

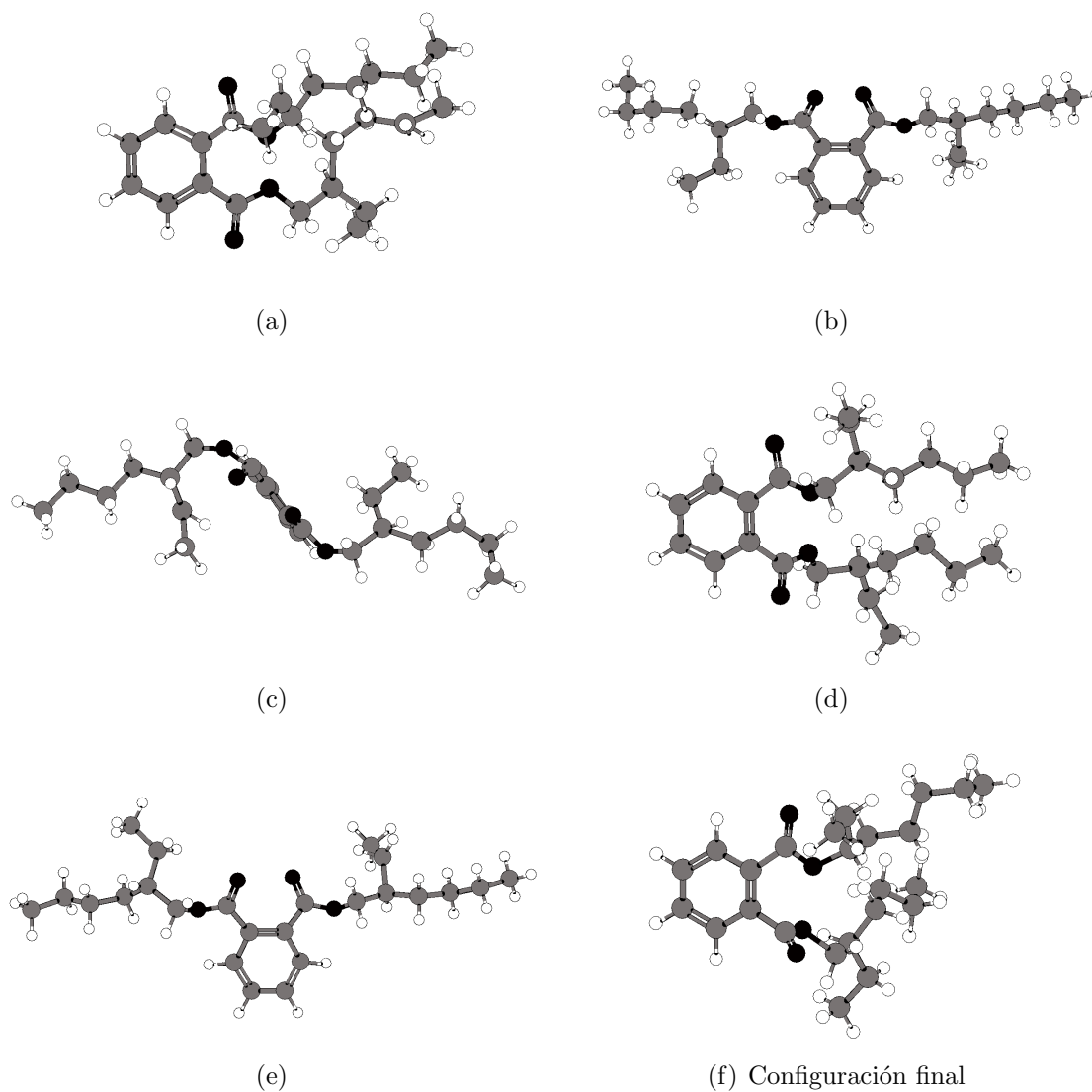
# Anexo E

## Modelos moleculares

### E.1. Ejemplo de los cálculos moleculares con el DEHP

A continuación se presenta el seguimiento de la metodología presentada en el capítulo 4 para el plastificante DEHP.

*Primer paso:* Para cada molécula considerada se construyeron cinco geometrías moleculares con la ayuda del paquete Gabedit versión 2.1.8 . En el caso de los plastificantes se cambió el ángulo en que se ubican las cadenas alifáticas provenientes de ácidos respecto a la cadena proveniente del glicerol, y en el caso del PVC se inició con una cadena isotáctica. Para el DEHP las cinco geometrías se presentan en la figura E.1.



**Figura E.1.** Configuraciones iniciales (de a a e), y configuración seleccionada (f) para el cálculo de la geometría de mínima energía para el DEHP

*Segundo paso:* Las cinco geometrías de cada molécula fueron sometidas a optimización, utilizando como criterio la energía de punto cero. Para cada molécula, se seleccionó la geometría cuyo cálculo arrojó la menor energía. Los resultados de energía de punto cero para el DEHP fueron: (a) -906.74913 kJ, (b) -887.62187 kJ (c) -870.29206 kJ, (d) -897.3784 kJ y (e) -893.73458 kJ, por lo que la configuración (a) de la figura E.1 que después de la optimización pasa a ser la configuración (f), fue la seleccionada para los cálculos siguientes.

*Tercer paso:* Para cada una de las geometrías de mínima energía seleccionadas, se hizo el cálculo de la termoquímica utilizando Mopac con PM6. De los resultados se extrajeron los valores de entalpía y entropía en función de la temperatura, que fueron los valores utilizados en los cálculos para las moléculas individuales. Para el DEHP, los resultados de la termodinámica de la molécula con mínima energía se presentan en la tabla E.1.

