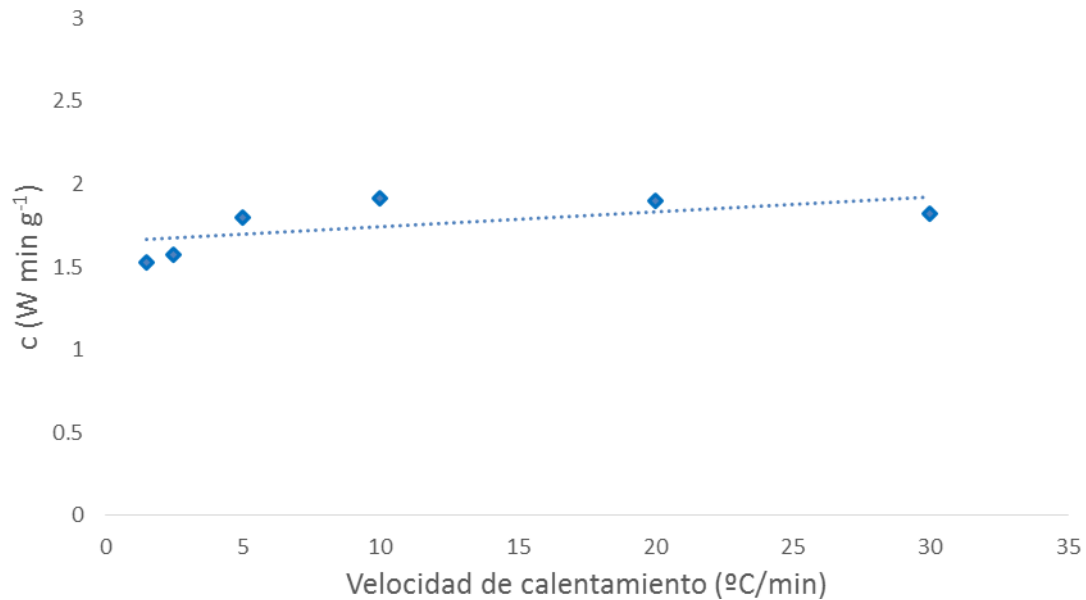


Figura 74: Tendencia del parámetro c frente a la velocidad de calentamiento HR

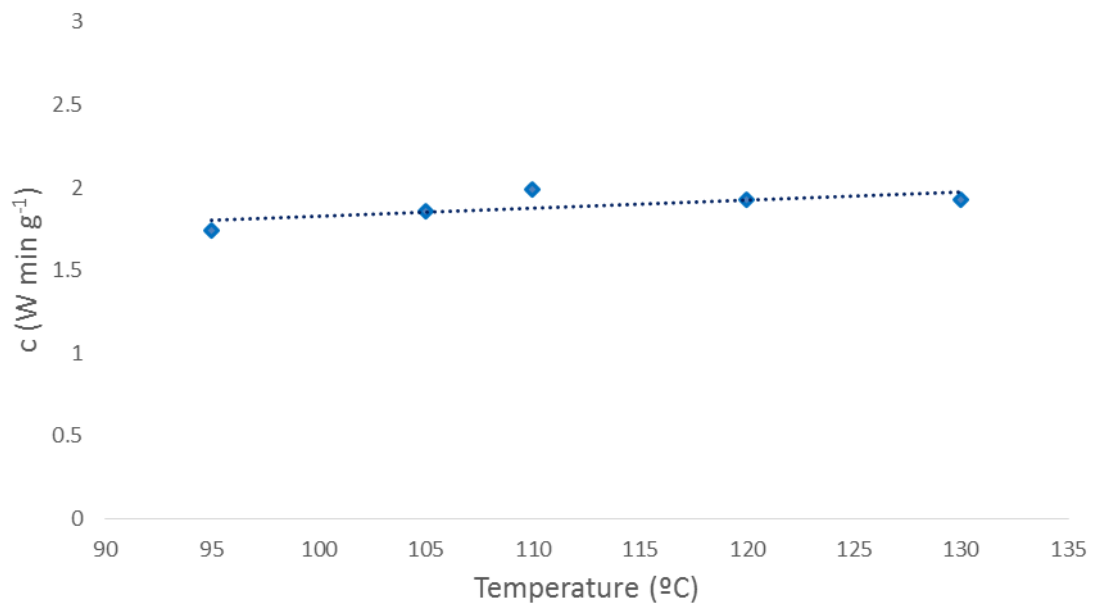


Figura 75: Tendencia del parámetro c frente a la temperatura del ensayo T_{iso}

Parámetro τ

La tendencia del parámetro τ es aproximadamente logarítmica frente a la velocidad de calentamiento para ensayos no isotérmicos y lineal respecto a la temperatura de experimentación para ensayos isotérmicos (véase Figuras 76 y 77). Sus funciones teóricas aproximadas, con una correlación de $R^2 = 0,8906$ y $R^2 = 0,9896$, son las siguientes:

$$\tau = 0,1869 \ln(HR) + 0,2671$$

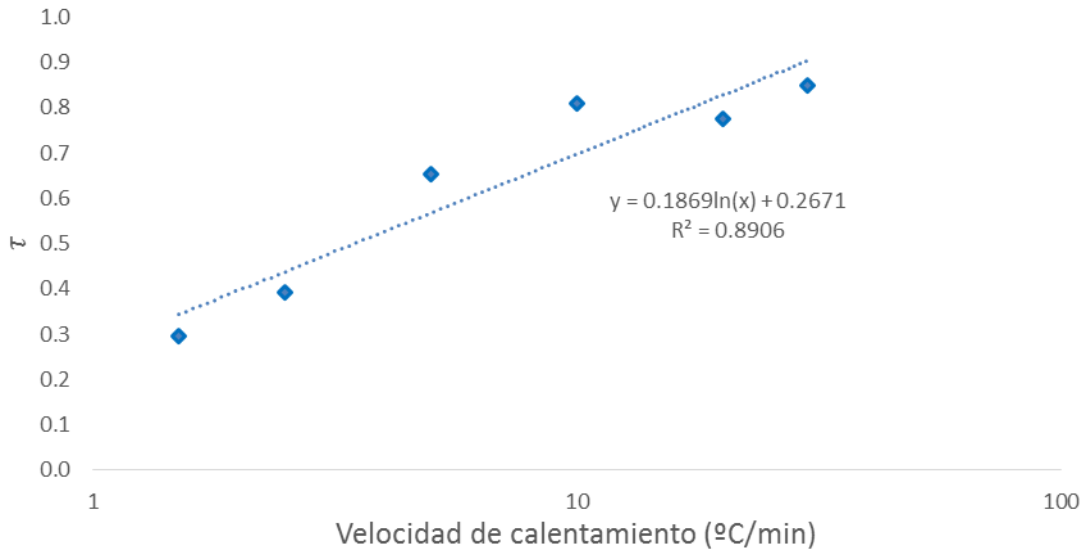


Figura 76: Tendencia del parámetro τ frente a la velocidad de calentamiento HR

$$\tau = 0,0211T_{iso} - 1,4056$$

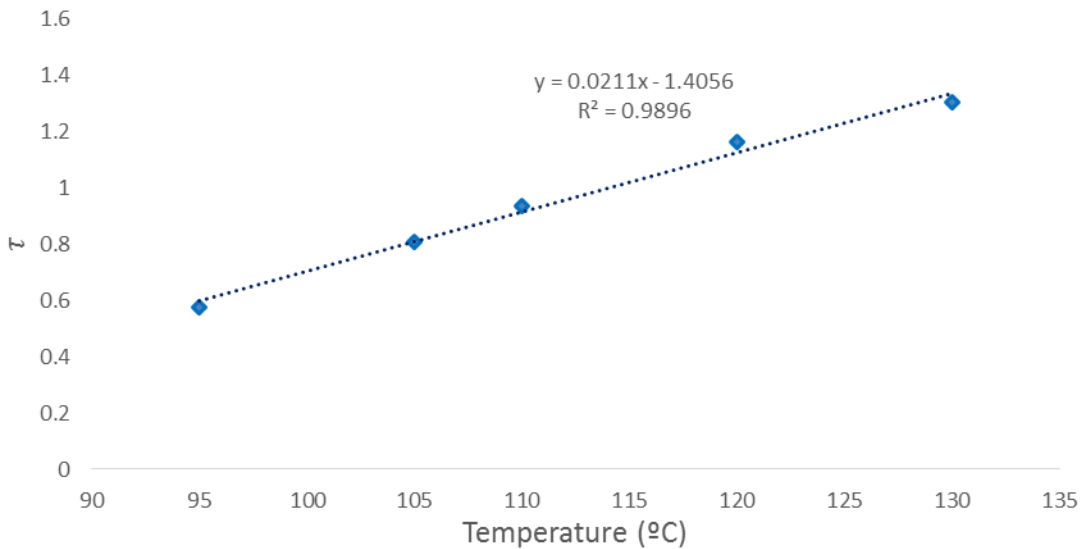


Figura 77: Tendencia del parámetro τ frente a la temperatura de ensayo T_{iso}

6.6. RESULTADOS

A continuación, en las Figuras 78 y 79 se presentan los resultados del ajuste del modelo a las curvas DSC de todos los ensayos -isotérmicos y no isotérmicos- efectuados sobre la muestra *Hysol*, a través de la ejecución del algoritmo explicado en el apartado 6.4. "Procedimiento de ajuste simultáneo. Experimentos isotérmicos y no isotérmicos" y cuya versión completa se encuentra en el capítulo XI "ANEXOS", apartado 9.3.4.

En todos los casos, y a lo largo del dominio de la curva experimental, el modelo se ajusta muy bien a los valores experimentales. Las zonas de cambio brusco de pendiente (inicio y finalización de la curva principal correspondiente a la reacción de curado), aun siendo las más conflictivas, también se ajustan bien a los puntos experimentales.

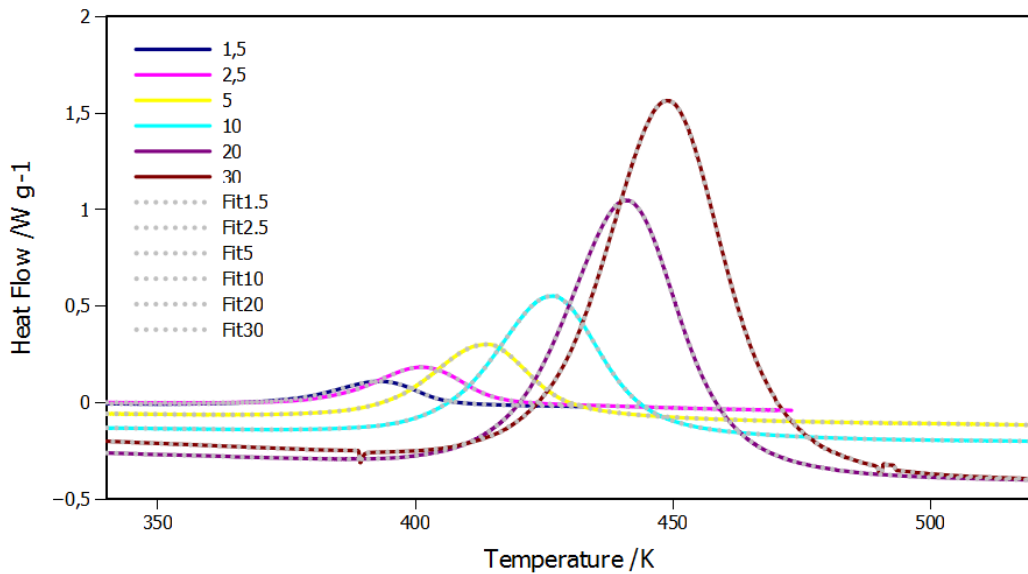


Figura 78: Ajuste del modelo a las curvas DSC procedentes de ensayos no isotérmicos

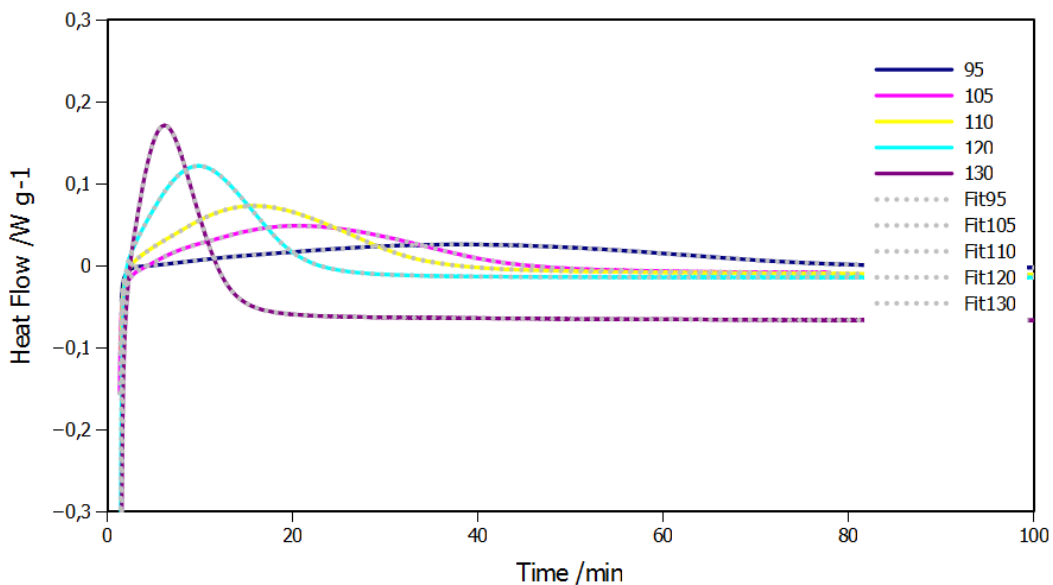


Figura 79: Ajuste del modelo a las curvas DSC procedentes de ensayos isotérmicos

7. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Los resultados obtenidos a partir del desarrollo de los diferentes procedimientos de ajuste simultáneo son consistentes con los obtenidos en (J. López Beceiro 2014). Los valores de los parámetros de ajuste son muy similares, y sus relaciones y tendencias soportan la teoría expuesta en dicho artículo. En concreto, las variables cinéticas fundamentales E_a y T_c poseen valores muy parecidos a aquellos reportados en el *paper*.

