



Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de un Modelo de Simulación para Procesos de Combustión en Incendios Forestales

*Development of a Simulation Model for Combustion Processes in
Forest Fires*

Autor

Yasine el Ayar

Directores

Adrián Navas Montilla
Noemí Gil Lalaguna

Escuela Universitaria Politécnica de Teruel
Universidad de Zaragoza

2025

«Las raíces de la educación son amargas, pero su fruto es dulce.»

Aristóteles

RESUMEN

Los incendios forestales extremos que tienen lugar en un contexto de cambio climático exigen modelos capaces de enlazar la cinética de descomposición de la biomasa con la dinámica de propagación del fuego. Este Trabajo Fin de Grado aborda ese puente en dos etapas. Primero, se caracteriza la cinética no isotérmica de los principales macroconstituyentes de la biomasa lignocelulósica (celulosa, xilano y lignina) en atmósfera oxidante mediante análisis de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), combinados con los métodos de Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Starink y Friedman, junto con los enfoques de Kissinger, Coats–Redfern (CR) y los *master plots* de Criado. Con ello se estiman la energía de activación E_a , el factor preexponencial A y el mecanismo de reacción $f(\alpha)$. La reconstrucción de mezclas de composición conocida y la predicción bajo distintas rampas de calentamiento validan los modelos obtenidos (coherencia entre los picos de termogravimetría y de su derivada (DTG), y desplazamientos térmicos esperados). Entre los resultados, la celulosa muestra una etapa principal compatible con un modelo de nucleación y crecimiento con exponente cercano a 1.5 y una fase secundaria predominada por un modelo de orden de reacción 4; el xilano presenta una cinética claramente bietapa coherente con un modelo de orden de reacción 1.5; y la lignina se describe de forma efectiva mediante un proceso de difusión unidimensional.

En una segunda parte, esta caracterización se integra en un submodelo concentrado, sin resolución espacial, dentro del marco de advección, difusión y reacción (ADR) aplicado a incendios. Se sustituye la función global de combustión por una fuente reactiva construida como suma ponderada de las velocidades de descomposición de cada componente. El acoplamiento en el balance energético reproduce un pulso térmico físicamente consistente y una evolución de conversión monótona, con transición natural hacia el enfriamiento gobernado por pérdidas convectivas y radiativas. En conjunto, se presenta un flujo de trabajo reproducible en Python que conecta datos calorimétricos con un modelo físico-matemático de incendios y sienta las bases para futuras extensiones (efecto de la humedad, transporte y representación espacial).

Palabras clave: cinética no isotérmica; termogravimetría; calorimetría diferencial de barrido; Flynn–Wall–Ozawa; Starink; Friedman; Kissinger; Coats–Redfern; Master plots de Criado; celulosa; xilano; lignina; advección, difusión y reacción; modelo concentrado sin resolución espacial; propagación de incendios; balance energético.

ABSTRACT

Extreme wildfires in the context of climate change require models that link the kinetics of biomass decomposition with the dynamics of fire spread. This Bachelor's Thesis addresses that connection in two stages. First, the non-isothermal kinetics of the main macromolecular constituents of lignocellulosic biomass (cellulose, xylan, and lignin) are characterized under oxidizing conditions by combining thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) with the isoconversional methods of Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Starink, and Friedman, together with the approaches of Kissinger, Coats–Redfern (CR), and Criado's master plots. From these analyses, the activation energy E_a , the pre-exponential factor A , and the reaction-model function $f(\alpha)$ are estimated. Reconstruction of mixtures with known composition and prediction under different heating rates validate the models (agreement between thermogravimetric and derivative curves and the expected thermal shifts). Among the results, cellulose exhibits a main stage compatible with a nucleation-and-growth model with an exponent near 1.5, followed by a secondary stage dominated by a high reaction order (around four); xylan shows clearly two-stage kinetics consistent with an effective reaction order of about 1.5; and lignin is effectively described by a one-dimensional diffusion process.

In the second stage, this characterization is embedded in a lumped, spatially unresolved submodel within an advection–diffusion–reaction (ADR) framework for wildland fire. The global combustion term is replaced by a reactive source constructed as a weighted sum of the decomposition rates of each component. Coupling within the energy balance yields a physically consistent thermal pulse and a monotonic conversion, with a natural transition to cooling governed by convective and radiative losses. Overall, a reproducible Python workflow is presented that connects calorimetric data with a physics-based wildfire model and lays the groundwork for future extensions (moisture effects, transport processes, and spatial representation).

Keywords: non-isothermal kinetics; thermogravimetry; differential scanning calorimetry; Flynn–Wall–Ozawa; Starink; Friedman; Kissinger; Coats–Redfern; Criado master plots; cellulose; xylan; lignin; advection, diffusion, and reaction; lumped spatially unresolved model; wildfire spread; energy balance.

ÍNDICE GENERAL

<i>Índice de figuras</i>	viii
<i>Índice de tablas</i>	x
1. Introducción	1
1.1. Motivación y relevancia del tema	1
1.2. Estado del arte	3
1.2.1. Simulación computacional de incendios forestales: modelo ADR	3
1.2.2. Cinética química y reconstrucción de biomasa lignocelulósica	4
1.3. Objetivos y alcance	5
2. Metodología	6
2.1. Fases del trabajo	6
2.2. Análisis Experimental	8
2.3. Software empleado	8
3. Desarrollo del modelo cinético	9
3.1. Modelos usados	9
3.1.1. Visión general de los métodos cinéticos en estado sólido	10
3.1.2. Métodos isoconversionales no isotermos: FWO, Starink y Friedman	11
3.1.3. Método de Kissinger	13
3.1.4. Método de Coats–Redfern (CR)	13
3.1.5. Método de Master Plots de Criado	14
3.2. Resultados	17
3.2.1. Caracterización cinética de los macroconstituyentes	20
3.2.2. Reconstrucción de muestras de composición conocida	29
3.2.3. Simulación bajo diferentes velocidades de calentamiento	31
3.2.4. Simulación bajo perfiles de temperatura reales	32

4. Acoplamiento con modelo de incendios forestales	36
4.1. Modelo de referencia y modificación propuesta	36
4.1.1. El modelo ADR de Reisch <i>et al.</i>	36
4.1.2. Submodelo de parámetros concentrados (0D)	37
4.1.3. Modificación propuesta	39
4.1.4. Resolución acoplada	40
4.2. Resultados	40
4.2.1. Análisis desacoplado (fuente térmica prescrita)	40
4.2.2. Predicción acoplada (cinética → fuente reactiva)	43
5. Conclusiones	46
A. Repositorio de GitHub	47
<i>Bibliografía</i>	52

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Diagrama de flujo del procedimiento seguido.	6
3.1. Clasificación general de los métodos cinéticos en estado sólido.	11
3.2. Perfiles TG, DTG y DSC para celulosa, xilano y lignina en atmósfera de aire ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).	17
3.3. Comparativa de curvas TG, DTG y DSC para celulosa en atmósfera de aire y N_2 ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).	18
3.4. Comparativa de curvas TG, DTG y DSC para celulosa en atmósfera de aire a distintas velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 15$ y $30 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).	19
3.5. Resultados del análisis cinético no isotermo de la celulosa en aire mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.	20
3.6. Regresiones seleccionadas obtenidas mediante el método de CR para la fase de degradación primaria (a) y secundaria (b) de celulosa con $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	22
3.7. Reconstrucción de curvas TG y DTG de celulosa analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	23
3.8. Resultados del análisis cinético no isotermo del xilano en aire mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.	24
3.9. Curvas TG, DTG y DSC de xilano en atmósfera de aire ($\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con particiones de fases y ajuste lineal del mecanismo CR1.5 en la fase de degradación primaria.	25
3.10. Reconstrucción de curvas TG y DTG de xilano analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	26
3.11. Resultados del análisis cinético no isotermo de la lignina mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.	27
3.12. Curvas TG, DTG y DSC de lignina en atmósfera de aire ($\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con particiones de fases y ajuste lineal del mecanismo DM1 en la fase de degradación.	28
3.13. Reconstrucción de curvas TG y DTG de lignina analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante, $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	29
3.14. Reconstrucción de curvas TG y DTG de las muestras lignocelulósicas de composición conocida analizadas en atmósfera de aire y $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	30

3.15. Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo diferentes rampas de calentamiento ($\beta = 5, 10, 15, 20$ y $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$).	31
3.16. Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura ISO 834 modificada, alcanzando distintas temperaturas máximas a los 10 minutos.	33
3.17. Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura logarítmica alcanzando 700°C en 20 min.	34
3.18. Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura exponencial alcanzando 700°C en 15 min.	35
4.1. Representación esquemática de los principales flujos de calor en el volumen de control del modelo ADR.	37
4.2. Curva DSC de la muestra 5: comparación entre señal experimental y modelada.	41
4.3. Resultados del análisis desacoplado en la muestra 5. Evolución de la temperatura $T(t)$ (izquierda) resolviendo (4.9), y conversión de la muestra $\alpha(t)$ (derecha) evaluada en postproceso a partir de $T(t)$	42
4.4. Resultados de la predicción acoplada de la muestra 5: temperatura $T(t)$ (izquierda) y conversión $\alpha(t)$ (derecha) obtenidas al integrar (4.14) con RK45 (paso adaptativo).	44
4.5. Detalle temporal (zoom) de la predicción acoplada en el intervalo $t \in [0 - 8,3]$ min.	45

ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Mecanismos de reacción utilizados para describir la descomposición térmica en estado sólido en este trabajo.	16
3.2. Resultados del análisis cinético no isotermo de la celulosa en aire mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger	21
3.3. Resultados del análisis cinético no isotermo de xilano mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger	24
3.4. Resultados del análisis cinético no isotermo de lignina mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger	27
4.1. Parámetros empleados en el análisis desacoplado.	42
4.2. Parámetros adicionales/ajustados para la predicción acoplada.	44

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

ADR Advection–Diffusion–Radiation (Advección–Difusión–Radiación).

CR Coats–Redfern.

DSC Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Barrido).

DTG Derivative Thermogravimetry (Termogravimetría Derivada).

EDO Ecuación Diferencial Ordinaria.

EFFIS European Forest Fire Information System (Sistema Europeo de Información sobre Incendios Forestales).

FAO Food and Agriculture Organization (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura).

FWO Flynn–Wall–Ozawa.

GIF Grandes Incendios Forestales.

ICTAC International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría).

INMA Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón.

MITECO Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico.

MTGA Modulated Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico Modulado).

RK45 Runge–Kutta method of order 4(5) (Método de Runge–Kutta de orden 4(5)).

TGA Thermogravimetric Analysis (Análisis Termogravimétrico).

WWF World Wide Fund for Nature (Fondo Mundial para la Naturaleza).

INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación y relevancia del tema

En las últimas décadas, los incendios forestales se han vuelto más frecuentes, intensos y extensos a nivel mundial, lo que está estrechamente vinculado al cambio climático y al cambio de los usos del suelo. Datos satelitales indican que la actividad de incendios extremos supera el doble de lo observado en décadas anteriores, liberando el doble de energía (y emisiones) y arrasando superficies mayores que antes. Las altas temperaturas, la sequía prolongada, la acumulación de combustible vegetal y los eventos meteorológicos extremos (olas de calor, vientos secos) secan la vegetación y alargan las temporadas de incendios, elevando el riesgo de fuegos explosivos [1, 2].

La perspectiva futura resulta igualmente preocupante. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) advierte que, de proseguir la crisis climática, la incidencia de incendios forestales extremos podría aumentar un 50 % hacia finales de siglo [3]. Por su parte, la oficina en España del Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF) estima que para 2050 la superficie quemada anualmente podría duplicarse respecto a la actualidad. Ya hoy se observa que arde más territorio en menos incendios, concentrándose el problema en unos pocos fuegos de gran virulencia, los denominados Grandes Incendios Forestales (GIF) [4]. Este panorama subraya la urgente necesidad de limitar el calentamiento global: sin acción climática, nos enfrentaríamos a temporadas de incendios cada vez más extensas y destructivas. Solo reduciendo las emisiones y adoptando medidas de adaptación se podrán evitar para 2050 los escenarios catastróficos de incendios forestales.

La reciente aparición de los denominados *incendios de sexta generación* ejemplifica el salto cualitativo en la gravedad de los fuegos. Se trata de megaincendios tan violentos que alteran la meteorología local, generando fenómenos piroconvectivos que desencadenan verdaderas tormentas de fuego con vientos erráticos, focos secundarios a kilómetros de distancia y llamas de decenas de metros de altura. En la práctica, este tipo de incendios supera con creces la capacidad de extinción: su intensidad suele obligar a retirar a los equipos de extinción, pues el fuego se autoalimenta con el abundante combustible seco y el oxígeno del entorno. Este fenómeno era prácticamente desconocido hasta 2017, cuando incendios devastadores en Chile y en Portugal (Pedrógão Grande) mostraron por primera vez estas características, inaugurando una "nueva era" de megaincendios que causaron decenas de víctimas y desconcertaron a la comunidad de bomberos. Desde entonces se han documentado casos similares en California, Australia o Canadá, e incluso en Espa-

ña: expertos señalan que el incendio de Sierra Bermeja (Málaga, 2021) y el de Tenerife (agosto de 2023) exhibieron un comportamiento propio de sexta generación. Ambos episodios presentaron columnas piroconvectivas y propagaciones explosivas que desbordaron los métodos de extinción convencionales. En definitiva, la proliferación de estos megaincendios, favorecida por el cambio climático, la acumulación de biomasa inflamable y los eventos meteorológicos extremos, plantea desafíos inéditos para la gestión de emergencias y la prevención. [5]

En este contexto, conviene repasar algunos casos recientes de incendios en España que ilustran la magnitud y complejidad del fenómeno, así como su impacto social, económico y ambiental:

■ **Verano de 2022: récord de superficie quemada y desastre en Sierra de la Culebra**

El año 2022 marcó un hito trágico en la historia reciente de los incendios forestales en España: con unas 310.000 hectáreas arrasadas por el fuego en el conjunto del país. Esta cifra, estimada por el Sistema Europeo de Información sobre Incendios Forestales (EFFIS) vía satélite, cuadruplicaba la media anual entre 2006 y 2021 (de ~ 67.000 ha) y supuso que España concentrara el 39 % de toda el área quemada en la Unión Europea en ese año.

El episodio más devastador de 2022 ocurrió en Castilla y León, concretamente en la provincia de Zamora, con el complejo de incendios de Sierra de la Culebra y Losacio. Entre ambos incendios calcinaron alrededor de 56.000 hectáreas (aprox. 6,5 % de la superficie de la provincia). Además, este desastre tuvo un saldo trágico de **4 víctimas mortales** y obligó a evacuar a más de 50 localidades [6].

El impacto para la población y el entorno fue enorme: se destruyó masa forestal de alto valor ecológico, se perjudicó seriamente la actividad cinegética de la reserva de caza y el turismo rural, y las pérdidas económicas fueron millonarias. [7]

■ **Agosto de 2023: gran incendio de Tenerife**

En 2023, España experimentó varios incendios graves, aunque la superficie total quemada (86.006 ha según el EFFIS) fue inferior a la de 2022. El incendio forestal de Tenerife en agosto de 2023 sobresalió como el más importante del año. Iniciado el 15 de agosto en los montes de Arafo y Candelaria (Tenerife), arrasó cerca de 15.000 ha (aprox. 7 % de la isla), afectando al Parque Natural de la Corona Forestal (el mayor espacio protegido canario) y a áreas de alto valor ecológico, hogar de especies endémicas únicas (como la laurisilva, el pino canario o el pinzón azul del Teide). Más de 12.000 personas tuvieron que ser evacuadas, aunque no hubo víctimas mortales directas (gracias en parte a las evacuaciones oportunas). [8]

■ **Incendios más recientes (2024 - 2025)**

En 2024 ardieron 43.655 ha — el 53 % de la media de la última década — según el informe de seguimiento difundido por la Dirección General de Protección Civil y Emergencias [9]; en 2025, sin embargo, hasta agosto se han quemado más de 343.000 ha, superando 2022 y perfilándose como el peor año del siglo.

Destacan los incendios de Uña de Quintana (Zamora, ~ 40.000 ha) y A Rúa (Ourense, ~ 38.000 ha), y cada uno de estos siniestros, por sí solo, supera la superficie que

solía quemarse en promedio en un año entero. Solo en agosto de 2025 se declararon 20 grandes incendios que arrasaron más de 300.000 ha en dos semanas. La devastación en tan corto tiempo equivale a quemar una superficie comparable a toda la isla de Gran Canaria en apenas quince días.

Las regiones más afectadas han sido Castilla y León (Zamora, León) y Galicia (Ourense), acumulando decenas de miles de hectáreas. El saldo trágico incluye **al menos 4 víctimas mortales**.

En síntesis, el bienio 2024–2025 muestra dos caras opuestas: un 2024 benigno y un 2025 devastador, que amenaza con batir todos los records recientes de incendios. El Ministerio para la Transición Ecológica (MITECO) señala que, pese a lo extraordinario de 2025, aún estamos por debajo de los peores años históricos de la década de los 80 (cuando en 1985 ardieron ~ 484.000 ha). Pero la tendencia refleja la influencia del cambio climático y la urgencia de reforzar la **prevención y gestión forestal**. [10]

Estos ejemplos ilustran el enorme impacto medioambiental, humano y económico de los incendios forestales. La pérdida de masa forestal y biodiversidad puede tardar décadas en recuperarse, mientras que las emisiones de CO₂ alimentan el cambio climático y se pierden servicios ecosistémicos esenciales. En España, se estima que los incendios suponen hasta un 4.5 % del PIB anual (unos 71.623 millones de euros), con costes directos de extinción cercanos a 10.000 €/ha, a los que se suman restauración de terrenos, daños en infraestructuras y pérdidas en sectores como la agricultura o el turismo [11].

La magnitud de estos impactos, agravada por la creciente frecuencia de incendios extremos, hace imprescindible contar con herramientas predictivas más precisas. En el ámbito de la ingeniería, los **modelos de simulación computacional** permiten predecir la propagación del fuego bajo diferentes condiciones de combustible, topografía y condiciones meteorológicas, aportando información clave para planificar la extinción, decidir estrategias de evacuación y diseñar medidas preventivas más eficaces. En este sentido, avanzar en la modelización no solo constituye un reto científico, sino también una necesidad social para reducir riesgos y proteger vidas, ecosistemas y bienes materiales.

1.2. Estado del arte

El presente trabajo se sitúa en la intersección de dos ámbitos de investigación complementarios: por un lado, el desarrollo de modelos físico-matemáticos que describen la propagación de incendios forestales; por otro, el estudio experimental y computacional de la descomposición térmica de biomasa lignocelulósica. Ambos campos han avanzado notablemente en las últimas décadas y son esenciales para mejorar la capacidad predictiva y el realismo de los modelos de simulación de incendios.

1.2.1. Simulación computacional de incendios forestales: modelo ADR

La modelación de incendios forestales ha evolucionado desde enfoques empíricos hacia modelos fisicoquímicos más complejos, basados en las leyes fundamentales de conserva-

ción, que permiten capturar mejor la interacción entre combustión, transferencia de calor y propagación del fuego. En este contexto, los modelos de tipo advección-difusión-reacción (ADR), basados en ecuaciones en derivadas parciales de tipo parabólico-hiperbólico, se han consolidado como una herramienta precisa y computacionalmente eficiente para representar el avance del frente de llama de forma continua [12].

En el trabajo de Reisch *et al.* [13] se ofrece una caracterización sistemática de un modelo ADR simplificado aplicable a incendios, donde se evalúan numéricamente y analíticamente los efectos del viento, la densidad del combustible y el poder calorífico sobre la velocidad de propagación y la biomasa remanente. Además, se demuestra que versiones linealizadas del modelo ofrecen estimaciones aceptables bajo ciertas condiciones.

Posteriormente, Nieding *et al.* [14] introdujeron algunas mejoras al modelo, incluyendo un término advectivo adicional que representa el efecto de la pendiente del terreno, y propusieron una función de combustión lineal como alternativa a la ley de Arrhenius.

De forma complementaria, Navas-Montilla *et al.* [15] incorporaron explícitamente los efectos de la humedad del combustible, diferenciando entre biomasa viva y muerta. Esto se logró mediante la técnica de capacidad calorífica aparente, mejorando así la capacidad del modelo para simular condiciones reales de propagación de incendios.

Estos desarrollos muestran una clara tendencia hacia modelos con base física (se fundamentan en los principios fundamentales de conservación de la masa, energía, etc.) y computacionalmente eficientes, capaces de simular la propagación del fuego a escala de paisaje con una mejor representación de la física subyacente.

1.2.2. Cinética química y reconstrucción de biomasa lignocelulósica

El análisis térmico de biomasa lignocelulósica ha progresado desde estudios básicos de degradación hacia una caracterización cinética detallada de sus principales componentes poliméricos: celulosa, hemicelulosa (xilano) y lignina. El uso de ensayos no isotermos de termogravimetría (TGA) [16], junto con métodos isoconversionales como Friedman [17] o Kissinger [18], ha permitido determinar parámetros clave sin imponer un mecanismo específico. En particular, la energía de activación (E_a) describe la barrera energética que debe superarse para que la reacción progrese —valores más altos implican procesos más lentos a igual temperatura—, mientras que el factor preexponencial (A) actúa como una “constante de frecuencia”; marca la rapidez que tendría la reacción si la barrera energética fuese despreciable. Estos parámetros definen la constante cinética k , directamente proporcional a la velocidad de reacción.