**Tabla E.1.** Resultados del cálculo de las propiedades termodinámicas para la molécula de DEHP

TEMP. (K)	PARTITION FUNCTION H.O.F. KCAL/MOL	ENTHALPY CAL/MOLE	HEAT CAPACITY CAL/K/MOL	ENTROPY CAL/K/MOL
200.00	-226.683	9831.0107	85.0893	154.2127
210.00	-225.816	10697.8744	88.2932	158.4415
220.00	-224.916	11597.0826	91.5595	162.6241
230.00	-223.984	12529.2928	94.8942	166.7674
240.00	-223.018	13495.2016	98.2993	170.8777
250.00	-222.018	14495.5092	101.7735	174.9607
260.00	-220.983	15530.8900	105.3131	179.0211
270.00	-219.912	16601.9692	108.9121	183.0629
280.00	-218.804	17709.3056	112.5632	187.0897
290.00	-217.660	18853.3789	116.2580	191.1040
298.00	-216.718	19795.3554	119.2394	194.3080
300.00	-216.479	20034.5823	119.9877	195.1081
310.00	-215.260	21253.2184	123.7430	199.1036
320.00	-214.004	22509.4985	127.5150	203.0918
330.00	-212.710	23803.5446	131.2948	207.0735
340.00	-211.378	25135.3930	135.0741	211.0492
350.00	-210.009	26504.9991	138.8451	215.0191
360.00	-208.601	27912.2440	142.6007	218.9832
370.00	-207.157	29356.9404	146.3344	222.9413
380.00	-205.675	30838.8401	150.0405	226.8930
390.00	-204.156	32357.6404	153.7137	230.8380
400.00	-202.601	33912.9910	157.3498	234.7756

*Cuarto y quinto pasos:* Para el cálculo de las interacciones entre pares de moléculas, se construyeron configuraciones moleculares plastificante-plastificante, plastificante-PVC y PVC-PVC; pero ya que no es posible determinar cuál es la posición exacta que toma el plastificante respecto al polímero, la posición en la que se ubican las cadenas de PVC entre sí y la posición que tienen las moléculas de plastificante entre ellas, para cada par a evaluar se utilizaron diez configuraciones. Entonces, utilizando la estructura de menor energía para el PVC y para los plastificantes, se construyeron con el paquete Gabedit diez pares PVC-plastificante, diez pares plastificante-plastificante y diez pares PVC-PVC, en todos los casos, modificando la ubicación de las moléculas entre sí. Como criterio general, la separación entre las moléculas

se mantuvo entre 0.8 y 1.1 nanómetros. Todos los pares, diez por cada uno, se optimizaron con base en la energía de punto cero con Mopac PM6. Para el DEHP, los resultados para las diez configuraciones optimizadas, se presentan en la figura E.2 para los pares DEHP-PVC, en la figura E.3 para los pares DEHP-DEHP y en la figura E.4 para los pares PVC-PVC.

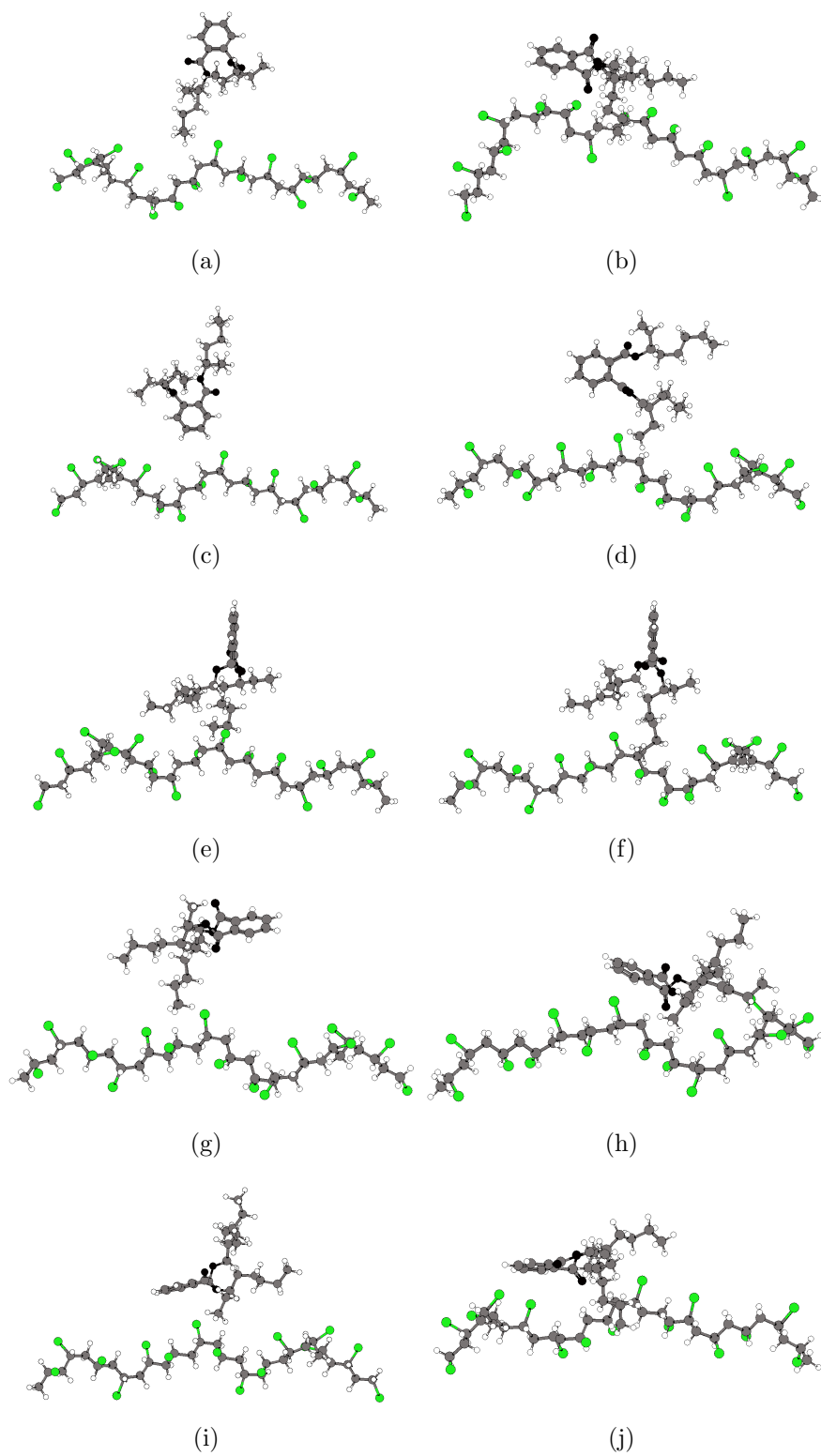
*Sexto paso:* A todas las configuraciones, 20 por cada sustancia, se les aplicó el cálculo termodinámico con Mopac PM6, y de los resultados se extrajeron los valores de entalpía y entropía en función de la temperatura. Cada par DEHP-DEHP, cada par PVC-DEHP y cada par PVC-PVC tienen un resultado similar al mostrado en la tabla E.1.