En cuanto a los resultados obtenidos a través de los diferentes procedimientos presentados, los valores de los parámetros de ajuste, sus relaciones y tendencias son muy similares, verificando la solidez del modelo de ajuste y el procedimiento básico para su optimización. En concreto, las variables cinéticas E_a y T_c , con valores muy parecidos, se presentan a través de la Figuras 80 y la Tabla 7:

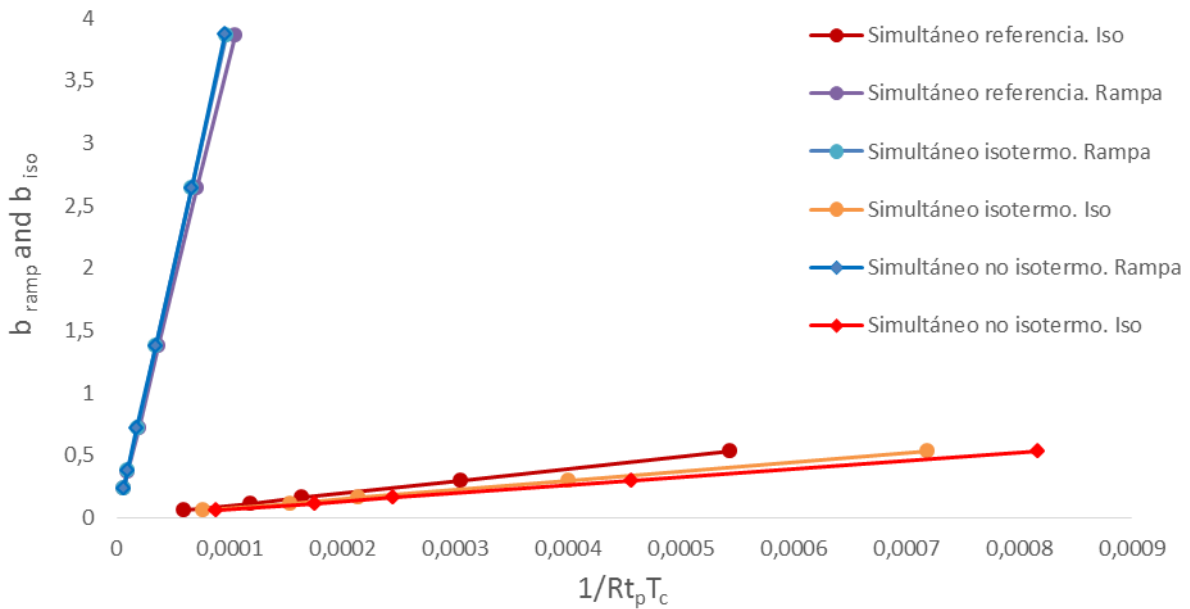


Figura 80: Representación de b_{rampa} y b_{iso} frente a $1/Rt_p T_c$

RESULTADOS				
Procedimientos de Ajuste del Modelo				
	Artículo (J. López Beceiro 2014)	Experimentos no isotérmicos	Experimentos isotérmicos	Experimentos isotérmicos y no isotérmicos (procedimiento referencia)
$E_{a\ rampa}$ ($Jmol^{-1}$)	36127.3	40106.54	39655.24	36997.49
$E_{a\ iso}$ ($Jmol^{-1}$)	1943.49	653.37	744.02	977.68
T_c ($^{\circ}C$)	-181.95	-162.10	-163.95	-174.36

Tabla 7: Resultados de $E_{a\ rampa}$, $E_{a\ iso}$ y T_c obtenidos a partir de los tres procedimientos de ajuste simultáneo

Capítulo VII. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

En cualquier caso, los procedimientos alcanzan resultados muy satisfactorios, mejorando los resultados de otros métodos de ajuste propuestos en artículos de investigación relacionados. El índice de correlación R^2 resulta, para todos los experimentos ensayados y todos los procedimientos presentados, un valor superior al 99,9%. Asimismo, la suma del cuadrado de los residuos posee valores inferiores a 10^{-5} , considerándose prácticamente despreciables.

Hasta ahora no se había propuesto la utilización de un método automatizado a través de *scripts* en *Fityk* y tampoco la posibilidad de poder ajustar varios experimentos (isotérmicos, no isotérmicos o ambos) simultáneamente.

Por otra parte, en el caso de realizar un estudio cinético de un proceso similar sobre otro material diferente a *Hysol*, no sería necesario cambiar ningún parámetro ni variable del *script*, salvo la modificación de los instantes de tiempo siguientes: inicio y fin del experimento, y el inicio y fin de la reacción de curado. La preparación previa a la ejecución del *script* es por lo tanto, muy intuitiva y rápida.

Asimismo, tanto la introducción de conjuntos de datos experimentales como la extracción de resultados en *Fityk* son sencillas. Luego, el tratamiento de datos previo y posterior a la ejecución del programa es muy ágil.

Se comprueba, por lo tanto, que el procedimiento posee la capacidad de encontrar soluciones de calidad en un tiempo de ejecución muy reducido, mediante la utilización de una metodología sencilla: ejecución de un *script* automatizado y prediseñado.

Así, una vez contrastados los resultados del nuevo procedimiento de ajuste simultáneo y alcanzados los objetivos del mismo en términos de rapidez y sencillez, éste queda validado.

8. MÉTODOS CLÁSICOS vs PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO

Dada la mayoritaria utilización de los métodos clásicos para el análisis y modelización de curvas experimentales de Calorimetría Diferencial de Barrido, surge la necesidad de determinar la relación existente entre aquellas variables y parámetros cinéticos calculados mediante el modelo basado en una función logística y sus magnitudes clásicas correspondientes.

Por este motivo, en este capítulo se tratan las relaciones observadas para la energía de activación E_a del proceso, comparando aquellos resultados obtenidos a partir de artículos de investigación de Cinética Clásica E_a clásica y aquellos procedentes de la aplicación del procedimiento de ajuste del modelo basado en la función logística E_a procedimiento (objeto de este proyecto), para las mismas condiciones de experimentación.

En el contexto de la aplicación de métodos clásicos a la caracterización cinética de materiales, el cálculo de la temperatura seguirá una expresión de tipo Arrhenius y el modelo $f(\alpha)$ será expresado en función de su variable independiente: el grado de conversión α (véase apartado 4.2.1. "Model fitting kinetics vs Model-free kinetics").

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) f(\alpha)$$

Por lo tanto, la aplicación del modelo basado en la función logística generalizada será realizada sobre la función da/dt , a través del ajuste de la derivada de la función logística $y_4(t)$.

En los casos en que sea necesario calcular los valores experimentales de da/dt , a partir de los valores del grado de conversión α , éstos serán aproximados a través de magnitudes incrementales:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{t_{i+1} - t_i}$$

En este punto, se divide el capítulo en dos apartados.

En el primero, se compararán los resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelo Prout-Tompkins con aquellos correspondientes al procedimiento de ajuste del modelo basado en la función logística generalizada.

En el segundo, se propondrán varios métodos isoconversionales, cuya aplicación y resultados se obtienen a partir de artículos de investigación relacionados. De la misma forma que anteriormente, para los mismos datos experimentales, se aplicará el procedimiento de ajuste del modelo basado en la función logística generalizada.

8.1. MODELO PROUT-TOMPKINS

8.1.1. Definición

El modelo Prout-Tompkins es una de las modelizaciones cinéticas más utilizadas dentro de los métodos clásicos de análisis térmico para describir el comportamiento del curado de materiales termoestables. Su expresión analítica es la siguiente:

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

Donde:

n, m: Órdenes de reacción

α : Variable independiente, grado de conversión

8.1.2. Tendencia E_a clásica – E_a procedimiento

Para obtener la comparativa entre las magnitudes clásicas y aquellas procedentes de la aplicación del procedimiento propuesto en este proyecto, se han generado en primer lugar los modelos Prout-Tompkins de una muestra de material dada para cuatro niveles de energía conocidos. En segundo lugar, las curvas obtenidas han sido analizadas a través del modelo basado en la función logística generalizada.

Una vez realizada la caracterización cinética por ambos métodos, se extraen sus valores de energía de activación correspondientes.

En la Figura 81 se muestra la relación obtenida para los valores de la Energía de activación procedentes del ajuste del modelo Prout-Tompkins E_a clásica y aquellos obtenidos a partir del procedimiento definido en el proyecto E_a procedimiento, tanto para ensayos isotérmicos como no isotérmicos.

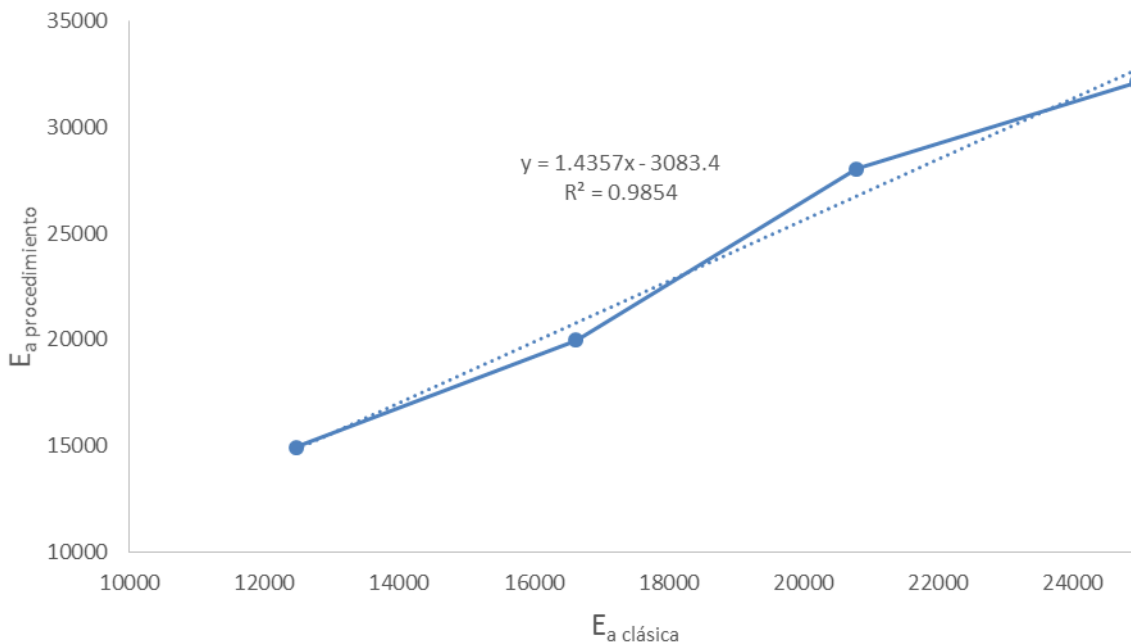


Figura 81: Tendencia E_a procedimiento vs E_a clásica mediante el modelo Prout-Tompkins

8.2. MÉTODOS ISOCONVERSIONALES

8.2.1. Definición

Los métodos isoconversionales constituyen el tipo de análisis de Cinética Clásica más habitual dentro de la metodología “model-free kinetics”. Concretamente, los métodos *Kissinger* y *Ozawa-Flynn-Wall* son posiblemente los más conocidos en la actualidad.

Por una parte, el método *Kissinger* asume la energía de activación E_a y el factor preexponencial A como valores constantes. Su expresión analítica es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{HR}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

Donde:

HR: Velocidad de calentamiento [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]

T_p : Temperatura de pico [$^{\circ}\text{C}$]

A: Factor preexponencial [min^{-1}]

R: Constante universal de los gases ideales [J/molK]

E_a : Energía de activación [J/mol]

Por otra parte, el método *Ozawa-Flynn-Wall* asume que la energía de activación E_a y el factor preexponencial A son valores dependientes del grado de conversión, de modo que ambas magnitudes variarían a lo largo del proceso de curado. Su expresión analítica es la siguiente:

$$\log(HR) = -\frac{0,4567E_{\alpha}}{RT_i} + A'$$

Para cada valor del grado de conversión α , A' se define como:

$$A' = \log\left(\frac{AE_{\alpha}}{f(\alpha)R}\right) - 2,315$$

Donde:

HR: Velocidad de calentamiento [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]

T_i : Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

A' : Factor preexponencial [min^{-1}]

R: Constante universal de los gases ideales [J/molK]

E_{α} : Energía de activación [J/mol]

$f(\alpha)$: Función dependiente del grado de conversión

8.2.2. Tendencia E_a clásica – E_a procedimiento

En este caso, para obtener la relación comparativa entre las magnitudes clásicas y aquellas procedentes de la aplicación del modelo basado en la función logística, se han consultado diferentes artículos de investigación de Cinética Clásica (Ricky Hardis 2012), (Fanica Mustata 2016), (N. Tutorachi 2017), (Fanica Mustata 2017), (K. Leena 2017), (D. Roçu 2002). De modo que los valores de la energía de activación clásica han sido extraídos directamente de dichos artículos.

A continuación, las mismas curvas presentadas en los *papers* han sido analizadas según el procedimiento de ajuste del modelo propuesto en el proyecto, obteniendo la energía de activación correspondiente a cada uno de ellos.

En la Figura 82 se muestra la relación obtenida para los valores de la Energía de activación procedentes del ajuste de los métodos isoconversionales citados anteriormente E_a clásica y aquellos obtenidos a partir del procedimiento definido en el proyecto E_a procedimiento, tanto para ensayos isotérmicos como no isotérmicos.