En 2012, Cheng *et al.* [19] demostraron mediante TGA modulada¹, realizada en atmósfera de aire, que la suma de los perfiles térmicos de celulosa, xilano y lignina puede aproximar con notable precisión el comportamiento global de una muestra real de madera, lo que validó el enfoque de reconstrucción a partir de componentes puros.

Más recientemente, diversos estudios han incorporado la atmósfera oxidante (aire) en los análisis termogravimétricos para simular con mayorrealismo las condiciones de combus-

¹La TGA modulada (Modulated Thermogravimetric Analysis, MTGA) es una variante de la TGA convencional en la que se superpone una oscilación periódica de temperatura sobre la rampa lineal de calentamiento.

tión de biomasa. Se ha confirmado que la presencia de oxígeno reduce la temperatura de degradación y acelera la conversión térmica, especialmente en el caso de celulosa y xilano, cuyos perfiles de descomposición se desplazan hacia valores más bajos de temperatura [20].

Estos efectos se suman a patrones ya bien establecidos en la literatura: la celulosa se descompone rápidamente en un único pico térmico definido, el xilano lo hace a temperaturas algo inferiores, y la lignina presenta una degradación más escalonada y resistente, dejando un mayor residuo carbonoso debido a su alta aromaticidad [21].

Estos avances han establecido una base sólida para integrar parámetros cinéticos precisos en modelos de combustión o propagación de incendios, y han reforzado el valor predictivo del enfoque de reconstrucción en condiciones térmicamente exigentes.

1.3. Objetivos y alcance

El presente trabajo se plantea con una doble finalidad. Por un lado, se busca **modelar con rigor la cinética de descomposición térmica de los componentes lignocelulósicos** (celulosa, xilano y lignina) en atmósfera oxidante, obteniendo el triplete cinético (E_a , A y mecanismo de reacción $f(\alpha)$) mediante distintos métodos (isoconversionales y de ajuste de modelo) con el fin de representar su comportamiento con fidelidad. Este análisis parte del enfoque ampliamente aceptado de que la biomasa vegetal puede describirse como la combinación de estos tres macroconstituyentes principales, cuya descomposición térmica controla en gran medida la liberación de gases combustibles. Este objetivo incluye la reconstrucción de muestras de composición conocida y la validación de los modelos frente a distintos perfiles de calentamiento, desde rampas controladas hasta escenarios más próximos a incendios reales.

El segundo objetivo es **implementar esta caracterización cinética en una versión simplificada (0-dimensional) del modelo de propagación de incendios forestales de tipo advección-difusión-reacción (ADR)**, desarrollado por Reisch *et al.* [13], para evaluar el impacto de una cinética más realista de los procesos de combustión. La incorporación de una descripción detallada de los procesos térmicos del combustible es especialmente relevante, dado que su composición —junto con otros factores como la topografía, el viento o la humedad— influye decisivamente en la dinámica de propagación del fuego.

El alcance del estudio abarca desde el análisis de datos experimentales de TGA hasta su integración en un modelo físico-matemático de incendios, proporcionando una aproximación más robusta para la simulación y la gestión del fuego.

METODOLOGÍA

2.1. Fases del trabajo

El procedimiento seguido para el desarrollo del presente trabajo se ha estructurado en tres fases principales, precedidas por una fase experimental inicial. En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo que resume el proceso.

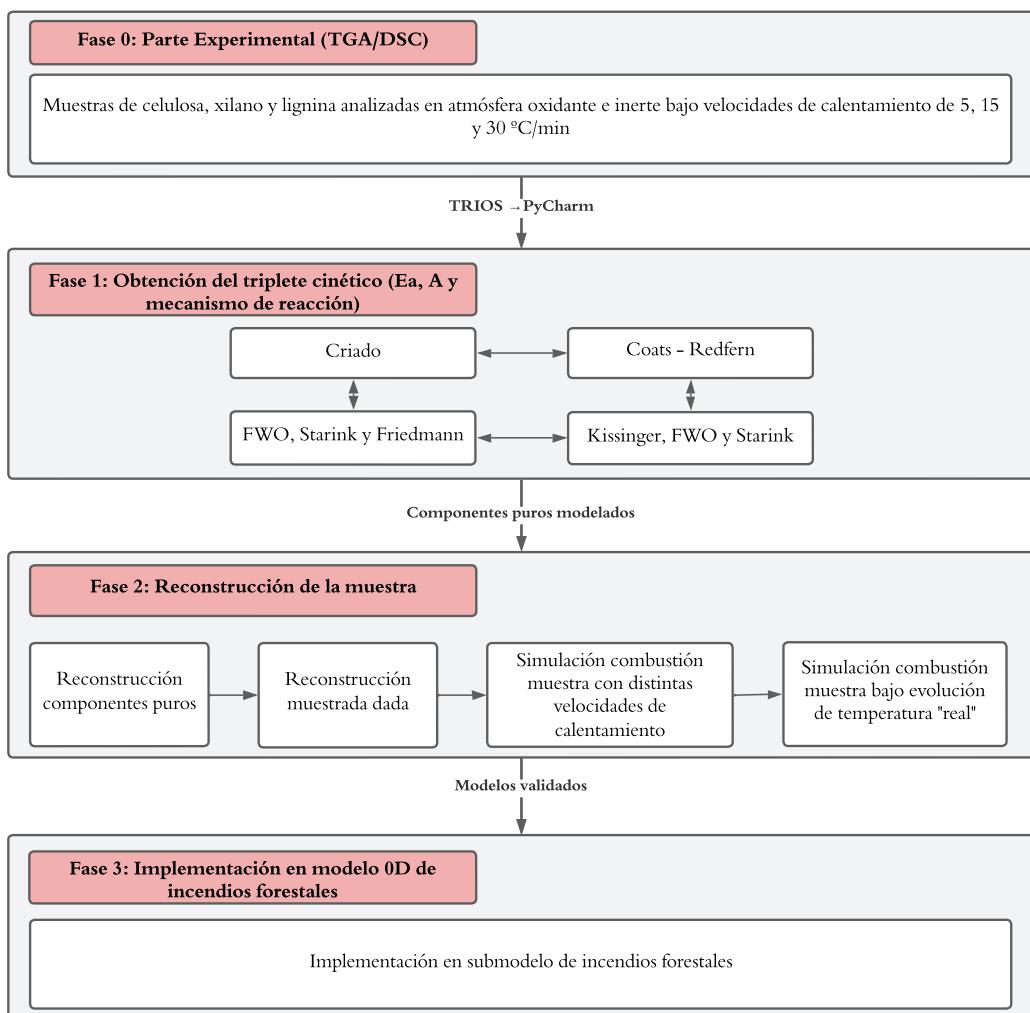


Figura 2.1: Diagrama de flujo del procedimiento seguido.

A continuación se detallan estas fases:

Fase 0: Parte experimental. El punto de partida ha sido la caracterización termogravimétrica de tres componentes mayoritarios de la biomasa: celulosa, lignina y xilano (como el principal componente de la hemicelulosa). Cada uno de ellos fue sometido a ensayos con diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 15$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$), aumentando la temperatura hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ tanto en atmósfera oxidante (aire) como inerte (N_2). La adquisición de datos se realizó mediante el software *TRIOS* de TA Instruments, exportando posteriormente los resultados para su manipulación y análisis a *PyCharm* [22], entorno en el que se desarrollarán los *scripts* de tratamiento de datos.

Fase 1: Obtención del triplete cinético: (E_a , A y $f(\alpha)$). El análisis cinético se abordó aplicando diversos métodos:

- **Flynn-Wall-Ozawa (FWO)** [23], **Starink** [23] y **Friedmann**, empleados para determinar la energía de activación E_a y su coeficiente de correlación R^2 a diferentes grados de conversión.
- **Método de Criado** [24], orientado a la identificación del mecanismo de reacción más probable.
- **Método de Coats-Redfern** [18], que permitió obtener simultáneamente el mecanismo de reacción, E_a , el factor preexponencial A y R^2 .
- **Método de Kissinger**, junto con FWO y Starink, se ha empleado para la estimación del factor preexponencial A .

Fase 2: Reconstrucción de la muestra. Una vez conocido el triplete cinético, se procedió a la validación de los modelos mediante reconstrucción¹, siguiendo cuatro subetapas:

1. Reconstrucción individual de cada componente.
2. Reconstrucción de una mezcla lignocelulósica de composición conocida.
3. Predicción de la termogravimetría de esa mezcla a una velocidad de calentamiento distinta a la ensayada.
4. Simulación de la descomposición de una muestra siguiendo curvas de calentamiento representativas de un incendio real.

Fase 3: Implementación en modelo 0D de incendios forestales. Finalmente, los resultados del análisis cinético y de la reconstrucción fueron integrados en el modelo 0D de propagación de incendios forestales [13], estableciendo el enlace entre la cinética de descomposición de la biomasa y la dinámica del fuego en el modelo.

Este esquema metodológico garantiza la trazabilidad de los datos desde la adquisición experimental hasta su aplicación final en un contexto de simulación de incendios.

¹Por “reconstrucción” se entiende la simulación gráfica de las curvas previamente modeladas.

2.2. Análisis Experimental

El análisis experimental se llevó a cabo utilizando un analizador termogravimétrico (TGA), una técnica ampliamente empleada para estudiar la variación de masa de una muestra en función de la temperatura bajo una atmósfera controlada [16]. Los ensayos se realizaron en un equipo TA Instruments SDT650 (en el Servicio de Análisis Térmico del INMA - Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón) que incorpora análisis simultáneo de TGA y DSC (calorimetría diferencial de barrido, para medir el flujo de calor asociado a los procesos térmicos). En el equipo se colocan unas decenas de miligramos de muestra y, mediante una balanza de alta precisión, se registra la variación de masa en función de la temperatura que alcanza la muestra. El DSC mide el flujo de calor necesario para mantener la misma temperatura entre la muestra y una referencia, lo que da idea de la endotermicidad (requerimiento de energía) o exotermicidad (liberación de energía) del proceso. Durante el experimento, las muestras fueron sometidas a un programa de calentamiento definido ($\beta = 5, 15$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) partiendo de temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta alcanzar una temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, registrando en todo momento parámetros clave como el tiempo (t) en segundos (min), la temperatura (T) en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), el flujo de calor (\dot{q}) en milivatios (mW), el flujo de calor normalizado (\dot{q}_n) en vatios por milígramo (W/g) y la masa remanente (m) en miligramos (mg).

Estos datos permiten analizar procesos de descomposición, reacciones químicas y cambios físicos en la muestra, proporcionando información sobre la cinética y los mecanismos de reacción. La adquisición y gestión de los datos experimentales se realizó mediante el software *TRIOS*, que facilita la recolección precisa y continua de las variables mencionadas.

2.3. Software empleado

El procesamiento y análisis de los datos obtenidos experimentalmente se ha realizado principalmente en el entorno de desarrollo *PyCharm*, trabajando sobre scripts en lenguaje *Python* diseñados específicamente para este proyecto.

Entre las librerías más relevantes empleadas destacan:

- **Pandas**, para la lectura, organización y manipulación de los conjuntos de datos. [25].
- **NumPy**, utilizada en el cálculo numérico y la gestión de grandes arreglos de datos [26].
- **Matplotlib**, para la visualización y representación gráfica de resultados. [27].
- **Scikit-Learn** [28] y **Scipy** [29], empleando las funciones *LinearRegression* de Scikit-Learn y *linregress* de Scipy para realizar las regresiones lineales y la función *solve_ivp* para la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs).

El uso combinado de estas herramientas ha proporcionado un flujo de trabajo flexible y reproducible, facilitando tanto la validación de los resultados experimentales como la integración de los mismos en las fases de modelado y simulación.

DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

3.1. Modelos usados

El análisis cinético de la descomposición térmica de materiales sólidos, como la biomasa, se fundamenta en la obtención de parámetros que describen la velocidad de reacción y su dependencia con la temperatura y el grado de conversión. En este trabajo, la caracterización experimental se ha realizado mediante *Thermogravimetric Analysis* (TGA), técnica que registra la pérdida de masa de una muestra a medida que es sometida a un programa de calentamiento controlado, tal y como se ha mencionado previamente en el apartado 2.2. A partir de estos datos, es posible describir la cinética de descomposición empleando la ecuación de Arrhenius, que establece la relación entre la constante de velocidad $k(T)$ y la temperatura absoluta T :

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

donde:

- A es el factor preexponencial (min^{-1}),
- E_a es la energía de activación (J/mol),
- R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$),
- T es la temperatura absoluta (K).

En reacciones en fase sólida, la velocidad de conversión se expresa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3.2)$$

donde α es el grado de conversión, definido como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.3)$$

siendo m_0 la masa inicial, m_t la masa en el tiempo t y m_f la masa final tras la reacción. Al sustituir la ecuación de Arrhenius en la ecuación 3.2 y considerar una rampa de calentamiento lineal $\beta = \frac{dT}{dt}$, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha). \quad (3.4)$$

Esta expresión es la base de los modelos cinéticos **no isotermos** aplicados en este trabajo, ya que permite relacionar los datos experimentales obtenidos mediante TGA con los parámetros cinéticos buscados (E_a , A y $f(\alpha)$) sin necesidad de mantener la temperatura constante durante el ensayo [30].

3.1.1. Visión general de los métodos cinéticos en estado sólido

El análisis cinético de procesos en estado sólido, como la descomposición térmica de biomasa, puede abordarse mediante diferentes estrategias experimentales y de tratamiento de datos. En términos generales, los métodos se clasifican según la variación (o no) de temperatura durante el ensayo y la necesidad (o no) de asumir un modelo de reacción previo [30].

Atendiendo al análisis experimental, pueden distinguirse dos métodos:

- **Método isotermo:** se mantiene a temperatura constante y permite obtener la cinética a partir de medidas de $\alpha(t)$. Permite un análisis detallado, pero requiere múltiples experimentos a diferentes temperaturas.
- **Método no isotermo:** emplea rampas de calentamiento controladas ($\beta = dT/dt$) y analiza la dependencia de la velocidad con la temperatura. Es más rápido y permite obtener información cinética a partir de un solo experimento.

Considerando el modo de tratamiento de datos, ambos grupos pueden clasificarse en:

- **Model-fitting (basados en modelos):** requieren asumir una forma funcional para $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ ¹, ajustando los parámetros cinéticos para que el modelo reproduzca los datos experimentales.
- **Model-free o isoconversionales:** no requieren suponer un modelo cinético previo; estiman E_a a distintos grados de conversión α usando métodos diferenciales o integrales.

A continuación, en la figura 3.1 se muestra la clasificación de los métodos cinéticos en estado sólido propuesta por Khawam y Flanagan [31].

¹ $g(\alpha)$ es la forma integral de representar del mecanismo de reacción $f(\alpha)$

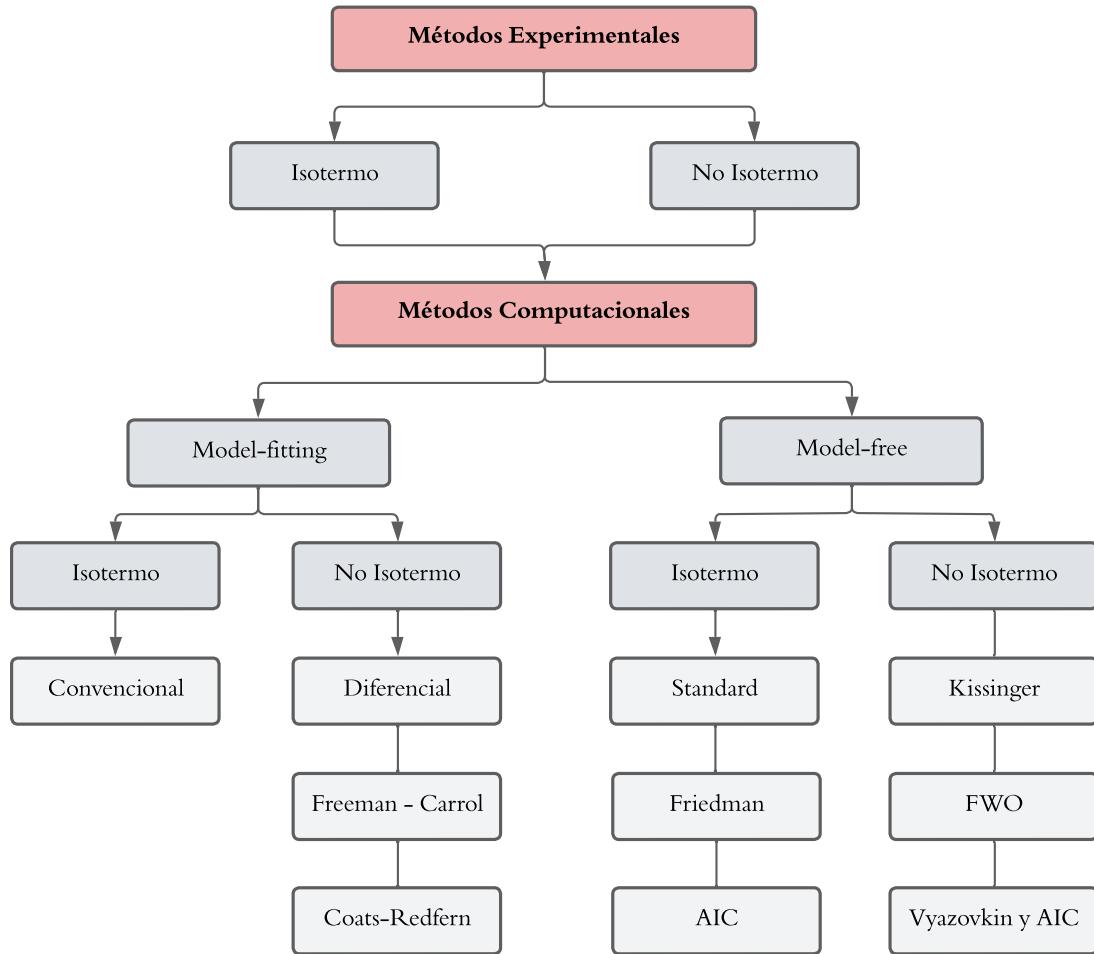


Figura 3.1: Clasificación general de los métodos cinéticos en estado sólido.

Esta clasificación proporciona un marco conceptual para seleccionar el método más adecuado en función del tipo de datos disponibles y del objetivo del estudio, ofreciendo además una base de referencia que facilita la comparación entre diferentes aproximaciones cinéticas.

3.1.2. Métodos isoconversionales no isotermos: FWO, Starink y Friedman

Los métodos de FWO, Starink y Friedman se enmarcan dentro de la familia de técnicas *model-free* o isoconversionales no isotermas². Estos métodos permiten calcular E_a a diferentes grados de conversión α sin necesidad de asumir un modelo cinético previo.

El procedimiento general consiste en aplicar una rampa de calentamiento lineal, donde la velocidad de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt}$ se mantiene constante y registrar la variación de α con la temperatura. Posteriormente, para un valor fijo de α , se representa la relación matemática específica de cada método utilizando los datos obtenidos a distintas velocidades de calentamiento. La pendiente de las rectas ajustadas entre esos puntos permite estimar

²En la formulación empleada aquí, el método Friedman se aplica a datos obtenidos mediante rampas de calentamiento a distintas β , de forma análoga a FWO y Starink. Por ello, los tres métodos se engloban en la misma categoría de isoconversionales no isotermos.

E_a , y el coeficiente de correlación R^2 indica la calidad del ajuste.

En este trabajo, estos métodos se han empleado para:

- Determinar E_a y R^2 para cada grado de conversión α .
- Calcular el factor preexponencial A una vez identificado el modelo de reacción (excepto en el caso de Friedman, donde únicamente se ha obtenido E_a y R^2 sin proceder al cálculo de A).

Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

El método de FWO es integral y utiliza la aproximación de Doyle para resolver el término de temperatura, resultando en la forma indicada en la ecuación (3.5) [23, 30]:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT}. \quad (3.5)$$

Para un valor fijo de α , se grafica $\ln(\beta)$ frente a $1/T$ utilizando distintas velocidades de calentamiento β . La pendiente de la recta ajustada, dada por $-1,052 E_a/R$, permite calcular la energía de activación E_a .

Por otro lado, la ordenada en el origen del gráfico, denotada como n en la ecuación (3.6), corresponde al valor de $\ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331$ cuando $1/T = 0$. Conociendo E_a y el mecanismo de reacción, el valor de A se obtiene reorganizando la ecuación (3.5):

$$A = e^{n+5,331} \cdot \frac{g(\alpha)R}{E_a}. \quad (3.6)$$

Método de Starink

Este método es una modificación del de FWO que mejora la precisión de la estimación de E_a al utilizar un factor de corrección distinto en la aproximación del término integral [23, 30]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \log\left(\frac{AR^{0,92}}{E_a^{0,92} g(\alpha)}\right) - 0,312 - 1,0008 \frac{E_a}{RT}. \quad (3.7)$$

De forma análoga al método de FWO, se ajusta una recta a partir de los puntos obtenidos de la expresión $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right)$ frente a $1/T$ para distintos β y α fijo. La pendiente $-1,0008 E_a/R$ permite obtener E_a . Una vez conocido el mecanismo de reacción, el cálculo de A se realiza de forma muy similar que en FWO, obteniendo:

$$A = e^{n+0,312} \cdot \frac{g(\alpha)E_a^{0,92}}{R^{0,92}}. \quad (3.8)$$

Método de Friedman

Es un método diferencial basado en la siguiente ecuación [17, 30]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.9)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que los métodos de Starink y FWO, se representa $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ para distintas β y α fijo. La pendiente $-E_a/R$ proporciona directamente E_a .