*Séptimo paso:* Para cada par evaluado, el valor de las propiedades termodinámicas utilizadas para los cálculos, es el promedio de los diez resultados obtenidos. Es decir, para el par DEHP-DEHP a 300 K<sup>1</sup> el valor de la entalpía utilizado con base en los resultados fue:

$$\Delta H_{promedio\ DEHP-DEHP} = 43271,1768 + 42586,0954 + 42963,1970 + 43124,9906 + \\ 43432,4593 + 40421,1092 + 40094,3840 + 43221,8918 + 40013,5765 + 42910,5229$$

---

<sup>1</sup>El cálculo se realizó para todas las temperaturas evaluadas



**Figura E.2.** Configuraciones óptimas de los pares PVC-DEHP

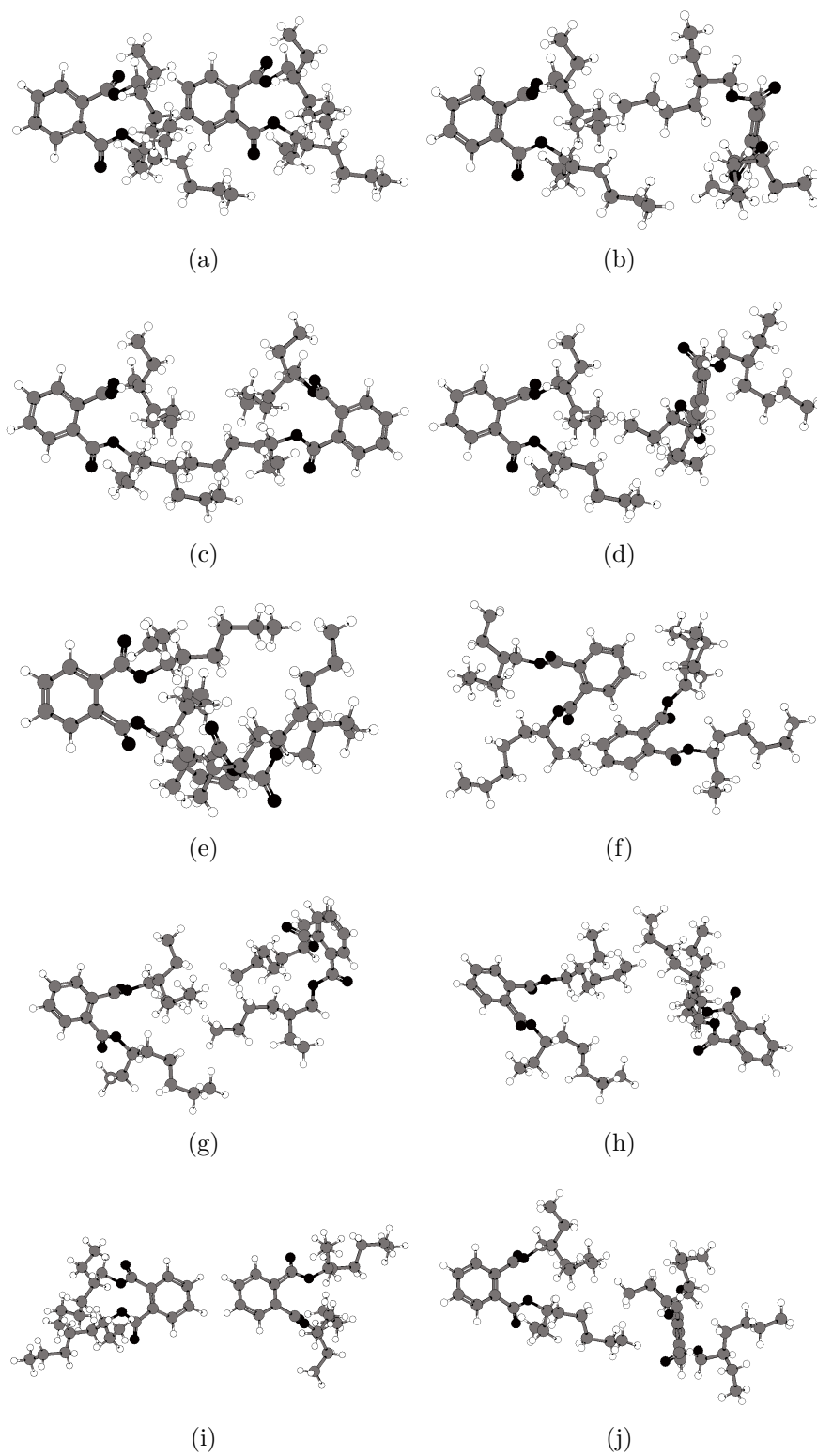


Figura E.3. Configuraciones óptimas de los pares DEHP-DEHP

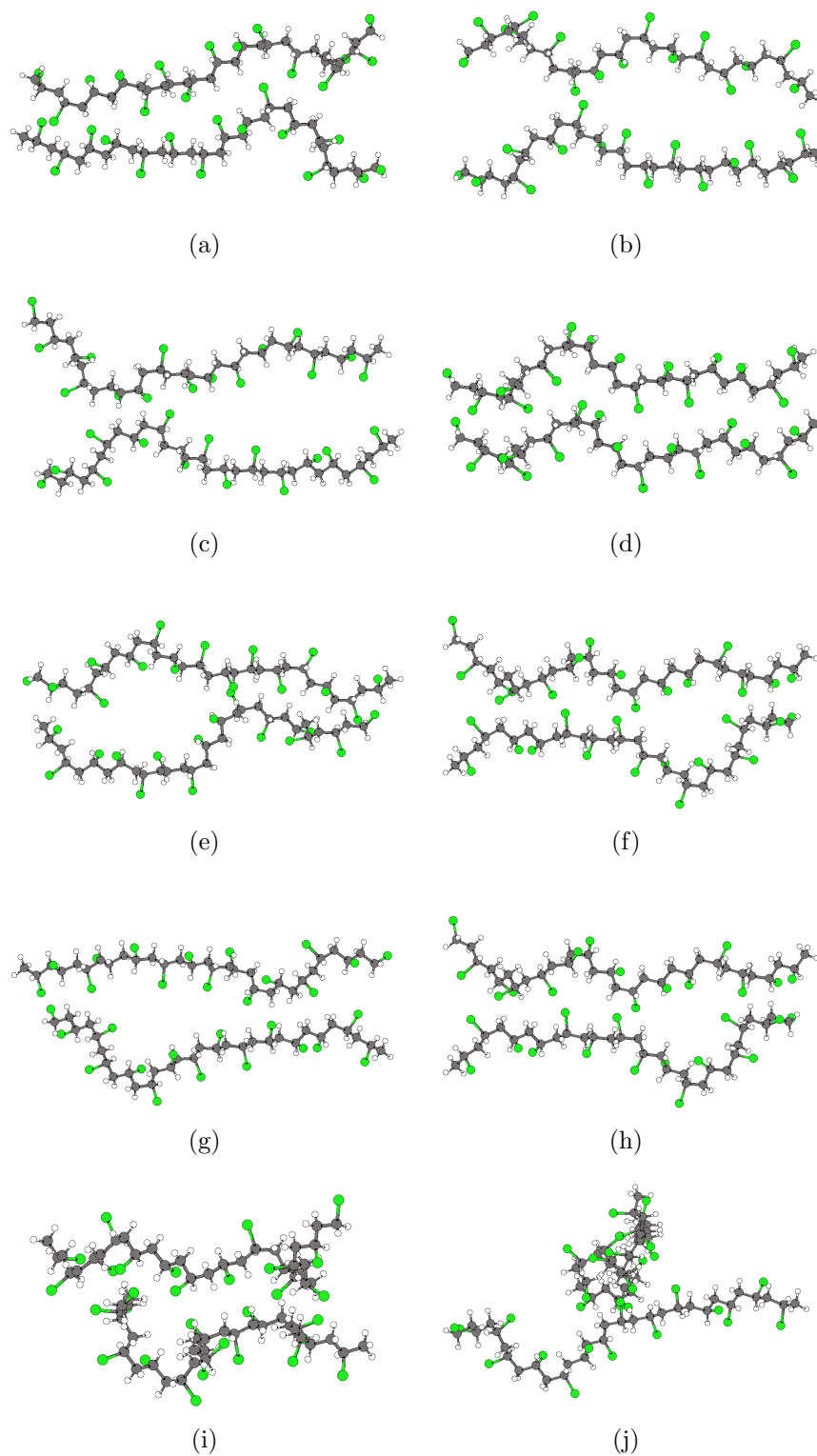


Figura E.4. Configuraciones óptimas de los pares PVC-PVC



# Anexo F

## Análisis estadístico de los resultados experimentales

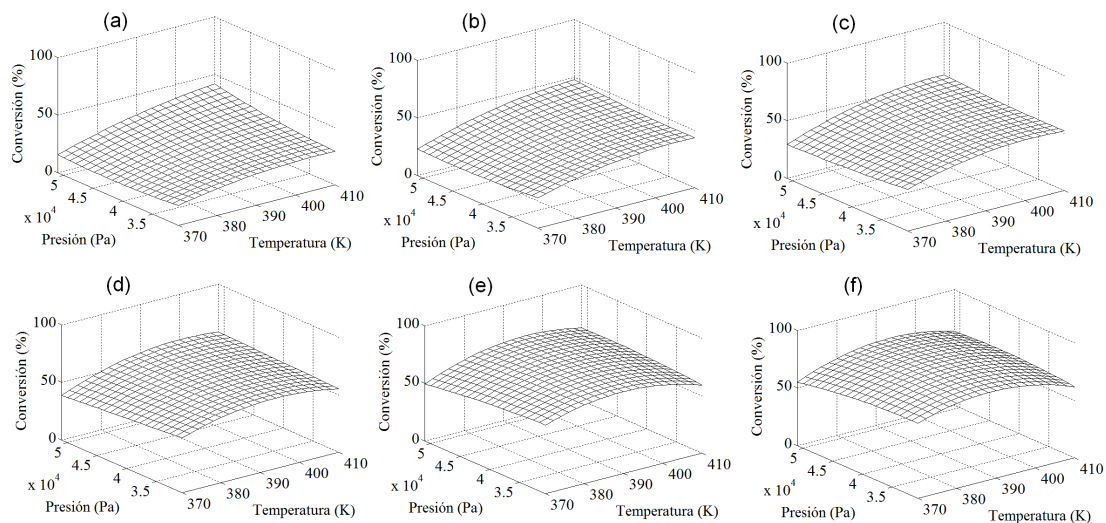
