UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PRODUCCIÓN Y MODELAMIENTO DE GLICERIL-ÉSTERES COMO PLASTIFICANTES PARA PVC

Oscar Yesid Suárez Palacios

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Área curricular de Ingeniería Química y Ambiental.
Bogotá D.C., Colombia
2011

PRODUCCIÓN Y MODELAMIENTO DE GLICERIL-ÉSTERES COMO PLASTIFICANTES PARA PVC

Oscar Yesid Suárez Palacios

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería

Dirección:
D.Eng. Paulo César Nárvaez Rincón
Ph.D. Jean-Pierre Corriou
Codirector:
Ph.D. Mauricio Camargo Pardo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Área curricular de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2011

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Nancy-Université
INPL

Este trabajo fue desarrollado bajo acuerdo de
cotutela doctoral con el

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

bajo el título:

PRODUCTION ET MODÉLISATION DE GLYCEROL-ESTERS COMME PLASTIFIANTS POUR LE PVC

Como requisito parcial para la obtención del título de:
Docteur de l'INPL
Spécialité: Génie des Procédés

Con la colaboración de:
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de la Réaction et le Génie de Procédés
Ecole Nationale Supérieure en Génie des Systèmes Industriels
Centre National de la Recherche Scientifique

A mi esposa (mi compañía),
a Montse (mi motivación)
y a mi familia (mi apoyo).

Agradecimientos

Mis mas sinceros agradecimientos...

Al Dr. Paulo César Narváez Rincón por sus obeservaciones acertadas, por su enorme paciencia y sobre todo por la gestión que realizó al frente del proyecto que hizo posible este trabajo.
Al Dr. Mauricio Camargo Pardo por su gestión al frente del acuerdo de co-tutela doctoral bajo el cual se desarrolló esta tesis, y por su enorme colaboración durante mi estadía en Francia.
Al Dr. Jean Pierre Corriou y al Dr. Christian Fonteix por la oportunidad que me brindaron de aprender un poco de su gran experiencia científica.
Al Ing. Darío Fernando Martínez Martínez por su colaboración y gran ayuda en el desarrollo de la parte experimental.
Al Dr. Kazimierz Zaras por su colaboración con los modelos rough sets.
Al Dr. Andrés Reyes por su asesoría en química computacional.
Al Departamento de Investigación y desarrollo de Carboquímica S.A. por el soporte técnico brindado a mi trabajo, por sus ideas y comentarios acertados.
A los laboratoristas del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional, Edgar Martínez, Ricardo Cortés, Luis Carlos González y Oscar Camelo por su ayuda y colaboración.

A COLCIENCIAS por el apoyo financiero recibido para el desarrollo del proyecto "Estudio de los ésteres de glicerina" que se desarrolló bajo la modalidad de recuperación contingente. Sin este apoyo esta tesis no hubiese tenido éxito.
A la Universidad Nacional de Colombia por su financiamiento a través del programa "Estudiantes sobresalientes de posgrado".

A mi esposa por su paciencia, por su amor y por su constante compañía.
A mi padre, a mis hermanos y a mi familia en general por su apoyo constante.
Y a todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron para el felíz término de este proyecto.

Índice general

Resumen **xxi**
0.1. Résumé . . . xxii
0.2. Abstract . . . xxiii

Introducción **xxv**

1. Marco conceptual **1**
1.1. Plastificantes . . . 1
1.1.1. Teoría de la lubricación . . . 3
1.1.2. Teoría del gel . . . 4
1.1.3. Aproximación empírica de Moorshead . . . 5
1.1.4. Teoría del volumen libre . . . 5
1.1.5. PVC plastificado . . . 7
1.1.6. Nuevos plastificantes para el PVC . . . 8
1.1.7. Predicción del efecto plastificante . . . 10
1.2. Ésteres del glicerol . . . 12
1.2.1. Monoglicéridos . . . 12
1.2.2. Triacetina . . . 14
1.2.3. Otros ésteres del glicerol . . . 15
1.3. Simulación molecular . . . 15
1.4. Modelamiento de procesos . . . 18
1.4.1. Identificación de parámetros para modelos - método de máxima verosimilitud . . . 19
1.4.2. Validación de los modelos . . . 20
1.5. D-optimalidad . . . 23
1.6. Optimización multiobjetivo . . . 24
1.6.1. Algorítmo evolucionario . . . 25
1.7. Métodos de ayuda a la decisión - análisis multicriterio . . . 27
1.7.1. Teoría de utilidad multiatributo - MAUT . . . 28
1.7.2. Método de medida categórica basada en evaluación técnica - Macbeth 28
1.7.3. Rough sets - conjuntos aproximados . . . 30
1.8. Conclusiones . . . 31

2. Planteamiento del problema de investigación **37**
2.1. El mercado del glicerol . . . 37
2.2. El problema de los ftalatos . . . 38
2.3. Potencial de los ésteres de glicerol como plastificantes de PVC . . . 40
2.4. Problema de investigación . . . 41
2.5. Hipótesis . . . 43
2.6. Objetivo general . . . 44
2.7. Objetivos específicos . . . 44
2.8. Metodología general . . . 44

3. Selección de ésteres de glicerol y desempeño como plastificantes de PVC **47**
3.1. Obtención de ésteres de glicerol . . . 47
3.1.1. Selección de los ácidos para la esterificación . . . 47
3.1.2. Selección de los ésteres a producir . . . 48
3.1.3. Producción de los ésteres seleccionados . . . 51
3.2. Fabricación de películas . . . 59
3.2.1. Materiales y métodos . . . 59
3.2.2. Resultados y discusión . . . 60
3.3. Pruebas de desempeño . . . 61
3.3.1. Materiales y métodos . . . 62
3.3.2. Resultados y discusión . . . 64
3.3.3. Análisis global de desempeño. . . . 76
3.4. Conclusiones . . . 83

4. Modelo de simulación molecular para la predicción de la plastificación **85**
4.1. Metodología . . . 86
4.1.1. Enfoque termodinámico . . . 89
4.1.2. Enfoque de interacción energética . . . 90
4.2. Resultados y discusión . . . 91
4.2.1. Enfoque termodinámico . . . 91
4.2.2. Enfoque de interacción energética . . . 97
4.3. Conclusiones . . . 100

5. Modelos de selección de plastificantes **101**
5.1. Métodos . . . 102
5.1.1. Modelo lineal general . . . 102
5.1.2. Modelo multicriterio - Macbeth . . . 102
5.1.3. Modelo multicriterio - Rough sets . . . 107
5.2. Resultados y discusión . . . 109
5.2.1. Modelo lineal . . . 109
5.2.2. Modelo de selección según el método Macbeth . . . 110
5.2.3. Modelo de selección según el método Rough sets . . . 113

5.3. Conclusiones 114

6. Modelos de producción de plastificantes 117
6.1. Modelos fenomenológicos 117
6.1.1. Modelo de producción de TisoV 118
6.1.2. Modelo para la producción de MBisoB 123
6.2. Experimentación 126
6.2.1. Diseño de experimentos 126
6.2.2. Resultados experimentales y análisis estadístico 129
6.3. Identificación paramétrica 132
6.3.1. Metodología 132
6.3.2. Identificación paramétrica para el modelo de producción de TisoV . . 134
6.3.3. Identificación paramétrica del modelo de producción de MBisoB . . . 138
6.4. Optimización y ayuda a la decisión 146
6.4.1. Optimización multicriterio para la obtención de TisoV 148
6.4.2. Optimización multicriterio para la obtención de MBisoB 148
6.4.3. Ayuda a la decisión 149
6.5. Conclusiones 152

7. Conclusiones y recomendaciones 163
7.1. Conclusiones 163
7.2. Recomendaciones 165

A. Resultados de las reacciones de producción de ésteres de glicerol 181

B. Espectros infrarojos de los ésteres de glicerol 197

C. RMN de los plastificantes 201

D. Microscopías electrónicas de barrido de las películas 205

E. Modelos moleculares 211
E.1. Ejemplo de los cálculos moleculares con el DEHP 211

F. Análisis estadístico de los resultados experimentales 219
F.1. TisoV 219
F.2. MBisoB 221

G. Resultados de los modelos y de su optimización 231
G.1. Datos experimentales 231
G.2. Ajustes exponenciales para la vaporización 234
G.3. Resultados gráficos de los modelos 237
G.3.1. TisoV 237

G.3.2. MBisoB 244
G.4. Resultados de ayuda a la decisión 250
G.4.1. TisoV 250
G.4.2. MBisoB 252