3.1.3. Método de Kissinger

El método de Kissinger se basa en la observación de que, en un experimento de calentamiento lineal, la temperatura en la que la velocidad de reacción es máxima (T_m), se desplaza a valores mayores al aumentar β . La ecuación de Kissinger se deriva de la ecuación de Arrhenius y de la condición de máximo de la velocidad de reacción [18] resultando en:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (3.10)$$

Este método permite determinar el factor preexponencial A en base a las E_a obtenidas³ a diferentes valores de conversión α usando la ecuación (3.11).

$$A = \frac{\beta E_\alpha \exp \left(\frac{E_a}{RT_m} \right)}{RT_m^2} \quad (3.11)$$

En este estudio, se han utilizado los valores de E_a obtenidos por los métodos de FWO y Starink para calcular A mediante la ecuación de Kissinger, permitiendo así validar los resultados y comparar la coherencia entre métodos.

El método de Kissinger **asume que la reacción es de un solo paso y que la fracción de conversión en T_m es constante para diferentes β** . Si la reacción es multietapa o E_a varía significativamente con la conversión, el método puede subestimar la complejidad del proceso [30].

3.1.4. Método de Coats–Redfern (CR)

El método de Coats–Redfern es un procedimiento de tipo *model-fitting* no isotermo que permite estimar simultáneamente E_a , A y $f(\alpha)$ que mejor describen los datos experimentales. Parte de la ecuación de velocidad para una rampa de calentamiento lineal (3.4), integrando entre 0 y α y empleando la aproximación de Coats–Redfern para el término exponencial [18], se obtiene:

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.12)$$

Al graficar $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$ frente a $\frac{1}{T}$ para un mecanismo de reacción específico y realizar el ajuste lineal, la pendiente y la ordenada en el origen permiten calcular E_a y A . En este trabajo se han evaluado los mecanismos de reacción mostrados en la tabla 3.1 identificando aquel que presenta el mejor coeficiente de correlación R^2 y valores coherentes de E_a y A . Este

³ E_a obtenidas mediante Kissinger o cualquier otro método

método es especialmente útil porque, a diferencia de los isoconversionales, requiere fijar un modelo cinético concreto; lo que permite relacionar de forma directa los parámetros obtenidos con el mecanismo de reacción.

3.1.5. Método de Master Plots de Criado

El método de *Master Plots* propuesto por Criado es una herramienta gráfica para la identificación del mecanismo de reacción en procesos en estado sólido. Su fundamento es que, para un mecanismo de reacción dado, las funciones cinéticas (diferenciales, integrales o combinadas) adoptan una forma característica independiente de la E_a y del factor preexponencial A^4 , lo que permite compararlas con modelos teóricos sin necesidad de conocer previamente estos parámetros.

En este trabajo, se han implementado las tres variantes propuestas por Criado [24]:

1. **Método diferencial normalizado** Se basa en la función de velocidad diferencial $f(\alpha)$ normalizada respecto a un valor de referencia $\alpha_{0,5} = 0,5$:

$$\frac{f(\alpha)}{f(\alpha_{0,5})} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha_{0,5}}} \cdot \frac{\exp(x)}{\exp(x_{0,5})} \quad (3.13)$$

con $x = \frac{E_a}{RT}$, siendo E_a la energía de activación obtenida por métodos isoconversionales y T la temperatura asociada a cada valor de conversión α .

2. **Método integral normalizado** Utiliza la función integral $g(\alpha)$, calculada mediante la aproximación de Senum–Yang [32] y corregida posteriormente por Flynn [33]:

$$\pi(x) \approx \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (3.14)$$

a partir de ella, se define:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \pi(x) \quad (3.15)$$

y su correspondiente valor de referencia $p(x_{0,5})$:

$$p(x_{0,5}) = \frac{e^{-x_{0,5}}}{x_{0,5}} \cdot \pi(x_{0,5}). \quad (3.16)$$

De este modo, la función integral normalizada se expresa como:

$$\frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0,5})} = \frac{p(x) \cdot E_a}{p(x_{0,5}) \cdot (E_a)_{\alpha_{0,5}}} \quad (3.17)$$

donde $E_a|_{\alpha_{0,5}}$ es la energía de activación para la conversión de referencia.

⁴Se presupone *single-step kinetics*

3. Método diferencial–integral En esta variante se emplea la función combinada $z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha)$, calculada como:

$$z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \pi(x) \cdot \frac{T}{\beta} \quad (3.18)$$

donde $\pi(x)$ se calcula con la misma aproximación (3.14). Esta expresión combina información diferencial y de integración acumulada, lo que permite una identificación más robusta del mecanismo de reacción.

En todos los casos, las funciones experimentales se obtienen a partir de los datos TGA procesados, y se comparan con tablas de referencia que incluyen modelos de reacción de orden de reacción, nucleación y crecimiento, contracción geométrica y difusión, (tabla 3.1). El mecanismo más probable es aquel cuya curva teórica presenta el mejor solapamiento con la curva experimental en el rango de conversión analizado.

A continuación, en la tabla 3.1 se presentan las expresiones matemáticas de los principales mecanismos cinéticos en estado sólido, recopiladas por Açıkalın [23].

Tabla 3.1: Mecanismos de reacción utilizados para describir la descomposición térmica en estado sólido en este trabajo.

Nº	Mecanismo de reacción	Código	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Modelos de orden de reacción</i>				
1	$n = 0$ (orden cero)	CR0	1	α
2	$n = 0,5$	CR0.5	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
3	$n = 1$ (primer orden)	CR1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
4	$n = 1,5$	CR1.5	$(1 - \alpha)^{3/2}$	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$
5	$n = 2$ (segundo orden)	CR2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
6	$n = 2,5$	CR2.5	$(1 - \alpha)^{5/2}$	$\frac{2}{3}[(1 - \alpha)^{-3/2} - 1]$
7	$n = 3$ (tercer orden)	CR3	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$
8	$n = 3,5$	CR3.5	$(1 - \alpha)^{7/2}$	$\frac{2}{5}[(1 - \alpha)^{-5/2} - 1]$
9	$n = 4$ (cuarto orden)	CR4	$(1 - \alpha)^4$	$[(1 - \alpha)^{-3} - 1]/3$
<i>Modelos de difusión</i>				
10	Difusión 1-D	DM1	$1/(2\alpha)$	α^2
11	Difusión 2-D	DM2	$-[1/\ln(1 - \alpha)]$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
12	Difusión 3-D (Jander)	DM3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
13	Difusión 3-D (Ginstling–Brounshtein)	DM4	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}$
14	Difusión 3-D (Zhuravlev–Lesokhin–Tempelman)	DM5	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	
<i>Modelos de nucleación</i>				
15	Avrami–Erofeev	NG1.5	$1,5(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	
16	Avrami–Erofeev	NG2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	
17	Avrami–Erofeev	NG3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	
18	Avrami–Erofeev	NG4	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	
19	Prout–Tompkins	B1	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$
20	Ley de potencias	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/3}$	$\alpha^{2/3}$
21	Ley de potencias	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
22	Ley de potencias	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
23	Ley de potencias	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
24	Exponential Power (primer orden)	E1	α	$\ln \alpha$
25	Exponential Power (segundo orden)	E2	$0,5\alpha$	$\ln(\alpha^2)$
<i>Modelos de contracción geométrica</i>				
26	Área en contracción	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
27	Volumen en contracción	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

3.2. Resultados

En primer lugar, se estudian las curvas termogravimétricas (TG), de velocidad de descomposición (DTG) y de flujo de calor (DSC) para las muestras de celulosa, xilano y lignina, analizadas tanto en atmósfera oxidante (aire) como en atmósfera inerte (N_2), a distintas velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 15$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Estas gráficas permiten comparar el comportamiento térmico de los tres principales componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica bajo condiciones diferentes.

La curva DTG representa la derivada de la masa respecto a la temperatura, calculada como:

$$\text{DTG} = \frac{dm}{dT} (\text{mg}/{}^{\circ}\text{C}) \quad (3.19)$$

En la figura 3.2 se muestran las tres curvas mencionadas para cada componente: TG en azul, DTG en verde y DSC en rojo.

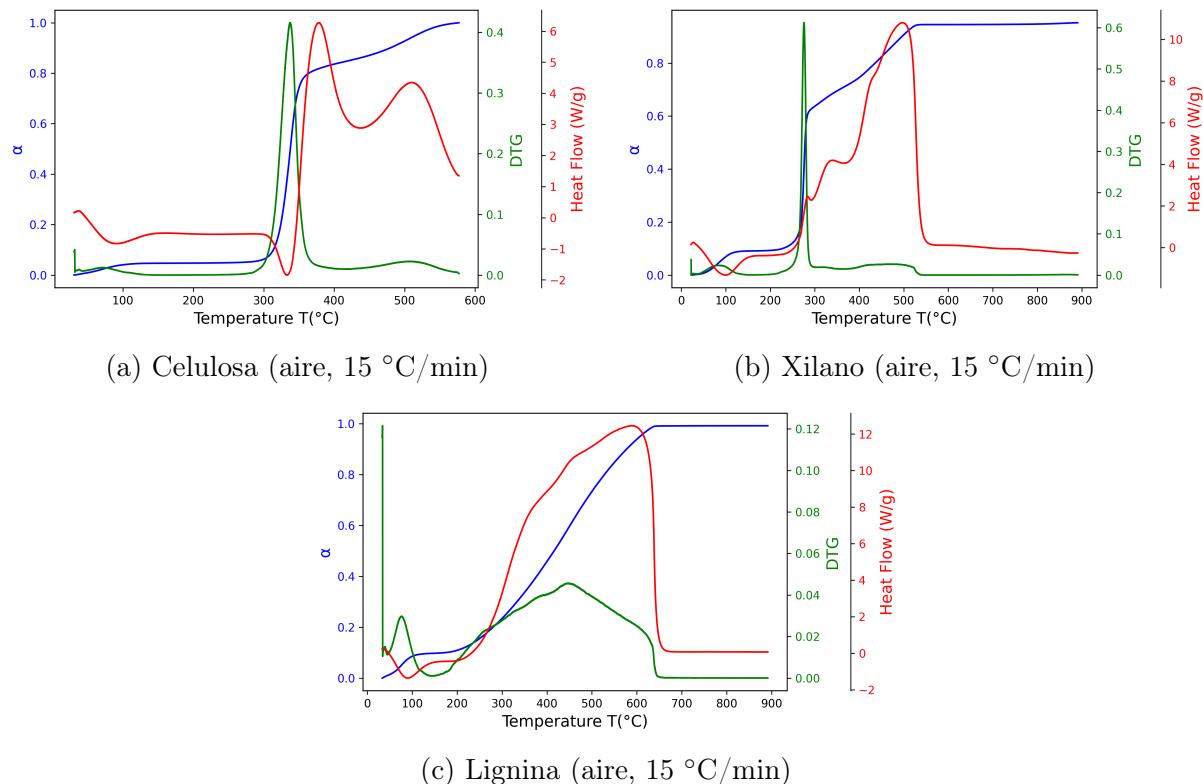


Figura 3.2: Perfiles TG, DTG y DSC para celulosa, xilano y lignina en atmósfera de aire ($\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Las curvas DTG de celulosa, xilano y lignina muestran perfiles distintivos según el componente y la atmósfera: la celulosa presenta un pico DTG agudo y bien definido, generalmente entre 320 y 370 °C en aire (descomposición más rápida y definida), mientras que el xilano se degrada a temperaturas más bajas entre 200 y 300 °C y la lignina muestra una degradación más amplia, extendiéndose hasta 600 °C.

Diferencias entre atmósfera oxidante e inerte A continuación, se muestra en la figura 3.3 las curvas TG, DTG y DSC de la degradación de la celulosa bajo distintas atmósferas, permitiendo comparar el impacto de éstas en el proceso de degradación de los componentes:

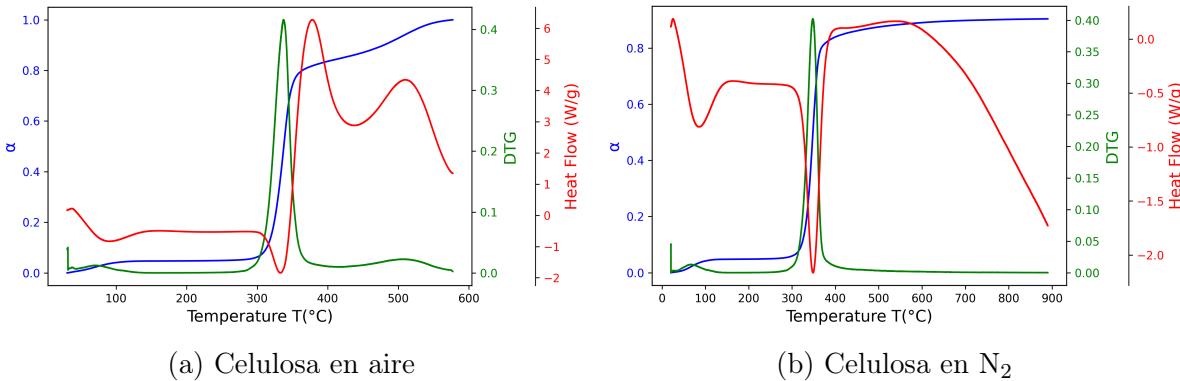


Figura 3.3: Comparativa de curvas TG, DTG y DSC para celulosa en atmósfera de aire y N₂ ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Tal y como se observa en la figura 3.3a, en atmósfera de aire, se observa un proceso de descomposición más intenso y extendido debido a la participación del oxígeno en reacciones de combustión⁵. En celulosa y xilano, esto se manifiesta como un solo pico agudo en la curva DTG (alrededor de 300 °C, situado en torno a los 300 °C (apareciendo a menor temperatura en el caso del xilano y a mayor en el de la celulosa), correspondiente a la despolimerización y posterior oxidación térmica. En lignina, el perfil es más amplio y plano, lo que refleja su estructura altamente ramificada y su degradación progresiva.

Por otro lado, bajo atmósfera de nitrógeno, los procesos observados responden exclusivamente a fenómenos de pirólisis. Tal y como se muestra en la figura 3.3b para el caso de la celulosa, se detecta un ligero desplazamiento de los picos hacia temperaturas más altas, así como una disminución en la intensidad de los máximos de DTG, al no producirse oxidación. Además, la cantidad de residuo sólido (char) al final del análisis es mayor, especialmente en la lignina, ya que no se produce combustión, sino sólo una rotura parcial de enlaces por efecto térmico.

Influencia de la velocidad de calentamiento Seguidamente, se analiza la influencia de la velocidad de calentamiento β en el proceso de descomposición. Para ello, se estudian y comparan las tres gráficas presentes en la figura 3.4, correspondientes a las curvas TG, DTG y DSC de la degradación de la celulosa en atmósfera de aire bajo distintas velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 15$ y $30 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

La figura 3.4 muestra un claro efecto de la velocidad de calentamiento sobre el proceso de degradación de la muestra; a mayores valores de β , las curvas TG y DTG se desplazan hacia temperaturas más altas y el pico principal de la curva DTG se hace más ancho e

⁵En aire: el pico de DTG (verde) es ligeramente más estrecho y pronunciado, lo que indica que la descomposición ocurre de manera más rápida y concentrada en un rango reducido de temperaturas. Además, aparece un flujo de calor positivo (rojo), asociado a reacciones exotérmicas de combustión. Todo ello se traduce en una degradación más intensa de la celulosa.

intenso, indicando una mayor tasa de degradación. Este fenómeno se debe al retardo térmico del sistema: al aumentar la velocidad, la muestra tiene menos tiempo para alcanzar el equilibrio térmico (mayor resistencia térmica “aparente”), lo que resulta en una descomposición a temperaturas más elevadas. Además, el *burnout* (final de la combustión) ocurre a temperaturas más elevadas y la liberación de energía es más intensa [34]. Este efecto es más notorio en la celulosa y el xilano, mientras que la lignina mantiene una degradación más gradual.

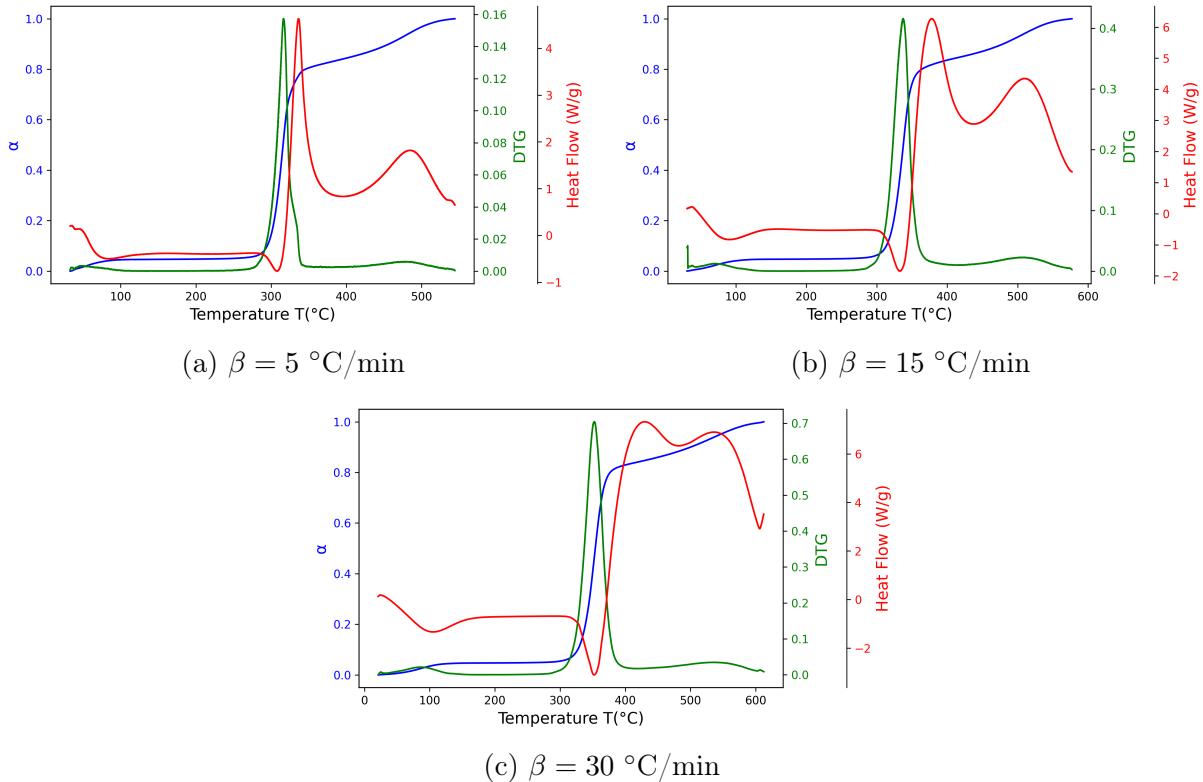


Figura 3.4: Comparativa de curvas TG, DTG y DSC para celulosa en atmósfera de aire a distintas velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 15$ y $30 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$).

Comportamiento calorimétrico (DSC) Las curvas DSC revelan eventos endotérmicos y exotérmicos asociados con los procesos de degradación. En atmósfera de aire, se registran picos exotérmicos pronunciados en celulosa y xilano, ligados a la liberación de calor por oxidación. En atmósfera de nitrógeno, las señales son más débiles y predominantemente endotérmicas, en coherencia con los procesos de ruptura de enlaces durante la pirólisis. En lignina, las señales térmicas son más difusas, reflejo de su compleja estructura química y su degradación escalonada. [21].

Esta información no solo permite identificar la naturaleza de los procesos térmicos, sino que será clave en la fase de implementación del modelo de incendios forestales. A partir de la curva DSC normalizada (W/g), es posible calcular, mediante integración, la energía total liberada o absorbida por cada componente (kJ/kg) (ecuación (3.20)), lo que corresponde al cambio de entalpía específico del proceso.

$$\Delta H = \int_{t_i}^{t_f} \text{DSC}(t) dt \quad (3.20)$$

donde $DSC(t)$ es la señal calorimétrica específica (W/g) en función del tiempo, y t_i y t_f delimitan el intervalo del evento térmico de interés. Estos valores serán esenciales para parametrizar el balance energético del modelo y estimar la contribución calorífica de cada fracción de la biomasa.

3.2.1. Caracterización cinética de los macroconstituyentes

Dado que la descomposición bajo atmósfera oxidante es el proceso más relevante para aplicaciones energéticas y ambientales, se centrará el análisis y modelado posterior únicamente en los resultados obtenidos bajo **atmósfera de aire**, donde los procesos térmicos son más representativos de las condiciones reales.

Celulosa

En la figura 3.5 se muestran las gráficas obtenidas al aplicar los métodos FWO, Starink y Friedman, junto con la evolución de la energía de activación (E_a) calculada mediante cada uno de ellos en función del grado de conversión (α).