### F.1. TisoV

**Tabla F.1.** Parámetros del modelo de superficies de respuesta para la producción de TisoV.

	Tiempo (minutos)					
	15	30	60	120	240	360
$R^2$	0.8494	0.8976	0.9540	0.9313	0.8320	0.7929
EEE	6.03	5.55	3.83	4.78	8.70	10.17
$a_0$	-1285.0	-1975.2	-2441.4	-3381.7	-4178.4	-4486.0
$a_1$	7.209	10.507	13.040	18.042	22.205	23.791
$a_2$	$-8.291 \times 10^{-3}$	$-5.147 \times 10^{-3}$	$-5.728 \times 10^{-3}$	$-5.893 \times 10^{-3}$	$-5.276 \times 10^{-3}$	$-3.915 \times 10^{-3}$
$a_3$	-1.872	-2.888	-3.167	-2.247	-0.706	-1.348
$a_4$	-0.0096	-0.0134	-0.0168	-0.0236	-0.0293	-0.0314
$a_5$	$1.761 \times 10^{-5}$	$9.818 \times 10^{-6}$	$1.217 \times 10^{-5}$	$1.525 \times 10^{-5}$	$1.735 \times 10^{-5}$	$1.563 \times 10^{-5}$
$a_6$	$3.691 \times 10^{-3}$	$5.420 \times 10^{-3}$	$6.975 \times 10^{-3}$	$6.666 \times 10^{-3}$	$5.233 \times 10^{-3}$	$7.366 \times 10^{-3}$