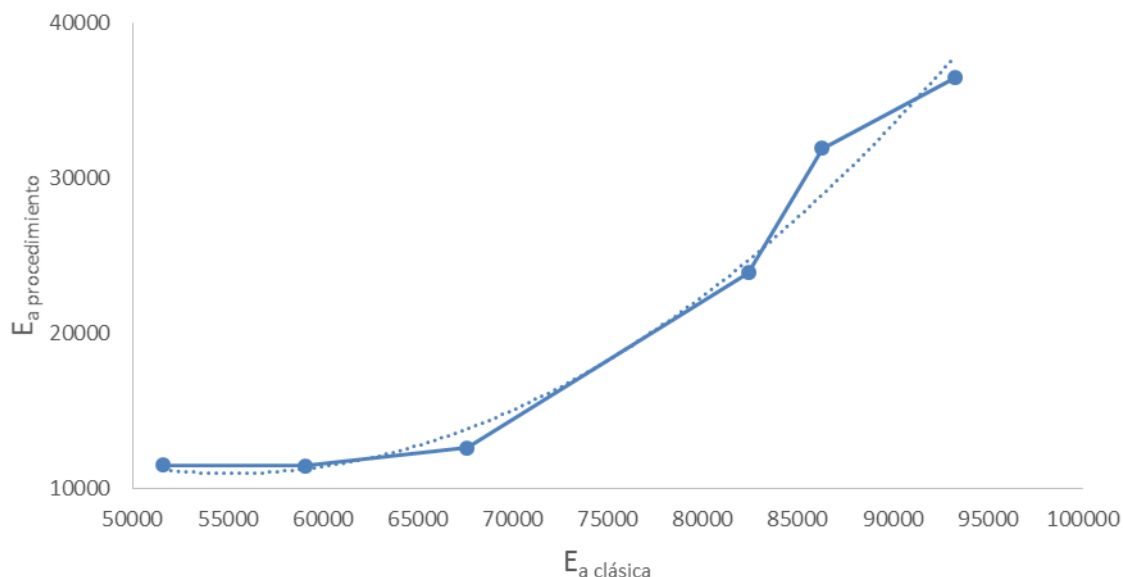


Figura 82: Tendencia E_a procedimiento vs E_a clásica mediante métodos isoconversionales

9. APLICACIONES

Tras haber desarrollado en detalle el procedimiento de ajuste simultáneo y haber validado los resultados derivados del mismo, es posible extrapolar el método utilizado a ejemplos y aplicaciones prácticas en el ámbito científico e industrial, entre las cuales cabe destacar las siguientes:

9.1. CARACTERIZACIÓN AUTOMÁTICA DE LA CINÉTICA DE PROCESOS

La caracterización íntegra de la cinética correspondiente a transiciones térmicas de materiales sigue siendo un tema de estudio habitual por parte de grupos de investigación dedicados al Análisis Térmico. Concretamente, el estudio pormenorizado del comportamiento cinético de los materiales termoestables, así como el cambio en sus propiedades físicas y químicas después del curado constituye una aplicación fundamental en el ámbito de la investigación, el desarrollo y la innovación. Para tal efecto, se utilizan los diferentes métodos de ajuste del modelo, entre los cuales se encuadra el procedimiento propuesto en este Trabajo Fin de Grado.

Por una parte, el conocimiento de la cinética de cualquier proceso físico o químico que experimenta un determinado material permite su optimización en términos de condiciones de trabajo y almacenamiento. Así pues, la caracterización completa de la cinética de curado de los materiales termoestables puede tener importantes aplicaciones en el diseño, desarrollo y mejora de materiales y procesos industriales.

Algunos ejemplos concretos, dentro de esta aplicación, podrían ser los siguientes:

- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: determinar cuantitativa y cualitativamente los riesgos relacionados con el almacenamiento de explosivos, período de caducidad de alimentos, condiciones de tratamiento de productos agrícolas...
- Conocer las condiciones de degradación de los materiales: determinar cuantitativa y cualitativamente en qué condiciones se oxidan los metales, se descomponen los alimentos, se degradan los polímeros... mediante el uso de una atmósfera determinada y controlada.
- Conocer e interpretar las curvas DSC de materiales complejos: determinar las curvas DSC de materiales compuestos para su análisis térmico, generar patrones DSC de identificación de materiales...

Por otra parte, la determinación de las variables cinéticas fundamentales, correspondientes al denominado "tripleto cinético" en Cinética Clásica (en este caso la energía de activación E_a , la temperatura crítica T_c y la variación del parámetro de ajuste τ) puede ser muy interesante desde el punto de vista de su estudio cinético, independientemente de su objetivo.

Es especialmente importante la determinación de la energía de activación de la muestra de material, ya que a partir de ella, se extrapolan las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura.

Capítulo IX. APLICACIONES

Caracterización automática de la cinética de procesos

Algunos ejemplos concretos, dentro de esta aplicación, podrían ser los siguientes:

- Estimar la vida media de un material compuesto, bajo condiciones determinadas de temperatura, presión y humedad relativa.
- Determinar el comportamiento de materiales catalogados como peligrosos.
- Determinar la resistencia de materiales compuestos frente a agentes ambientales externos.

En último lugar, y no por ello menos importante, la caracterización de las cinéticas de procesos térmicos en materiales a través del nuevo procedimiento de ajuste, rápido y sencillo, permite una mayor accesibilidad por parte de los usuarios y facilita su divulgación entre la Comunidad Científica. Éste incluso podría ser utilizado, en centros de formación, con propósito académico, para la explicación de contenidos docentes enfocados al análisis de la cinética de curado de materiales termoestables.

En los apartados 6.3., 6.4. y 6.5. “Procedimientos de ajuste simultáneo” se explican paso a paso los algoritmos propuestos para la caracterización completa de la cinética de curado de materiales termoestables. No obstante, el diseño completo del código se encuentra en el capítulo XI “ANEXOS”, apartados 9.3.2., 9.3.3. y 9.3.4.

9.2. INSPECCIONES DE CALIDAD

La segunda de las aplicaciones derivadas del desarrollo del procedimiento de análisis se encuentra en las inspecciones de calidad. Aunque existen infinidad de tipos de inspecciones de calidad en etapas inicial, intermedias y final durante el proceso de manufactura de un determinado producto, en este apartado se tratan las dos consideradas de mayor importancia en el análisis de materiales compuestos: las inspecciones sobre la calidad de lotes de material fresco¹¹ o preimpregnado¹² y sobre componentes curados.

9.2.1. Lote de material fresco o preimpregnado

En el proceso estándar de inspección de la calidad de un material compuesto conocido, los laboratorios instrumentales de grupos de investigación y empresas industriales suelen ensayar, a través de la técnica DSC, una muestra considerada representativa de todo el lote al que pertenece dicho material. El objetivo consiste en confirmar la validez de la materia prima que será posteriormente utilizada en la fabricación de piezas de material compuesto.

La curva DSC resultante del ensayo es representada en el monitor del equipo de laboratorio, comprobándose su desviación respecto a la hoja técnica del producto o -en caso de no tenerla- las especificaciones requeridas por el fabricante. En dicha comprobación, se tienen en cuenta determinados puntos característicos del material: temperatura de curado, temperatura de transición vítrea, energía desprendida/absorbida en diferentes procesos térmicos... Las tolerancias admisibles estarán definidas de acuerdo a la normativa interna de las empresas fabricantes o las necesidades específicas de grupos de investigación.

Frente a este método de análisis manual tradicionalmente utilizado en este tipo de inspecciones, el procedimiento propuesto en este proyecto permitiría dotar a los laboratorios instrumentales de una herramienta capaz de hacer un análisis automatizado mucho más completo y preciso, comparando los resultados obtenidos del estudio cinético de la muestra del lote de material con los requeridos.

9.2.2. Componente curado

Una aplicación similar al caso anterior son las inspecciones de calidad efectuadas sobre una muestra de material, considerada representativa de un componente o pieza industrial ya curada. Normalmente estas inspecciones son determinantes a la hora de decidir la aceptabilidad, reparación o inutilidad del componente de material compuesto.

Las causas derivadas de la no aceptabilidad de un material, no conformidades de calidad, son muy diversas. Las más habituales son las siguientes: la caducidad del material (vida del material superada y decremento de sus propiedades) y las desviaciones producidas en los programa térmicos de conformado o curado. Aunque podría haber muchas otras casuísticas, como las averías o modificaciones técnicas de la maquinaria, praxis incorrecta en procesos de fabricación anteriores...

El proceso de análisis propuesto en este caso, es el mismo que para el apartado anterior: "Lote de material fresco o preimpregnado".

¹¹ Los materiales compuestos en fresco son aquellos que se encuentran sin curar ($\alpha=0$)

¹² Los materiales compuestos preimpregnados (o "prepreg") son aquellos en los que el refuerzo se encuentra impregnado con una resina, generalmente termoestable, con bastante anterioridad al instante de su uso.

9.2.3. Implementación de algoritmo

A continuación se muestra una breve explicación del algoritmo propuesto para realizar inspecciones de calidad sobre lotes de material y componentes curados. No obstante, el diseño completo del código se encuentra en el capítulo XI “ANEXOS”, apartado 9.3.5.

El algoritmo a utilizar, aunque está basado en el mismo método de análisis que hemos explicado en los apartados 6.3., 6.4. y 6.5. “Procedimientos de ajuste simultáneo”, tiene una serie de utilidades añadidas para adaptarlo a esta aplicación en concreto.

Paso 1. Apertura de datos experimentales

En un primer paso, se carga en el programa el conjunto de datos experimentales correspondiente a la muestra de material que se desea analizar. En este caso, se han seleccionado los resultados DSC de la muestra de *Hysol*, obtenidos a través de una rampa de temperaturas de 10 °C/min. No obstante, se podrían elegir los datos de flujo de calor y tiempo procedentes de cualquier ensayo isotérmico o no isotérmico efectuado sobre el mismo material.

A continuación, tal y como se ha procedido en otros procedimientos de ajuste, se definen los tiempos límite del proceso.

En las Figuras 83 y 84 se presentan la parte de código utilizada para la ejecución de las instrucciones anteriores y la representación de los resultados DSC correspondientes a *Hysol* para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

No	Text
14	# Open datasets
15	@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:3::
16	
17	# Definition of fitting intervale extremes:
18	## Start of experiment time
19	### Start of cure reaction time
20	#### End of cure reaction time
21	##### End of experiment time
22	
23	\$t1=0;
...	\$t2=8;
...	\$t3=18;
...	\$t4=1000

Figura 83: Paso 1 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación del Script

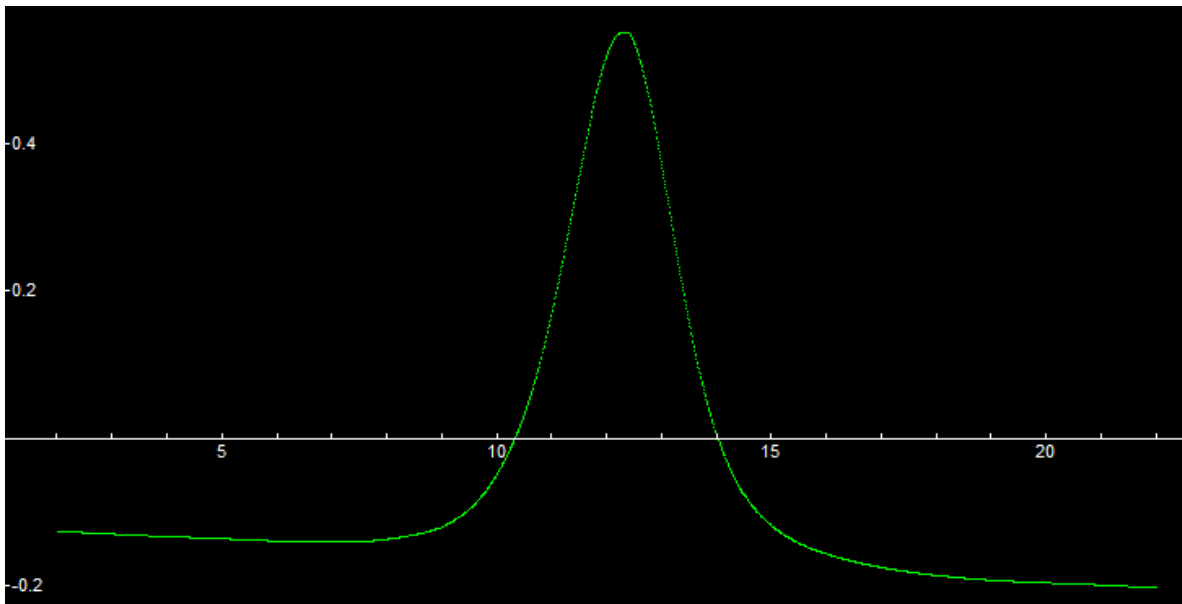


Figura 84: Paso 1 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación de los datos experimentales

Paso 2. Ajuste del Modelo a la línea base

El modo de proceder en el ajuste del modelo a la línea base de los datos experimentales es el mismo que se ha explicado en los procedimientos de ajuste presentados en el capítulo VI “DESARROLLO DE ALGORITMOS DE OPTIMIZACIÓN” de este mismo proyecto.

A continuación, en las Figuras 85 y 86 se muestra la representación del modelo ajustado a la línea base del experimento y los valores de los parámetros de ajuste involucrados en dicha optimización (presentados en la barra lateral de *Fityk*).

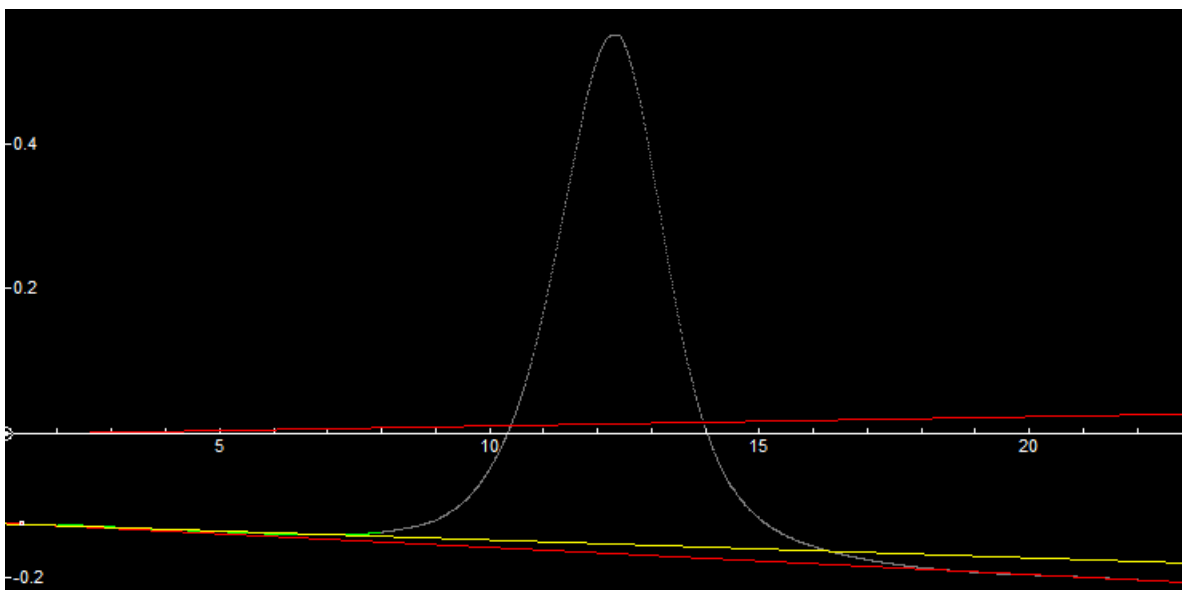


Figura 85: Paso 2 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación del ajuste del modelo a la línea base

data	functions	variables
Name	#/#	value
a01	1+0 / 0	-0.120069
a11	1+0 / 0	-0.00374625
k1	1+0 / 0	-0.00242581
s1	1+0 / 0	0.0012751

Figura 86: Paso 2 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación de los parámetros de ajuste en la barra lateral de *Fityk*

Paso 3. Caracterización teórica de la curva DSC

Una vez cargado el experimento y ajustado el modelo a la línea base del mismo, se procede a determinar los valores de los parámetros del ajuste final, correspondientes a las funciones $y_1(t)$ y $y_2y_3(t)$.