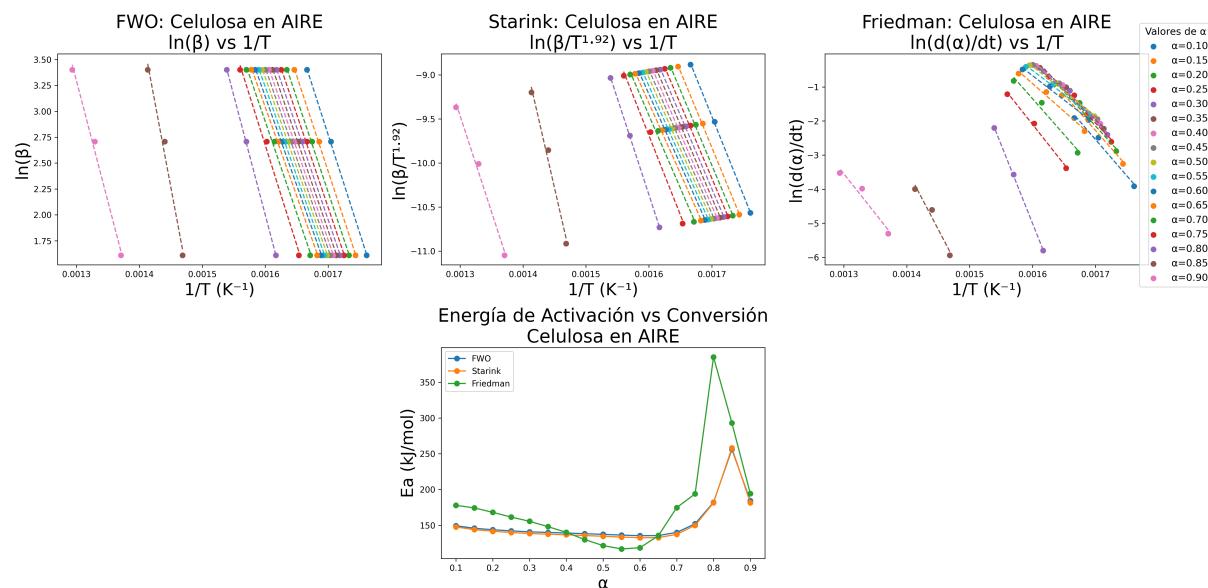


Figura 3.5: Resultados del análisis cinético no isotermo de la celulosa en aire mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de los métodos FWO, Starink y Friedman así como los valores del factor preexponencial A obtenidos mediante Kissinger. Se observa un coeficiente de correlación R^2 mayor de 0,99 para los resultados de E_a , lo cual es un claro indicativo del correcto ajuste. Por otro lado, los valores de A obtenidos a partir de las E_a para cada método se logran autovalidar con las obtenidas mediante el método de Kissinger⁶.

⁶Se calcula A de dos formas: (i) a partir de la ordenada en el origen (FWO/Starink) una vez fijado el mecanismo de reacción $f(\alpha)$ que mejor ajusta y (ii) via Kissinger en T_m (pico DTG), usando las E_a de FWO o Starink

Tabla 3.2: Resultados del análisis cinético no isotermo de la celulosa en aire mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger

α	Flynn–Wall–Ozawa				Starink				Friedman	
	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min $^{-1}$)	A_{Kis} (min $^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min $^{-1}$)	A_{Kis} (min $^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	149.35	0.9996	3.67×10^{12}	4.28×10^{12}	147.69	0.9995	2.54×10^{12}	3.05×10^{12}	177.86	0.9831
0.15	145.87	0.9995	1.67×10^{12}	2.11×10^{12}	143.92	0.9994	1.08×10^{12}	1.41×10^{12}	174.31	0.9806
0.20	143.76	0.9993	1.08×10^{12}	1.37×10^{12}	141.65	0.9992	6.74×10^{11}	8.93×10^{11}	168.06	0.9793
0.25	142.18	0.9992	8.01×10^{11}	9.95×10^{11}	139.94	0.9991	4.80×10^{11}	6.30×10^{11}	161.47	0.9813
0.30	140.81	0.9992	6.17×10^{11}	7.52×10^{11}	138.46	0.9991	3.60×10^{11}	4.65×10^{11}	155.57	0.9860
0.35	140.00	0.9993	5.33×10^{11}	6.37×10^{11}	137.58	0.9991	3.05×10^{11}	3.89×10^{11}	148.10	0.9895
0.40	139.23	0.9994	4.64×10^{11}	5.45×10^{11}	136.73	0.9993	2.61×10^{11}	3.27×10^{11}	140.14	0.9927
0.45	138.22	0.9993	3.83×10^{11}	4.43×10^{11}	135.64	0.9992	2.11×10^{11}	2.61×10^{11}	129.97	0.9940
0.50	137.32	0.9993	3.24×10^{11}	3.69×10^{11}	134.67	0.9992	1.75×10^{11}	2.14×10^{11}	121.60	0.9948
0.55	136.28	0.9991	2.65×10^{11}	2.98×10^{11}	133.54	0.9990	1.40×10^{11}	1.70×10^{11}	116.92	0.9935
0.60	135.46	0.9990	2.25×10^{11}	2.52×10^{11}	132.65	0.9988	1.17×10^{11}	1.42×10^{11}	118.63	0.9922
0.65	135.65	0.9985	2.31×10^{11}	2.62×10^{11}	132.81	0.9983	1.19×10^{11}	1.46×10^{11}	135.39	0.9875
0.70	140.03	0.9964	5.18×10^{11}	6.41×10^{11}	137.35	0.9958	2.82×10^{11}	3.71×10^{11}	174.70	0.9769
0.75	152.07	0.9936	4.78×10^{11}	7.46×10^{12}	149.93	0.9927	3.01×10^{12}	4.82×10^{12}	193.93	0.9953
0.80	182.19	0.9998	1.00×10^{11}	3.36×10^{15}	181.41	0.9998	8.70×10^{14}	2.87×10^{15}	385.13	0.9996
0.85	256.10	0.9867	2.52×10^{10}	9.92×10^{21}	258.13	0.9855	3.58×10^{19}	1.49×10^{22}	292.95	0.9613
0.90	184.17	0.9925	6.29×10^{15}	5.02×10^{15}	181.62	0.9914	3.99×10^{12}	3.00×10^{15}	194.27	0.9489
Promedio total	152.86				150.81				175.82	
Promedio (0.1–0.75)	141.16				138.75				151.19	
Promedio (0.8–0.9)	207.49				207.05				290.78	

Atendiendo a las gráficas presentes en la figura 3.5, se aprecia una buena coherencia entre los métodos FWO y Starink, con curvas suaves y consistentes de E_a vs α . Por otro lado, el método de Friedman, de naturaleza diferencial, muestra una mayor dispersión y sensibilidad a pequeñas variaciones experimentales [35].

De acuerdo a las recomendaciones de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) [30], se priorizará Starink para el reporte de E_a , dado que usa una corrección integral más precisa que FWO, proporciona estimaciones más precisas y reduce sesgos en el tratamiento del término de temperatura.

La gráfica de E_a frente a α , incluida en la figura 3.5, se mantiene prácticamente plana para valores moderados de conversión, lo cual sugiere una reacción de tipo etapa única (*single-step kinetics*). Los valores de E_a se modifican en la parte final de la gráfica, cuando ya se ha convertido el 70 % de la muestra mediante liberación y oxidación del material más volátil y se entra en la fase de combustión del *char*.

Asimismo, se ha aplicado el método de Criado para la identificación del mecanismo de reacción, comparando las curvas experimentales con los modelos teóricos. Sin embargo, los resultados obtenidos no se corresponden con los perfiles esperados ni permiten identificar un mecanismo claro. Esto es coherente cuando hay solapamiento de etapas y/o efectos térmicos; en ese escenario, los *master plots* pierden poder diagnóstico.

Los resultados gráficos de los *master plots* de Criado pueden consultarse en los siguientes enlaces. Dichas gráficas interactivas se realizaron mediante la librería *Plotly* [36]:

- $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_celulosa_5_aire](#)
- $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_celulosa_15_aire](#)
- $\beta = 30^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_celulosa_30_aire](#)

Por último, se ha aplicado el método de CR. Para ello, se ha dividido cada una de las gráficas en las distintas fases del proceso: *secado*, *degradacion primaria (depolimerización)*,

degradación secundaria (oxidación de volatiles), combustión del char y se han implementado los ajustes lineales de los modelos descritos en la tabla 3.1 para cada una de las fases, con especial interés en la fase central de degradación. La figura 3.9 muestra las gráficas de los mejores mecanismos de ajuste a los datos de la celulosa (NG1.5 y CR4).

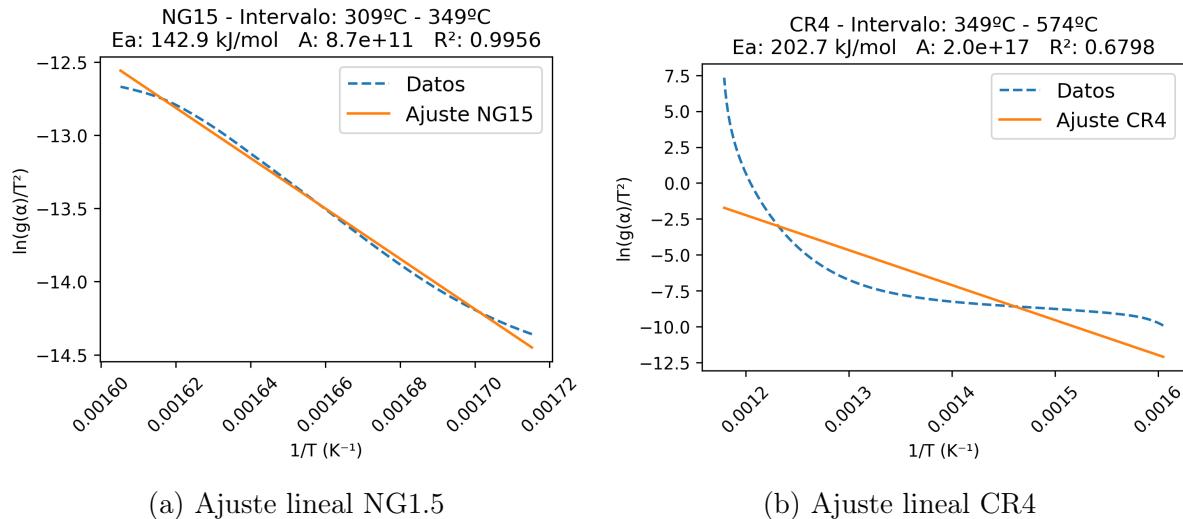


Figura 3.6: Regresiones seleccionadas obtenidas mediante el método de CR para la fase de degradación primaria (a) y secundaria (b) de celulosa con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

En conclusión, para el caso de la celulosa se ha determinado que los mecanismos que mejor representan la cinética del proceso son el modelo de nucleación Avrami-Erofeev (**NG1.5**) para la fase de degradación primaria y el modelo de cuarto orden de reacción (**CR4**) para la fase secundaria (por encima de 350 °C). Los parámetros cinéticos obtenidos son:

$$A_1 = 3 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}, \quad E_{a1} = 138 \text{ kJ/mol} \quad (3.21)$$

$$A_2 = 2 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}, \quad E_{a2} = 180 \text{ kJ/mol} \quad (3.22)$$

Para la segunda fase de degradación (350 - 574 °C) se tomó como referencia la E_a obtenida mediante el método de Starink (207,05 kJ/mol). Tras realizar múltiples simulaciones, se fijó este valor en 180 kJ/mol, de manera que la reconstrucción de la muestra resultara más precisa.

Aunque el mecanismo de reacción no ofrecía un ajuste óptimo, a partir del análisis de Criado se pudo constatar que CR3 (de orden inferior a CR4) también podía considerarse adecuado. En definitiva, el modelo de la degradación de la celulosa podría expresarse de la siguiente manera (ecuación (3.23)):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \begin{cases} \frac{\alpha_{\text{secado}}}{T_{\text{fin secado}}}, & T \leq T_{\text{fin secado}}^7 \\ \frac{A_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) f_{\text{NG1.5}}(\alpha), & T \leq T_{\text{switch}} \\ \frac{A_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) f_{\text{CR4}}(\alpha), & T > T_{\text{switch}} \end{cases} \quad (3.23)$$

siendo:

$$\alpha_{\text{secado}} = 0,25, \quad T_{\text{fin secado}} = 100 + 273 \text{ K}, \quad T_{\text{switch}} = 350 + 273 \text{ K}, \quad (3.24)$$

$$A_1 = 3 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}, \quad E_{a1} = 138 \times 10^3 \text{ J/mol}, \quad (3.25)$$

$$A_2 = 2 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}, \quad E_{a2} = 180 \times 10^3 \text{ J/mol}. \quad (3.26)$$

En la figura 3.7 se muestran las curvas TG y DTG reconstruidas a partir de la integración numérica del modelo de descomposición de la celulosa presentado en la ecuación (3.23). La ecuación diferencial ordinaria se resolvió mediante la función `solve_ivp` haciendo uso del método explícito de Runge-Kutta (RK45) que combina órdenes de 4 y 5 para estimar y controlar el error local [37,38]; tomando como condición inicial $\alpha(T_{\text{mín}}) = 0,0$ y obteniendo la solución en el mismo rango de temperaturas registrado experimentalmente.

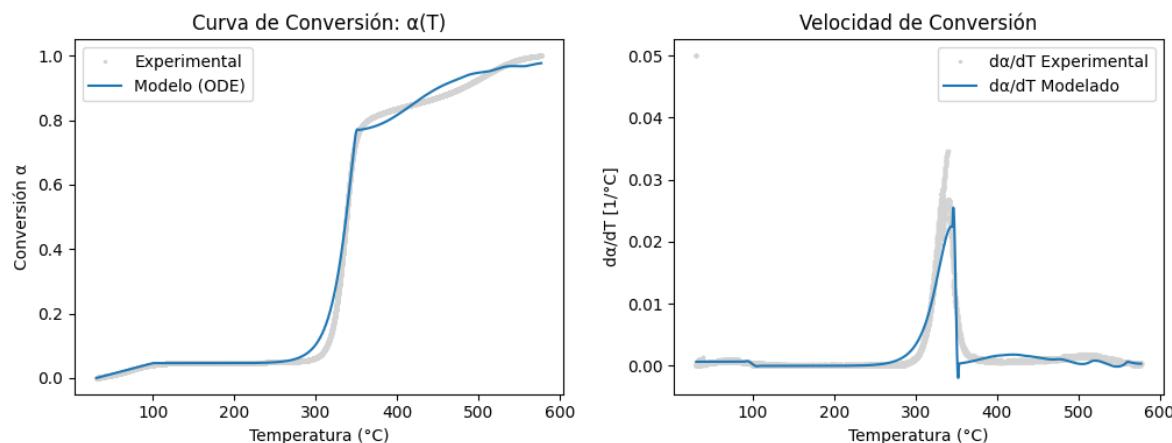


Figura 3.7: Reconstrucción de curvas TG y DTG de celulosa analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$)

Xilano

Siguiendo la misma metodología aplicada previamente a la celulosa, se analizó el comportamiento del xilano mediante los métodos isoconversionales FWO, Starink y Friedman en atmósfera oxidante y con rampas de calentamiento de 5, 15 y 30 $^\circ\text{C/min}$. En la figura 3.8 se presentan las rectas características de cada método y la evolución de la E_a en función del grado de conversión (α).

⁷La fase de secado se ha considerado como una degradación lineal hasta los 100 $^\circ\text{C}$

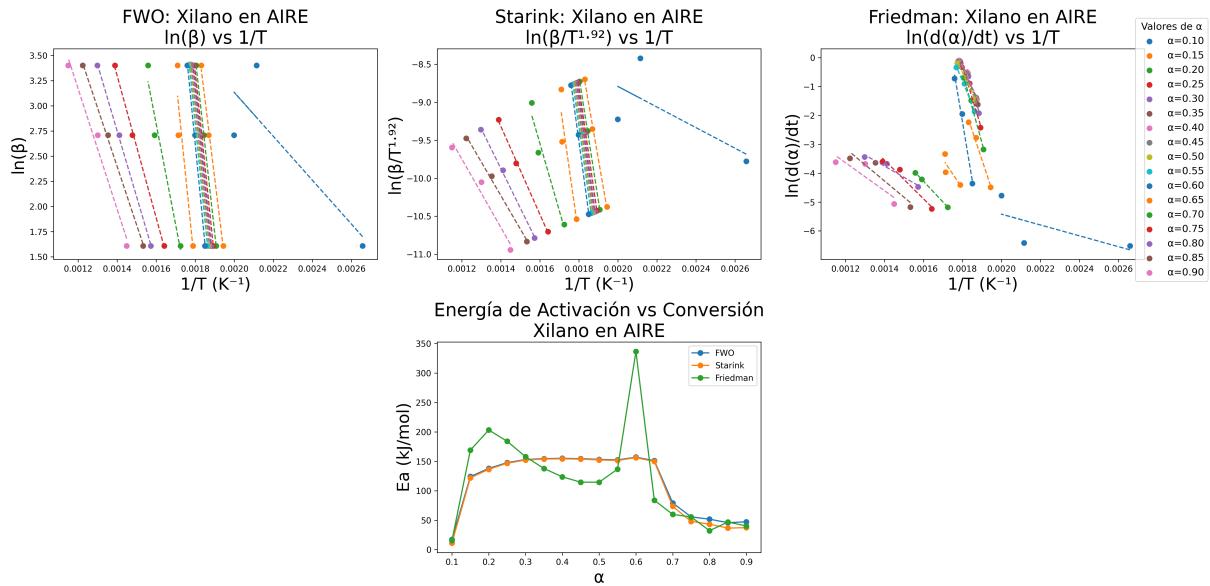


Figura 3.8: Resultados del análisis cinético no isotermo del xilano en aire mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.

Posteriormente, en la tabla 3.3, se muestran los valores de E_a , los coeficientes de correlación R^2 y los factores de frecuencia A obtenidos por cada método, junto con los valores de A calculados mediante el método de Kissinger a partir de las energías de activación determinadas.

Tabla 3.3: Resultados del análisis cinético no isotermo de xilano mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger

α	Flynn–Wall–Ozawa				Starink				Friedman	
	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min^{-1})	A_{Kis} (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min^{-1})	A_{Kis} (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	17.20	0.7186	1.92×10^1	4.46×10^0	11.24	0.4901	2.55×10^{-1}	7.89×10^{-1}	15.62	0.4548
0.15	124.12	0.9968	2.08×10^{11}	4.79×10^{11}	122.03	0.9964	1.21×10^{11}	2.97×10^{11}	169.08	0.9884
0.20	138.04	0.9999	4.30×10^{12}	1.12×10^{13}	136.51	0.9999	2.99×10^{12}	7.39×10^{12}	203.27	0.9934
0.25	147.83	0.9992	4.26×10^{13}	1.02×10^{14}	146.75	0.9991	3.35×10^{13}	8.04×10^{13}	184.18	0.9741
0.30	153.07	0.9978	1.55×10^{14}	3.35×10^{14}	152.22	0.9975	1.29×10^{14}	2.76×10^{14}	157.91	0.9668
0.35	154.70	0.9967	2.52×10^{14}	4.84×10^{14}	153.91	0.9962	2.12×10^{14}	4.04×10^{14}	137.90	0.9666
0.40	155.11	0.9956	3.08×10^{14}	5.30×10^{14}	154.32	0.9951	2.60×10^{14}	4.44×10^{14}	123.72	0.9710
0.45	154.60	0.9951	3.05×10^{14}	4.73×10^{14}	153.77	0.9945	2.55×10^{14}	3.92×10^{14}	114.61	0.9799
0.50	153.30	0.9949	2.50×10^{14}	3.52×10^{14}	152.38	0.9942	2.02×10^{14}	2.86×10^{14}	114.62	0.9872
0.55	152.46	0.9951	2.23×10^{14}	2.91×10^{14}	151.47	0.9944	1.80×10^{14}	2.33×10^{14}	136.76	0.9921
0.60	157.11	0.9970	6.07×10^{14}	8.33×10^{14}	156.31	0.9966	5.14×10^{14}	6.95×10^{14}	336.73	0.9881
0.65	151.14	0.8830	5.51×10^{13}	2.17×10^{14}	149.76	0.8702	4.06×10^{13}	1.58×10^{14}	83.94	0.6988
0.70	79.32	0.9595	5.65×10^6	1.67×10^7	73.68	0.9492	1.01×10^6	4.51×10^6	59.89	0.9998
0.75	55.70	0.9986	3.21×10^4	6.46×10^4	48.03	0.9984	2.33×10^3	1.06×10^4	55.63	0.9614
0.80	51.75	0.9992	1.23×10^4	2.59×10^4	43.28	0.9982	6.73×10^2	3.39×10^3	32.21	0.9595
0.85	45.86	0.9985	4.39×10^3	6.33×10^3	36.61	0.9962	1.68×10^2	6.66×10^2	46.90	0.8794
0.90	47.29	0.9815	4.90×10^3	8.93×10^3	37.37	0.9639	1.75×10^2	8.03×10^2	40.27	0.7794
Promedio total	114.04				110.57				118.43	
Promedio (0.15–0.65)	149.23				148.13				160.25	
Promedio (0.7–0.9)	55.98				47.80				46.98	

El xilano presenta un pico DTG más temprano que la celulosa, situado en torno a 200–300 °C, lo que confirma su menor estabilidad térmica. Los métodos FWO y Starink muestran una tendencia estable, con buena coherencia en los valores de E_a ($R^2 > 0.99$), mientras que Friedman, al ser más sensible, proporciona valores que se desvían significativamente de los obtenidos con los otros dos métodos. Al igual que con la celulosa, se trabajará con los valores arrojados por el método de Starink.