$a_7$	$2.272 \times 10^{-8}$	$1.693 \times 10^{-8}$	$1.141 \times 10^{-8}$	$-2.855 \times 10^{-10}$	$-1.611 \times 10^{-8}$	$-2.504 \times 10^{-8}$
$a_8$	$-8.501 \times 10^{-6}$	$-2.282 \times 10^{-6}$	$-2.165 \times 10^{-6}$	$-8.526 \times 10^{-6}$	$-1.696 \times 10^{-5}$	$-1.636 \times 10^{-5}$
$a_9$	0.0111	0.0126	0.0097	0.0047	-0.0015	-0.0038

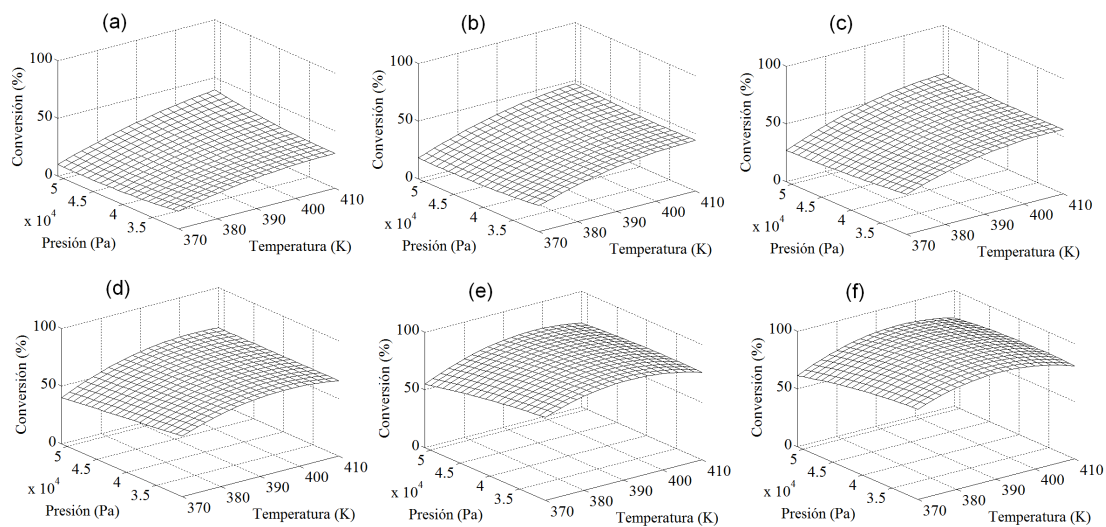
EEE: Error estándar de estimación.

Los coeficientes de correlación obtenidos ( $R^2$ ) indican que el modelo es apropiado para la descripción de la conversión en función de las variables del estudio, así que con es posible construir superficies de respuesta para visualizar la influencia de dichas variables en la conversión. Algunas de estas superficies se presentan en la figuras ??, ?? y ??.



Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)

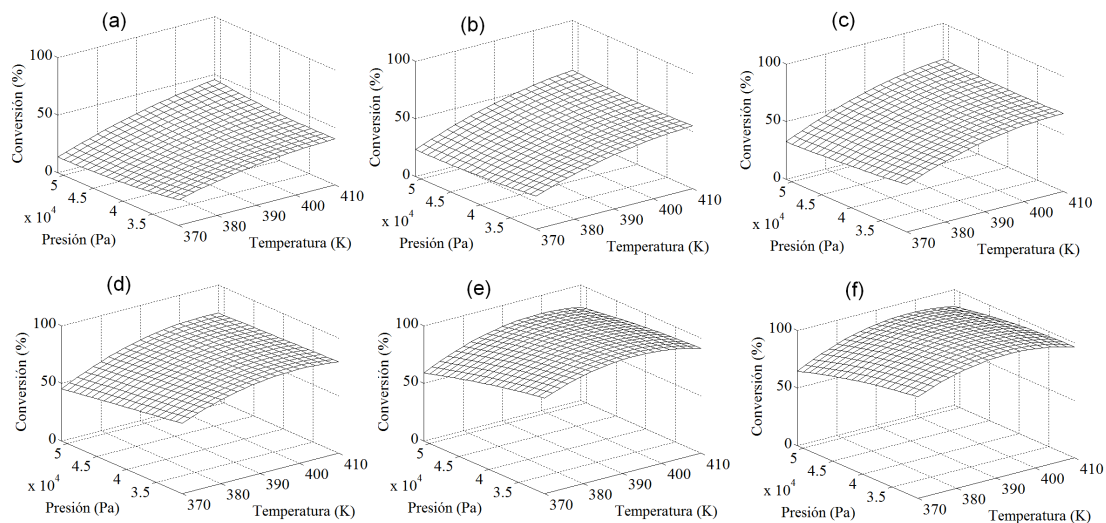
**Figura F.1.** Superficies de respuesta para el triisovalerato, 20% de exceso de ácido.