Índice de figuras

1.1. Reacciones de esterificación consecutiva del glicerol. 13
1.2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido fenilacético. 33
1.3. Reducción del intervalo de confianza por D-optimalidad 34
1.4. Esquema del frente de Pareto 35
1.5. Esquema del algoritmo evolucionario 36

2.1. Comportamiento del precio del glicerol respecto a la producción de biodiésel y de glicerol crudo, en el mercado americano. 38
2.2. Comportamiento del precio de la glicerina natural refinada (99.5 %). 39
2.3. Producción mundial de biodiésel. 40
2.4. Estructuras simplificadas de: (a) un triester de glicerol, y (b) un éster del ácido cítrico 41
2.5. Estructuras de ésteres del glicerol. (a) grupos que aportan compatibilidad y (b) grupos que aportan separación de cadenas. 46

3.1. Reacción para obtener triésteres simples 53
3.2. Reacciones para obtener triésteres mixtos (benzoatos) 54
3.3. Temperatura de transición vítrea de los plastificantes. 65
3.4. Resultados de la prueba de dureza. 66
3.5. Estructuras simplificadas del DEHP (a y b), de un éster simple del glicerol (c) y de un éster mixto del glicerol (d) 68
3.6. Factor de sustitución para los plastificantes. 69
3.7. Resultados de las propiedades mecánicas 71
3.8. Pérdida de peso en la prueba de extracción con aceite vegetal. 72
3.9. Pérdida de peso en la prueba de extracción con agua jabonosa. 74
3.10. Pérdida de peso en la prueba de compatibilidad en condiciones de humedad. 75
3.11. Películas de las pruebas de estabilidad térmica estática. 78
3.12. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 40 PHR. 79
3.13. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 70 PHR. 80
3.14. Gráficos de radar para el desempeño de las películas, 100 PHR. 81

4.1. Esquema de la interacción binaria utilizada para el modelo molecular 88
4.2. Resultados para el criterio Cambio en la energía libre de Gibbs 92

4.3. Resultados para el criterio Cambio en la entalpía 93
4.4. Resultados para el criterio Cambio en la entropía 94
4.5. Resultados para el criterio disponibilidad 95
4.6. Distribución de las zonas para el modelo molecular de búsqueda de plastificantes. 98
4.7. Interacción energética 99

5.1. Gráfico de valoración contra desempeño para el tiempo de quemado, para la aplicación en bolsas terapéuticas, obtenido en la aplicación del método Macbeth 105
5.2. Utilidad de los plastificantes en función de los PHR para la aplicación en bolsas terapéuticas. 111
5.3. Utilidad de los plastificantes en función de los PHR para la aplicación en mangueras médicas. 112

6.1. Esquema del reactor utilizado para la obtención de TisoV y de MBisoB. . . 118
6.2. Superficies de respuesta para el modelo estadístico de producción de MBisoB, para los seis tiempos de reacción. 132
6.3. Prueba de t-student para el modelo de producción del TisoV 137
6.4. Comparación de los valores experimentales y simulados para la conversión del TisoV 142
6.5. Superficies de respuesta obtenidas con el modelo de producción de TisoV, a seis horas de reacción 143
6.6. Prueba de t-student para el modelo de producción del MBisoB 144
6.7. Comparación de los valores experimentales y simulados para la conversión del MBisoB 145
6.8. Superficies de respuesta obtenidas con el modelo de producción de MBisoB, a seis horas de reacción 147
6.9. Frentes y zona de Pareto, obtenidos de la optimización multicriterio de la producción de TisoV 154
6.10. Frentes y zona de Pareto, obtenidos de la optimización multicriterio de la producción de MBisoB 155
6.11. Valoración por intervalos de desempeño para los cuatro criterios de optimización, establecidos por los expertos, para la producción de ésteres de glicerol 156
6.12. Frentes y zonas de Pareto clasificados por intervalos del 20 %, con la función de costos (a) y con la función de productividad (b) para la producción de TisoV 157
6.13. Cambio con el tiempo de los resultados óptimos en los frentes de Pareto de Temperatura-conversión y Exceso-Presión, para las dos funciones de ayuda a la desición, en la producción de TisoV 158
6.14. Zonas de Pareto clasificados por intervalos del 20 %, con la función de costos (a) y con la función de productividad (b) para la producción de TisoV - mejores alternativas 159

6.15. Frentes y zonas de Pareto clasificados por intervalos del 20 %, con la función de costos (a) y con la función de productividad (b) para la producción de MBisoB . . . 160
6.16. Cambio con el tiempo de los resultados óptimos en los frentes de Pareto de Temperatura-conversión y Exceso-Presión, para las dos funciones de ayuda a la desición, en la producción de MBisoB . . . 161
6.17. Zonas de Pareto clasificados por intervalos del 20 %, con la función de costos (a) y con la función de productividad (b) para la producción de MBisoB - mejores alternativas . . . 162

A.1. Seguimiento de la reacción de producción de Tripropanoato . . . 184
A.2. Seguimiento de la reacción de producción de Tributanoato . . . 185
A.3. Seguimiento de la reacción de producción de Tri-isobutanoato . . . 186
A.4. Seguimiento de la reacción de producción de Tri-isovalerato . . . 187
A.5. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato de glicerilo . . . 188
A.6. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato propanoato . . . 189
A.7. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato butanoato . . . 190
A.8. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato isobutanato . . . 191
A.9. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato isovalerato . . . 192
A.10. Seguimiento de la reacción de producción de Monobenzoato 2 etilhexanoato 193
A.11. Seguimiento de la reacción de producción de Mono 12 hidroxiestearato propanoato . . . 194
A.12. Seguimiento de la reacción de producción de Mono 12 hidroxiestearato butanoato 195
A.13. Seguimiento de la reacción de producción de Mono ricinoleato propanoato . 196

B.1. Infrarojos de los ésteres simples. . . . 198
B.2. Infrarojos de los ésteres mixtos. . . . 199

C.1. RMN del DEHP y del ATBC . . . 201
C.2. RMN del ATisoBC y del TP . . . 202
C.3. RMN del TB y del TisoB. . . . 202
C.4. RMN del TisoV y del MBP. . . . 203
C.5. RMN del MBB y del MBisoB. . . . 203
C.6. RMN del MBisoV y del MB2EH. . . . 204

D.1. Microscopías electrónicas del corte de las películas fabricadas, 40 PHR. . . . 206
D.2. Microscopías electrónicas del corte de las películas fabricadas, 70 PHR. . . . 207
D.3. Microscopías electrónicas del corte de las películas fabricadas, 100 PHR. . . 208
D.4. Microscopías electrónicas de la superficie de las películas fabricadas, 70 PHR. 209

E.1. Configuraciones inciales (de a a e), y configuración seleccionada (f) para el cálculo de la geometría de mínima energía para el DEHP . . . 212
E.2. Configuraciones óptimas de los pares PVC-DEHP . . . 215

E.3. Configuraciones óptimas de los pares DEHP-DEHP 216
E.4. Configuraciones óptimas de los pares PVC-PVC 217

F.1. Superficies de respuesta para el triisovalerato, 20 % de exceso de ácido. . . . 220
F.2. Superficies de respuesta para el triisovalerato, 40 % de exceso de ácido. . . . 221
F.3. Superficies de respuesta para el triisovalerato, 60 % de exceso de ácido. . . . 222
F.4. Efectos principales para los seis tiempos de muestreo de las reacciones de obtención de dos ésteres de glicerol. 223
F.5. Efectos estandarizados para el modelo estadístico de la reacción de TisoV. . 224
F.6. Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 26.3 % de exceso de ácido. 225
F.7. Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 47.4 % de exceso de ácido. 226
F.8. Superficies de respuesta para el monobenzoato isobutanoato, 68.5 % de exceso de ácido. 227
F.9. Efectos principales para los seis tiempos de muestreo de las reacciones de obtención de dos ésteres de glicerol. 228
F.10. Efectos estandarizados para el modelo estadístico de la reacción de monobenzoato isobutanoato. 229