Para ello, se utilizan los valores de la energía de activación E_a y temperatura crítica T_c mostrados en el apartado 6.5.2. “Presentación de resultados”, así como las funciones tendencia obtenidas en el apartado 6.5.3. “Parámetros de ajuste: tendencias” del procedimiento de ajuste simultáneo en experimentos isotérmicos y no isotérmicos.

Así, los valores de E_a , T_c y R –conocidos- se establecen como fijos, mientras que los parámetros desconocidos se calculan a partir de sus funciones tendencia (véase Figura 87).

No	Text
81	# Definition of Y3Y2_t and Y4_t
82	
83	define Y3y2(eb, tc, hr, t0, r, t, m, k, s) = (1/(1+t*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)...
84	define Y4(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))**ex...
85	
86	\$Eb={36997.49};
...	\$Tc={-174.36};
...	\$R={8.314472}
87	\$t=0.1869*ln(\$hr)+0.2671
88	\$c=1.8212
89	\$Tp=114.01*\$hr^0.1272
90	\$m=(\$Tp-\$T0)/\$hr
91	
92	%y2y3_1 = Y3y2(\$Eb,\$Tc,\$hr,\$T0,\$R,\$t,\$m,\$k1,\$s1)
93	%y4_1 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr,\$T0,\$R,\$c,\$t,\$m)
94	
95	@0.F= %y1_1+ %y2y3_1+ %y4_1
96	A=(\$t1 < x < \$t4) in @0
97	
98	# Representation
99	
100	plot[] in @0

Figura 87: Paso 3 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Presentación del Script

Paso 4. Visualización de las desviaciones

Por último, una vez ejecutado el código del paso anterior, se representa el modelo resultante (junto a las cuatro funciones que lo constituyen) frente al conjunto de datos experimentales guardados en el *dataset* @0.

A continuación, en la Figura 88, se muestra dicha representación a través de la pantalla principal de *Fityk*, junto a las desviaciones absolutas existentes a lo largo del dominio de la curva presentadas en la pantalla de ayuda (parte inferior de la Figura).

La cuantificación de las desviaciones resultantes entre las curvas DSC real y teórica puede ser extraída por *Fityk* a un fichero externo, para su posterior análisis.

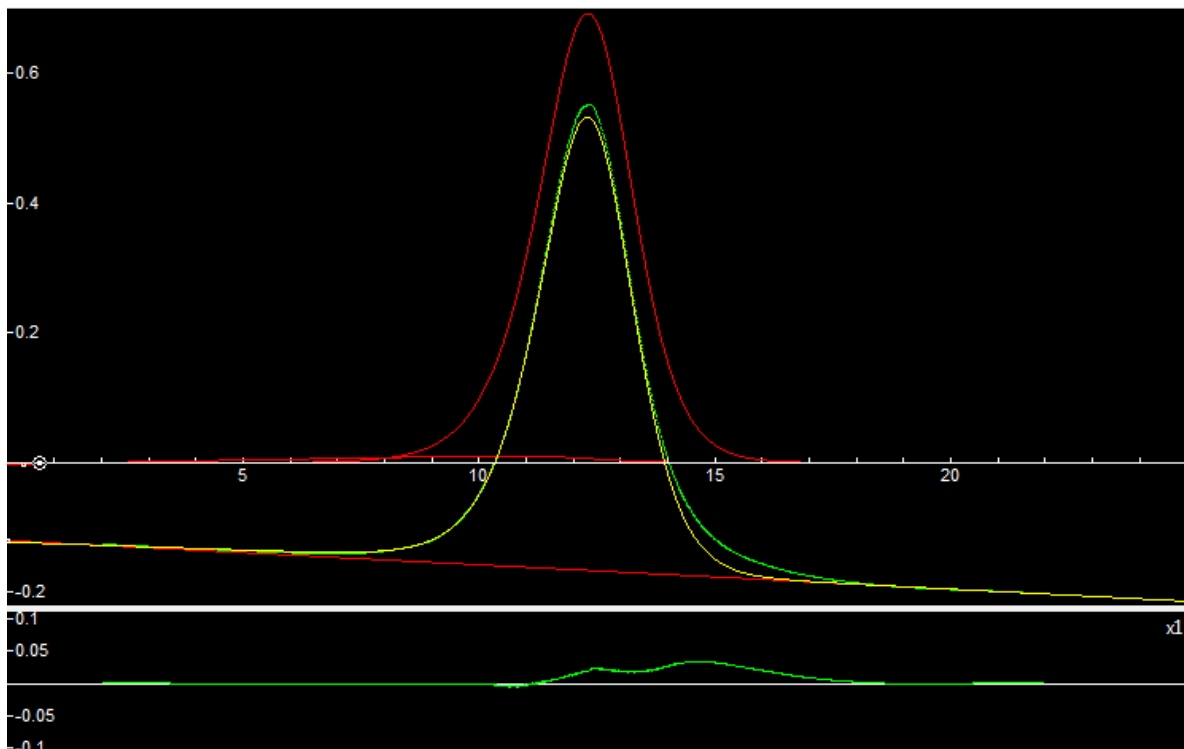


Figura 88: Paso 4 del algoritmo “Inspecciones de Calidad”. Representación de las curvas DSC real (en verde) y teórica (en amarillo) y las desviaciones obtenidas entre ambas

Nótese que la usabilidad del algoritmo podría ser mejorada, particularizando su utilización para el caso de una normativa específica, a través de la definición de las tolerancias admisibles en cada intervalo del dominio de la curva. De esta forma, la valoración sobre la aceptabilidad del material podría ser generada de forma automática por el propio *script*.

9.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE PROCESOS EN CONDICIONES DISTINTAS A LAS EXPERIMENTALES

La última de las aplicaciones mencionadas en este proyecto es la caracterización de la cinética de procesos para condiciones diferentes a las ensayadas. Esto es especialmente interesante en el estudio y análisis del comportamiento térmico de materiales emergentes, en el ámbito de la investigación.

Este tipo de estudios son habituales tanto en grupos de investigación dedicados a la divulgación científica, como en departamentos de I+D+i de grandes compañías en la búsqueda de estar permanentemente situados a la vanguardia de la tecnología.

La búsqueda e investigación de nuevos materiales se suele llevar a cabo a través de dos vías diferentes:

- La búsqueda de materiales con un comportamiento térmico similar, pero con menores costes de diseño, fabricación, procesamiento, mantenimiento y puesta en servicio.
- La búsqueda de materiales con un comportamiento térmico diferente al material originalmente utilizado pero igualmente válido (dentro de las tolerancias admisibles). Los materiales con cinéticas diferentes suelen ser utilizados bajo condiciones de procesamiento y almacenamiento bastante distintas, con importantes repercusiones en términos de calidad, coste y tiempo de procesado.

La caracterización de la cinética de procesos para condiciones distintas a las experimentales se realiza a través del estudio de las tendencias de los parámetros involucrados en el proceso, permitiendo aproximar la forma de su curva DSC.

A continuación se muestra una breve explicación del algoritmo propuesto para realizar inspecciones de calidad sobre lotes de material y componentes curados. No obstante, el diseño completo del código se encuentra en el capítulo XI "ANEXOS", apartado 9.3.6.

9.3.1. Implementación del algoritmo

Paso 1. Definición teórica de curvas DSC

En primer lugar, se define la función logística $y_4(t)$ en la que se basa el modelo de ajuste y se asignan variables para aquellas velocidades de calentamiento no experimentales, para las cuales se desean predecir sus curvas DSC correspondientes.

En este caso, se ha elegido determinar las curvas teóricas DSC de aquellos experimentos no isotérmicos realizados sobre la muestra *Hysol* a velocidades de calentamiento de 2, 3, 7, 15 y 25 °C/min (véase Figura 89)

Como en esta aplicación en concreto, no se trata de hacer un ajuste o una comparación del modelo con una curva experimental, dicho modelo quedará reducido a su componente $y_4(t)$. Esto se debe a que las primeras dos funciones $y_1(t)$ e $y_2(t)$ no pueden ajustarse a la línea base del ensayo, por lo tanto son consideradas nulas. Por otra parte, la función $y_3(t)$ al estar multiplicada en el modelo por $y_2(t)$, dicha componente también será nula.

En definitiva, el modelo definido para el ajuste de curvas DSC queda reducido a su función $y_4(t)$.

Capítulo IX. APLICACIONES

Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales

Asimismo, los valores de E_a , T_c y R –conocidos- serán establecidos como fijos, de igual forma que en el algoritmo explicado en el apartado anterior.

No	Text
23	define Y4(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr))) ^{ex...}
24	
25	# Function definition at HR=2, 3, 7, 15 y 25
26	## Assumption: thermal program is initialized at T ^a =0 and t=0
27	
28	\$hr1={2};
...	\$hr2={3};
...	\$hr3={7};
...	\$hr4={15};
...	\$hr5={25};
...	\$T0={0}
29	\$Eb={36997.49};
...	\$Tc={-174.36};
...	\$R={8.314472}

Figura 89: Paso 1 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script

Paso 2. Cálculo de parámetros

En este segundo paso, se procede a calcular los parámetros correspondientes a los experimentos mencionados anteriormente. Para ello, se utilizarán las funciones tendencias determinadas en el apartado 6.5.3. “Parámetros de ajuste: tendencias” y se aplicarán para el caso concreto de velocidades de calentamiento de 2, 3, 7, 15 y 25 °C/min.

A continuación se muestra el código utilizado para la ejecución de estas instrucciones (véase Figura 90):

No	Text	No	Text
31	\$c=1.8212	41	\$t3=0.1869*ln(\$hr3)+0.2671
32		42	\$Tp3=114.01*\$hr3 ^{0.1272}
33	\$t1=0.1869*ln(\$hr1)+0.2671	43	\$m3=\$Tp3/\$hr3
34	\$Tp1=114.01*\$hr1 ^{0.1272}	44	
35	\$m1=\$Tp1/\$hr1	45	\$t4=0.1869*ln(\$hr4)+0.2671
36		46	\$Tp4=114.01*\$hr4 ^{0.1272}
37	\$t2=0.1869*ln(\$hr2)+0.2671	47	\$m4=\$Tp4/\$hr4
38	\$Tp2=114.01*\$hr2 ^{0.1272}	48	
39	\$m2=\$Tp2/\$hr2	49	\$t5=0.1869*ln(\$hr5)+0.2671
40		50	\$Tp5=114.01*\$hr5 ^{0.1272}
		51	\$m5=\$Tp5/\$hr5

Figura 90: Paso 2 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script

Paso 3. Generación de funciones DSC

A continuación, se procede a generar las funciones teóricas DSC a partir de la definición de $y_4(t)$ en el paso 1 de este mismo algoritmo, y éstas se asignan a los *datasets* correspondientes (véase Figura 91).

No	Text
53	%y4_1 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr1,\$T0,\$R,\$c,\$t1,\$m1)
54	%y4_2 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr2,\$T0,\$R,\$c,\$t2,\$m2)
55	%y4_3 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr3,\$T0,\$R,\$c,\$t3,\$m3)
56	%y4_4 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr4,\$T0,\$R,\$c,\$t4,\$m4)
57	%y4_5 = Y4(\$Eb,\$Tc,\$hr5,\$T0,\$R,\$c,\$t5,\$m5)
58	
59	@0.F= %y4_1
60	@1.F= %y4_2
61	@2.F= %y4_3
62	@3.F= %y4_4
63	@4.F= %y4_5

Figura 91: Paso 3 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”. Presentación del Script

Paso 4. Representación de curvas DSC

Por último, la Figura 89 muestra la representación de las curvas teóricas DSC, cuyas condiciones han sido elegidas en el primer paso del algoritmo, comprobando así la validez del algoritmo para la modelización y representación de curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido en condiciones experimentales distintas a las obtenidas experimentalmente para *Hysol* (véase Figura 92).

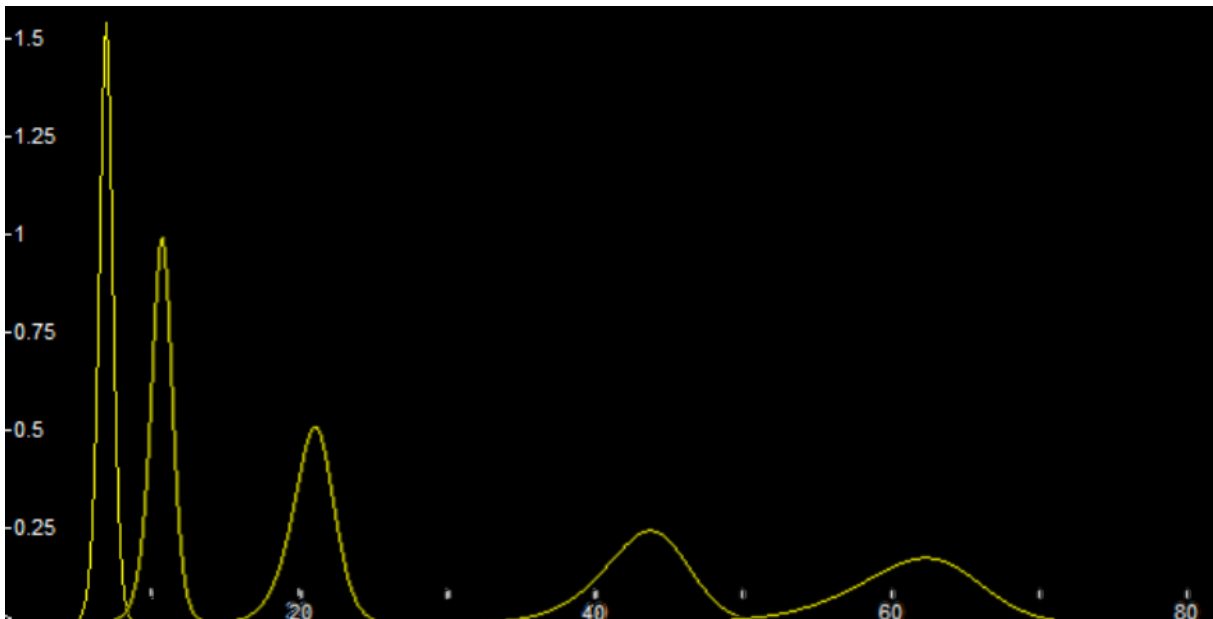


Figura 92: Paso 4 del algoritmo “Caracterización de la cinética de procesos a condiciones distintas a las experimentales”. Representación de las curvas DSC resultantes.

10. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este capítulo final se presenta un resumen de las conclusiones alcanzadas en este Trabajo Fin de Grado, así como una propuesta de líneas de investigación futuras, que servirían como complemento y mejora del desarrollo del mismo.

10.1. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado el desarrollo de un nuevo procedimiento en el software *Fityk* para realizar el ajuste simultáneo de un modelo a varias curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) experimentales. Dicho procedimiento supone la aplicación del modelo basado en la función logística generalizada (estudiado en artículos de investigación relacionados) de una forma rápida y sencilla.

En cuanto al desarrollo del proyecto, se ha realizado –en primer lugar- una revisión de la literatura disponible para conocer los trabajos de investigación más recientes en el estudio de modelos cinéticos, así como las líneas de investigación actuales en la caracterización de curvas de Análisis Térmico. En especial, las publicaciones correspondientes al grupo de investigación PROTERM, adscrito al Departamento de Ingeniería Naval e Industrial en la Universidade da Coruña.

En segundo lugar, se han presentado los resultados de los experimentos DSC y la definición del modelo basado en la función logística generalizada (J. López Beceiro 2014) como punto de partida del proyecto.

A continuación, se ha definido y desarrollado (a través de algoritmos implementados en *Fityk*) el nuevo procedimiento para el ajuste simultáneo del modelo a varias curvas DSC experimentales y se han obtenido las relaciones y tendencias principales de los parámetros de ajuste, objetivos centrales del proyecto. El procedimiento se ha validado comparando sus resultados con los obtenidos en (J. López Beceiro 2014).

Finalmente, a partir de este procedimiento genérico, se han desarrollado varios algoritmos, capaces de cubrir necesidades concretas en el ámbito del Análisis Térmico, comprobándose su funcionamiento y aplicación en la práctica.

10.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

Los trabajos de investigación frecuentemente provocan que aparezcan nuevas líneas de investigación futuras, que podrían complementar o completar las conclusiones obtenidas en este proyecto. Algunas de ellas se muestran a continuación.

En cuanto a la elaboración de *scripts* en *Fityk*, sería interesante mejorar su eficiencia a través de programación en lenguaje máquina. Esto es, la utilización de bucles, sentencias condicionales, reservas de memoria y otras funciones habituales en la programación de algoritmos. Esta línea de investigación podría llevarse a cabo mediante el uso de entornos de programación asociados a *Fityk*, como el software “Lua” u otros similares.

Capítulo X. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

Por otra parte, viendo que la mayor desviación de los ajustes se encuentra en los puntos de transición o tiempos límite (regiones de cambio brusco de pendiente) de las curvas DSC experimentales, otra posible línea futura de investigación sería realizar una optimización del modelo de acuerdo a la elección del par de puntos considerados de inicio ($\alpha=0$) y fin ($\alpha=1$) de la reacción de curado.

Se trataría, no sólo de optimizar los parámetros de ajuste del modelo propiamente dicho, sino también aquellos puntos experimentales seleccionados como el inicio y el final del proceso de curado del material termoestable.

En otro orden, sería interesante comprobar en la práctica la reducción del *lead time* del proceso, el aumento del *rate* y el incremento del *valor añadido* del proceso.

Aunque esto puede resultar intuitivo, dada la automatización de tareas repetitivas y la sencillez de los procedimientos propuestos, sería necesario hacer una comprobación práctica. Así, se propone como línea de investigación futura la realización de un ejercicio de evaluación de tiempos y capacidades del proceso, a través de la monitorización del trabajo realizado tanto por grupos de investigación como laboratorios de empresas dedicados al Análisis Térmico.

Por último, viendo la consistencia de las relaciones obtenidas para los valores de la energía de activación a través de métodos clásicos y el procedimiento de ajuste del modelo basado en la función logística generalizada, sería interesante hacer un estudio más detallado acerca del tema propuesto en el capítulo VIII "MÉTODOS CLÁSICOS vs PROCEDIMIENTO DE AJUSTE SIMULTÁNEO".

En este sentido, sería necesario hacer estudios comparativos sobre diferentes modelos clásicos y métodos isoconversionales, y aplicar el modelo tratado en el proyecto a un mayor número de datos experimentales.

11. ANEXOS

11.1. ANEXO I: HOJA TÉCNICA HYSOL® FP4530

En este Anexo, se presenta la Hoja técnica del material utilizado como muestra en los ensayos experimentales: Hysol® FP4530.



Technical Data Sheet

LOCTITE ECCOBOND FP4530

December 2014

PRODUCT DESCRIPTION

LOCTITE ECCOBOND FP4530 provides the following product characteristics:

Technology	Epoxy
Appearance	blue
Product Benefits	<ul style="list-style-type: none"> • Snap curable • Compatible with small gap sizes • Fast flow
Filler Weight, %	50
Cure	Heat cure
Application	Underfill
Typical Applications	Flip Chip

LOCTITE ECCOBOND FP4530 underfill is designed for flip chip on flex applications with a 25micron gap. Upon cure, the material color will change from blue to green.

TYPICAL PROPERTIES OF UNCURED MATERIAL

Viscosity, Brookfield - Cone & Plate, 25 °C, mPa·s (cP):	3,500
Spindle 52, speed 20 rpm	
Flow Rate @ 90°C, seconds:	
@ 500 mil travel, 3 mil gap	30
@ 500 mil travel, 1 mil gap	60
Gel Time @ 121°C, minutes	6
Pot Life @ 25°C, hours	24
Pot Life typical dispensing conditions, hours	8
Shelf Life @ -40°C, months	9
Flash Point - See SDS	

TYPICAL CURING PERFORMANCE

Snap Cure Schedule

7 minutes @ 160°C

Substrate Temperature

Temperature, °C 90

The above cure profiles are guideline recommendations. Cure conditions (time and temperature) may vary based on customers' experience and their application requirements, as well as customer curing equipment, oven loading and actual oven temperatures.

TYPICAL PROPERTIES OF CURED MATERIAL

Physical Properties :

Coefficient of Thermal Expansion , ppm/°C:	
Below Tg	46
Above Tg	150
Glass Transition Temperature (Tg) by TMA, °C	145
Extractable Ionic Content, ppm:	
Chloride (Cl-)	12
Sodium (Na+)	2
Potassium (K+)	1
Flexural Modulus	N/mm ² 5,600 (psi) (812,000)

GENERAL INFORMATION

For safe handling information on this product, consult the Safety Data Sheet, (SDS).

This product is not recommended for use in pure oxygen and/or oxygen rich systems and should not be used with chlorine or other strong oxidizing materials.

Thawing:

1. Allow container to reach room temperature before use.
2. After removing from the freezer, set the syringes to stand vertically while thawing.
3. DO NOT re-freeze. Once thawed, the adhesive should not be re-frozen.

DIRECTIONS FOR USE

1. For best flow rates, a preheat temperature of 90 °C is recommended.
2. For best results in dispensing a 21 gauge needle should be used at 10 psi pressure.

Not for product specifications

The technical data contained herein are intended as reference only. Please contact your local quality department for assistance and recommendations on specifications for this product.

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo I. Hoja Técnica Hysol® FP4530

Storage

Store product in the unopened container in a dry location. Storage information may be indicated on the product container labeling.

Optimal Storage: -40°C. Storage below -40°C or greater than -40°C can adversely affect product properties.

Material removed from containers may be contaminated during use. Do not return product to the original container. Henkel Corporation cannot assume responsibility for product which has been contaminated or stored under conditions other than those previously indicated. If additional information is required, please contact your local Technical Service Center or Customer Service Representative.

Conversions

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$
 $\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/mil}$
 $\text{mm} / 25.4 = \text{inches}$
 $\text{N} \times 0.225 = \text{lb}$
 $\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$
 $\text{psi} \times 145 = \text{N/mm}^2$
 $\text{MPa} = \text{N/mm}^2$
 $\text{N-m} \times 8.851 = \text{lb-in}$
 $\text{N-m} \times 0.738 = \text{lb-ft}$
 $\text{N-mm} \times 0.142 = \text{oz-in}$
 $\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$

Disclaimer

Note

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. The product can have a variety of different applications as well as differing application and working conditions in your environment that are beyond our control. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

In case products are delivered by Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA please additionally note the following:

In case Henkel would be nevertheless held liable, on whatever legal ground, Henkel's liability will in no event exceed the amount of the concerned delivery.

In case products are delivered by Henkel Colombiana S.A.S. the following disclaimer is applicable:

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. Henkel, is therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm

such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

In case products are delivered by Henkel Corporation Resin Technology Group, Inc., or Henkel Canada, Inc. the following disclaimer is applicable:

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Henkel Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Henkel Corporation's products. Henkel Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits.** The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Henkel Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more United States or foreign patents or patent applications.

Trademark usage

Except as otherwise noted, all trademarks in this document are trademarks of Henkel Corporation in the U.S. and elsewhere. ® denotes a trademark registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

Reference 1

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo II. Especificaciones técnicas DSC Q2000 TA Instruments

11.2. ANEXO II: ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DSC Q2000 TA INSTRUMENTS

En este Anexo, se presentan las especificaciones técnicas del equipamiento de laboratorio utilizado para la realización de los ensayos DSC experimentales: DSC Q2000 TA Instruments.

The Q2000 is a research-grade DSC with superior performance in baseline flatness, precision, sensitivity, and resolution. Advanced Tzero® technology and multiple exclusive hardware and software features make the Q2000 powerful, flexible, and easy-to-use. Modulated DSC® and a reliable 50-position autosampler are available as options. An additional high-value feature is Platinum™ software, which permits automatic scheduling of tests designed to keep the Q2000 consistently in top operating condition. Available accessories, such as a new photocalorimeter, pressure DSC, and the widest array of cooling devices, make the Q2000 a DSC well-equipped to satisfy the most demanding researcher.

Technologies

Tzero® Technology	Advanced
MDSC®	Available
Direct Cp Measurement	Included
Platinum™ Software	Included

Hardware Features

Color Touch Screen	Included
User Replaceable Tzero Cell	Yes
50-Position Autosampler	Available
Autolid	Included
Dual Digital Mass Flow Controllers	Included
Full Range of Cooling Accessories (LNCS, RCS90, RCS40, FACS, GCA)	Available
Pressure DSC	Available
Photocalorimeter	Available

Performance

Temperature Range	Ambient to 725°C
With Cooling Accessories	-180 to 725°C
Temperature Accuracy	+/- 0.1°C
Temperature Precision	+/- 0.01°C
Calorimetric Reproducibility (indium metal)	+/- 0.05%
Calorimetric Precision (indium metal)	+/- 0.05%
Dynamic Measurement Range	>+/- 500 mW
Baseline Curvature (Tzero; -50 to 300°C)	10 µW
Baseline Reproducibility with Tzero	+/- 10 µW
Sensitivity	0.2 µW
Indium Height/Width	60 mW/°C

*Indium height/width ratio: 1.0 mg In heated at 10°C/min in N₂ atmosphere. (A larger number denotes better performance).

11.3. ANEXO III: IMPLEMENTACIÓN DE ALGORITMOS EN *FITYK*

En este Anexo, se presentan los algoritmos utilizados durante el desarrollo del proyecto, tanto para los procedimientos de ajuste de los modelos a curvas experimentales como para la caracterización de la cinética de curado de la muestra termoestable *Hysol* con velocidades de calentamiento y condiciones isotermas diferentes a las ensayadas.

11.3.1. Script “Procedimiento de Ajuste Simple”

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
## SCRIPT_SIMPLE_FITTING
### Fitting Methodology: Model fitting to only one experiment

# Delete data from previous sessions
reset

# Settings
set epsilon = 1e-025
set fitting-method = Levenberg-Marquardt
set lm-lambda-down-factor = 10
set lm-lambda-start = 0.001
set lm-lambda-up-factor = 10
set lm-max-lambda = 1e+015
set lm-stop-rel-change = 0.0001
set max-wssr-evaluations = 1000

# Open dataset
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\PRUEBAS\1.5.txt:1:3::

# Definition of fitting intervals extremes:
## t_1: Start of experiment time
### t_2: Start of cure reaction time
#### t_3: End of cure reaction time
##### t_4: End of experiment time

$t_1=0; $t_2=173; $t_3=208; $t_4=1000

# Definition of the time corresponding to Tp (parameter "m")
## corresponding to the peak of the DSC curve

guess Gaussian in @0
$m={$_2}
delete %_1
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# y1_t definition

$a0=0
$a1=1
%y1 = Linear($a0,$a1)
@0.F=%y1
$a0=~{$a0}
$a1=~{$a1}
A = ($t_3<x<$t_4)

# y1_t fitting
fit

# Fix parameters a0 and a1
$a0={$a0}; $a1={$a1}

# y2_t definition

$k=0
$s=1
%y2=Linear($k,$s)
@0.F=%y2+%y1
$k=~{$k}
$s=~{$s}
A = ($t_1<x<$t_2)

# y2_t fitting
fit

# Fix parameters a0 and a1
$k={$k}; $s={$s}

# y2y3_t and y4_t functions definition

define Y3y2(b=1, t=1, m=10, k=1, s=0) = (1/(1+t*exp(-b*(m-x)))^(1/t))*(k+s*x)
define Y4(c=1, b=1, t=1, m=10) = c*b*exp(-b*(m-x))/(1+t*exp(-b*(m-x)))^((1+t)/t)

$b=~{0.3}; $t=~{0.3}; $c=~{1}
%y2y3 = Y3y2($b,$t,$m,$k,$s)
%y4 = Y4($c,$b,$t,$m)

# Model F definition

@0.F=%y1+%y2y3+%y4
A=($t_1<x<$t_4)