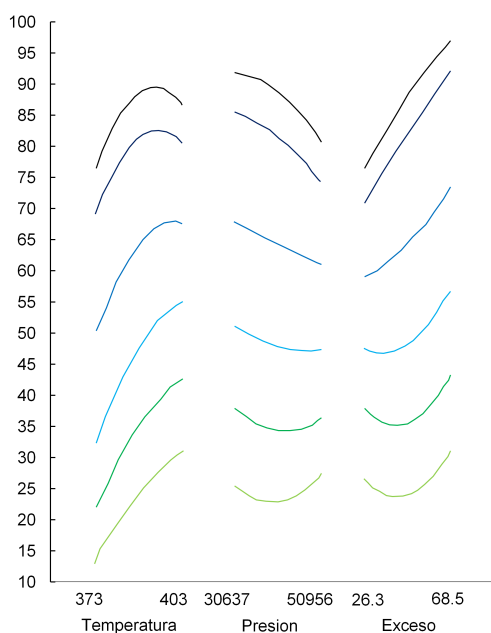
Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)

**Figura F.2.** Superficies de respuesta para el triisovalerato, 40% de exceso de ácido.

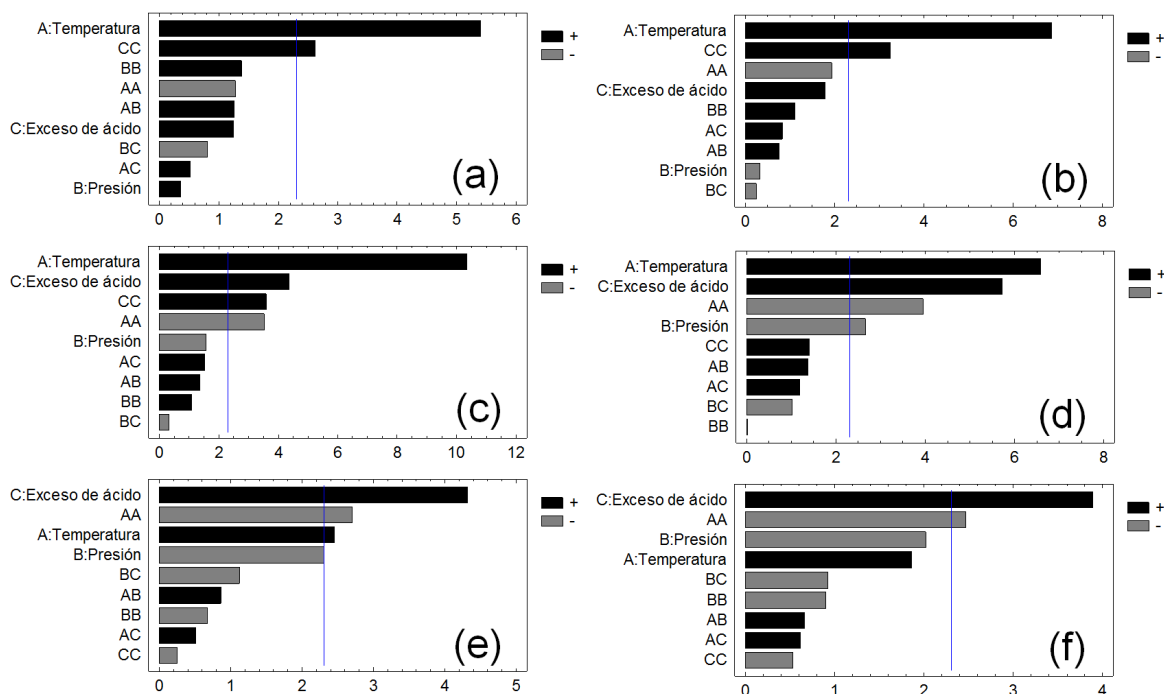
Los gráficos de efectos principales para los seis tiempos de muestreo se presentan en la figura F.4, mientras que el gráfico de efectos estandarizados se presenta en la figura F.5.



Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)  
**Figura F.3.** Superficies de respuesta para el triisovalerato, 60% de exceso de ácido.



15 (—), 30 (—), 60 (—), 120 (—), 240 (—), 360 (—) minutos  
**Figura F.4.** Efectos principales para los seis tiempos de muestreo de las reacciones de obtención de dos ésteres de glicerol.



(a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos,  
 (d) 120 minutos, (e) 240 minutos, (f) 360 minutos