G.1. Resultados del modelo para el TisoV, contenido de ácido en el reactor. . . . 237
G.2. Resultados del modelo para el TisoV, masa en la trampa. 238
G.3. Resultados del modelo para el TisoV, contenido de ácido en la trampa. . . . 239
G.4. Resultados del modelo para el TisoV, Concentración del glicerol y del monoester. 240
G.5. Resultados del modelo para el TisoV, Concentración del diester y del triester. 241
G.6. Resultados del modelo para el TisoV, Concentración del agua. 242
G.7. Intervalos de confianza y óptimo en el espacio de identificación de parámetros para el TisoV. 243
G.8. Resultados del modelo para el MBisoB, contenido de ácido en el reactor. . . 244
G.9. Resultados del modelo para el MBisoB, masa en la trampa. 245
G.10. Resultados del modelo para el MBisoB, contenido de ácido en la trampa. . . 246
G.11. Resultados del modelo para el MBisoB, Concentración del monobenzoato y del diester. 247
G.12. Resultados del modelo para el MBisoB, Concentración del triester y del agua. 248
G.13. Intervalos de confianza y óptimo en el espacio de identificación de parámetros para el MBisoB. 249
G.14. Frentes y zonas de Pareto del TisoV, clasificados con la función que involucra los costos 250
G.15. Frentes y zonas de Pareto del TisoV, clasificados con la función que involucra la productividad 251
G.16. Frentes y zonas de Pareto del MBisoB, clasificados con la función que involucra los costos 252

G.17.Frentes y zonas de Pareto del MBisoB, clasificados con la función que involucra la productividad 253

Índice de tablas

1.1. Ejemplo de división y valoración para un criterio, método macbeth. 30

3.1. Ésteres del glicerol producidos a nivel de laboratorio 49
3.2. Parámetro de solubilidad (calculado) para los ésteres de glicerol 50
3.3. Parámetro de solubilidad (calculado) para sustancias de comparación 50
3.4. Caracterización de los ésteres después del proceso de purificación 57
3.5. Pérdida de peso en función del tiempo (porcentaje) en la prueba de volátiles, para ésteres de glicerol y plastificantes comerciales 57
3.6. Formulaciones utilizadas para la fabricación de películas. 60
3.7. Valoración para el intervalo de la normalización del desempeño de los plastificantes, aplicada a los gráficos de radar. 77

5.1. Valores para la ponderación utilizados en la función de utilidad del modelo lineal general 102
5.2. Peso para cada uno de los criterios de desempeño, para las dos aplicaciones consideradas, según el método Macbeth 103
5.3. Preferéncias de los expertos en la aplicación del método Rough sets 108
5.4. Clasificación según el modelo lineal general. 110
5.5. Clasificación de los plastificantes según el método de Rough sets usando seis criterios. 113

6.1. Constantes del modelo de producción de TisoV 122
6.2. Constantes del modelo de producción de MBisoB 126
6.3. Diseño de experimentos seleccionado 128
6.4. p-valores con 95 % de confianza para el análisis estadístico de la producción de TisoV. 129
6.5. p-valores con 95 % de confianza para el análisis estadístico de la producción de MBisoB. 131
6.6. Intervalos de confianza y óptimos de los parámetros, para el modelo de producción de TisoV 135
6.7. Varianzas y grados de libertad de la determinacion de parámetros del modelo de producción de TisoV 136
6.8. Análisis de la varianza, prueba de Validación/Identificación, para el TisoV . 136

6.9. Análisis de la varianza, prueba de Replica/Identificación, para el TisoV . . . 136
6.10. Intervalos de confianza y óptimos de los parámetros, para el modelo de producción de MBisoB 139
6.11. Varianzas y grados de libertad en la determinacion de parámetros del modelo de producción de MBisoB 140
6.12. Análisis de la varianza, prueba de Validación/Identificación, para el MBisoB 140
6.13. Análisis de la varianza, prueba de Replica/Identificación, para el MBisoB . . 140
6.14. Peso de los factores para la optimización 149
6.15. Categorias de valoración para la construcción de la funciones de preferencia utilizando el método Macbeth, para la ayuda a la decisión. 150
6.16. Intervalos sugeridos para la producción de TisoV y de MBisoB. 153

A.1. Resultados de los ensayos exploratorios para la producción de ésteres de glicerol 182
A.2. Condiciones y resultados de la producción de los ésteres seleccionados. 183

E.1. Resultados del cálculo de las propiedades termodinámicas para la molécula de DEHP 213

F.1. Parámetros del modelo de superficies de respuesta para la producción de TisoV. 219
F.2. Parámetros del modelo de superficies de respuesta para la producción de MBisoB. 221

G.1. Resultados de las mediciones experimentales para el TisoV 232
G.2. Resultados de las mediciones experimentales para el MBisoB 233
G.3. Conversión obtenida para los seis tiempos de muestreo en las reaciones de producción de TisoV 234
G.4. Conversión obtenida para los seis tiempos de muestreo en las reaciones de producción de MBisoB 235
G.5. Constantes y ajustes para las ecuaciones de cálculo de la vaporización, para el TisoV 235
G.6. Constantes y ajustes para las ecuaciones de cálculo de la vaporización, para el MBisoB 236

Resumen

El aumento en la producción mundial de glicerina, debido al crecimiento en el uso de biodiésel, y la tendencia a reemplazar los plastificantes derivados del anhídrido ftálico en la industria del PVC, por la toxicidad de dichas sustancias, motivaron la investigación de la plastificación del PVC con gliceril-ésteres derivados de ácidos carboxílicos de cadena corta (C_3 - C_8) y aromáticos. En este estudio se aplicó una metodología de diseño de producto para abordar la solución a las problemáticas planteadas que se enmarca dentro del tercer paradígma de la ingeniería química. Se produjeron ésteres de glicerol con nueve ácidos carboxílicos y se evaluó la eficiencia de plastificación y su desempeño como plastificntes de PVC, mediante dos enfoques, el tradicional basado en la experimentación y el teórico a partir de simulación molecular.

La evaluación experimental incluyó la determinación de la capacidad de formar película y seis pruebas de desempeño usadas comunmente en la industria. El modelamiento molecular utilizó las interacciones binarias entre una molécula de plastificante y una molécula modelo de PVC, para implementar un método para la predicción de la capacidad plastificante de ésteres, que evalua dos criterios: uno termodinámico y otro de interacción energética, cuyos resultados muestran ser complemetarios, y permiten predecir acertadamente del fenómeno.

Con los resultados experimentales del desempeño de las películas fabricadas con PVC, y aplicando métodos de evaluación multicriterio para la selección de alternativas, se desarrollaron tres modelos de selección de plastificantes para aplicaciones de uso general y de uso médico de productos plastificados, que permitieron concluir que los ésteres de glicerol pueden utilizarse como plastificantes de PVC en aplicaciones que requieran baja dureza y buena flexibilidad, con el potencial de tomar parte del mercado de los ftalatos y eventualmente, de los citratos.

Finalmente, se estudió experimentalmente la producción a nivel de laboratorio de dos ésteres que presentaron un desempeño adecuado según las clasificaciones de evaluación multicriterio. Se construyeron modelos de tipo caja gris para simular la producción, y utilizando una optimización multiobjetivo de los modelos y una herramienta de análisis multicriterio, se establecieron las condiciones en las que debe iniciarse un estudio de escalado con el objetivo de llevar la producción de estos nuevos plastificantes al nivel industrial.

Los resultados de la tesis son, un modelo de simulación molecular para evaluar moléculas que pueden plastificar el PVC, un conjunto de productos con el potencial de ser biobasados y libres de ftalatos, un modelo de selección de acuerdo con los criterios de expertos y las condiciones para iniciar el estudio de escalado, obtenidas a partir de un modelo fenomenológico que permite la simulación de la produción.

Palabras clave: ésteres de glicerol, plastificantes, PVC, modelamiento, métodos multicriterio.