# Model fitting
fit

# Representation
plot [] in @0
```


Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

#Adjustment of parameter "m"

```
$m={$m}  
fit
```

11.3.2. Script "Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos no isotérmicos"

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2  
## SCRIPT_SIMULT_NON-ISO  
### New Fitting procedure  
#### Tc calculated with Non-Isothermal experiments  
  
# Delete data from previous sessions  
reset  
  
# Settings  
set epsilon = 1e-025  
set fitting-method = Levenberg-Marquardt  
set lm-lambda-down-factor = 10  
set lm-lambda-start = 0.001  
set lm-lambda-up-factor = 10  
set lm-max-lambda = 1e+015  
set lm-stop-rel-change = 0.0001  
set max-wssr-evaluations = 1000  
  
# Open datasets  
  
@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol1.5.txt:1:3::  
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol2.5.txt:1:3::  
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol5.txt:1:3::  
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:3::  
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol20.txt:1:3::  
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol30.txt:1:3::  
  
# Definition of fitting intervals extremes  
## Start of experiment time  
### Start of cure reaction time  
#### End of cure reaction time  
##### End of experiment time  
  
$1_t1=0; $1_t2=173; $1_t3=208; $1_t4=1000  
$2_t1=0; $2_t2=24; $2_t3=48; $2_t4=1000  
$3_t1=0; $3_t2=15; $3_t3=28; $3_t4=1000  
$4_t1=0; $4_t2=8; $4_t3=18; $4_t4=1000  
$5_t1=0; $5_t2=4.7; $5_t3=8.75; $5_t4=1000  
$6_t1=0; $6_t2=3.36; $6_t3=6.25; $6_t4=1000  
  
# Definition of the time corresponding to Tp (parameter "m")  
## corresponding to the peak of DSC curves
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
guess Gaussian in @0
$m1={$_2}
delete %_1
```

```
guess Gaussian in @1
$m2={$_5}
delete %_2
```

```
guess Gaussian in @2
$m3={$_8}
delete %_3
```

```
guess Gaussian in @3
$m4={$_11}
delete %_4
```

```
guess Gaussian in @4
$m5={$_14}
delete %_5
```

```
guess Gaussian in @5
$m6={$_17}
delete %_6
```

```
# y1_t definition
```

```
$a01=0; $a11=1
%y1_1 = Linear($a01,$a11)
@0.F=%y1_1
$a01=~{$a01}
$a11=~{$a11}
A = ($1_t3<x<$1_t4) in @0
```

```
$a02=0; $a12=1
%y1_2 = Linear($a02,$a12)
@1.F=%y1_2
$a02=~{$a02}
$a12=~{$a12}
A = ($2_t3<x<$2_t4) in @1
```

```
$a03=0; $a13=1
%y1_3 = Linear($a03,$a13)
@2.F=%y1_3
$a03=~{$a03}
$a13=~{$a13}
A = ($3_t3<x<$3_t4) in @2
```

```
$a04=0; $a14=1
%y1_4 = Linear($a04,$a14)
@3.F=%y1_4
$a04=~{$a04}
$a14=~{$a14}
A = ($4_t3<x<$4_t4) in @3
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$a05=0; $a15=1
%y1_5 = Linear($a05,$a15)
@4.F=%y1_5
$a05=~{$a05}
$a15=~{$a15}
A = ($5_t3<x<$5_t4) in @4
```

```
$a06=0; $a16=1
%y1_6 = Linear($a06,$a16)
@5.F=%y1_6
$a06=~{$a06}
$a16=~{$a16}
A = ($6_t3<x<$6_t4) in @5
```

```
# y1_t fitting
fit in @*
```

```
# Fix parameters a0 and a1
```

```
$a01={$a01}; $a11={$a11}
$a02={$a02}; $a12={$a12}
$a03={$a03}; $a13={$a13}
$a04={$a04}; $a14={$a14}
$a05={$a05}; $a15={$a15}
$a06={$a06}; $a16={$a16}
```

```
# y2_t definition
```

```
$k1=0; $s1=1
%y2_1=Linear($k1,$s1)
@0.F=%y2_1+%y1_1
$k1=~{$k1}
$s1=~{$s1}
A = ($1_t1<x<$1_t2) in @0
```

```
$k2=0; $s2=1
%y2_2=Linear($k2,$s2)
@1.F=%y2_2+%y1_2
$k2=~{$k2}
$s2=~{$s2}
A = ($2_t1<x<$2_t2) in @1
```

```
$k3=0; $s3=1
%y2_3=Linear($k3,$s3)
@2.F=%y2_3+%y1_3
$k3=~{$k3}
$s3=~{$s3}
A = ($3_t1<x<$3_t2) in @2
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$k4=0; $s4=1
%y2_4=Linear($k4,$s4)
@3.F=%y2_4+%y1_4
$k4=~{$k4}
$s4=~{$s4}
A = ($4_t1<x<$4_t2) in @3
```

```
$k5=0; $s5=1
%y2_5=Linear($k5,$s5)
@4.F=%y2_5+%y1_5
$k5=~{$k5}
$s5=~{$s5}
A = ($5_t1<x<$5_t2) in @4
```

```
$k6=0; $s6=1
%y2_6=Linear($k6,$s6)
@5.F=%y2_6+%y1_6
$k6=~{$k6}
$s6=~{$s6}
A = ($6_t1<x<$6_t2) in @5
```

```
# y2_t fitting
fit in @*
```

```
$k1={$k1}; $s1={$s1}
$k2={$k2}; $s2={$s2}
$k3={$k3}; $s3={$s3}
$k4={$k4}; $s4={$s4}
$k5={$k5}; $s5={$s5}
$k6={$k6}; $s6={$s6}
```

```
# Calculation of T0 and Heating rates
## though their T-t ramps
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol1.5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol2.5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol20.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol30.txt:1:2::
```

```
# Definition of linear functions and model
## for every new dataset
```

```
$1_r0=0; $1_r1=1
%r1 = Linear($1_r0,$1_r1)
@6.F=%r1
$1_r0=~{$1_r0}
$1_r1=~{$1_r1}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$2_r0=0; $2_r1=1
%r2 = Linear($2_r0,$2_r1)
@7.F=%r2
$2_r0=~{$2_r0}
$2_r1=~{$2_r1}

$3_r0=0; $3_r1=1
%r3 = Linear($3_r0,$3_r1)
@8.F=%r3
$3_r0=~{$3_r0}
$3_r1=~{$3_r1}

$4_r0=0; $4_r1=1
%r4 = Linear($4_r0,$4_r1)
@9.F=%r4
$4_r0=~{$4_r0}
$4_r1=~{$4_r1}

$5_r0=0; $5_r1=1
%r5 = Linear($5_r0,$5_r1)
@10.F=%r5
$5_r0=~{$5_r0}
$5_r1=~{$5_r1}

$6_r0=0; $6_r1=1
%r6 = Linear($6_r0,$6_r1)
@11.F=%r6
$6_r0=~{$6_r0}
$6_r1=~{$6_r1}

# Model fitting and representation

fit in @6,@7,@8,@9,@10,@11
plot[] in @6,@7,@8,@9,@10,@11

# Fix variables

$1_r0={$1_r0}; $1_r1={$1_r1}
$2_r0={$2_r0}; $2_r1={$2_r1}
$3_r0={$3_r0}; $3_r1={$3_r1}
$4_r0={$4_r0}; $4_r1={$4_r1}
$5_r0={$5_r0}; $5_r1={$5_r1}
$6_r0={$6_r0}; $6_r1={$6_r1}

#Calculation of Heating Rates hr

$hr1={$1_r1}; $hr2={$2_r1}; $hr3={$3_r1}
$hr4={$4_r1}; $hr5={$5_r1}; $hr6={$6_r1}

# Calculation of Initial Temperatures T0

$T0_1={$1_r0}; $T0_2={$2_r0}; $T0_3={$3_r0}
$T0_4={$4_r0}; $T0_5={$5_r0}; $T0_6={$6_r0}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# y2y3_t and y4_t functions definition
```

```
define Y3y2(eb, tc, hr, t0, r, t, m, k, s) = (1/(1+t*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr))))^(1/t))^(k+s*x)
define Y4(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))^exp(-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))/(1+t*exp(-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr))))^(1+t)/t
```

```
$Eb=~{30000}; $Tc=~{-200}; $R={8.314472}; $t1=~{0.3}; $c1=~{1}
%y2y3_1 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr1,$T0_1,$R,$t1,$m1,$k1,$s1)
%y4_1 = Y4($Eb,$Tc,$hr1,$T0_1,$R,$c1,$t1,$m1)
```

```
@0.F=%y1_1+%y2y3_1+%y4_1
A=($1_t1<x<$1_t4) in @0
```

```
$t2=~{0.5}; $c2=~{1}
%y2y3_2 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr2,$T0_2,$R,$t2,$m2,$k2,$s2)
%y4_2 = Y4($Eb,$Tc,$hr2,$T0_2,$R,$c2,$t2,$m2)
```

```
@1.F=%y1_2+%y2y3_2+%y4_2
A=($2_t1<x<$2_t4) in @1
```

```
$t3=~{0.7}; $c3=~{1}
%y2y3_3 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr3,$T0_3,$R,$t3,$m3,$k3,$s3)
%y4_3 = Y4($Eb,$Tc,$hr3,$T0_3,$R,$c3,$t3,$m3)
```

```
@2.F=%y1_3+%y2y3_3+%y4_3
A=($3_t1<x<$3_t4) in @2
```

```
$t4=~{0.7}; $c4=~{1}
%y2y3_4 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr4,$T0_4,$R,$t4,$m4,$k4,$s4)
%y4_4 = Y4($Eb,$Tc,$hr4,$T0_4,$R,$c4,$t4,$m4)
```

```
@3.F=%y1_4+%y2y3_4+%y4_4
A=($4_t1<x<$4_t4) in @3
```

```
$t5=~{0.7}; $c5=~{1}
%y2y3_5 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr5,$T0_5,$R,$t5,$m5,$k5,$s5)
%y4_5 = Y4($Eb,$Tc,$hr5,$T0_5,$R,$c5,$t5,$m5)
```

```
@4.F=%y1_5+%y2y3_5+%y4_5
A=($5_t1<x<$5_t4) in @4
```

```
$t6=~{0.7}; $c6=~{1}
%y2y3_6 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr6,$T0_6,$R,$t6,$m6,$k6,$s6)
%y4_6 = Y4($Eb,$Tc,$hr6,$T0_6,$R,$c6,$t6,$m6)
```

```
@5.F=%y1_6+%y2y3_6+%y4_6
A=($6_t1<x<$6_t4) in @5
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4,@5
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# Adjustment of the position of the peak of the curve ("m")
## through a secondary fitting

$m1=~{$m1}; $m2=~{$m2}; $m3=~{$m3}
$m4=~{$m4}; $m5=~{$m5}; $m6=~{$m6}

$Eb={$Eb}; $Tc={$Tc}

# Model fitting and representation

fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # Model fitting
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # Model and datasets representation

# Calculation of peak temperatures Tp

$Tp1=$T0_1+$hr1*$m1
$Tp2=$T0_2+$hr2*$m2
$Tp3=$T0_3+$hr3*$m3
$Tp4=$T0_4+$hr4*$m4
$Tp5=$T0_5+$hr5*$m5
$Tp6=$T0_6+$hr6*$m6
```

11.3.3. Script “Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos isotérmicos”

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
## SCRIPT_SIMULT_ISO
### New Fitting procedure
#### Tc calculated with Isothermal experiments

# Delete data from previous sessions
reset

# Settings
set epsilon = 1e-025
set fitting-method = Levenberg-Marquardt
set lm-lambda-down-factor = 10
set lm-lambda-start = 0.001
set lm-lambda-up-factor = 10
set lm-max-lambda = 1e+015
set lm-stop-rel-change = 0.0001
set max-wssr-evaluations = 1000

# Open datasets

@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol95.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol105.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol110.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol120.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol130.txt:1:3::
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# Definition of fitting intervale extremes:
## Start of experiment time (equal to Start of cure reaction time)
### End of cure reaction time (equal to End of experiment time)

$1_t1=22.7; $1_t2=1000
$2_t1=11.55; $2_t2=1000
$3_t1=6.6; $3_t2=1000
$4_t1=3.35; $4_t2=1000
$5_t1=3.35; $5_t2=1000

# Definition of the time corresponding to Tp (parameter "m")
## corresponding to the peak of DSC curves

guess Gaussian in @0
$m1={$_2}
delete %_1

guess Gaussian in @1
$m2={$_5}
delete %_2

guess Gaussian in @2
$m3={$_8}
delete %_3

guess Gaussian in @3
$m4={$_11}
delete %_4

guess Gaussian in @4
$m5={$_14}
delete %_5

# y1_t definition

$a0_1=~{-0.02}
%y1_1=Linear($a0_1,0)

$a0_2=~{-0.02}
%y1_2=Linear($a0_2,0)

$a0_3=~{-0.02}
%y1_3=Linear($a0_3,0)

$a0_4=~{-0.02}
%y1_4=Linear($a0_4,0)