**Figura F.5.** Efectos estandarizados para el modelo estadístico de la reacción de TisoV.

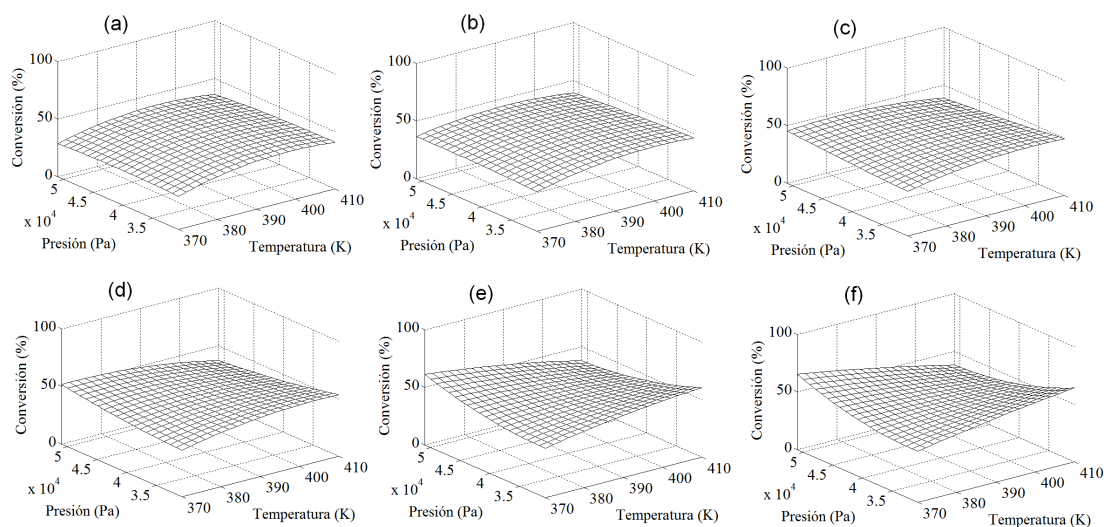
## F.2. MBisoB

**Tabla F.2.** Parámetros del modelo de superficies de respuesta para la producción de MBisoB.

	Tiempo (minutos)					
	15	30	60	120	240	360
$R^2$	0.974	0.9103	0.8586	0.8503	0.8771	0.8783
EEE	2.148	4.05	5.77	6.98	7.22	7.69
$a_0$	-2771.3	-2241.1	-1871.4	-1950.2	-1448.0	-1215.7
$a_1$	14.075	11.267	9.237	9.319	6.272	4.848
$a_2$	$2.821 \times 10^{-3}$	$4.794 \times 10^{-3}$	$7.972 \times 10^{-3}$	0.0117	0.016	0.018
$a_3$	-2.837	-3.326	-4.228	-4.344	-3.059	-2.375
$a_4$	-0.0177	-0.0139	-0.0111	-0.0106	$-5.805 \times 10^{-3}$	$-3.523 \times 10^{-3}$
$a_5$	$-4.839 \times 10^{-6}$	$-1.075 \times 10^{-5}$	$-2.094 \times 10^{-5}$	$-3.353 \times 10^{-6}$	$-4.997 \times 10^{-5}$	$-5.776 \times 10^{-5}$
$a_6$	$8.522 \times 10^{-3}$	$9.751 \times 10^{-3}$	0.01249	0.0125	$8.392 \times 10^{-3}$	$6.232 \times 10^{-3}$
$a_7$	$-1.229 \times 10^{-8}$	$-6.093 \times 10^{-8}$	$5.997 \times 10^{-8}$	$1.876 \times 10^{-8}$	$4.477 \times 10^{-8}$	$5.639 \times 10^{-8}$
$a_8$	$-1.352 \times 10^{-6}$	$-8.251 \times 10^{-6}$	$-1.477 \times 10^{-6}$	$-1.388 \times 10^{-5}$	$-1.27 \times 10^{-5}$	$-1.106 \times 10^{-5}$
$a_9$	$-2533 \times 10^{-3}$	$1.323 \times 10^{-3}$	$3.196 \times 10^{-3}$	$5.074 \times 10^{-3}$	$9.049 \times 10^{-3}$	0.0103

EEE: Error estándar de estimación.

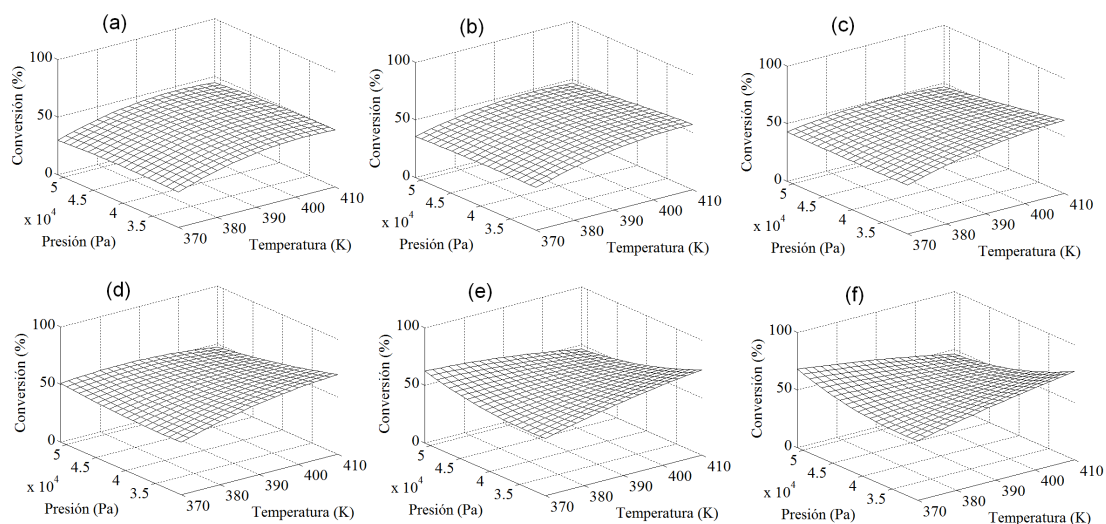
Los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) indican que el modelo es apropiado para la descripción de la conversión en función de las variables del estudio, y como en el caso del TisoV, para visualizar la influencia de las variables se contruyeron superficies de respuesta, presentadas en la figuras F.6, F.7 y F.8.



Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)

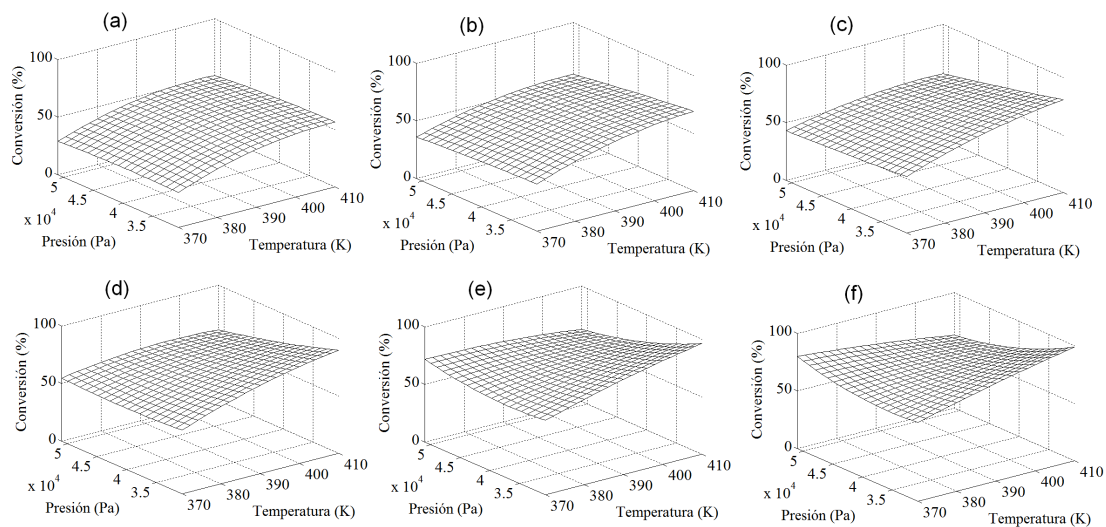
**Figura F.6.** Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 26.3% de exceso de ácido.