0.1. Résumé

L'augmentation de la production mondiale de glycérine, en raison de la croissance dans l'utilisation du biodiesel, et la tendance à remplacer les plastifiants dérivés de l'anhydride phtalique dans l'industrie du PVC à cause de sa toxicité, ont conduit à la recherche de la plastification du PVC avec des esters de glycérol provenant d'acides carboxyliques de chaîne courte (C_3 - C_8) et aromatiques. Cette étude a utilisé une méthodologie pour la conception du produit, avec une approche du troisième paradigme du génie chimique. Plusieurs esters de glycérol ont été produits avec neuf acides carboxyliques, et l'efficacité et la performance comme plastifiant du PVC ont été évaluées, en utilisant deux approches, la première basée sur l'expérience et la deuxième basée sur la simulation moléculaire.
L'évaluation expérimentale comprend la détermination de la capacité à former des films et six tests de performance utilisés dans l'industrie. La modélisation moléculaire utilise les interactions binaires entre une molécule de plastifiant et une molécule modèle de PVC, pour mettre en oeuvre une méthode de prédiction de la capacité plastifiante des esters, selon deux critères: l'un thermodynamique et l'autre d'interaction de l'énergie. Ces résultats sont complémentaires et permettent de prédire correctement le phénomène.
Avec les résultats expérimentaux de la performance des films avec le PVC, et en appliquant des méthodes d'évaluation multicritère pour la sélection d'alternatives, trois modèles ont été développés pour la sélection des plastifiants pour des applications générales et une utilisation médicale. L'application de ces méthodes a conduit à la conclusion que les esters de glycérol peuvent être utilisés comme plastifiants pour le PVC dans des applications nécessitant une faible dureté et une bonne flexibilité, avec la possibilité de prendre une part du marché de phtalates et, éventuellement, des citrates.
Enfin, nous avons étudié expérimentalement la production en laboratoire de deux esters, qui ont montré une performance appropriée selon l'évaluation multicritère. Deux modèles on été construits pour simuler la production, et en utilisant une optimisation multi-objectif des modèles et un outil d'analyse multi-critères, nous avons établi les conditions dans lesquelles une étude de changement d'échelle devrait être réalisée pour une production industrielle.
Les résultats de la thèse sont un modèle de simulation moléculaire pour évaluer les molécules qui peuvent plastifier le PVC, un ensemble de produits ayant le potentiel d'être basés sur des

constituants biologiques et exempts de phtalates, un modèle de sélection selon des critères d'experts et les conditions pour commencer l'étude de changement d'échelle, obtenu à partir d'un modèle phénoménologique qui permet la simulation de la production.

Mots clé: esters du glycerol, plastifiants, PVC, modélisation , méthodes multi-critère.

0.2. Abstract

Phtalates are the most important plasticizers used in the polymer industry. However, their fossil origin and results of recent test have showed a potential negative effect on human health, have encouraged polymer industry to demand free phthalate plasticizers. At the same time, biodiesel industry produces a glut of glycerol, leading the scientific community to seek new applications for this substance. Many substances have been proposed as substitutes for phthalates, but there is no way to determine their potential in specific applications. A methodology for the evaluation of new free-phthalate plasticizers for PVC applied to a new type of plasticizers, esters of glycerol, is proposed.
This thesis presents an overview of the performance of eight esters derived from glycerol as new plasticizers for poly(vinyl chloride) - PVC and an outline of its compatibility with the polymer. The tests show that the glycerol esters obtained from propionic, butanoic, iso-butanoic, iso-pentanoic and benzoic acids can be used as PVC plasticizers in applications requiring a low hardness and good flexibility, with potential to be used in the same applications of citric acid esters, the actual replacement for phthalates.

A prediction method to predict the plasticization effect of glycerol esters, in order to reduce the required experimental testing of new substances, was constructed using a molecular modeling. The model identifies the orders of magnitude of the PVC-plasticizer interactions, so its possible to use this model looking for the zones were a substance must be placed to produce the plasticizing effect.

Having several alternatives of new PVC-plasticizers, three methods were used to construct models to select the best alternatives: multiattribute utility theory - MAUT, Measuring Attractiveness by a Categorical Based Evaluation Technique - Macbeth and Rough sets. With these methods the preferences of a group of experts in the field of plasticizers was modeled. The evaluation was done using the performance data of films produced with twelve plasticizers (one phthalate, two citrates and nine esters of glycerol) at three proportions with PVC. The results show the preference from the manufacture to the end use of the plasticizer, and how from the clarifications the plasticizer with the greatest potential can be selected. Classifications using the aid decision methods show a great potential for one type of glycerol ester, with usefulness similar to that of citrates.

Glycerol tri-isovalerate, among others, presented a promising performance in PVC films needing to establish the conditions in which this new plasticizer must be produced at industrial scale, then a model of the process is presented. A parametric identification was done with the Fisher Likelihood method, using the results of a set of an experimental, designed in order to study the influence of temperature, pressure, molar ratio and catalyst concentration on conversion. Also, a multicriteria optimization, in Pareto's sense, was performed using an evolutionary algorithm. Besides, a decision aid tool based on two different functions to minimize costs and maximize productivity, respectively, was conducted with the technique Macbeth.
Key words: glycerol esters, plasticizers, PVC, modeling , multicriteria methods.

Introducción

La sociedad actual demanda cada día un mayor número de productos y las propiedades funcionales de estos son cada vez más diversas, tendencia que se incrementa. Así, desde el punto de vista de la ingeniería química y del diseño y desarrollo de productos, es deseable reducir la experimentación asociada a este proceso a través de una consideración sistemática de las formulaciones de los productos antes de la experimentación, idea esencial de la ingeniería y diseño de producto [1], metodología aceptada hoy en día como el nuevo paradigma de la ingeniería química [2]. El diseño de producto puede incluir varias etapas, como la definición del producto, establecimiento de los requerimientos técnicos y del desempeño, propuesta de sustancias o formulaciones candidatos, selección de candidatos, diseño del proceso, análisis de riesgos y evaluación financiera [1], pero todas ellas se enmarcan en cuatro objetivos principales [3]:

1. Identificar los factores de calidad del producto, que pueden ser funcionales, físicos o sensoriales.
2. Formular el producto: forma de presentación, estructura, cantidad de las sustancias que componen la mezcla.
3. Diseñar del proceso de manufactura: establecer la dependencia de las propiedades y los atributos estructurales, y como dichos atributos se relacionan con el equipo y las condiciones de operación. El proceso se diseña para cumplir con los atributos en tres partes: diagrama de flujo, selección del equipo y estudio de las condiciones de operación.
4. Evaluar el producto y el proceso: considerar las desviaciones de los factores de calidad establecidos en el primer paso.

Para lograr este enfoque, se requiere una ingeniería química que use una aproximación integradora de los complejos procesos multidisciplinarios, no lineales y de no-equilibrio, y de los fenómenos que ocurren en diferentes escalas de tiempo y de espacio, en la cadena de distribución de los productos químicos. Esto implica un buen entendimiento de cómo los fenómenos en la escala más pequeña se relacionan con las propiedades y el comportamiento en la escala más grande (de la escala molecular a la escala de producción)[4]. De hecho, el

alcance de la ingeniería química moderna puede resumirse en cuatro actividades[1]:

(1) Manufactura con énfasis en propiedades de uso final, para obtener productos estructurados, combinando varias funciones requeridas por el usuario, implementando modelamiento molecular, predicciones de polimorfismo y desarrollo sensorial. (2) Implementar la aplicación multiescala de modelamiento computacional y simulación, a situaciones reales desde la escala molecular hasta la escala de producción [4]. (3) Incrementar la productividad y selectividad a través de la intensificación de operaciones inteligentes y de una aproximación multiescala para el control de procesos: nano y micro ajuste de materiales con estructura controlada. (4) Diseño de nuevos equipos basados en principios científicos y en nuevos métodos de producción: intensificación de proceso utilizando reactores multifuncionales y micro-ingeniería para equipos micro-estructurados. Esta aproximación multiescala tiene un gran potencial para enlazar el mercadeo, el modelamiento y las herramientas de control para crear el producto óptimo para cada cliente o aplicación.

Dentro de este marco, en esta tesis doctoral se aborda una metodología para el diseño de producto, enfocada a integrar una solución para la siguiente problemática:

El biodiésel se usa como sustituto parcial o total del diésel derivado del petróleo, y gracias a políticas estatales en diferentes países su uso es generalizado [5]. Como consecuencia del auge en la producción de este biocombustible, el glicerol que es un co-producto en el proceso, aumentó su oferta a tal punto que supera la demanda [6], lo que derivó en un interés general por el aprovechamiento de esta sustancia en nuevas aplicaciones [7]. Paralelamente, en la industria de los polímeros y en especial en la del cloruro de polivinilo (PVC), se cuestiona el uso de derivados del anhídrido ftálico como plastificantes, debido a que recientes investigaciones aseguran que son cancerígenos una vez se extraen de la matriz polimérica [8, 9, 10]. Esta situación demanda de la industria química nuevos plastificantes, con características toxicológicas menos agresivas para el hombre [11].

Según las teorías de plastificación, la compatibilidad de los plastificantes tipo éster con el PVC se atribuye a dos efectos: la interacción de los grupos carbonilo con el polímero y la separación de porciones de las cadenas poliméricas debido a la presencia del plastificante [12]. En los ésteres del glicerol hay tres grupos carbonilo que aportarían la compatibilidad [1], y también tres radicales provenientes del ácido (ó ácidos) que separarían las cadenas poliméricas. La estructura molecular de estos radicales tiene un gran efecto sobre la plastificación, y teniendo en cuenta la diversidad de ácidos orgánicos que pueden emplearse en la esterificación del glicerol, es necesario realizar un estudio sobre este efecto.