En cuanto a la evolución de E_a vs α (figura 3.8), se pueden observar dos etapas claramente diferenciadas (con un punto de inflexión en $\alpha = 0,65$), lo que evidencia una cinética multietapa (*multi-step kinetics*). La primera corresponde principalmente a la liberación de volátiles, mientras que la segunda se asocia a la oxidación tanto de dichos compuestos como del char generado durante la descomposición primaria. Esta interpretación se reafuerza al analizar el factor preexponencial A : en la primera etapa alcanza valores propios de reacciones químicas rápidas (del orden de 10^{14} min^{-1}), mientras que en la segunda desciende varios órdenes de magnitud (hasta 10^2 min^{-1}), reflejando un cambio drástico en el mecanismo y una cinética mucho más lenta.

Al igual que con la celulosa, el método de Criado no permitió identificar un mecanismo claro. Solamente se pudo obtener una respuesta a la primera zona de degradación ($0,15 > \alpha > 0,65$), donde el comportamiento del xilano se podría asociar a una reacción de difusión 3D de Ginstling-Brounshtein (DM5), o a reacciones de orden 3.5 o 4 (CR3.5 o CR4).

Los resultados de Criado pueden consultarse en los siguientes enlaces:

- $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_xilano_5_aire](#)
- $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_xilano_15_aire](#)
- $\beta = 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: [Criado_xilano_30_aire](#)

Se aplicó el método CR sobre las distintas fases del proceso. Los mejores ajustes corresponden a mecanismos de tipo *orden de reacción* para la fase de mayor interés (fase principal de degradación, entre $239 \text{ }^\circ\text{C}$ y $264 \text{ }^\circ\text{C}$, siendo CR1.5 el más adecuado dada la similitud con el valor de E_a calculado por Starink (148,13 kJ, tabla 3.3). Por otro lado, el carácter multietapa queda reflejado no tanto por el mecanismo de reacción, sino más bien por los valores de E_a y A (véase ecuación (3.27)).

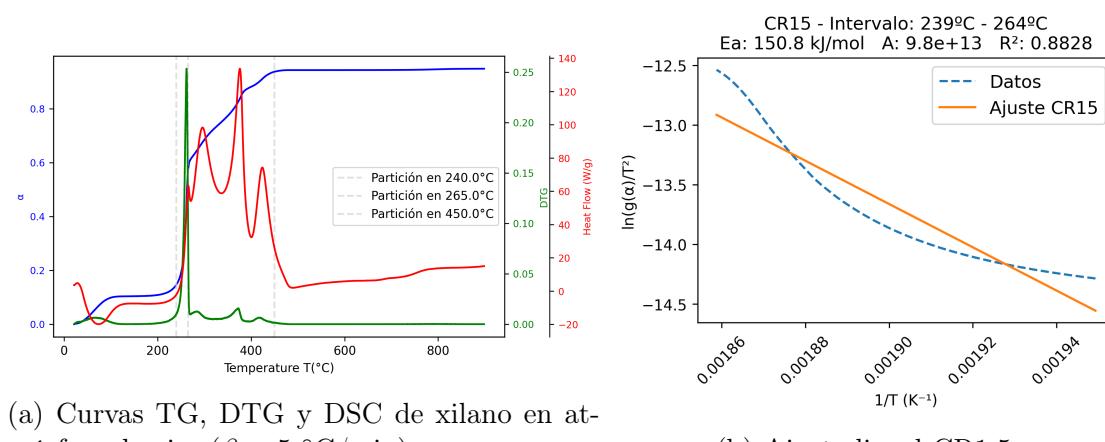


Figura 3.9: Curvas TG, DTG y DSC de xilano en atmósfera de aire ($\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) con particiones de fases y ajuste lineal del mecanismo CR1.5 en la fase de degradación primaria.

En definitiva, el modelo del proceso de degradación del xilano puede expresarse como se muestra en la ecuación por partes (3.27):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \begin{cases} \frac{\alpha_{\text{secado}}}{T_{\text{fin secado}}}, & T \leq T_{\text{switch}} \\ \frac{A_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) f_{\text{CR1.5}}(\alpha), & T \leq T_{\text{switch}} \\ \frac{A_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) f_{\text{CR1.5}}(\alpha), & T > T_{\text{switch}} \end{cases} \quad (3.27)$$

siendo:

$$\alpha_{\text{secado}} = 0,30, \quad T_{\text{fin secado}} = 100 + 273 \text{ K}, \quad T_{\text{switch}} = 285 + 273 \text{ K}, \quad (3.28)$$

$$A_1 = 9,8 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}, \quad E_{a1} = 148 \times 10^3 \text{ J/mol}, \quad (3.29)$$

$$A_2 = 2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}, \quad E_{a2} = 40 \times 10^3 \text{ J/mol}. \quad (3.30)$$

A partir del modelo cinético ajustado para el xilano (ecuación (3.27)), se generaron las curvas TG y DTG simuladas mediante integración numérica. El procedimiento de resolución, previamente descrito para la celulosa, se aplicó también en este caso, manteniendo las mismas condiciones numéricas. Los resultados de esta simulación se presentan en la figura 3.10, donde se observa el grado de concordancia entre el modelo y los datos experimentales.

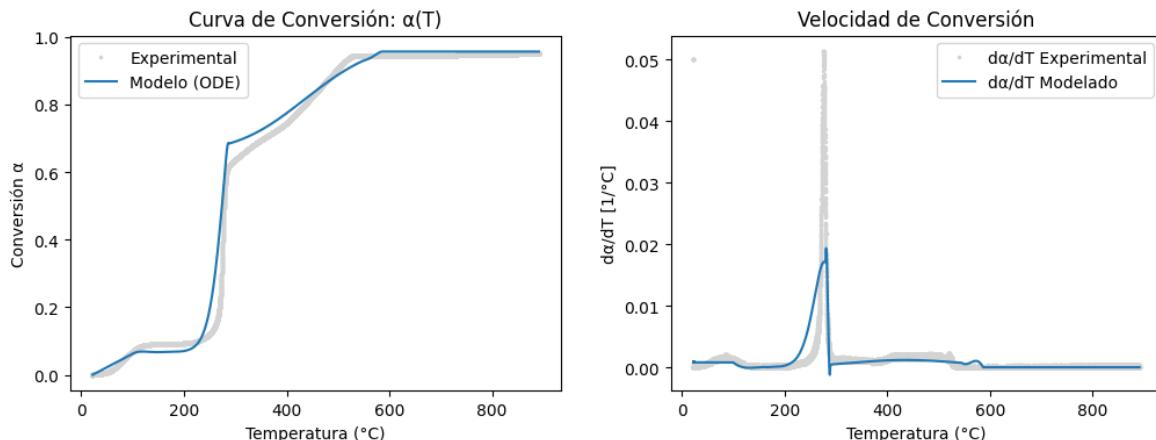


Figura 3.10: Reconstrucción de curvas TG y DTG de xilano analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Lignina

El análisis cinético de la lignina muestra particularidades claras respecto a celulosa y xilano, debido a su estructura altamente ramificada y heterogénea. En la figura 3.11 y la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos tras aplicar los métodos FWO, Starink, Friedman y Kissinger:

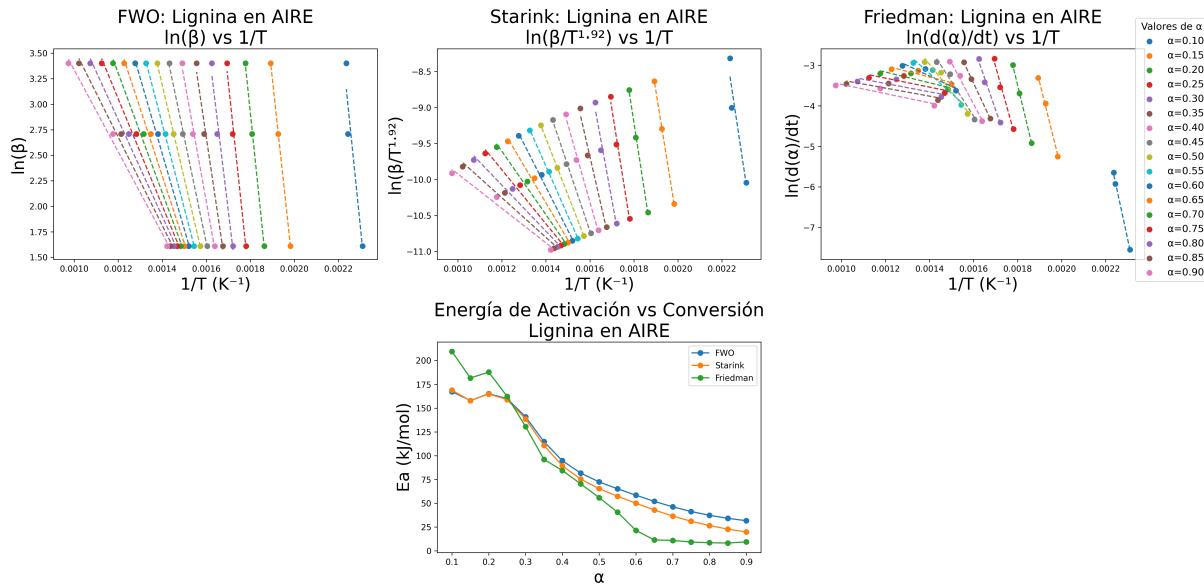


Figura 3.11: Resultados del análisis cinético no isotermo de la lignina mediante los métodos de FWO, Starink y Friedman.

Tabla 3.4: Resultados del análisis cinético no isotermo de lignina mediante los métodos de FWO, Starink, Friedman y Kissinger

α	Flynn–Wall–Ozawa				Starink				Friedman	
	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min^{-1})	A_{Kis} (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min^{-1})	A_{Kis} (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2
0.10	167.26	0.9116	8.57×10^{17}	6.97×10^{11}	168.80	0.9050	1.29×10^{18}	9.08×10^{11}	209.48	0.9980
0.15	157.92	0.9999	1.96×10^{14}	1.39×10^{11}	157.78	0.9999	1.92×10^{14}	1.36×10^{11}	181.62	0.9960
0.20	165.11	0.9981	1.66×10^{14}	4.81×10^{11}	164.80	0.9979	1.58×10^{14}	4.56×10^{11}	187.74	0.9997
0.25	159.90	0.9884	1.45×10^{13}	1.96×10^{11}	158.91	0.9872	1.18×10^{13}	1.65×10^{11}	162.22	0.9838
0.30	140.87	0.9793	1.45×10^{13}	7.28×10^{11}	138.56	0.9766	6.61×10^{10}	4.88×10^9	130.61	0.9849
0.35	114.77	0.9863	1.12×10^{11}	7.72×10^7	110.79	0.9839	1.20×10^8	3.85×10^7	96.10	0.9996
0.40	94.69	0.9943	3.29×10^8	2.25×10^6	89.36	0.9931	1.10×10^6	8.78×10^5	84.46	0.9917
0.45	81.70	0.9984	4.76×10^6	2.24×10^5	75.39	0.9982	5.42×10^4	7.25×10^4	70.33	0.9767
0.50	72.44	0.9999	3.35×10^5	4.27×10^4	65.35	0.9999	6.39×10^3	1.18×10^4	55.94	0.9638
0.55	65.20	0.9996	5.39×10^4	1.15×10^4	57.43	0.9992	1.23×10^3	2.78×10^3	40.64	0.9365
0.60	58.48	0.9977	1.36×10^4	3.38×10^3	50.06	0.9959	2.78×10^2	7.13×10^2	21.52	0.8974
0.65	52.02	0.9955	4.13×10^3	1.02×10^3	42.96	0.9914	6.89×10^1	1.88×10^2	11.49	0.8615
0.70	46.24	0.9941	1.39×10^3	3.49×10^2	36.58	0.9873	1.99×10^1	5.53×10^1	10.99	0.7940
0.75	41.38	0.9931	5.55×10^2	1.39×10^2	31.14	0.9829	6.95×10^0	1.91×10^1	9.21	0.6933
0.80	37.35	0.9924	2.64×10^2	6.42×10^1	26.55	0.9781	2.84×10^0	7.59×10^0	8.56	0.6882
0.85	34.18	0.9929	1.47×10^2	3.47×10^1	22.86	0.9747	1.37×10^0	3.53×10^0	8.25	0.7759
0.90	31.71	0.9944	9.48×10^1	2.14×10^1	19.89	0.9744	7.64×10^{-1}	1.87×10^0	9.47	0.8976
Promedio total	89.48				83.37				76.39	
Promedio (0.1–0.25)	162.55				162.57				185.26	
Promedio (0.25–0.65)	93.34				87.65				74.81	
Promedio (0.65–0.9)	40.48				30.00				9.66	

La lignina presenta una curva DTG ancha y poco definida, que se extiende desde 200 °C hasta más de 600 °C, reflejando su degradación progresiva y compleja. Los métodos FWO y Starink muestran tendencias similares, pero en este caso la variación de E_a con α es más acusada que en celulosa o xilano. Dicha evolución confirma la heterogeneidad de la lignina, con múltiples mecanismos superpuestos, lo cual es consistente con literatura previa [39].

El método de Criado fue aún menos eficaz que en celulosa y xilano, dada la superposición de etapas y la naturaleza gradual de la degradación. Se descartó su uso en este componente. Sin embargo, los resultados de Criado pueden consultarse en los siguientes enlaces:

- $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$: [Criado_lignina_5_aire](#)
- $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$: [Criado_lignina_15_aire](#)
- $\beta = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$: [Criado_lignina_30_aire](#)

La descomposición de la lignina no se ha podido explicar ni con Criado ni con CR. Se optó por tomar como referencia los valores de E_a y A obtenidos por Starink, dada su similitud con los resultados de CR; el mecanismo (y no mecanismos⁸) de reacción más apropiado ha sido el de difusión 1D (DM1).

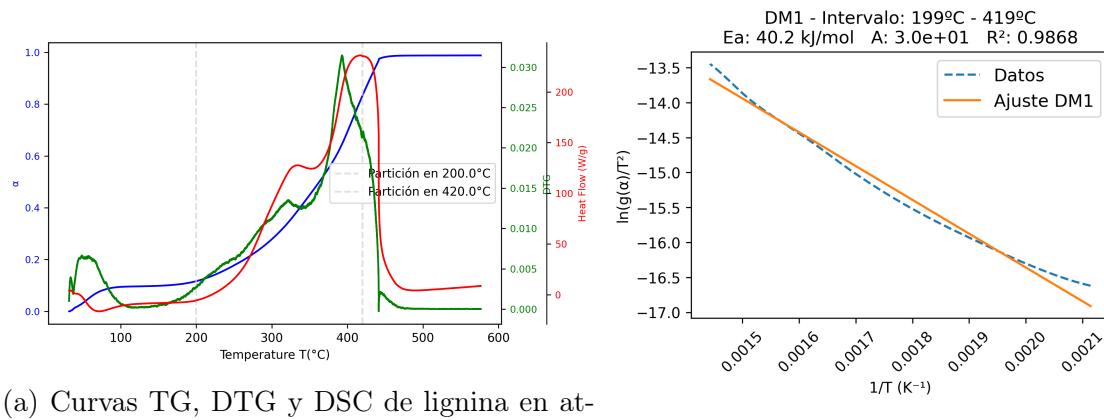


Figura 3.12: Curvas TG, DTG y DSC de lignina en atmósfera de aire ($\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con particiones de fases y ajuste lineal del mecanismo DM1 en la fase de degradación.

En esta línea, cabe mencionar el estudio llevado a cabo por Jun Yi Yeo *et al.* [40] en el que se identificaron tres etapas de reacción en la pirólisis (atmósfera inerte) de la lignina, y se concluyó que los métodos isoconversionales no resultan adecuados para este componente debido a su carácter multietapa.

En resumen, el comportamiento cinético de la lignina queda representado por la siguiente expresión (Ec. (3.31)).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \begin{cases} \frac{\alpha_{\text{secado}}}{T_{\text{fin secado}}}, & T \leq T_{\text{fin secado}}, \\ \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f_{\text{DM1}}(\alpha), & T > T_{\text{fin secado}}. \end{cases} \quad (3.31)$$

siendo:

$$\alpha_{\text{secado}} = 0,40, \quad T_{\text{fin secado}} = 100 + 273 \text{ K}, \quad (3.32)$$

$$A = 3 \times 10^1 \text{ min}^{-1}, \quad E_a = 38 \times 10^3 \text{ J/mol}. \quad (3.33)$$

A partir del modelo cinético propuesto para la lignina (ecuación (3.31)), se obtuvieron las curvas TG y DTG simuladas mediante integración numérica. El procedimiento de

⁸Según la literatura y atendiendo al proceso de degradación de la lignina, no se puede describir su comportamiento con un único mecanismo. En cambio, en este trabajo junto con los valores de E_a y A mencionados previamente, sí se ha conseguido modelar ese comportamiento con una alta precisión.

resolución fue análogo al empleado en los casos anteriores, aplicando la función `solve_ivp` con el método RK45, la condición inicial $\alpha(T_{\min}) = 0,0$ y el mismo rango de temperaturas experimentales. La comparación entre el modelo y los datos experimentales se muestra en la figura 3.13.

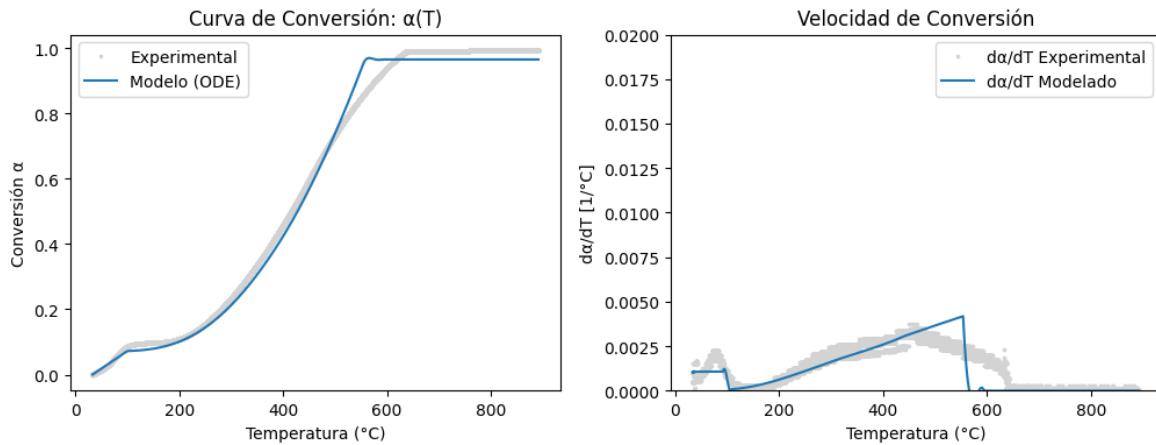


Figura 3.13: Reconstrucción de curvas TG y DTG de lignina analizada en atmósfera de aire y velocidad de calentamiento constante, $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.2. Reconstrucción de muestras de composición conocida

Una referencia clave en este ámbito es el trabajo de Díez *et al.* [41]. Estos autores proponen el denominado método TGA-PKM (Pseudocomponent Kinetic Model), que consiste en ajustar la curva DTG global de una biomasa mediante la deconvolución en pseudocomponentes (celulosa, xilano y lignina). Cada pseudocomponente se representa mediante un modelo cinético simple de **primer orden** (CR1), de forma que la contribución global se obtiene como la suma ponderada de las tres curvas. Este enfoque tiene como objetivo principal estimar el contenido de cada fracción lignocelulósica de manera rápida y sin necesidad de recurrir a complejos análisis químicos. El método demostró ser eficaz, con una buena correlación entre resultados experimentales y simulados ($\pm 7\%$ de diferencia respecto a métodos químicos).

En este caso, no se aplica directamente el método TGA-PKM, pero sí se aprovecha su planteamiento de considerar la descomposición global como una suma ponderada de las curvas de cada componente. La diferencia fundamental es que, **en lugar de representar cada componente con un número determinado de pseudocomponentes y modelos de primer orden, se utilizarán los modelos de reacción reales que previamente se han identificado y validado para cada componente**. Esto supone un nivel de descripción más ajustado a la cinética observada experimentalmente.

Así, la simulación de la descomposición de las mezclas se llevó a cabo considerando:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\text{mezcla}} = \sum_i w_i \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_i \quad (3.34)$$

donde w_i corresponde a la fracción molar de cada componente y $\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_i$ su contribución

modelada individualmente con su mecanismo real, ecuaciones (3.23), (3.27) y (3.31) para celulosa, xilano y lignina respectivamente.

El procedimiento de resolución numérica es el mismo que el empleado en la reconstrucción de cada componente individual; con la diferencia de que en este caso se resuelven de forma simultánea las tres incógnitas correspondientes a cada constituyente y, posteriormente, se ponderan sus contribuciones de acuerdo con la fracción másica de la muestra.