$a0_5=~{-0.02}
%y1_5=Linear($a0_5,0)
```


Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# Calculation of Tiso
## through their T-t horizontal lines

@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol95.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol105.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol110.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol120.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol130.txt:1:2::

# Definition of linear functions and model
## for every new dataset

$1_r0=0; $1_r1=1
%r1 = Linear($1_r0,$1_r1)
@5.F=%r1
$1_r0=~{$1_r0}
$1_r1=~{$1_r1}

$2_r0=0; $2_r1=1
%r2 = Linear($2_r0,$2_r1)
@6.F=%r2
$2_r0=~{$2_r0}
$2_r1=~{$2_r1}

$3_r0=0; $3_r1=1
%r3 = Linear($3_r0,$3_r1)
@7.F=%r3
$3_r0=~{$3_r0}
$3_r1=~{$3_r1}

$4_r0=0; $4_r1=1
%r4 = Linear($4_r0,$4_r1)
@8.F=%r4
$4_r0=~{$4_r0}
$4_r1=~{$4_r1}

$5_r0=0; $5_r1=1
%r5 = Linear($5_r0,$5_r1)
@9.F=%r5
$5_r0=~{$5_r0}
$5_r1=~{$5_r1}

# Model fitting and representation

fit in @5,@6,@7,@8,@9
plot[] in @5,@6,@7,@8,@9

# Fix variables

$1_r0={$1_r0}; $1_r1={$1_r1}
$2_r0={$2_r0}; $2_r1={$2_r1}
$3_r0={$3_r0}; $3_r1={$3_r1}
$4_r0={$4_r0}; $4_r1={$4_r1}
$5_r0={$5_r0}; $5_r1={$5_r1}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
# Calculation of Isothermal Temperatures
```

```
$T1=${$1_r0}; $T2=${$2_r0}; $T3=${$3_r0}  
$T4=${$4_r0}; $T5=${$5_r0}
```

```
# y4_t function definition
```

```
define Y4(eb, tc, te, tb, ti, r, c, t, m) = (c*(eb/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti))))*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti)))))/(1+t*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti))))^(1+t)/t)
```

```
$Eb=~{2000}; $Tc=~{-200}  
$R={8.314472}; $t1=~{0.3}; $c1=~{2}  
$te=~{0.0000002}; $tb=~{5000}  
%y4_1 = Y4($Eb,$Tc,$te,$tb,$T1,$R,$c1,$t1,$m1)
```

```
@0.F=%y4_1+%y1_1  
A=($1_t1<x<$1_t2) in @0
```

```
$t2=~{0.5}; $c2=~{2}  
%y4_2 = Y4($Eb,$Tc,$te,$tb,$T2,$R,$c2,$t2,$m2)
```

```
@1.F=%y4_2+%y1_2  
A=($2_t1<x<$2_t2) in @1
```

```
$t3=~{0.7}; $c3=~{2}  
%y4_3 = Y4($Eb,$Tc,$te,$tb,$T3,$R,$c3,$t3,$m3)
```

```
@2.F=%y4_3+%y1_3  
A=($3_t1<x<$3_t2) in @2
```

```
$t4=~{0.7}; $c4=~{2}  
%y4_4 = Y4($Eb,$Tc,$te,$tb,$T4,$R,$c4,$t4,$m4)
```

```
@3.F=%y4_4+%y1_4  
A=($4_t1<x<$4_t2) in @3
```

```
$t5=~{0.7}; $c5=~{2}  
%y4_5 = Y4($Eb,$Tc,$te,$tb,$T5,$R,$c5,$t5,$m5)
```

```
@4.F=%y4_5+%y1_5  
A=($5_t1<x<$5_t2) in @4
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4  
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4
```

```
# Adjustment of the position of the peak of the curve ("m")  
## through a secondary fitting
```

```
$m1=~{$m1}; $m2=~{$m2}; $m3=~{$m3}  
$m4=~{$m4}; $m5=~{$m5}
```

```
$Eb={$Eb}
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4
```

```
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4
```

11.3.4. Script “Procedimiento de Ajuste Simultáneo. Experimentos isotérmicos y no isotérmicos”

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
```

```
## SCRIPT_AJUSTE_SIMULT
```

```
### New Fitting procedure
```

```
#### Tc calculated with Isothermal and Non-Isothermal experiments
```

```
# Delete data from previous sessions
```

```
reset
```

```
# Settings
```

```
set epsilon = 1e-025
```

```
set fitting-method = Levenberg-Marquardt
```

```
set lm-lambda-down-factor = 10
```

```
set lm-lambda-start = 0.001
```

```
set lm-lambda-up-factor = 10
```

```
set lm-max-lambda = 1e+015
```

```
set lm-stop-rel-change = 0.0001
```

```
set max-wssr-evaluations = 1000
```

```
# Open datasets
```

```
## Non-Isothermal experiments
```

```
@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol1.5.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol2.5.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol5.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol20.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol30.txt:1:3::
```

```
## Isothermal experiments
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol95.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol105.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol110.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol120.txt:1:3::
```

```
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol130.txt:1:3::
```

```
# Definition of fitting intervals extremes:
```

```
# Start of experiment time
```

```
# Start of cure reaction time
```

```
# End of cure reaction time
```

```
# End of experiment time
```

```
## Non-Isothermal experiments
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$1_t1=0; $1_t2=173; $1_t3=208; $1_t4=1000
$2_t1=0; $2_t2=24; $2_t3=48; $2_t4=1000
$3_t1=0; $3_t2=15; $3_t3=28; $3_t4=1000
$4_t1=0; $4_t2=8; $4_t3=18; $4_t4=1000
$5_t1=0; $5_t2=4.7; $5_t3=8.75; $5_t4=1000
$6_t1=0; $6_t2=3.36; $6_t3=6.25; $6_t4=1000

## Isothermal experiments
$7_t1=22.7; $7_t2=1000
$8_t1=11.55; $8_t2=1000
$9_t1=6.6; $9_t2=1000
$10_t1=3.35; $10_t2=1000
$11_t1=3.35; $11_t2=1000

# Definition of the time corresponding to Tp: parameter "m"
## corresponding to the peak of DSC curves

### Non-Isothermal experiments
guess Gaussian in @0
$m1={$_2}
delete %_1

guess Gaussian in @1
$m2={$_5}
delete %_2

guess Gaussian in @2
$m3={$_8}
delete %_3

guess Gaussian in @3
$m4={$_11}
delete %_4

guess Gaussian in @4
$m5={$_14}
delete %_5

guess Gaussian in @5
$m6={$_17}
delete %_6

### Isothermal experiments
guess Gaussian in @6
$m7={$_20}
delete %_7

guess Gaussian in @7
$m8={$_23}
delete %_8

guess Gaussian in @8
$m9={$_26}
delete %_9
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
guess Gaussian in @9
$m10={$_29}
delete %_10
```

```
guess Gaussian in @10
$m11={$_32}
delete %_11
```

```
# y1_t definition
```

```
## Non-Isothermal experiments
```

```
$a01=0; $a11=1
%y1_1 = Linear($a01,$a11)
@0.F=%y1_1
$a01=~{$a01}
$a11=~{$a11}
A = ($1_t3<x<$1_t4) in @0
```

```
$a02=0; $a12=1
%y1_2 = Linear($a02,$a12)
@1.F=%y1_2
$a02=~{$a02}
$a12=~{$a12}
A = ($2_t3<x<$2_t4) in @1
```

```
$a03=0; $a13=1
%y1_3 = Linear($a03,$a13)
@2.F=%y1_3
$a03=~{$a03}
$a13=~{$a13}
A = ($3_t3<x<$3_t4) in @2
```

```
$a04=0; $a14=1
%y1_4 = Linear($a04,$a14)
@3.F=%y1_4
$a04=~{$a04}
$a14=~{$a14}
A = ($4_t3<x<$4_t4) in @3
```

```
$a05=0; $a15=1
%y1_5 = Linear($a05,$a15)
@4.F=%y1_5
$a05=~{$a05}
$a15=~{$a15}
A = ($5_t3<x<$5_t4) in @4
```

```
$a06=0; $a16=1
%y1_6 = Linear($a06,$a16)
@5.F=%y1_6
$a06=~{$a06}
$a16=~{$a16}
A = ($6_t3<x<$6_t4) in @5
```

```
## Isothermal experiments
$a0_7=~{-0.02}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
%y1_7=Linear($a0_7,0)
```

```
$a0_8=~{-0.02}
```

```
%y1_8=Linear($a0_8,0)
```

```
$a0_9=~{-0.02}
```

```
%y1_9=Linear($a0_9,0)
```

```
$a0_10=~{-0.02}
```

```
%y1_10=Linear($a0_10,0)
```

```
$a0_11=~{-0.02}
```

```
%y1_11=Linear($a0_11,0)
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # y1_t fitting
```

```
# Fix parameters a0 and a1
```

```
$a01={$a01}; $a11={$a11}
```

```
$a02={$a02}; $a12={$a12}
```

```
$a03={$a03}; $a13={$a13}
```

```
$a04={$a04}; $a14={$a14}
```

```
$a05={$a05}; $a15={$a15}
```

```
$a06={$a06}; $a16={$a16}
```

```
# y2_t definition
```

```
## Non-Isothermal experiments
```

```
$k1=0; $s1=1
```

```
%y2_1=Linear($k1,$s1)
```

```
@0.F=%y2_1+%y1_1
```

```
$k1=~{$k1}
```

```
$s1=~{$s1}
```

```
A = ($1_t1<x<$1_t2) in @0
```

```
$k2=0; $s2=1
```

```
%y2_2=Linear($k2,$s2)
```

```
@1.F=%y2_2+%y1_2
```

```
$k2=~{$k2}
```

```
$s2=~{$s2}
```

```
A = ($2_t1<x<$2_t2) in @1
```

```
$k3=0; $s3=1
```

```
%y2_3=Linear($k3,$s3)
```

```
@2.F=%y2_3+%y1_3
```

```
$k3=~{$k3}
```

```
$s3=~{$s3}
```

```
A = ($3_t1<x<$3_t2) in @2
```

```
$k4=0; $s4=1
```

```
%y2_4=Linear($k4,$s4)
```

```
@3.F=%y2_4+%y1_4
```

```
$k4=~{$k4}
```

```
$s4=~{$s4}
```

```
A = ($4_t1<x<$4_t2) in @3
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$k5=0; $s5=1
%y2_5=Linear($k5,$s5)
@4.F=%y2_5+%y1_5
$k5=~{$k5}
$s5=~{$s5}
A = ($5_t1<x<$5_t2) in @4

$k6=0; $s6=1
%y2_6=Linear($k6,$s6)
@5.F=%y2_6+%y1_6
$k6=~{$k6}
$s6=~{$s6}
A = ($6_t1<x<$6_t2) in @5

fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5 # y2_t fitting

$k1={$k1};$s1={$s1}
$k2={$k2};$s2={$s2}
$k3={$k3};$s3={$s3}
$k4={$k4};$s4={$s4}
$k5={$k5};$s5={$s5}
$k6={$k6};$s6={$s6}

# Calculation of T0 and Heating rates
## through their T-t ramps (Non-Isothermal experiments)

@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol1.5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol2.5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol5.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol20.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol30.txt:1:2::

# Definition of linear functions and model
## for every new dataset

$1_r0=0; $1_r1=1
%r1 = Linear($1_r0,$1_r1)
@11.F=%r1
$1_r0=~{$1_r0}
$1_r1=~{$1_r1}

$2_r0=0; $2_r1=1
%r2 = Linear($2_r0,$2_r1)
@12.F=%r2
$2_r0=~{$2_r0}
$2_r1=~{$2_r1}

$3_r0=0; $3_r1=1
%r3 = Linear($3_r0,$3_r1)
@13.F=%r3
$3_r0=~{$3_r0}
$3_r1=~{$3_r1}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$4_r0=0; $4_r1=1
%r4 = Linear($4_r0,$4_r1)
@14.F=%r4
$4_r0=~{$4_r0}
$4_r1=~{$4_r1}

$5_r0=0; $5_r1=1
%r5 = Linear($5_r0,$5_r1)
@15.F=%r5
$5_r0=~{$5_r0}
$5_r1=~{$5_r1}

$6_r0=0; $6_r1=1
%r6 = Linear($6_r0,$6_r1)
@16.F=%r6
$6_r0=~{$6_r0}
$6_r1=~{$6_r1}

# Model fitting and representation

fit in @11,@12,@13,@14,@15,@16
plot[] in @11,@12,@13,@14,@15,@16

# Fix variables

$1_r0={$1_r0};$1_r1={$1_r1}
$2_r0={$2_r0};$2_r1={$2_r1}
$3_r0={$3_r0};$3_r1={$3_r1}
$4_r0={$4_r0};$4_r1={$4_r1}
$5_r0={$5_r0};$5_r1={$5_r1}
$6_r0={$6_r0};$6_r1={$6_r1}

#Calculation of Heating Rates hr

$hr1={$1_r1};$hr2={$2_r1};$hr3={$3_r1}
$hr4={$4_r1};$hr5={$5_r1};$hr6={$6_r1}

# Calculation of Initial Temperatures T0

$T0_1={$1_r0};$T0_2={$2_r0};$T0_3={$3_r0}
$T0_4={$4_r0};$T0_5={$5_r0};$T0_6={$6_r0}

# Calculation of Tiso
## through their T-t horizontal lines (Isothermal experiments)

@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol95.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol105.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol110.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol120.txt:1:2::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol130.txt:1:2::