[1] El bis 2-etilhexil ftalato DEHP ó DOP, que es el plastificante más utilizado en el mundo, tiene dos grupos carbonilos y los derivados del ácido cítrico, que son los actuales sustitutos de los ftalatos en aplicaciones médicas y de contacto con alimentos, tienen cuatro y su desempeño es similar.

Con base en la hipótesis: *"los ésteres de glicerol obtenidos a partir de ácidos carboxílicos de cadena corta pueden usarse como plastificantes del PVC, en ellos los tres grupos éster aportan compatibilidad mientras que las cadenas provenientes de los ácidos generan separación de las cadenas del polímero, produciendo el efecto plastificante. Si la compatibilidad es baja, ésta puede mejorarse reemplazando un ácido alifático por uno aromático, que puede ser polarizado debido a su alta densidad electrónica, aportando un efecto de atracción entre el plastificante y el polímero*", el presente trabajo estudia el uso de ésteres derivados del glicerol como plastificantes para PVC, pues en la actualidad se desconoce tanto la capacidad plastificante de estas sustancias como las condiciones para la obtención a partir de ácidos carboxílicos diferentes a los grasos y al acético. Se emplearon cinco ácidos carboxílicos alifáticos, dos grasos y dos aromáticos con el objetivo investigar la influencia de la longitud de la cadena, de la presencia de dobles enlaces y de anillos aromáticos en el desempeño de las películas de PVC plastificadas con estos compuestos.

Así, con base en las consideraciones sobre la ingeniería y diseño de producto, esta tesis doctoral presenta una metodología novedosa para abordar el diseño de un producto y de su proceso de producción, aplicada al aprovechamiento del glicerol proveniente del biodiésel, en la aplicación de plastificantes biobasados para el PVC. Dicha metodología permite reducir el trabajo experimental necesario para desarrollar plastificantes para el PVC, pero no es específica para esta aplicación y puede ser usada en otras áreas de la ingeniería química. Durante el desarrollo del trabajo, se realizó una integración de herramientas de análisis y diseño, que se han utilizado en otras áreas de la ingeniería química por separado.

El objetivo de la primera parte de la tesis fue obtener un grupo de ésteres por esterificación de glicerol, evaluar su efecto plastificante y medir el desempeño de las películas fabricadas en tres proporciones con PVC. Paralelamente, utilizando diseño molecular asistido por computador - CAMD[2] se construyó una herramienta de simulación molecular que predice la capacidad plastificante de ésteres, y ofrece las bases de CAMD para futuros desarrollos en plastificantes tipo éster para PVC.

Luego, acoplando los datos experimentales del desempeño con métodos de análisis multicriterio que incluyen las preferencias del fabricante, se exploró el potencial de aplicación de estos derivados del glicerol en productos comerciales. La parte final del trabajo se enfoca en el diseño del proceso, se desarrolló un modelo fenomenológico para la obtención de dos ésteres, los de mejor desempeño según los modelos de selección, y para tener una herramientas para la toma de decisiones en el escalamiento de la producción, utilizando optimización multi-objetivo y una herramienta de ayuda a la decisión basada en un método de análisis multicriterio, se establecieron las condiciones en las que el estudio de escalado debe iniciar.

[2]Computer Aided Molecuar Design. Metodología que dado un grupo de unidades básicas (funciones o grupos químicos) y un grupo específico de propiedades objetivo, determina la estructura molecular de cumple con dichas propiedades [13]

El documento se dividió en seis capítulos. En el primero se presenta el estado del arte de la obtención de ésteres de glicerol y de los plastificantes que en la actualidad se usan como reemplazo de los ftalatos, y un marco teorico que contiene generalidades sobre las diferentes herramientas de análisis utilizadas para el desarrollo de la tesis. En el capítulo dos se plantea el problema de investigación, la hipótesis, los objetivos y la metodología general utilizada. En el tercero se describen los experimentos y la metodología para la evaluación del desempeño como plastificantes de PVC de catorce ésteres de glicerol, y se presentan y analizan los resultados.

El capítulo cuatro presenta la metodología, resultados y análisis de la aproximación a la compatibilidad y a la plastificación de los ésteres de glicerol utilizando métodos de simulación molecular. Con base en configuraciones moleculares de mínima energía obtenidas con un método semiempírico[3], se evaluó la termodinámica de las moléculas en pares con ellas mismas y con una molécula base de PVC. Con los resultados se calculó el cambio en la energía libre de Gibbs, el cambio en la entropía, el cambio en la entalpía, la disponibilidad y la interacción energética, datos que se usaron como criterios de evaluación de la compatibiliad de los plastificantes.

El capítulo cinco presenta tres modelos multicriterio de selección de alternativas, aplicados a los resultados de desempeño de los ésteres de glicerol como plastificantes de PVC. Los resultados muestran que cinco derivados del glicerol tienen un potencial de aplicación en productos comerciales. En el capítulo seis, se presenta el enfoque de diseño de proceso. Utilizando los modelos del capítulo cinco, se seleccionaron dos ésteres y con base en un diseño de experimentos compuesto central rotable, se evaluó la influencia de la temperatura, la presión y la relación molar en la reacción de esterificación. Se presentan los resultados de la construcción de un modelo fenomenológico, de una optimización multiobjetivo de las condiciones de obtención de los ésteres de glicerol, y los resultados de ayuda a la decisión aplicando análisis multicriterio, para ofrecer las condiciones en las que el escalado del proceso debe iniciarse. Finalmente, se presentan las conclusiones generales del trabajo y las recomendaciones para futuros trabajos en el tema de uso y producción de ésteres de glicerol como plastificantes para PVC.

Esta tesis doctoral fue financiada por Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, a través del proyecto “Estudio de los ésteres de glicerina” REF 473-2007, y fue desarrollada en el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y en el Laboratorio de la reacción y la ingeniería de procesos, LRGP, del Instituto Nacional Politécnico de Lorena - Francia.

[3]PM6: parameterization method 6.

Capítulo 1

Marco conceptual

El desarrollo metodológico con el que se abordó este trabajo, utilizó herramientas y conceptos de diferentes especialidades. Este capítulo presenta los conceptos aplicados; inicialmente se revisan las generalidades de la plastificación del PVC, y luego se describen las teorías de plastificación que permiten la construcción de la hipótesis. Se presenta una revisión de los plastificantes que se usan actualmente como reemplazo de los ftalatos y los métodos para la predicción del efecto plastificante. Más adelante, se muestran las condiciones para la obtención de ésteres de glicerol a partir de diferentes materias primas.

Este trabajo utiliza modelamiento molecular como herramienta para predecir el efecto plastificante de ésteres de glicerol, los fundamentos de este tipo de modelamiento se presentan en la sección 1.3. Asimismo, se elaboraron modelos para la producción de ésteres de glicerol, utilizando identificación de parámetros con el método de máxima verosimilitud, que se describe en la sección 1.4.1, junto con el método de validación de los modelos según la prueba de Fisher-Snedecor. La identificación de parámetros requirió la división de los resultados experimentales en varios grupos, lo que se hizo siguiendo el método de D-optimalidad, cuyos fundamentos se resumen en la sección 1.5. Por otra parte, se utilizaron los métodos de análisis multicriterio que se describen en la sección 1.7, con el fin de definir la potencialiad del uso de películas de PVC.

1.1. Plastificantes

Los plastificantes tienen un gran número de definiciones, muchas de estas dependientes de la aplicación específica. Entre las más importantes pueden mencionarse [14]:

- Material de bajo peso molecular respecto al polímero, que se adiciona a pinturas, plásticos o adhesivos para mejorar su flexibilidad.
- Compuesto que disminuye la temperatura de transición vítrea de la mezcla, haciendo

el material más flexible.

- Sustancia adicionada a empaques para impartir flexibilidad, procesabilidad y elongación.
- Aditivo para tintas que imparte suavidad, flexibilidad y adhesión.

La cantidad de plastificante adicionada a un polímero puede variar en un intervalo amplio dependiendo de la magnitud del efecto que desee impartirse al producto final. Actualmente se producen más de 300 plastificantes y de estos, alrededor de 100, son de importancia comercial [15].