En la figura 3.14, se muestran las reconstrucciones de las 5 muestras⁹:

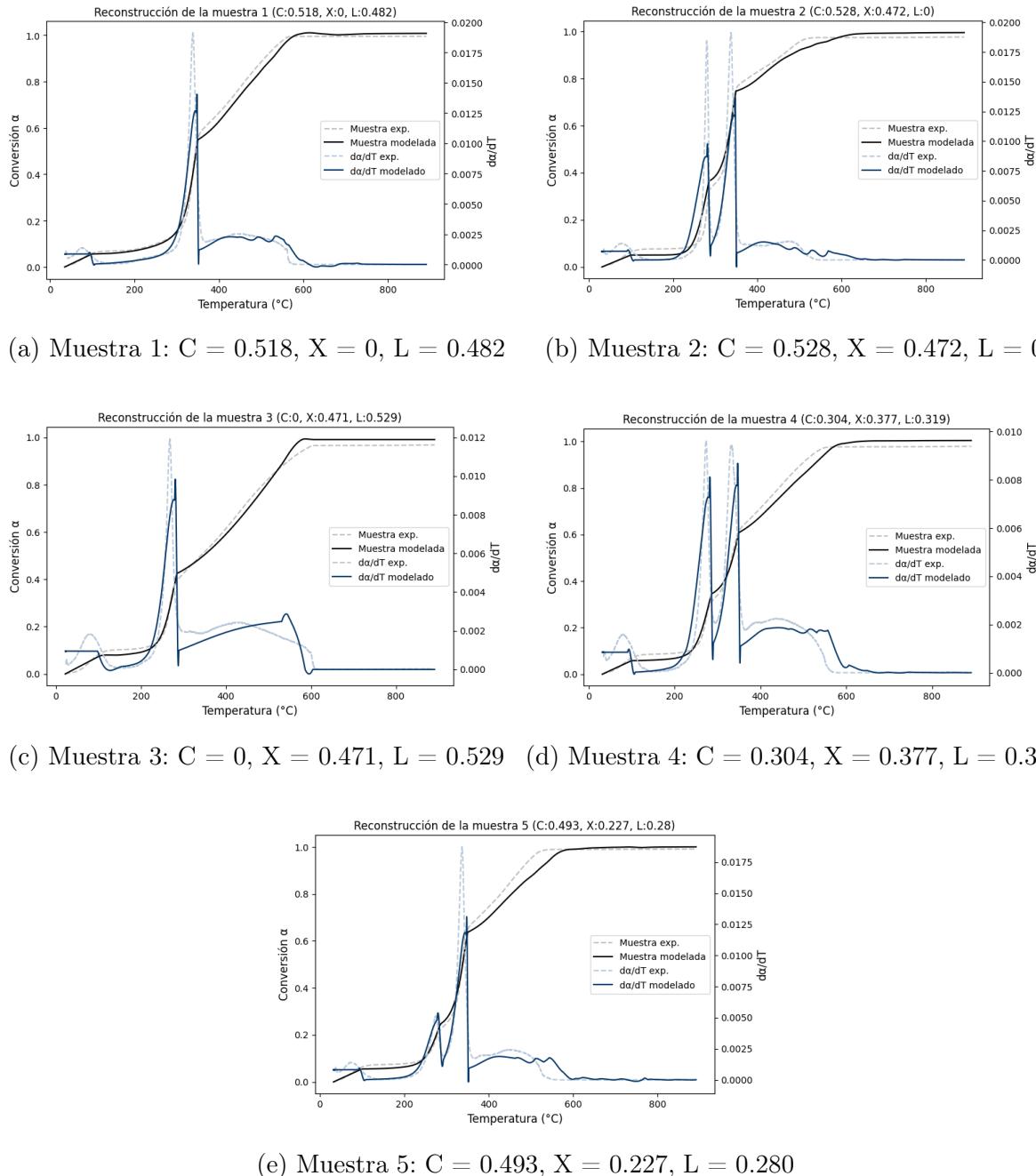


Figura 3.14: Reconstrucción de curvas TG y DTG de las muestras lignocelulósicas de composición conocida analizadas en atmósfera de aire y $\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

⁹C: celulosa, X: xilano y L: lignina; la notación (ej. C=0, X=0.25, L=0.75) indica las fracciones másicas de cada componente en la muestra.

Los resultados muestran una muy buena concordancia entre las curvas experimentales (línea discontinua) y reconstruidas (línea continua), lo que refuerza la validez de considerar que los parámetros cinéticos obtenidos de los componentes puros permiten predecir de forma acertada la degradación térmica de mezclas con composiciones arbitrarias.

3.2.3. Simulación bajo diferentes velocidades de calentamiento

Una segunda validación de los modelos consistió en reconstruir la descomposición de una misma muestra bajo diferentes rampas de calentamiento ($\beta = 5, 10, 15, 20$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (figura 3.15). De este modo, evaluar el comportamiento del modelo en condiciones distintas a las de ajuste inicial constituye una prueba de su robustez y transferibilidad.

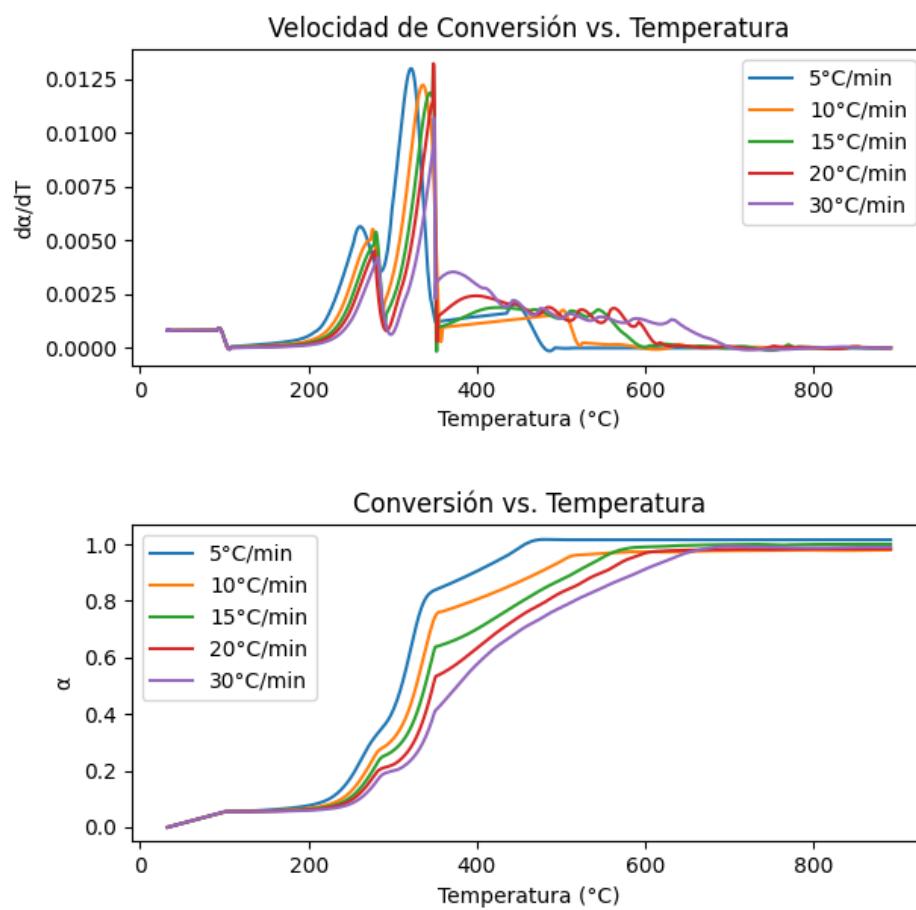


Figura 3.15: Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo diferentes rampas de calentamiento ($\beta = 5, 10, 15, 20$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Los resultados obtenidos muestran que:

- Para $\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la reconstrucción coincide casi exactamente con los datos experimentales, como era de esperar dado que es la velocidad de referencia.
- Para $\beta = 5, 10, 20$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, las curvas simuladas reproducen de forma coherente los principales rasgos de las curvas experimentales, manteniendo la forma global

y los picos característicos de descomposición. Además, los picos de la curva DTG se desplazan hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la rampa de calentamiento, tal y como se adelanto en el apartado 3.2, *influencia de la velocidad de calentamiento*.

El hecho de que las simulaciones reproduzcan estas tendencias indica que el modelo no solo ajusta bien la cinética a la rampa de referencia, sino que también capta el comportamiento físico esperado bajo diferentes condiciones térmicas.

En conclusión, aunque aparecen pequeñas desviaciones en la anchura o en la posición exacta de los picos a $\beta \neq 15^\circ\text{C}/\text{min}$, el modelo demuestra ser coherente y fiable al replicar la respuesta típica de la biomasa ante diferentes velocidades de calentamiento.

3.2.4. Simulación bajo perfiles de temperatura reales

Finalmente, se simuló el comportamiento de la muestra 5 bajo distintos perfiles de temperatura más cercanos a situaciones reales de incendio o exposición al fuego, a fin de explorar la aplicabilidad del modelo fuera de condiciones de laboratorio.

A diferencia de los casos anteriores, en los que la integración de la EDO se realizaba sobre el rango de temperaturas experimentales con una velocidad de calentamiento constante β , en este caso la evolución térmica está definida por una función $T(t)$. Por lo tanto, la ecuación diferencial a resolver debe plantearse en términos de la derivada temporal de la conversión (ecuación (3.2)). De este modo, para cada componente i (celulosa, xilano y lignina) la EDO a resolver es:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT(t)} \right) f_i(\alpha), \quad (3.35)$$

y la contribución global de la mezcla se obtiene mediante la suma ponderada de cada fracción mäsica:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{mezcla}} = \sum_i w_i \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i. \quad (3.36)$$

Los valores de T en cada instante se calculan directamente a partir de la función de temperatura $T(t)$ definida para el escenario simulado.

Curva ISO 834 modificada

La curva de fuego ISO 834 es una curva estandarizada de tiempo-temperatura que se utiliza en las pruebas de resistencia al fuego de elementos de construcción [42]. Su evolución se caracteriza por un rápido incremento de la temperatura en los primeros minutos y un crecimiento logarítmico posterior. Partiendo de esa base y tomando como referencia la evolución de temperatura propuesta por P. Cantor *et al.* [43] donde se distinguen tres fases: crecimiento, meseta y enfriamiento, se ha modificado la ISO 834, resultando en la siguiente curva de temperatura:

$$T(t) = \begin{cases} T_{\text{amb}} + (T_{\text{max}} - T_{\text{amb}})(1 - e^{-kt}), & 0 \leq t \leq t_{\text{crecimiento}}, \\ T_{\text{max}}, & t_{\text{crecimiento}} < t \leq t_{\text{meseta}}, \\ T_{\text{amb}} + (T_{\text{max}} - T_{\text{amb}}) e^{-\frac{t-t_{\text{meseta}}}{\tau}}, & t_{\text{meseta}} < t \leq t_{\text{total}}. \end{cases} \quad (3.37)$$

siendo:

$$k = -\frac{\ln(0,05)}{t_{\text{crecimiento}}}. \quad (3.38)$$

$$T_{\text{amb}} = 25 + 273 \text{ K}, \quad T_{\text{max}} = 600 + 273 \text{ K}, \quad (3.39)$$

$$t_{\text{crecimiento}} = 10 \text{ min}, \quad t_{\text{meseta}} = 30 \text{ min}, \quad t_{\text{total}} = 60 \text{ min}, \quad \tau = 15 \text{ min}. \quad (3.40)$$

Se realizaron cuatro simulaciones variando la temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos: 200 °C, 400 °C, 600 °C y 800 °C (figura 3.16).

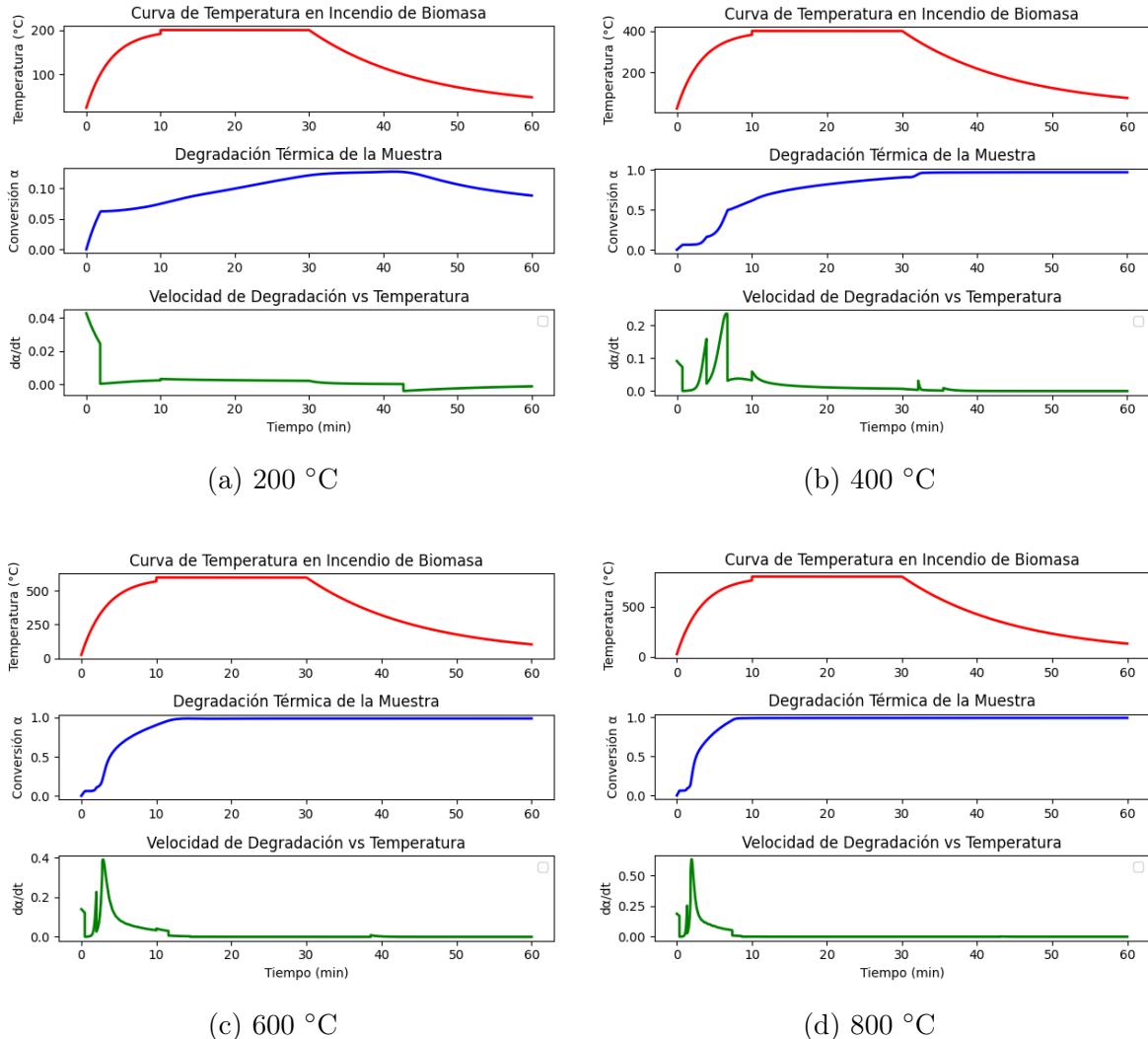


Figura 3.16: Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura ISO 834 modificada, alcanzando distintas temperaturas máximas a los 10 minutos.

Los resultados muestran, como era esperable, una descomposición muy dependiente de la temperatura máxima alcanzada:

- Para 200 °C, la pérdida de masa de la muestra es mínima (principalmente por eliminación de humedad y compuestos volátiles ligeros), ya que 200 °C está por debajo del rango típico de degradación térmica de la celulosa ($\approx 320\text{--}370\text{ }^{\circ}\text{C}$) y del xilano ($\approx 200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Para 400 °C, aparece una degradación parcial (alrededor del 60 % cuando se alcanza la temperatura máxima de 400 °C), asociada a la descomposición del xilano y parte de celulosa. Dado que se mantiene esta temperatura a lo largo del tiempo, se consigue una degradación total de la muestra.
- Para 600 °C y 800 °C, la degradación es completa, siendo más rápida en el escenario de 800 °C (como era de esperar, la velocidad de reacción es mayor al aumentar la temperatura).

Curva logarítmica

Con ayuda de ChatGPT [44], se creó un perfil de calentamiento de carácter logarítmico. En dicho perfil, a diferencia del ISO 834 modificado, se elimina la meseta central y se considera un aumento más gradual de temperatura. La temperatura crece rápidamente en los primeros instantes hasta alcanzar la T_{max} en 20 minutos y después se va atenuando lentamente hasta alcanzar la T_{amb} .

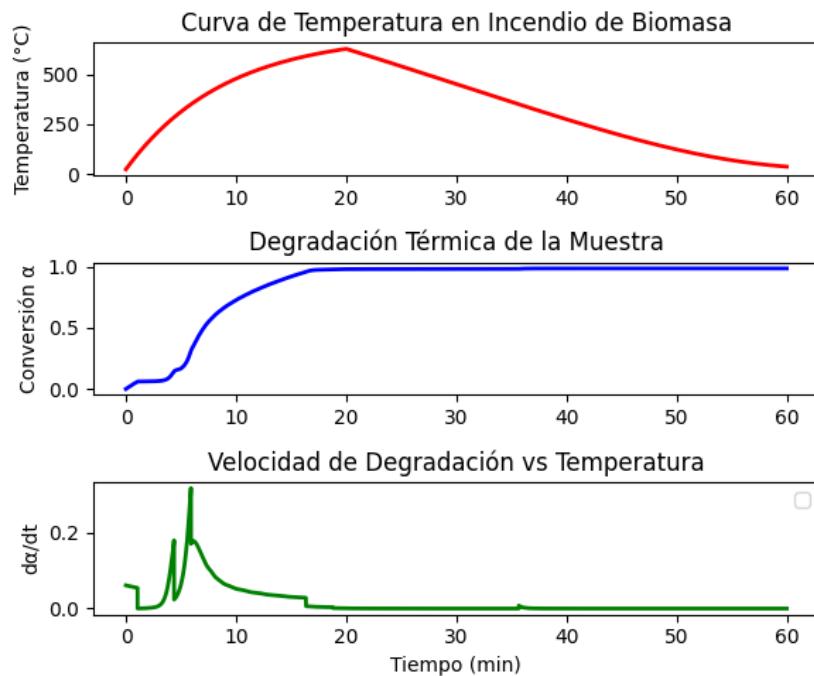


Figura 3.17: Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura logarítmica alcanzando 700°C en 20 min.

Los resultados muestran una degradación progresiva y más extendida en el tiempo en comparación con la ISO 834, lo que es coherente con escenarios de combustión lenta en

biomasa, donde la liberación de volátiles y la combustión de lignina se prolongan durante varios minutos.

Observando la curva DTG se logran diferenciar los picos correspondientes a cada componente; xilano, celulosa y un *pico* más amplio al final, correspondiente a la degradación de la lignina. Debido a la elevada temperatura pico y la presencia de oxígeno, la biomasa acaba prácticamente consumida al final del episodio térmico.

Curva exponencial

De la misma manera, se propuso un perfil de carácter exponencial, en el que la temperatura aumenta de forma acelerada con el tiempo, alcanzando 700 °C en 15 minutos y tras ello se atenúa (esta vez sin llegar a la T_{amb}).

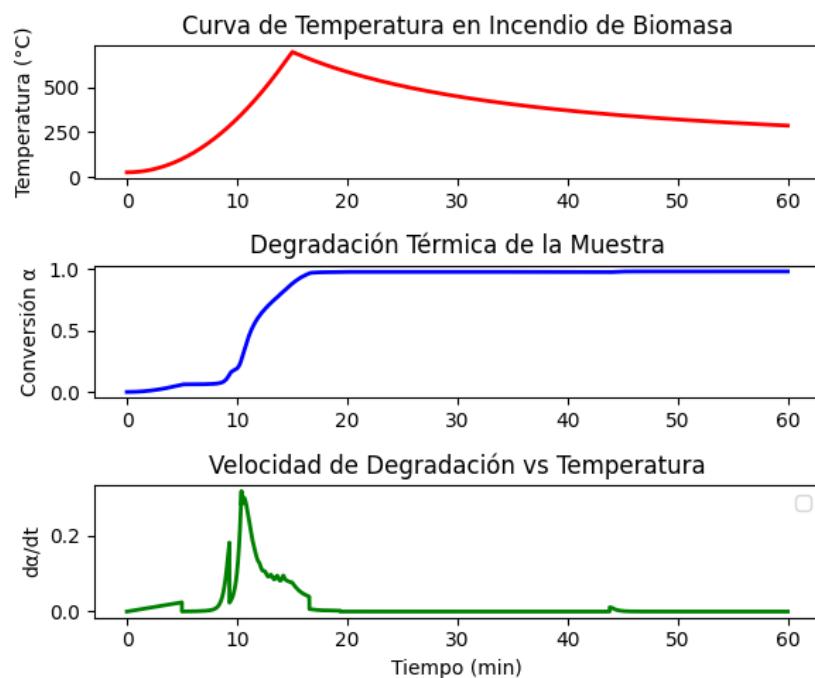


Figura 3.18: Simulación de la descomposición de la muestra 5 bajo la curva de temperatura exponencial alcanzando 700°C en 15 min.