# Definition of linear functions and model
## for every new dataset

$1_x0=0; $1_x1=1
```


Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
%x1 = Linear($1_x0,$1_x1)
@17.F=%x1
$1_x0=~{$1_x0}
$1_x1=~{$1_x1}
```

```
$2_x0=0; $2_x1=1
%x2 = Linear($2_x0,$2_x1)
@18.F=%x2
$2_x0=~{$2_x0}
$2_x1=~{$2_x1}
```

```
$3_x0=0; $3_x1=1
%x3 = Linear($3_x0,$3_x1)
@19.F=%x3
$3_x0=~{$3_x0}
$3_x1=~{$3_x1}
```

```
$4_x0=0; $4_x1=1
%x4 = Linear($4_x0,$4_x1)
@20.F=%x4
$4_x0=~{$4_x0}
$4_x1=~{$4_x1}
```

```
$5_x0=0; $5_x1=1
%x5 = Linear($5_x0,$5_x1)
@21.F=%x5
$5_x0=~{$5_x0}
$5_x1=~{$5_x1}
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @17,@18,@19,@20,@21
plot[] in @17,@18,@19,@20,@21
```

```
# Fix variables
```

```
$1_x0={$1_x0};$1_x1={$1_x1}
$2_x0={$2_x0};$2_x1={$2_x1}
$3_x0={$3_x0};$3_x1={$3_x1}
$4_x0={$4_x0};$4_x1={$4_x1}
$5_x0={$5_x0};$5_x1={$5_x1}
```

```
# Calculation of Isothermal Temperatures
```

```
$T7={$1_x0};$T8={$2_x0}
$T9={$3_x0};$T10={$4_x0};$T11={$5_x0}
```

```
# y2y3_t and y4N_t functions definition for Non-Isothermal experiments
```

```
## y4I_t function definition for Isothermal experiments
```

```
define Y3y2(eb, tc, hr, t0, r, t, m, k, s) = (1/(1+t*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-
tc)/hr))))^(1/t))*(k+s*x)
define Y4N(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))*exp(-(eb*(m-
x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))/(1+t*exp(-(eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-
tc)/hr))))^(1+t)/t)
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
define Y4I(eb, tc, te, tb, ti, r, c, t, m) = (c*(eb/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti))))*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti))))/(1+exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*te*exp((ti-tb)/(tc-ti))))^(1+t)/t)
```

```
### Non Isothermal experiments
```

```
$Eb_r=~{30000}; $Tc=~{-200}; $R={8.314472}; $t1=~{0.3}; $c1=~{1}
```

```
%y2y3_1 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr1,$T0_1,$R,$t1,$m1,$k1,$s1)
```

```
%y4_1 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr1,$T0_1,$R,$c1,$t1,$m1)
```

```
@0.F=%y1_1+%y2y3_1+%y4_1
```

```
A=($1_t1<x<$1_t4) in @0
```

```
$t2=~{0.5}; $c2=~{1}
```

```
%y2y3_2 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr2,$T0_2,$R,$t2,$m2,$k2,$s2)
```

```
%y4_2 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr2,$T0_2,$R,$c2,$t2,$m2)
```

```
@1.F=%y1_2+%y2y3_2+%y4_2
```

```
A=($2_t1<x<$2_t4) in @1
```

```
$t3=~{0.7}; $c3=~{1}
```

```
%y2y3_3 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr3,$T0_3,$R,$t3,$m3,$k3,$s3)
```

```
%y4_3 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr3,$T0_3,$R,$c3,$t3,$m3)
```

```
@2.F=%y1_3+%y2y3_3+%y4_3
```

```
A=($3_t1<x<$3_t4) in @2
```

```
$t4=~{0.7}; $c4=~{1}
```

```
%y2y3_4 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr4,$T0_4,$R,$t4,$m4,$k4,$s4)
```

```
%y4_4 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr4,$T0_4,$R,$c4,$t4,$m4)
```

```
@3.F=%y1_4+%y2y3_4+%y4_4
```

```
A=($4_t1<x<$4_t4) in @3
```

```
$t5=~{0.7}; $c5=~{1}
```

```
%y2y3_5 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr5,$T0_5,$R,$t5,$m5,$k5,$s5)
```

```
%y4_5 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr5,$T0_5,$R,$c5,$t5,$m5)
```

```
@4.F=%y1_5+%y2y3_5+%y4_5
```

```
A=($5_t1<x<$5_t4) in @4
```

```
$t6=~{0.7}; $c6=~{1}
```

```
%y2y3_6 = Y3y2($Eb_r,$Tc,$hr6,$T0_6,$R,$t6,$m6,$k6,$s6)
```

```
%y4_6 = Y4N($Eb_r,$Tc,$hr6,$T0_6,$R,$c6,$t6,$m6)
```

```
@5.F=%y1_6+%y2y3_6+%y4_6
```

```
A=($6_t1<x<$6_t4) in @5
```

```
### Isothermal experiments
```

```
$Eb_i=~{2000}; $t7=~{0.3}; $c7=~{2}; $te=~{0.0000002}; $tb=~{5000}
```

```
%y4_7 = Y4I($Eb_i,$Tc,$te,$tb,$T7,$R,$c7,$t7,$m7)
```

```
@6.F=%y4_7+%y1_7
```

```
A=($7_t1<x<$7_t2) in @6
```

```
$t8=~{0.5}; $c8=~{2}
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
%y4_8 = Y4l($Eb_i,$Tc,$te,$tb,$T8,$R,$c8,$t8,$m8)
```

```
@7.F=%y4_8+%y1_8
```

```
A=($8_t1<x<$8_t2) in @7
```

```
$t9=~{0.7}; $c9=~{2}
```

```
%y4_9 = Y4l($Eb_i,$Tc,$te,$tb,$T9,$R,$c9,$t9,$m9)
```

```
@8.F=%y4_9+%y1_9
```

```
A=($9_t1<x<$9_t2) in @8
```

```
$t10=~{0.7}; $c10=~{2}
```

```
%y4_10 = Y4l($Eb_i,$Tc,$te,$tb,$T10,$R,$c10,$t10,$m10)
```

```
@9.F=%y4_10+%y1_10
```

```
A=($10_t1<x<$10_t2) in @9
```

```
$t11=~{0.7}; $c11=~{2}
```

```
%y4_11 = Y4l($Eb_i,$Tc,$te,$tb,$T11,$R,$c11,$t11,$m11)
```

```
@10.F=%y4_11+%y1_11
```

```
A=($11_t1<x<$11_t2) in @10
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5,@6,@7,@8,@9,@10
```

```
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4,@5,@6,@7,@8,@9,@10
```

```
# Adjustment of the position of the peak of the curve ("m")
```

```
## through a secondary fitting
```

```
$m1=~{$m1}; $m2=~{$m2}; $m3=~{$m3}
```

```
$m4=~{$m4}; $m5=~{$m5}; $m6=~{$m6}
```

```
$m7=~{$m7}; $m8=~{$m8}; $m9=~{$m9}
```

```
$m10=~{$m10}; $m11=~{$m11}
```

```
$Eb_r={$Eb_r};$Eb_i={$Eb_i}; $Tc={$Tc}
```

```
# Model fitting and representation
```

```
fit in @0,@1,@2,@3,@4,@5,@6,@7,@8,@9,@10
```

```
plot[] in @0,@1,@2,@3,@4,@5,@6,@7,@8,@9,@10
```

```
# Calculation of peak temperatures Tp
```

```
$Tp1=$T0_1+$hr1*$m1
```

```
$Tp2=$T0_2+$hr2*$m2
```

```
$Tp3=$T0_3+$hr3*$m3
```

```
$Tp4=$T0_4+$hr4*$m4
```

```
$Tp5=$T0_5+$hr5*$m5
```

```
$Tp6=$T0_6+$hr6*$m6
```

11.3.5. Script “Inspecciones de calidad”

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
## SCRIPT_ANALISIS_DESV
### Application: "Quality Inspections"

# Prediction of "Hysol" DSC curve at HR=10°C/min
## and analyze its deviations with reference to experimental DSC curve

# Delete data from previous sessions
reset

# Settings
set epsilon = 1e-025

# Open datasets
@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:3::

# Definition of fitting intervals extremes:
## Start of experiment time
### Start of cure reaction time
#### End of cure reaction time
##### End of experiment time

$t1=0; $t2=8; $t3=18; $t4=1000

# y1_t definition

$a01=0; $a11=1
%y1_1 = Linear($a01,$a11)
@0.F=%y1_1
$a01=~{$a01}
$a11=~{$a11}
A = ($t3<x<$t4) in @0

# y1_t fitting
fit in @*

# Fix parameters a0 and a1
$a01={$a01}; $a11={$a11}

# y2_t definition

$k1=0; $s1=1
%y2_1=Linear($k1,$s1)
@0.F=%y2_1+%y1_1
$k1=~{$k1}
$s1=~{$s1}
A = ($t1<x<$t2) in @0

# y2_t fitting
fit in @*
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$k1={k1}; $s1={s1}

# Calculation of T0 and Heating Rate
## through its T-t ramp

@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\Hysol10.txt:1:2::

# Definition of linear function and model

$1_r0=0; $1_r1=1
%r1 = Linear($1_r0,$1_r1)
@1.F=%r1
$1_r0=~{$1_r0}
$1_r1=~{$1_r1}

# Model fitting and representation

fit in @1
plot[] in @1

# Fix variables
$1_r0={$1_r0}; $1_r1={$1_r1}

#Calculation of Heating Rate hr
$hr={$1_r1}

# Calculation of Initial Temperature Tp
$T0={$1_r0}

# Definition of Y3Y2_t and Y4_t

define Y3y2(eb, tc, hr, t0, r, t, m, k, s) = (1/(1+t*exp((-eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-
tc)/hr))))^(1/t))*(k+s*x)
define Y4(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))*exp(-(eb*(m-
x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))/(1+t*exp(-(eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-
tc)/hr))))^(1+t)/t)

$Eb={36997.49}; $Tc={-174.36}; $R={8.314472}
$t=0.1869*ln($hr)+0.2671
$c=1.8212
$Tp=114.01*$hr^0.1272
$m=($Tp-$T0)/$hr

%y2y3_1 = Y3y2($Eb,$Tc,$hr,$T0,$R,$t,$m,$k1,$s1)
%y4_1 = Y4($Eb,$Tc,$hr,$T0,$R,$c,$t,$m)

@0.F=%y1_1+%y2y3_1+%y4_1
A=($t1<x<$t4) in @0

# Representation
plot[] in @0
```

11.3.6. Script “Caracterización de la cinética de procesos en condiciones distintas a las experimentales”

```
# Fityk script. Fityk version: 0.9.2
## SCRIPT_PREDICCION
### Application: "Characterization of DSC curves with non-experimental conditions"

# Prediction of "Hysol" DSC curves at HR=2, 3, 7, 15, 25°C/min

# Delete data from previous sessions
reset

# Settings
set epsilon = 1e-025

# Open datasets

@0 <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\blanco.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\blanco.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\blanco.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\blanco.txt:1:3::
@+ <C:\Users\Usuario\Desktop\Fityk\blanco.txt:1:3::

# Definition of Y4_t

define Y4(eb, tc, hr, t0, r, c, t, m) = (c*((eb)/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))*exp(-(eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr)))/(1+t*exp(-(eb*(m-x))/(r*(tc+273.15)*(m+(t0-tc)/hr))))^(1+t)/t)

# Function definition at HR=2, 3, 7, 15 y 25
## Assumption: thermal program is initialized at Ta=0 and t=0

$hr1={2}; $hr2={3}; $hr3={7}; $hr4={15}; $hr5={25}; $T0={0}
$Eb={36997.49}; $Tc={-174.36}; $R={8.314472}

$c=1.8212

$t1=0.1869*ln($hr1)+0.2671
$Tp1=114.01*$hr1^0.1272
$m1=$Tp1/$hr1

$t2=0.1869*ln($hr2)+0.2671
$Tp2=114.01*$hr2^0.1272
$m2=$Tp2/$hr2

$t3=0.1869*ln($hr3)+0.2671
$Tp3=114.01*$hr3^0.1272
$m3=$Tp3/$hr3

$t4=0.1869*ln($hr4)+0.2671
$Tp4=114.01*$hr4^0.1272
$m4=$Tp4/$hr4
```

Capítulo XI. ANEXOS

Anexo III. Implementación de algoritmos en *Fityk*

```
$t5=0.1869*ln($hr5)+0.2671
```

```
$Tp5=114.01*$hr5^0.1272
```

```
$m5=$Tp5/$hr5
```

```
%y4_1 = Y4($Eb,$Tc,$hr1,$T0,$R,$c,$t1,$m1)
```

```
%y4_2 = Y4($Eb,$Tc,$hr2,$T0,$R,$c,$t2,$m2)
```

```
%y4_3 = Y4($Eb,$Tc,$hr3,$T0,$R,$c,$t3,$m3)
```

```
%y4_4 = Y4($Eb,$Tc,$hr4,$T0,$R,$c,$t4,$m4)
```

```
%y4_5 = Y4($Eb,$Tc,$hr5,$T0,$R,$c,$t5,$m5)
```

```
@0.F=%y4_1
```

```
@1.F=%y4_2
```

```
@2.F=%y4_3
```

```
@3.F=%y4_4
```

```
@4.F=%y4_5
```

```
# Representation of results
```

```
plot[0:100][0:1.75] in @0,@1,@2,@3,@4
```

12. REFERENCIAS

Finalmente, se muestra el listado de todas aquellas fuentes bibliográficas consultadas durante el desarrollo de este Trabajo Fin de Grado. Éstas han sido citadas en capítulos anteriores de acuerdo a la normativa ISO-690, cuyo formato de referencia estándar es el siguiente: ([Autor], [fecha de publicación]).

- A. TURI, S.D., 1997. *Thermal characterization of polymeric materials*. S.I.: Academic Press.
- ADRIAN P. MOURITZ, 2012. *Introduction to aerospace materials*. Cambridge, UK: s.n.
- D. ROȘU, C.C., 2002. Cure kinetics of epoxy resins studied by non isothermal DSC data. ,
- DANIEL GAY, S.V.H., 2007. *Composite materials: design and applications*. 2nd Edition. Florida: CRC Press.
- FANICA MUSTATA, I.B., 2016. Curing kinetics, thermal and morphological characterization of the biobased thermosets from epoxy resin/epoxidized ghemp oil. *Elsevier*,
- FANICA MUSTATA, N.T., 2017. Curing kinetics and thermal characterization of epoxy resin cured with amidodicarboxylic acids. *Applied Thermal Engineering*,
- Fityk 0.8.5 - User's Manual. *Fityk* [en línea], 2015. Disponible en: <https://sodilinux.itd.cnr.it/sdl6x2/documentazione/fityk/fitykhelp.pdf>.
- Fityk 1.3.1 - User's Manual. *Fityk* [en línea], 2017. Disponible en: <http://fityk.nieto.pl/fityk-manual.html>.
- HENKEL, 2014. *Loctite Eccobond FP4530* [en línea]. 2014. S.I.: s.n. Disponible en: [https://tds.us.henkel.com/NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/E8F8838990EB7C9C882571870000DA49/\\$File/ECCOBOND%20FP4530.pdf](https://tds.us.henkel.com/NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/E8F8838990EB7C9C882571870000DA49/$File/ECCOBOND%20FP4530.pdf).
- J. LÓPEZ BECEIRO, R.A., 2013. A kinetic model that fits nicely isothermal and non-isothermal bulk crystallizations of polymers from melt. ,
- J. LÓPEZ BECEIRO, R.C., 2014. A logistic kinetic model for isothermal and non-isothermal cure reactions of thermosetting polymers. ,
- K. MOHOMED, 2016. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* [en línea]. 2016. S.I.: TA Instruments. Disponible en: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/CA-2016-DSC.pdf>.
- K.LEENA, D.S.M., 2017. Non isothermal cure and decomposition kinetics of epoxy-imidazole systems. *Springer*,
- M. RÍOS FACHAL, R.A., 2013. *Modelización de procesos degradativos a partir de datos degradativos*. S.I.: Universidade da Coruña.
- Mª R. GÓMEZ, J.R.G., 1993. *Análisis térmico (DSC)*. Madrid:

Capítulo XII. REFERENCIAS

- N. TUTORACHI, F.M., 2017. Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners. *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 2017.
- R. ARTIAGA, J.L.M., 2010. Estimation the reversing and non-reversing heat flow from standard DSC curves in the glass transition region. ,
- RICKY HARDIS, 2012a. *Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin for thick composite structures*. Iowa: Iowa State University.
- ROSÂNGELA DE A. EPIFANIO, 2008. Resina Epoxi. *Sociedade Brasileira de Química* [en línea]. Disponible en: <http://www.uff.br/sbqrio/novidades>.
- TA INSTRUMENTS, 2012. *TA Instruments, Thermal Analysis* [en línea]. 2012. S.l.: s.n. Disponible en: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2012%20DSC%20Brochure%20r1.pdf>.