La definición IUPAC de un plastificante, sustancia o mezcla que se incorpora a un material para incrementar su flexibilidad, distensibilidad y procesabilidad, se enfoca en las características de desempeño sin importar la estructura química o las propiedades físicas [14]. Wilkes [16], basado en una amplia base de datos acerca del comportamiento de diversas sustancias como plastificantes, propone tres categorias para estos productos:

- De propósito general (GP[1]): además de impartir una flexibilidad deseada, tienen un balance óptimo de otras propiedades junto con un relativo bajo costo. En esta categoría están los ftalatos y algunos aceites (extensores).
- Plastificantes de desempeño (PP[2]): Contribuyen al mejoramiento de una o dos propiedades clave, mejorando el desempeño de los de propósito general. Las propiedades mejoradas son normalmente la solubilidad en el polímero, el desempeño a bajas temperaturas y la pérdida por volatilidad. Tienen un mayor costo que los GP.
- Plastificantes especiales (SP[3]): Confieren un desempeño superior al ofrecido por los GP y los PP. Estas características excepcionales son consecuencia de un grupo químico clave en la molécula. Las propiedades asociadas a esta categoría son baja difusividad, estabilidad y resistencia a la inflamación.

Para lograr el efecto de plastificación en un polímero existen dos métodos principales. Se puede adicionar un plastificante interno, que modifica químicamente el polímero o su monómero, o se realiza una mezcla con un plastificante externo, que es una sustancia que interactúa sin reaccionar con el polímero. La plastificación externa es la más usada debido a sus bajos costos y a que permite un amplio intervalo de las propiedades, lo que facilita generar formulaciones para cada una de las diversas aplicaciones [15].

Los plastificantes externos pueden clasificarse en dos grupos: los primarios y los secundarios. Un plastificante primario induce elongación y suavidad cuando se mezcla con el polímero,

[1] Por sus iniciales en inglés, General Purpose
[2] Performance plasticizer
[3] Speciality plasticizer

mientras que un secundario no induce ningún cambio apreciable en la mezcla, e incluso puede tener problemas de compatibilidad; sin embargo, cuando se adiciona junto con un plastificante primario, hay un efecto de sinergia en donde las propiedades tienen un mejoramiento mayor que cuando solo se adiciona el plastificante primario. Los plastificantes secundarios también son conocidos como extensores.

Las primeras teorías sobre el fenómeno de plastificación se propusieron antes de la mitad del siglo pasado, y aun no hay una que explique los cambios de propiedades en todos los casos. Sin embargo, gracias a su simplicidad, las teorías "clásicas" se emplean para la comprensión de la plastificación [17].

1.1.1. Teoría de la lubricación

Un plastificante reduce la fricción intermolecular entre las cadenas de polímeros. Cuando el plástico se dobla las moléculas de polímero tienen que deslizarse unas sobre otras, de manera que un plastificante actúa lubricando el movimiento de las moléculas y disminuyendo la resistencia interna al desplazamiento de las cadenas. Esta teoría no explica por qué algunas sustancias funcionan como plastificantes y otras no. Se estableció que la plastificación se obtiene por acción solvente, lubricación de porciones miscelares del polímero o combinación de ambas. Puesto que una parte de la molécula del plastificante interactua con el polímero de manera más o menos fuerte, genera una acción solvente, pero la porción que no es atraída, genera un efecto de lubricación. Esta teoría sugiere que los siguientes factores de importancia para la plastificación son [14]:

- Presencia de grupos que permitan atracción mutua entre el polímero y el plastificante.
- Ubicación adecuada de estos grupos en relación con otros, de manera que se permita la acción de las fuerzas de atracción.
- Forma adecuada de la molécula del plastificante con características físicas que permitan producir un efecto deseado.

Una buena plastificación implica llenar los grandes espacios vacíos entre las cadenas de polímero, generando planos que se desplazan con facilidad, es decir planos que actúan como lubricante. Para el momento en que esta teoría se propuso, 1940, se entendía la mezcla plastificada como una sucesión de planos paralelos de polímero y plastificante intercalados [14]. Más tarde se hizo énfasis en este concepto, adicionando la importancia de la polarización. En la mayoría de los polímeros, las cadenas contienen enlaces homopolares de manera que se puede dar todo tipo de interacciones entre ellas.

Cuando se agrega un plastificante puede presentarse hinchamiento o disolución; en el primer caso, si el hinchamiento es muy grande, todos los enlaces entre cadenas se pierden debido a

la separación de las cadenas, mientras que con hinchamiento limitado, algunos enlaces se bloquean parcialmente y el resto se conservan intactos. Esto implica dos posibilidades para el deslizamiento de los planos hipotéticos de la mezcla, una en la que los planos están en el seno del solvente y otra en la que están en los planos del polímero. En el segundo caso, la energía involucrada en la separación de moléculas polímero-polímero y líquido-líquido es mayor que cuando se presenta contacto líquido-polímero, donde ambos se repelen y los planos deslizantes se forman con la superficie de las moléculas de polímero. Por lo tanto, la cantidad de hinchamiento dependerá de la relación polar entre el polímero y el plastificante. Esta teoría no explica por qué hay plastificación en los casos en los que no se presenta hinchamiento del polímero [14].

1.1.2. Teoría del gel

A partir de la correlación de propiedades para diferentes plastificantes [18], se concluyó que los grupos polares del plastificante y los del polímero pueden arreglarse de tal manera que se generan dipolos, mientras que las secciones no polares, que son incompatibles, tienden a agruparse dejando un buen número de puntos polares de la cadena sin "obstruir". Este efecto ayuda a la formación de enlaces fuertes polímero-polímero en una estructura de gel, responsable del flujo viscoso. El plastificante alrededor de las cadenas de polímero es entonces responsable de un hipotético movimiento micro-Browniano. Esta estructura de gel tridimensional debería presentar dos características:

- Un equilibrio dinámico entre los procesos de solvatación-desolvatación, de manera tal que el plastificante se difunde a través de la estructura del polímero rompiendo temporalmente los contactos polímero-polímero.
- Un mecanismo estático donde las asociaciones polímero-plastificante tienen tiempos de vida media suficientemente largos comparados con la escala del movimiento de los segmentos.

Esta teoría considera que la estructura del polímero es sostenida por una estructura de panal tridimensional o gel, formada por uniones de las macromoléculas a lo largo de sus cadenas. La rigidez de un polímero no plastificado se debe a su red tridimensional, y la resistencia a la deformación es vista como una resistencia elástica de los segmentos interbloqueados del polímero. La plastificación reduce el número de uniones polímero-polímero, lo que a su vez disminuye la rigidez de la mezcla. En estos sistemas, el plastificante y el polímero están constantemente en un proceso de solvatación-desolvatación, mientras que las moléculas del polímero se juntan y separan continuamente en un equilibrio de agregación-disgregación. Entonces, el éxito de un plastificante depende tanto de la fuerza de atracción con el polímero como de la movilidad en la matriz polimérica [14].

1.1.3. Aproximación empírica de Moorshead

Las teorías anteriores están de acuerdo con que el plastificante penetra en la masa del polímero, separando las cadenas y reduciendo las fuerzas intermoleculares entre ellas. Teniendo en cuenta lo anterior, en 1962 se propuso una nueva teoría con base en las siguientes observaciones:

- Las cadenas del polímero deben ser suficientemente largas para tener sitios de interacción cuando el plastificante las separa.
- En polímeros altamente entrecruzados y/o altamente cristalinos, las cadenas están unidas entre ellas por enlaces primarios y fuerzas de la red cristalina. En ambos casos las fuerzas son tan grandes como para no permitir suficiente penetración del plastificante.
- Las cadenas de PVC son lineales y la cristalinidad es baja. Los átomos de cloro separan las cadenas del polímero reduciendo las fuerzas de Van der Waals y formando dipolos que actúan como puntos de atracción entre cadenas adyacentes.

Para introducir un líquido en la masa de un polímero, las fuerzas de cohesión en las moléculas del líquido deben ser del mismo tipo que las fuerzas de cohesión del polímero. Si además, la energía de cohesión del plastificante es del mismo orden que la del polímero, el primero se mantendrá estable entre las cadenas del polímero y no habrá asociación preferencial entre ellos. Cuando el plastificante se introduce en el polímero, las cadenas se separan por las pequeñas moléculas de plastificante, que además son capaces de alinear sus dipolos con los del polímero. Los dipolos alineados de esta forma son puntos de fuerte atracción entre los dos tipos de moléculas y si adicionalmente la estructura del plastificante presenta un anillo aromático, este es fácilmente polarizable y forma más puntos de mutua atracción. Las cadenas poliméricas separadas de esta forma se mueven más fácilmente con relación a las otras, pero conservan uniones fuertes en la estructura evitando que la mezcla se disgrege. Si el plastificante contiene además grupos no-polares, estos separarán a los dipolos del polímero, generando un efecto de escudo en la estructura, entonces tanto los grupos polarizables como los no-polarizables son necesarios para lograr compatibilidad y flexibilidad respectivamente [14].