Comparando estos resultados con los arrojados por el perfil de temperaturas logarítmico, se observa que tanto la degradación del xilano como de la celulosa ocurren más tarde. Esto es lo esperado, dado que el crecimiento de la temperatura es menos acelerado, corroborando la importancia de la temperatura y de su derivada temporal en la degradación de la biomasa lignocelulósica. Asimismo, dado que se alcanza la temperatura máxima antes, la degradación de la lignina aparece más contraída en el tiempo. Finalmente, el hecho de no llegar a la temperatura ambiente tras la degradación no tiene ningún impacto aparente.

ACOPLAMIENTO CON MODELO DE INCENDIOS FORESTALES

4.1. Modelo de referencia y modificación propuesta

El siguiente paso consiste en integrar la caracterización cinética obtenida para los principales componentes lignocelulósicos en un modelo físico-matemático de propagación de incendios forestales. Para ello se emplea el modelo de **advección-difusión-reacción (ADR)** desarrollado y analizado por Reisch *et al.* [13], ampliamente utilizado para estudiar la interacción entre transferencia de calor, combustión y dinámica del frente de fuego.

4.1.1. El modelo ADR de Reisch *et al.*

Este modelo se formula a partir de un balance de energía planteado sobre un volumen de control V que representa un sector del ecosistema forestal. Dicho volumen se concibe como una “caja negra”: lo que ocurre en su interior (combustión, generación de gases, procesos microestructurales) no se describe de forma explícita, sino a través de magnitudes promedio como la **temperatura** $T(x, y, t)$ y la **fracción de biomasa remanente** $Y(x, y, t)$. De este modo, lo que gobierna la dinámica es únicamente la interacción energética entre esta “caja negra” y el entorno a través de distintos flujos de calor.

El punto de partida es la ecuación de conservación de la energía en el volumen de control (4.1):

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho e dV + \int_{\partial V} \rho e \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d\Gamma = \dot{Q}_{\text{cond}} - \dot{Q}_{\text{conv}} + \dot{Q}_{\text{rad}} + \dot{Q}_{\text{reac}}, \quad (4.1)$$

donde ρ es la densidad (aproximada por la de la biomasa sólida), e la energía específica, \mathbf{v} la velocidad de viento que genera el transporte advectivo, y \dot{Q}_{cond} , \dot{Q}_{conv} , \dot{Q}_{rad} , \dot{Q}_{reac} representan los flujos de calor por conducción, convección, radiación y reacción, respectivamente (expresados en W/m³). La figura 4.1, adaptada de Reisch *et al.* [13], ilustra gráficamente estos flujos de energía en el dominio bidimensional.

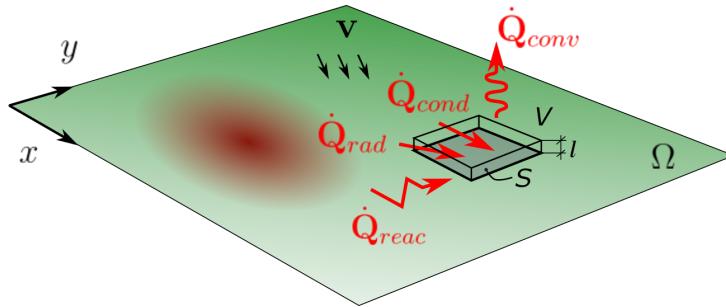


Figura 4.1: Representación esquemática de los principales flujos de calor en el volumen de control del modelo ADR.

Las principales **hipótesis** del modelo son:

- **Homogeneización vertical:** se considera una capa forestal de espesor constante l , de modo que todas las variables representan valores medios en altura.
- **Volumen de control simplificado:** la mezcla biomasa-aire se modela como un continuo homogéneo caracterizado por temperatura y fracción de biomasa.
- **Interacción con el entorno:** el balance energético del sistema incluye tanto los flujos de calor que atraviesan la frontera del volumen de control (convección, conducción y radiación) como el calor generado por las reacciones de combustión en su interior.
- **Incompresibilidad y omisión de efectos menores:** se descartan la compresibilidad del aire y la disipación viscosa.

4.1.2. Submodelo de parámetros concentrados (0D)

A fin de analizar de forma aislada los efectos convectivos y reactivos, el trabajo de Reisch *et al.* propone un **submodelo de parámetros concentrados** (espacialmente agregado), en el que se eliminan los términos difusivos y, por tanto, la dependencia espacial de las variables del sistema. Así, el sistema resultante se reduce a un conjunto de EDOs (4.2):

$$\begin{cases} \rho C \frac{dT}{dt} = -h(T - T_\infty) + \Psi(T) \rho H Y, \\ \frac{dY}{dt} = -\Psi(T) Y, \end{cases} \quad (4.2)$$

donde:

- T es la temperatura media del sistema [K].
- Y es la fracción de biomasa remanente (adimensional, $Y \in [0, 1]$).
- $\Psi(T)$ es la función de combustión dependiente de la temperatura [s^{-1}].
- ρ es la densidad aparente del medio (aproximada por la biomasa sólida) [kg/m^3].
- C es la capacidad calorífica específica de la mezcla biomasa-aire [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$].

- h es el coeficiente de intercambio de calor con el entorno (pérdidas convectivas) [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$].
- T_∞ es la temperatura ambiente [K].
- H es el poder calorífico del combustible [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$].

La función de combustión $\Psi(T)$

La función reactiva $\Psi(T)$ se define siguiendo una ley de Arrhenius simplificada:

$$\Psi(T) = s(T) A \exp\left(-\frac{T_{ac}}{T}\right), \quad (4.3)$$

con A el factor preexponencial y $T_{ac} = E_a/R$ la temperatura de activación. La función $s(T)$ es una **función escalón** que determina la ignición:

$$s(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_{pc}, \\ 1 & \text{si } T \geq T_{pc}, \end{cases}$$

de modo que la reacción sólo se activa cuando el sistema alcanza la temperatura crítica T_{pc} . Esta formulación introduce un comportamiento no lineal y una dinámica de tipo “encendido-apagado”.

Resolución y resultados de la implementación

En el artículo de Reisch *et al.* [13], el sistema de parámetros concentrados se estudia como un problema de EDOs no lineales. Se demuestra la existencia y unicidad de soluciones, el acotamiento de las trayectorias (con T y Y en rangos físicos realistas) y la existencia de una línea continua de estados estacionarios (T_∞, Y^*) .

La integración numérica se realiza con esquemas de Runge–Kutta implícitos y explícitos, lo que permite resolver con estabilidad la dinámica no lineal del modelo. Los resultados obtenidos muestran que:

- La **temperatura** muestra una fase inicial de incremento por la liberación de calor de combustión y luego desciende hasta el valor ambiental T_∞ . El cambio de pendiente en el enfriamiento se debe a que, tras consumirse la mayor parte de la biomasa y desactivarse la reacción al caer por debajo de T_{pc} , la dinámica queda gobernada principalmente por las pérdidas convectivas.
- La **biomasa remanente** decrece rápidamente en los primeros instantes hasta estabilizarse en un valor Y^* , relativamente independiente de la biomasa inicial Y_0 .
- En el **espacio de fases** (T, Y) , las trayectorias convergen hacia la línea de puntos estacionarios, mostrando un comportamiento típico de relajación térmica y pérdida de masa.

Este submodelo proporciona, por tanto, un marco simplificado pero robusto para explorar la dinámica fundamental de la combustión en incendios forestales, constituyendo la base sobre la cual se introducen posteriormente los procesos espaciales (advección y difusión) en el modelo ADR completo.

4.1.3. Modificación propuesta

La novedad introducida en este TFG se centra en la definición del término reactivo. En lugar de representar la combustión con un único término exponencial global, que es incapaz de reproducir la cinética real, **se sustituye la dinámica de dY/dt por la descomposición lignocelulósica detallada**, construida a partir de los modelos cinéticos validados en este trabajo para celulosa, xilano y lignina. De este modo, la reacción se formula como una combinación ponderada de contribuciones específicas:

$$G(t) = w_{\text{cel}} g_{\text{cel}}(t) + w_{\text{xil}} g_{\text{xil}}(t) + w_{\text{lig}} g_{\text{lig}}(t), \quad (4.4)$$

donde w_i representan las fracciones másicas de cada componente y $g_i = (d\alpha/dt)_i$ son las velocidades de descomposición previamente modeladas y validadas para cada componente en atmósfera oxidante, donde $i = \{\text{cel}, \text{xil}, \text{lig}\}$. Estas funciones se detallan para celulosa, xilano y lignina en las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.7).

Celulosa

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} \frac{0,25}{373}, & T \leq 373 \text{ K}, \\ 3 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{138 \cdot 10^3}{RT}\right) \left[1,5(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}\right], & 373 < T \leq 623 \text{ K}, \\ 2 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^4, & T > 623 \text{ K}. \end{cases} \quad (4.5)$$

Xilano

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} \frac{0,30}{373}, & T \leq 373 \text{ K}, \\ 9,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{148 \cdot 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{1,5}, & 373 < T \leq 558 \text{ K}, \\ 2 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{40 \cdot 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{1,5}, & T > 558 \text{ K}. \end{cases} \quad (4.6)$$

Lignina

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} \frac{0,40}{373}, & T \leq 373 \text{ K}, \\ 3 \cdot 10^1 \exp\left(-\frac{38 \cdot 10^3}{RT}\right) \frac{1}{2\alpha}, & T > 373 \text{ K}. \end{cases} \quad (4.7)$$

4.1.4. Resolución acoplada

Finalmente, el proceso de resolución se plantea como una **predicción acoplada** de la evolución de la temperatura y de la conversión global de la biomasa. La ecuación diferencial que gobierna la temperatura se expresa como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-h_{\text{loss}}(T - T_{\infty}) + \rho H G(t)}{\rho C}, \quad (4.8)$$

De este modo, el modelo acoplado incorpora directamente la cinética experimental de los componentes lignocelulósicos en el marco del ADR, ofreciendo una representación más realista de la fase de combustión y de los intercambios de energía con el entorno.

4.2. Resultados

En el apartado anterior 4.1 se expuso el procedimiento teórico previsto para la integración del submodelo de parámetros concentrados (0D), incluyendo la formulación de la resolución acoplada. En esta sección, en cambio, se presentan los resultados correspondientes a la aplicación práctica del modelo sobre la **muestra 5**. El análisis se organiza en dos fases: (i) un análisis desacoplado, que sirve de enlace entre la caracterización térmica y la predicción acoplada, y (ii) la resolución acoplada propiamente dicha, donde la cinética lignocelulósica alimenta el balance energético.

4.2.1. Análisis desacoplado (fuente térmica prescrita)

En este análisis desacoplado, en lugar de obtener el flujo volumétrico de calor reactivo como $\rho H G(t)$ (véase ec. (4.8)), se prescribe directamente una fuente $q_{\text{vol}}(T)$ construida a partir de los datos experimentales del DSC. Esto permite aislar el balance energético de la retroalimentación cinética y verificar la coherencia termo–calorimétrica del término reactivo. Además, se incluye un término de precalentamiento tipo Newton, para representar el aporte térmico externo durante el encendido (p. ej., radiación o convección procedente de la llama o de zonas vecinas) y modelar la histéresis asociada al umbral T_{thr} , lo que evita una extinción prematura cuando $T < T_{\text{thr}}$.

Se plantea la evolución térmica de la **muestra 5** a partir del balance energético agregado

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-h_{\text{loss}}[T - T_{\infty}] + \dot{q}_{\text{vol}}(T) + \dot{q}_{\text{pre}}(T)}{\rho C}, \quad (4.9)$$

donde los términos de precalentamiento y fuente volumétrica se modelan como

$$\dot{q}_{\text{pre}}(T) = h_{\text{heat}} [T_{\text{thr}} - T], \quad (4.10)$$

$$\dot{q}_{\text{vol}}(T) = \dot{q}_n(T) \cdot \rho \cdot 10^3, \quad (4.11)$$

siendo $\dot{q}_n(T)$ la señal calorimétrica DSC (flujo de calor específico) en W/g, que se obtiene de los datos experimentales.

El proceso mediante el cual se modela la señal calorimétrica es el que se detalla a continuación:

1. A partir de las energías específicas de las fases endotérmica y exotérmica determinadas experimentalmente mediante DSC, E_{endo} y E_{exo} (J/kg), se define una función de temperatura con forma de *campana* (p. ej. suma de gaussianas¹), $\phi(T)$ (J/(kg K)), tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(T) dT = E_{\text{endo}} + E_{\text{exo}},$$

y cada contribución reproduce el signo y la localización térmica observada en la señal DSC.

2. Se transforma a flujo de calor másico por unidad de tiempo usando la razón de calentamiento β (K/s):

$$\dot{q}_n(T) = \frac{\beta}{10^3} \phi(T) \quad (\text{W/g}). \quad (4.12)$$

3. Finalmente, se pasa a fuente volumétrica multiplicando por la densidad ρ (kg/m³) y por 10³ (g/kg):

$$\dot{q}_{\text{vol}}(T) = \rho \cdot 10^3 \cdot \dot{q}_n(T), \quad (4.13)$$

La figura 4.2 compara la curva DSC modelada $\dot{q}_n(T)$ con la experimental de la muestra 5.

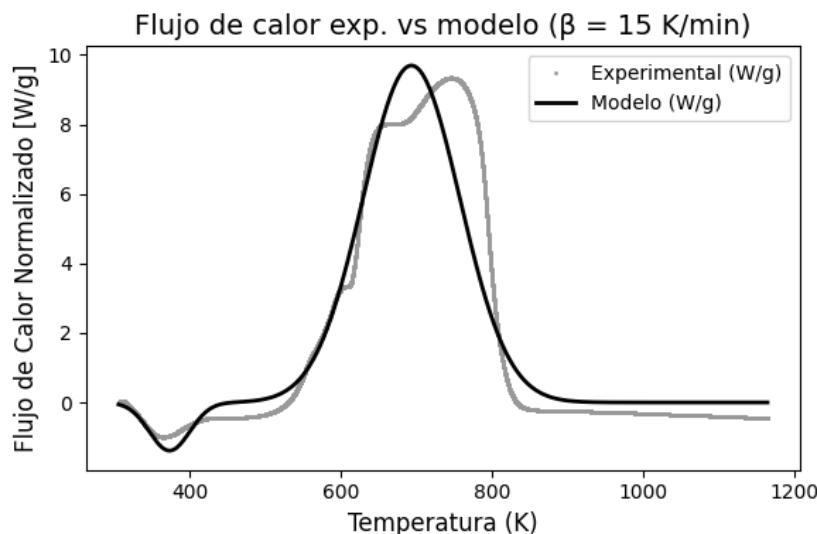


Figura 4.2: Curva DSC de la muestra 5: comparación entre señal experimental y modelada.

¹Distribuciones normales en T

Se puede observar en la figura 4.2 que el modelo reproduce el pequeño tramo endotérmico inicial y el pico exotérmico principal en el intervalo de temperaturas característico de la mezcla lignocelulósica.

Los parámetros empleados en el análisis desacoplado se han extraído de Reisch *et al.* [13] y se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros empleados en el análisis desacoplado.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
<i>Precalentamiento (Newton/histéresis)</i>			
Coeficiente de precalentamiento	h_{heat}	2500	$\text{W}/(\text{m}^3 \text{K})$
Umbral térmico	T_{thr}	800	K
<i>Condición inicial y propiedades</i>			
Temperatura inicial	T_0	300	K
Conversión inicial	α_0	0	—
Densidad aparente	ρ	50	kg/m^3
Calor específico	C	2000	$\text{J}/(\text{kg K})$
<i>Pérdidas convectivas (volumétricas)</i>			
Coeficiente de pérdidas	h_{loss}	2000	$\text{W}/(\text{m}^3 \text{K})$
Temperatura ambiente	T_∞	300	K

Con estos valores, se integra la ecuación (4.9) mediante un esquema de RK45 con control adaptativo del paso, en un intervalo de 600 s (equivalente a 10 min) obteniéndose las curvas de $T(t)$ y $\alpha(t)$ mostradas en la figura 4.3.

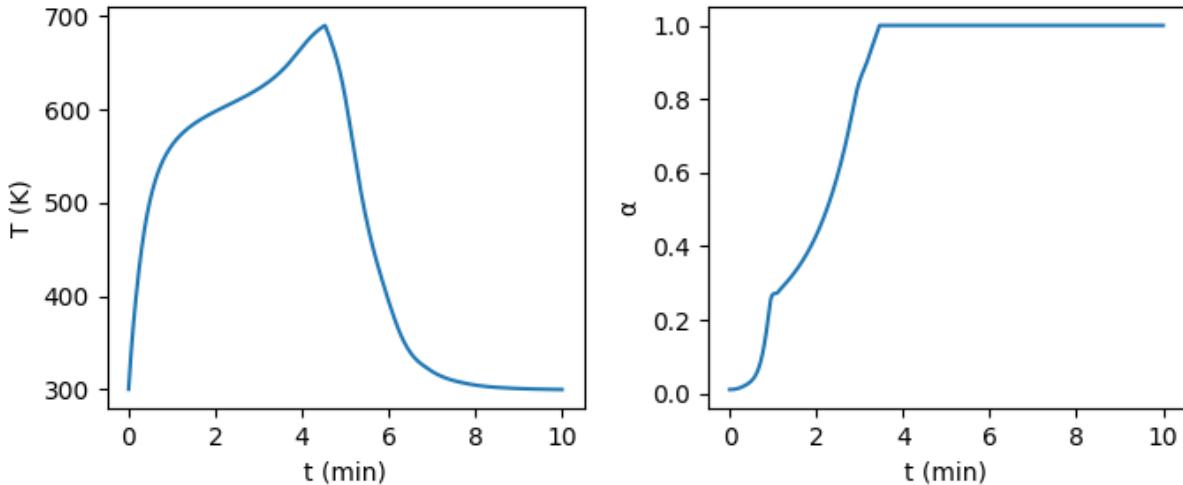


Figura 4.3: Resultados del análisis desacoplado en la muestra 5. Evolución de la temperatura $T(t)$ (izquierda) resolviendo (4.9), y conversión de la muestra $\alpha(t)$ (derecha) evaluada en postproceso a partir de $T(t)$.

Dichas curvas recogen el comportamiento esperado: primero un **calentamiento rápido**

debido a la combinación de $\dot{q}_{\text{pre}} > 0$ mientras $T < T_{\text{thr}}$ y al incremento de $\dot{q}_{\text{vol}}(T)$ al entrar en la banda exotérmica; a continuación se observa un **enfriamiento** cuando decae \dot{q}_{vol} y el balance pasa a estar gobernado por \dot{q}_{enf} , relajando T hacia T_∞ .

En cuanto a los cambios de pendiente, a bajas temperaturas el *dip* endotérmico teóricamente tendería a neutralizar dT/dt , pero su efecto resulta apenas apreciable porque el arranque está dominado por \dot{q}_{pre} . A medida que T crece, los dos términos de tipo Newton (precalentamiento y enfriamiento) prácticamente se contrarrestan, de modo que la pendiente local queda regida principalmente por $\dot{q}_{\text{vol}}(T)$; en ese régimen se aprecia un ligero aumento de dT/dt alrededor de $T \approx 650$ K, coherente con el incremento de $\dot{q}_n(T)$ en la curva DSC modelada. Muy cerca de T_{thr} , el aporte de \dot{q}_{pre} se vuelve prácticamente nulo por construcción, mientras que la magnitud de \dot{q}_{enf} crece linealmente con $T - T_\infty$; por ello, el descenso posterior queda dominado por el enfriamiento newtoniano.

La conversión $\alpha(t)$, evaluada en postproceso a partir de $T(t)$ con las leyes cinéticas identificadas y ponderadas por la composición de la muestra 5, crece monótonamente con una sigmoidal rápida asociada a xilano/celulosa y una cola más gradual atribuible a la lignina.

4.2.2. Predicción acoplada (cinética → fuente reactiva)

Partiendo del esquema acoplado básico de (4.8), en la fase de calibración se introduce un término de pérdidas volumétrico dependiente de la temperatura que recoge simultáneamente convección y radiación, además del ya incluido término de precalentamiento (\dot{q}_{pre}). La ecuación de energía queda

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-U_{\text{vol}}(T)[T - T_\infty] + \rho H_{\text{eff}} G(t) + \dot{q}_{\text{pre}}(T)}{\rho C}, \quad (4.14)$$

donde $\dot{q}_{\text{pre}}(T) = h_{\text{heat}}(T_{\text{thr}} - T)$ mientras $T < T_{\text{thr}}$, y el coeficiente efectivo de pérdidas se define como

$$U_{\text{vol}}(T) = h_{\text{loss}} + c_r \left(\frac{S}{V}\right) \varepsilon \sigma_{\text{SB}} (T^2 + T_\infty^2)(T + T_\infty). \quad (4.15)$$

En (4.15), h_{loss} es el coeficiente convectivo volumétrico ($\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$), S/V la razón superficie/volumen del lecho (m^{-1}), ε la emisividad (—), σ_{SB} la constante de Stefan–Boltzmann ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$) y $c_r \in [0, 1]$ un coeficiente de activación radiativa (—) que permite activar/desactivar o ponderar la contribución radiativa. Esta formulación reescribe el intercambio radiativo neto por unidad de volumen,

$$\dot{q}_{\text{rad}} = c_r (S/V) \varepsilon \sigma_{\text{SB}} (T^4 - T_\infty^4),$$

en forma “tipo Newton” usando la factorización $T^4 - T_\infty^4 = (T - T_\infty)(T + T_\infty)(T^2 + T_\infty^2)$, lo que permite mantener la estructura de (4.14) y, al mismo tiempo, capturar la intensificación de pérdidas a altas temperaturas. [45].