Los gráficos de efectos principales para los seis tiempos de muestreo se presentan en la figura F.9, mientras que el gráfico de efectos estandarizados se presenta en la figura F.10.



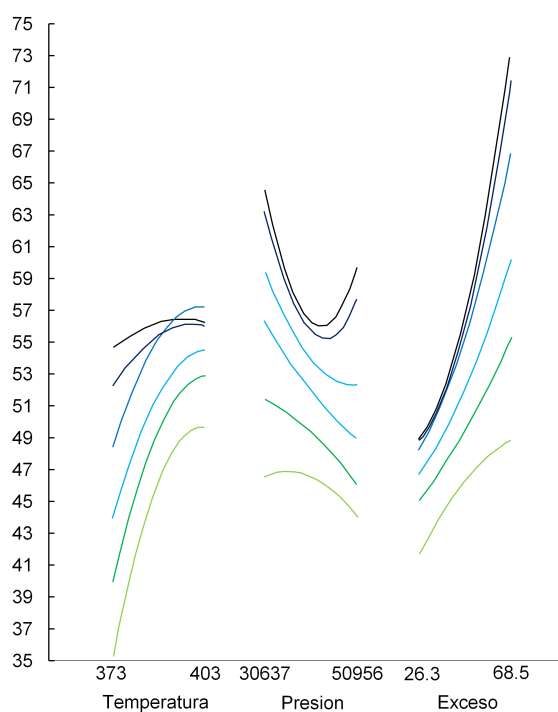
Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)

**Figura F.7.** Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 47.4% de exceso de ácido.

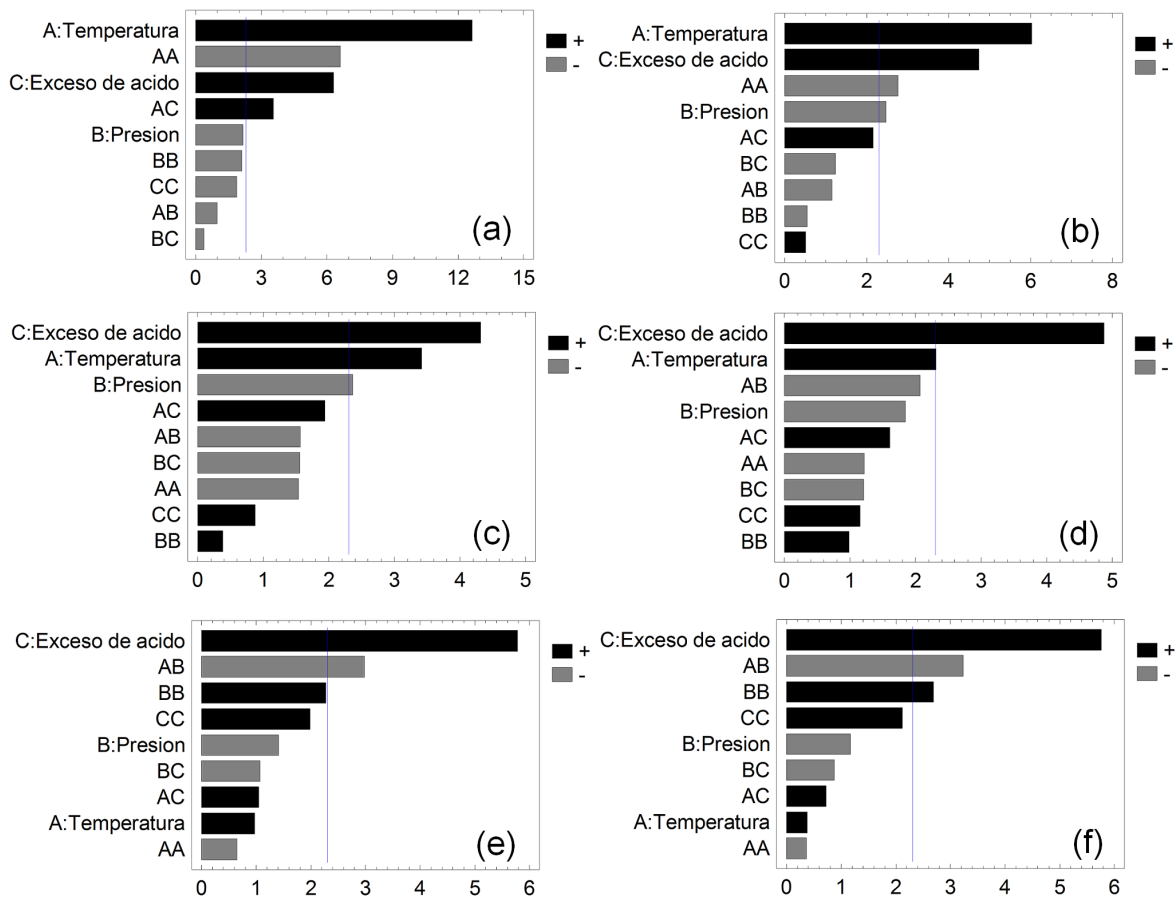


Tiempo (minutos): 360 (a), 240 (b), 120 (c), 60 (d), 30 (e), 15 (f)

**Figura F.8.** Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 68.5% de exceso de ácido.



15 (—), 30 (—), 60 (—), 120 (—), 240 (—), 360 (—) minutos  
**Figura F.9.** Efectos principales para los seis tiempos de muestreo de las reacciones de obtención de dos ésteres de glicerol.



1. 15 minutos, 2. 30 minutos, 3. 60 minutos,

4. 120 minutos, 5. 240 minutos, 6. 360 minutos

**Figura F.10.** Efectos estandarizados para el modelo estadístico de la reacción de mono-benzoato isobutanoato.