1.1.4. Teoría del volumen libre

Esta teoría fue postulada en 1950 y fue producto del análisis de diversas propiedades de los polímeros, entra ellas la temperatura de transición vítrea (T_g). A partir de esta temperatura el polímero deja de ser frágil, vidrioso y cristalino, para transformarse en un material cauchoso. La viscosidad de todos los polímeros en la temperatura de transición vítrea es cercana a un mismo valor, $1 \times 10^{12} Pa \cdot s$, independientemente de la estructura química. Así, la fricción entre las moléculas, que es la viscosidad, está relacionada con el volumen entre

ellas, y con la T_g. Entonces la transición vítrea ocurre en un estado físico en donde todos los materiales tienen el mismo "volumen fraccional libre" [14].

A medida que la temperatura disminuye hasta la T_g el volumen también lo hace y el comportamiento es lineal; a menores temperaturas el comportamiento sigue siendo lineal pero la razón de cambio es menor. Al extrapolar la función del volumen específico y la temperatura por encima de la T_g, las rectas para cualquier polímero intersectan el eje del volumen específico en el mismo valor, 0.7674 cm^3/g, cuando la temperatura es 0 K, y este volumen corresponde al remanente entre átomos y moléculas cuando no hay movimiento. La diferencia entre el volumen extrapolado a partir de datos experimentales medidos a temperaturas cercanas al cero absoluto y el medido en la temperatura de transición vítrea es igual para todos los polímeros, 0.646 cm^3/g, y es el espacio disponible para que el sólido amorfo pueda realizar oscilaciones.

De acuerdo con estas observaciones, entre los átomos y moléculas solo hay un "volumen libre", que se define como la diferencia entre el volumen medido y un volumen de referencia que normalmente es el volumen específico del sólido extrapolado a 0 K [14]. Una vez establecido el concepto de volumen libre, la reducción del volumen específico observado en todos los polímeros al disminuir la temperatura se atribuyó a la disminución en el espacio entre los átomos y moléculas. A temperaturas superiores a la de transición vítrea las moléculas tienen suficiente energía para moverse, mezclarse o rotar pero a medida que la temperatura se acerca a T_g, las estructuras se compactan y, por lo tanto, las velocidades de rotación y de traslación disminuyen rápidamente. En la T_g, los segmentos están tan densamente empacados que la movilidad es muy baja y la estructura líquida se congela y permanece igual para todas las temperaturas inferiores a la T_g. Al aumentar el volumen libre el movimiento de las moléculas del polímero se incrementa y en consecuencia, el fenómeno de plastificación puede explicarse por este aumento como resultado de:

- El movimiento de las terminaciones de las cadenas.
- El movimiento de las cadenas laterales.
- El movimiento de la cadena principal.

Estos movimientos y en consecuencia el volumen libre de un polímero puede incrementarse por:

- El aumento en el número de grupos finales lo que implica disminuir el peso molecular del polímero.
- El aumento en el número o longitud de las cadenas laterales que puede lograrse con plastificación interna.

- El aumento de la posibilidad del movimiento de la cadena principal por la inclusión de segmentos de bajo impedimento estérico y baja atracción intermolecular, como en la plastificación interna.

- La inclusión de un compuesto compatible de bajo peso molecular que tenga alguno de los tres efectos anteriores, como en la plastificación externa.

- El aumento de la temperatura.

De acuerdo con lo anterior, el efecto de plastificación se debe no solo a la adición de moléculas con una temperatura de transición vítrea menor a la del polímero, sino también al incremento en el volumen libre del sistema, como consecuencia del menor tamaño relativo del plastificante. Para pesos moleculares iguales, una molécula de plastificante ramificada funcionará mejor que una lineal debido al volumen libre que la ramificación involucra.

1.1.5. PVC plastificado

Existe una discrepancia entre las diversas publicaciones acerca de la plastificación del PVC, en donde algunos autores mencionan que no existe un enlace entre los ftalatos y el polímero y que el PVC solamente absorbe al plastificante de manera tal que la extractabilidad es fácil [19], y otros de acuerdo con los resultados de espectroscopía infraroja, afirman que en la mezcla PVC-plastificante la frecuencia del enlace del grupo carbonilo se reduce [20]. Típicamente los ftalatos muestran una absorbancia correspondiente al enlace C=O cercana a los 1730 cm^{-1}, pero cuando se encuentran en la mezcla plastificada se observa una reducción de entre 5 y 10 cm^{-1} [19], como resultado del enlace entre el grupo carbonilo y la cadena del PVC. Teniendo en cuenta que el grupo carbonilo tiene una alta carga negativa sobre el oxígeno, habrá una interacción entre él y cualquier carga positiva en la cadena del poliméro. Como el PVC es un polímero de polaridad media, debido a la alta electronegatividad del cloro, las cargas positivas están concentradas en los átomos de carbono con enlaces con átomos de cloro, con un efecto de desplazamiento del carbonilo del plastificante hacía la porción C-Cl del PVC disminuyendo entonces la fuerza del enlace C=O y consecuentemente generando una reducción en la frecuencia de absorción de dicho enlace.

Howick y colaboradores [19] mostraron, con el uso de modelamiento molecular, que la fuerza de la interacción es proporcional a la polaridad del plastificante, y que es necesario tener una ubicación "estratégica" de los grupos carbonilo para lograr el efecto plastificante. Estudios de resonancia magnética nuclear de carbono C-RMN aplicados a películas plastificadas [19, 21, 22] mostraron que mezclar PVC y plastificante a temperaturas bajas genera mezclas donde ambas sustancias se comportan de manera independiente, sin interacción, pero cuando se realiza a alta temperatura, hay interacción irreversible a nivel molecular, que en los resultados RMN se aprecia en un desplazamiento de la banda correspondiente al grupo carbonilo del éster en los espectros C-RMN [21], demostrando una vez mas la existencia del

enlace entre el plastificante y el polímero.

Entonces para que la plastificación ocurra, las cadenas de polímero deben separarse lo suficente para permitir que las moléculas del plastificante se ubiquen entre ellas y puedan presentarse las interacciones específicas mencionadas anteriormente, lo cual se logra a altas temperaturas. Cuando la mezcla se enfría, estas interacciones se conservan y evitan la interacción entre átomos de carbono cargados positivamente y los de cloro, cargados negativamente de las cadenas de PVC. En otras palabras, el plastificante crea un volumen libre entre las cadenas que impide el reordenamiento de las interacciones del sistema original [19].

1.1.6. Nuevos plastificantes para el PVC

En la búsqueda de una alternativa para los ésteres derivados del anhídrido ftálico que plastifican el PVC, mas de 200 estructuras químicas se han evaluado, de ellas solo un tercio tienen propiedades atractivas comercialmente, aunque su desempeño tan solo se aproxima al de los ftalatos y su costo es mayor [23]. Es por esto que los plastificantes de proposito general siguen siendo un grupo reducido de seis o siete dialquil ftalatos. Algunos compuestos de origen renovable y/o de baja toxicidad, aplicables en las industrias médicas y de alimentos, que han mostrado desempeño y costos atractivos son:

- Ésteres del ácido cítrico. Se usan en películas de contacto con alimentos y aplicaciones médicas. El grupo hidroxilo por lo general se esterifica con un ácido orgánico de bajo peso molecular y los tres grupos ácidos se hacen reaccionar con alcoholes de mayor peso. Dentro de los plastificantes "libres de ftalatos" los citratos son los de mayor exito comercial, pero su aplicación como plastificantes de uso general esta limitada debido a su costo [23].

- Imidazoles, amonio-succinatos, y fosfonatos. Los llamados "líquidos iónicos" son similares en su estructura a los ftalatos y trimelitatos. Las películas producidas con estas sustancias, tienen propiedas comparables a las obtenidas con DEHP, y en particular, tienen una gran resistencia a la exposición a altas temperaturas [24].

- Ésteres del pentaeritritol y de mezclas pentaeritritol/dipentaeritritol. Los productos plastificados con estos productos tienen un uso limitado debido a su alto costo. Sin embargo, su desempeño en aplicaciones que exigen baja volatilidad, retardante de llama, y baja producción de humos es muy superior a la de los ftalatos [23].

- Derivados epóxicos de ácidos grasos. Se utilizan comunmente como estabilizantes en los productos de PVC, pero además de esta acción, tienen poder plastificante. Debido a problemas de baja compatibilidad su uso es limitado [23, 25].