Los parámetros que difieren del caso desacoplado se resumen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros adicionales/ajustados para la predicción acoplada.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Emisividad	ε	0.90	—
Constante de Stefan–Boltzmann	σ_{SB}	$5,67 \times 10^{-8}$	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-4}$
Superficie/volumen efectiva	S/V	200.0	m^{-1}
Coef. activación radiativa	c_r	1	—
Poder calorífico efectivo	H_{eff}	$5,85 \times 10^6$	J kg^{-1}
Densidad efectiva (vol. control)	ρ	500.0	kg m^{-3}

El valor de $\rho = 500 \text{ kg m}^{-3}$ se interpreta como densidad efectiva del sólido dentro del volumen de control, distinta de la usada en el análisis desacoplado. Esta elección concentra la masa reactiva por unidad de volumen —y, por tanto, la *densidad de energía* ρH_{eff} — de forma coherente con un lecho parcialmente compactado.

En cuanto a la radiación, se adopta $c_r = 1$, es decir, activación plena de la contribución radiativa en $U_{\text{vol}}(T)$: tras la calibración, este valor reproduce mejor² la altura y la temporización del pulso térmico y es físicamente consistente en el rango de temperaturas de interés ($T \gtrsim 600 \text{ K}$), donde las pérdidas radiativas crecen de forma marcada. Por su parte, $H_{\text{eff}} = 5,85 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$ se obtiene experimentalmente a partir de la integración del calor liberado por la mezcla (curvas DSC/ensayos calorimétricos).

En la figura 4.4 se muestran los resultados de la predicción acoplada, tras integrar (4.14) con el método RK45 (paso adaptativo).

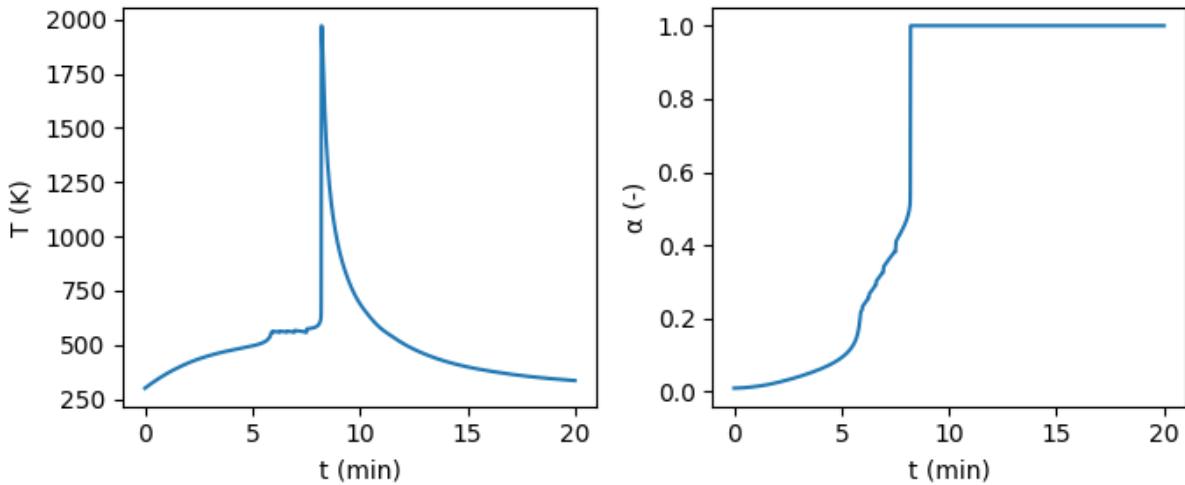


Figura 4.4: Resultados de la predicción acoplada de la muestra 5: temperatura $T(t)$ (izquierda) y conversión $\alpha(t)$ (derecha) obtenidas al integrar (4.14) con RK45 (paso adaptativo).

Adicionalmente, la figura 4.5 presenta un zoom del intervalo $t \in [0, 8,3] \text{ min}$ para detallar la fase inicial.

²Siendo 2000 K el mínimo valor que se consigue calibrar

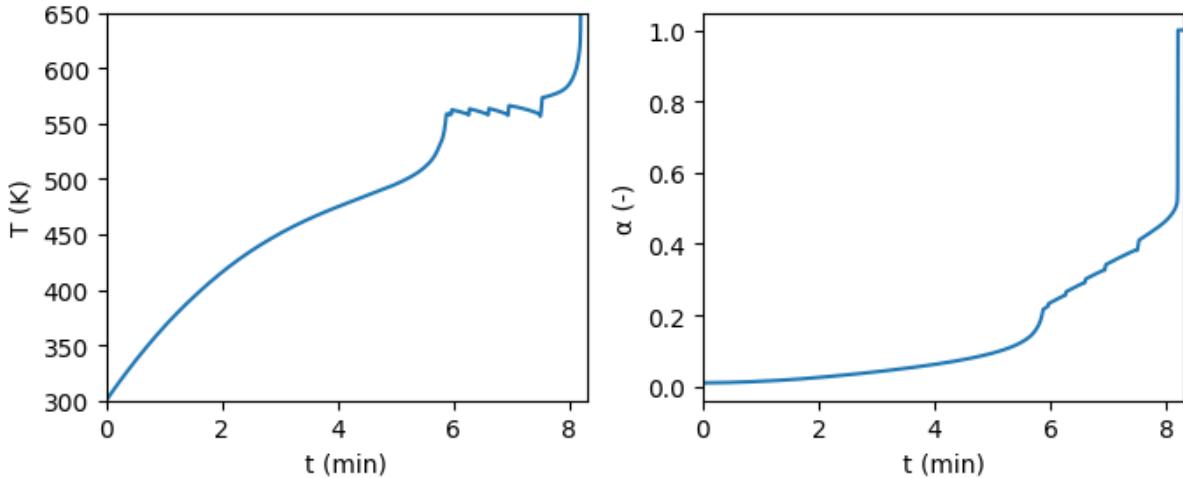


Figura 4.5: Detalle temporal (zoom) de la predicción acoplada en el intervalo $t \in [0 - 8,3]$ min.

De forma cualitativa se observa el patrón esperado: un calentamiento de la muestra acompañado por su descomposición continua, seguido de un enfriamiento gobernado por el término de pérdidas $U_{\text{vol}}(T)[T - T_{\infty}]$.

El pico acusado en torno a $t \approx 8$ min se explica por el propio planteamiento acoplado propuesto por Reisch *et al.* [13], en el que la fuente reactiva $\rho H_{\text{eff}}G(T, \alpha)$ es directamente proporcional a la tasa de degradación (curva DTG): cuando T entra en la ventana donde G alcanza su máximo (en torno a $T \simeq 600$ K), la generación de calor supera transitoriamente a las pérdidas y el sistema experimenta una aceleración térmica, lo que se traduce en una pendiente muy elevada de $T(t)$ y un aumento casi vertical de $\alpha(t)$.

En condiciones reales bajo atmósfera oxidante, el máximo del flujo de calor neto suele aparecer ligeramente después del máximo de $d\alpha/dt$. Este desplazamiento puede justificarse por: (i) retardo térmico y almacenamiento de energía sensible ($\rho C dT/dt$), de modo que parte del calor generado no se refleja instantáneamente en la señal; (ii) limitaciones de transporte y mezcla (difusión de O_2 en la matriz y oxidación heterogénea de volátiles/carbón), que requieren temperaturas algo mayores para liberar todo el calor de oxidación; y (iii) pérdidas (convección/radiación) que crecen con T y modifican el balance instantáneo entre calor generado y calor medido. En conjunto, ello desplaza el pico calorimétrico respecto al máximo cinético, mientras que el modelo acoplado idealizado $\rho H_{\text{eff}}G$ tiende a alinearlos y a realzar la pendiente.

El esquema desacoplado permite validar la coherencia termo–calorimétrica (forma de $\dot{q}_{\text{vol}}(T)$ y respuesta $T(t)$), mientras que el esquema acoplado proporciona la predicción física donde la cinética gobierna la fuente reactiva. En ambos casos, las simulaciones muestran el patrón esperado: *calentamiento rápido* por la liberación de calor de reacción y *enfriamiento convectivo posterior*, con una conversión global que crece monótonamente al atravesar la ventana térmica de reacción.

CONCLUSIONES

El presente trabajo ha permitido avanzar en la caracterización de la cinética de descomposición térmica de la biomasa lignocelulósica y en su integración en el modelo ADR para incendios forestales. A partir del análisis realizado, pueden extraerse varias conclusiones de interés.

En primer lugar, la obtención del triplete cinético ($E_a, A, f(\alpha)$) para celulosa, xilano y lignina mediante un enfoque combinado de métodos isoconversionales (FWO, Starink y Friedman) y de ajuste de modelo (Coats–Redfern y *master plots* de Criado) ha permitido describir con rigor el comportamiento térmico de cada componente bajo condiciones de atmósfera oxidante. Los resultados muestran diferencias claras en la energía de activación y en el mecanismo de reacción de cada componente, confirmando la validez del enfoque empleado. La reconstrucción de mezclas a partir de los parámetros obtenidos reproduce con buena fidelidad las curvas experimentales de termogravimetría y sus desplazamientos térmicos al variar la velocidad de calentamiento, lo que respalda la consistencia del análisis cinético y su potencial para aplicaciones posteriores.

En segundo lugar, la implementación de estos parámetros en el submodelo de parámetros concentrados 0D ha evidenciado la importancia de contar con una descripción precisa de la parte reactiva dentro del modelo general. La cinética química constituye el núcleo del término de reacción, que gobierna la liberación de calor y la evolución de la conversión del combustible. Contar con una caracterización fiel a la realidad permite representar de forma más verosímil los pulsos térmicos y la dinámica de combustión, y es esencial para el desarrollo de futuras herramientas de predicción de incendios forestales. Además, el comportamiento observado muestra una alta sensibilidad del sistema a pequeñas variaciones en los parámetros cinéticos, lo que sugiere que una calibración adecuada y basada en datos experimentales es clave para garantizar la robustez del modelo. Este hallazgo resulta especialmente relevante de cara a la extensión del trabajo hacia versiones bidimensionales o incluso tridimensionales del modelo ADR, donde la interacción entre la reacción química, el transporte térmico y la advección del frente de llama se vuelve aún más compleja.

Por todo ello, este TFG sienta las bases para integrar una cinética química más realista en modelos de propagación de incendios, ofreciendo un punto de partida para futuras investigaciones orientadas a mejorar la precisión y aplicabilidad del modelo ADR. La incorporación de la cinética detallada en modelos espaciales constituye el siguiente paso lógico para avanzar hacia simulaciones predictivas más fiables y, en última instancia, hacia el desarrollo de herramientas que puedan asistir en la gestión y prevención de incendios forestales en escenarios reales.

| A REPOSITORIO DE GITHUB

El código y los datos utilizados en este trabajo están disponibles en el siguiente enlace:

[Repositorio en GitHub](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Campen, “Wildfires and climate change.” NASA Science, 30-ene-2025. [En línea]. Disponible en: <https://science.nasa.gov/earth/explore/wildfires-and-climate-change/>, 2025. [Último acceso: agosto de 2025].
- [2] V. F. García and C. Santín, “Los incendios forestales extremos se han duplicado en intensidad y frecuencia en los últimos 20 años.” Wired, 09-jul-2024. [En línea]. Disponible en: <https://es.wired.com/articulos/incendios-forestales-extremos-han-duplicado-intensidad-y-frecuencia-en-ultimos-20-anos>, 2024. [Último acceso: agosto de 2025].
- [3] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), “Fao launches updated guidelines to tackle extreme wildfires.” Newsroom, 26-jul-2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.fao.org/newsroom/detail/faolaunch-updated-guidelines-to-tackle-extremewildfires/en>, 2024. [Último acceso: agosto de 2025].
- [4] L. Hernández *et al.*, “Incendios fuera de control. 20 años promoviendo la prevención.” WWF España, 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.wwf.es/?70740/Info_rme-Incendios-Forestales-2025. [Último acceso: agosto de 2025].
- [5] C. Álvarez, “Incendios de sexta generación: fuegos con capacidad para modificar la meteorología.” Ediciones EL PAÍS S.L, 13-sep-2021. [En línea]. Disponible en: <https://elpais.com/clima-y-medio-ambiente/2021-09-13/incendios-de-sexta-generacion-fuegos-con-capacidad-para-modificar-la-meteorologia.html>, 2021. [Último acceso: agosto de 2025].
- [6] L. Montilla, “España cierra su peor año de incendios: cuatro de cada diez hectáreas quemadas en la ue fueron en suelo español.” RTVE.es, 01-ene-2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.rtve.es/noticias/20230101/espana-cierra-peor-año-incendios-cuatro-cada-diez-hectareas-quemadas-union-europea/2413288.shtml>, 2023. [Último acceso: agosto de 2025].
- [7] Telemadrid, “¿será 2025 el peor año de incendios forestales en españa?.” Telemadrid, 18-ago-2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.telemadrid.es/noticias/sociedad/Sera-2025-el-peor-ano-de-incendios-forestales-en-Espana-0-2808019201--20250818064547.html>, 2025. [Último acceso: agosto de 2025].
- [8] DatosRTVE, “El incendio de tenerife se convierte en el peor de todo 2023 tras arrasar cerca de 15.000 hectáreas.” RTVE.es, 22-ago-2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.rtve.es/noticias/20230822/incendio-tenerife-peor-2023/2454379.shtml>, 2023. [Último acceso: agosto de 2025].

- [9] Servimedia, “Este año ha ardido el 53 % de la media de la superficie forestal de la última década.” Servimedia, 13-sep-2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.servimedia.es/noticias/este-ano-ha-ardido-53-media-superficie-forestal-ultima-decada/1410252553>, 2024. [Último acceso: agosto de 2025].
- [10] L. Montilla, “Balance de los incendios en España: más de 343.000 hectáreas arrasadas por el fuego en lo que va de año.” RTVE.es, 18-ago-2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.rtve.es/noticias/20250818/balance-incendios-espana-mas-343000-hectareas-arrasadas-por-fuego-va-ano/16700076.shtml>, 2025. [Último acceso: agosto de 2025].
- [11] C. Hidalgo, “España arde: esta es la enorme factura económica que dejan los incendios.” Ediciones EL PAÍS S.L, 12-ago-2025. [En línea]. Disponible en: <https://elpais.com/economia/negocios/2025-08-12/espana-arde-esta-es-la-enorme-factura-economica-que-dejan-los-incendios.html>, 2025. [Último acceso: agosto de 2025].
- [12] M. Asensio, L. Ferragut, and J. Simon, “A convection model for fire spread simulation,” *Applied Mathematics Letters*, vol. 18, no. 6, pp. 673–677, 2005. Special issue on the occasion of MEGA 2003.
- [13] C. Reisch, A. Navas-Montilla, and I. Özgen Xian, “Analytical and numerical insights into wildfire dynamics: Exploring the advection–diffusion–reaction model,” *Computers Mathematics with Applications*, vol. 158, pp. 179–198, 2024.
- [14] L. Nieding, C. Reisch, D. Langemann, and A. Navas-Montilla, “Impact of topography and combustion functions on fire front propagation in an advection-diffusion-reaction model for wildfires,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 59, no. 1, pp. 103–108, 2025. 11th Vienna International Conference on Mathematical Modelling MATHMOD 2025.
- [15] A. Navas-Montilla, C. Reisch, P. Diaz, and I. Özgen Xian, “Modeling wildfire dynamics through a physics-based approach incorporating fuel moisture and landscape heterogeneity,” *Environmental Modelling Software*, vol. 192, p. 106511, 2025.
- [16] C. De Blasio, *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, pp. 91–102. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [17] M. Venkatesh, P. Ravi, and S. P. Tewari, “Isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroimidazoles: Friedman method vs flynn–wall–ozawa method,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 40, pp. 10162–10169, 2013. PMID: 24028421.
- [18] K. Patidar, A. Singathia, M. Vashishtha, V. Kumar Sangal, and S. Upadhyaya, “Investigation of kinetic and thermodynamic parameters approaches to non-isothermal pyrolysis of mustard stalk using model-free and master plots methods,” *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 5, pp. 6–14, 2022.
- [19] K. Cheng, W. T. Winter, and A. J. Stipanovic, “A modulated-tga approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 9, pp. 1606–1615, 2012.

- [20] S. Zhao, Y. Luo, Y. Zhang, and Y. Long, “Experimental investigation of rice straw and model compound oxidative pyrolysis by in situ diffuse reflectance infrared fourier transform and coupled thermogravimetry–differential scanning calorimetry/mass spectrometry method,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 7, pp. 4361–4372, 2015.
- [21] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12, pp. 1781–1788, 2007.
- [22] JetBrains, “Pycharm: The python ide for professional developers.” <https://www.jetbrains.com/pycharm/>, 2025. Version 2024.2.6.
- [23] K. Açıkalın, “Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass,” *Bioresource Technology*, vol. 337, p. 125438, 2021.
- [24] F. J. Gotor, J. M. Criado, J. Malek, and N. Koga, “Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 46, pp. 10777–10782, 2000.
- [25] W. McKinney, “Data structures for statistical computing in python,” 2010.
- [26] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, and T. E. Oliphant, “Array programming with NumPy,” *Nature*, vol. 585, pp. 357–362, Sept. 2020.
- [27] J. D. Hunter, “Matplotlib: A 2d graphics environment,” *Computing in Science & Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 90–95, 2007.
- [28] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, and É. Duchesnay, “Scikit-learn: Machine learning in python,” *Journal of Machine Learning Research*, vol. 12, pp. 2825–2830, 2011.
- [29] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, İ. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors, “SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python,” *Nature Methods*, vol. 17, pp. 261–272, 2020.
- [30] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochimica Acta*, vol. 520, no. 1, pp. 1–19, 2011.

- [31] A. Khawam and D. R. Flanagan, “Basics and applications of solid-state kinetics: A pharmaceutical perspective**the authors dedicate this review to the memory of dr. david j.w. grant who passed away on december 9, 2005. dr. grant was an internationally known authority at the university of minnesota on the solid-state properties of drugs. he will be remembered as a kind, humble, and brilliant scholar.,” *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 95, no. 3, pp. 472–498, 2006.
- [32] G. I. Senum and R. T. Yang, “Rational approximations of the integral of the arrhenius function,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 11, no. 3, pp. 445–447, 1977.
- [33] J. H. Flynn, “The ‘temperature integral’ — its use and abuse,” *Thermochimica Acta*, vol. 300, no. 1, pp. 83–92, 1997. A Collection of Invited Papers in Celebration of Volume 300.
- [34] J. Liu, F. Zhong, W. Niu, J. Su, Z. Gao, and K. Zhang, “Effects of heating rate and gas atmosphere on the pyrolysis and combustion characteristics of different crop residues and the kinetics analysis,” *Energy*, vol. 175, pp. 320–332, 2019.
- [35] A. I. Osman, S. Fawzy, C. Farrell, A. H. Al-Muhtaseb, J. Harrison, S. Al-Mawali, and D. W. Rooney, “Comprehensive thermokinetic modelling and predictions of cellulose decomposition in isothermal, non-isothermal, and stepwise heating modes,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 161, p. 105427, 2022.
- [36] C. Sievert, C. Parmer, T. Hocking, S. Chamberlain, K. Ram, M. Corvellec, and P. Despouy, “plotly: Create interactive web graphics via plotly.js,” *Journal of Open Source Software*, vol. 2, no. 16, p. 433, 2017.
- [37] J. Dormand and P. Prince, “A family of embedded runge-kutta formulae,” *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 6, no. 1, pp. 19–26, 1980.
- [38] L. F. Shampine, “Some practical runge-kutta formulas,” *Mathematics of Computation*, vol. 46, pp. 135–150, 1986.
- [39] J. Kristanto, M. M. Azis, and S. Purwono, “Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in tga/dsc,” *Heliyon*, vol. 7, no. 7, p. e07669, 2021.
- [40] J. Y. Yeo, B. L. F. Chin, J. K. Tan, and Y. S. Loh, “Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, no. 1, pp. 27–37, 2019.
- [41] D. Díez, A. Urueña, R. Piñero, A. Barrio, and T. Tamminen, “Determination of hemicellulose, cellulose, and lignin content in different types of biomasses by thermogravimetric analysis and pseudocomponent kinetic model (tga-pkm method),” *Processes*, vol. 8, p. 1048, Sept. 2020. Publisher Copyright: © 2020 by the authors.
- [42] International Organization for Standardization (ISO), “Fire-resistance tests—Elements of building construction—Part 1: General requirements.” ISO Standard 834-1: 2025, 2025. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/83943.html>.

- [43] P. Cantor, M. Arruda, J. Firmino, and F. Branco, “Development of a standard firebrand accumulation temperature curve for residential wildfire protection system,” *Results in Engineering*, vol. 17, p. 100935, 2023.
- [44] OpenAI, “ChatGPT, versión GPT-5.” [Online]. Available: <https://chat.openai.com/>, 2025. Último acceso: agosto de 2025.
- [45] K. Vogiatzoglou, C. Papadimitriou, K. Ampountolas, M. Chatzimanolakis, P. Koumoutsakos, and V. Bontozoglou, “An interpretable wildfire spreading model for real-time predictions,” *Journal of Computational Science*, vol. 83, p. 102435, 2024.