- Glicidil-etil-hexil-ftalato. Este diéster reune las características de buen desempeño de un ftalato y la alta estabilidad térmica de un derivado epóxico sin el inconveniente de la baja compatibilidad [26]. Este plastificante aún no es comercial.
- 1,5-Pentanodiol dibenzoato. Presenta un desempeño muy similar al del DEHP, y las pruebas en suelos mostraron una alta velocidad de biodegradación [27]. A pesar de estas características, esta sustancia aún no es un plastificante comercial.
- Derivados acéticos del metil 9(10)-formilestearato. La aplicación de estos plastificantes fue probada en películas biodegradables, pero su compatibilidad es baja con el PVC por lo que se planteó su uso como plastificantes secundarios [28].
- Ésteres de la isosorbida. Las películas fabricadas con oligómeros del 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol obtenidos a partir de ácidos adípico, hexanóico y subérico, tienen propiedes muy similares a las del diisooctil ftalato (DIOP), y se presentan como sustitutos potenciales de los ftalatos con ventajas biodegradables [29].
- Succinatos. Los diésteres del ácido succínico obtenidos a partir de materias primas renovables, en particular los derivados de los alcoholes octanol, hexanol, butanol y de etanol, tienen una eficiencia plastificante para el PVC superior o igual a la del DEHP [30].
- Ésteres de alcoholes de dioxano. Los productos obtenidos a partir de la reacción entre 4-Metil-4-hidroxietil-1,3-dioxano, 4-Dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxano y 5-(1-Metil-1-hidroxi-etil)-1,3-dioxano, con ácidos acético, adípico, oxálico y butírico al ser empleados como plastificantes de PVC generan películas de desempeño similar a las obtenidas con DEHP y con di-2-etil hexil adipato [31]. Ningúno de los ésteres de dioxano se comercializa como plastificante.

La aplicación de triésteres del glicerol como plastificantes fue patentada [32, 33, 34], con un método de preparación a partir de un numeroso grupo de ácidos, utilizando relaciones molares cercanas a la estequiométrica, temperaturas de 220 a 250°C y vacío hasta una presión absoluta de 1.3 kPa. Los resultados muestran que el producto adquiere color durante la reacción debido a la oxidación del glicerol, por lo que es necesario emplear atmósfera inerte en el proceso y un proceso de purificación a 100°C con ácido hidroxietilen difosfónico y peróxido de hidrógeno. Se menciona en estas patentes que los ésteres plastifican al PVC en una proporción de 50 PHR[4]. De otro lado, el gliceril-tributirato se utilizó como plastificante de poli-ácido láctico [35], con énfasis en el desempeño de las películas formadas con el polímero más no en el método de preparación; evaluando la aplicación en fabricación de prendas médicas.

[4]PHR: por sus siglas en inglés, per hundred resin, por cien partes de resina. Esta es la forma más común de expresar la proporción de un aditivo en una mezcla con un polímero. 50 PHR de plastificante hace referencia a que por cada 100 gramos de polímero se han adicionado a la mezcla 50 gramos de plastificante.

1.1.7. Predicción del efecto plastificante

Partiendo de la base de que la eficiencia de plastificación y la compatibilidad de un plastificante con un polímero está relacionada con la estructura molecular [36], se han realizado diferentes aproximaciones al fenómeno utilizando simulación molecular. Tarvainen y colaboradores [36] propusieron una metodología para la evaluación del desempeño de un plastificante, con aplicación específica a celulosa, basándose en 42 descriptores obtenidos a partir de la estructura molecular y agrupados en dos categorías: carácter hidrofílico y carácter hidrofóbico. La conclusión de este trabajo indica que hay una correlación directa entre la estructura tridimensional del plastificante y la eficiencia de plastificación, medida en términos de la disminución de la temperatura de transición vítrea de la mezcla final.

Con el uso de un estudio QSPR [5] se concluyó que para la plastificación del PVC, debe existir un balance entre el momento dipolar, el peso molecular y el volumen molar del plastificante, descriptores obtenidos a partir de modelamiento molecular, utilizando como representación del PVC una molécula con diez unidades de monómero [37]. En un estudio similar se presentó un método para la predicción de la temperatura de transición vítrea de resinas epóxicas curadas con grupos amino [38].

También se utilizó dinámica molecular para la predicción de la temperatura de transición vítrea de PVC [39], pero usando grupos de prueba que contienen cloro y carbono, enfrentados con grupos de prueba que contienen grupos carbonilos y cadenas alifáticas cortas, no se usaron cadenas de PVC o plastificante completo. Este estudio concluyó que la predicción es altamente dependiente de los campos de fuerza aplicados y aunque los sistemas de cadena corta utilizados para el polímero distan de representar la cadena completa, los cálculos realizados para obtener la temperatura de transición vítrea arrojaron resultados muy cercanos a los experimentales. De otro lado, utilizando ecuaciones de estado y reglas de mezcla, se elaboró una correlación para predecir el efecto plastificante, con base en 26 sustancias base [40]. Los resultados presentan una buena predicción de la temperatura de transición vítrea hasta 50 PHR, a partir de ese valor se presentan desviaciones importantes que indican que el fenómeno adquiere una desviación a altas proporciones de plastificante.

Las conclusiones obtenidas a partir de los diferentes enfoques presentados y a partir de las teorías de plastificación, ofrecen la posibilidad de predicción del fenómeno, pero ya que se conoce poco acerca de la naturaleza de las interacciones plastificante-polímero, aún no se puede explicar por qué ciertos plastificantes son superiores a otros [36].

[5] Quantitative Structure Property Relationship: Relación cuantitativa estructura-propiedad

Parámetro de solubilidad

En el campo de los polímeros es una práctica común el uso de correlaciones semi-empíricas de solubilidad mutua para describir las propiedades físicas de una mezcla [14]. El "parámetro de interacción" se introdujo a través de la teoría de las soluciones regulares, basado en la entalpía de la interacción entre un solvente y un polímero; para que haya solubilidad, los parámetros deben ser de orden de magnitud similar. El parámetro de solubilidad se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva $\left(CED\frac{MJ}{m^3}^{0,5}\right)$ [14], tal como se define en la ecuación 1.1.

$$\delta = (CED)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{1/2} \tag{1.1}$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad, E_i es la energía cohesiva y V_i es el volumen molar.

La energía de cohesión molar es la energía asociada a todas las interacciones por mol de material y corresponde al exceso de energía potencial de un líquido con referencia al gas ideal a la misma temperatura y así, el parámetro de solubilidad, δ es un parámetro de interacción molecular para un líquido individual. Hildebrand y Scatchard [14] propusieron una relación entre la energía interna de mezcla y los parámetros de solubilidad de un solvente y un soluto como lo muestra la ecuación 1.2.

$$\triangle U_m = (x_1V_1 + x_2V_2)\left(\left(\frac{\triangle E_1}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\triangle E_2}{V_2}\right)^{1/2}\right)\phi_1\phi_2 = (x_1V_1 + x_2V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2\phi_1\phi_2 \tag{1.2}$$

En donde $\triangle U_m$ en la energía interna de mezcla, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes, ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumétricas de los componentes y V_1 y V_2 son los volúmenes molares de los componentes.

La ausencia de cambios en el volumen de mezcla permite decir que $\triangle U_m$ es igual a la entalpía o al calor de mezcla (en caso de que los dos parámetros de interacción sean iguales no hay calor de solución). Entonces, la energía libre de mezcla puede calcularse con la ecuación 1.3.

$$\triangle G_m = (x_1V_1+x_2V_2)\left(\left(\frac{\triangle E_1}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\triangle E_2}{V_2}\right)^{1/2}\right)\phi_1\phi_2 - T\triangle S_{id} = (x_1V_1+x_2V_2)(\delta_1-\delta_2)^2\phi_1\phi_2 - T\triangle S_{id} \tag{1.3}$$

El cambio en la entropía $\triangle S_{id}$ se calcula por la ecuación de Gibbs obtenida de la mezcla de gases ideales, según la ecuación 1.4. Este cambio es siempre positivo:

$$T \triangle S_{id} = -Rx_1LN(x_1 - x_2Lnx_2) \tag{1.4}$$

Ya que la entropía de mezcla ideal es un valor siempre negativo, $\triangle G_m$ se hace más negativo en el caso en que los parámetros de solubilidad son muy cercanos, lo cual lleva a concluir

que esta cercanñía es una condición necesaria para tener una buena solubilidad entre los componentes.

El parámetro de solubilidad δ, también llamado parámetro de Hildebrand, varía entre 12, para sustancias no polares, y 23, para el agua; su importancia radica en que, al conocer su valor, el número de sustancias que pueden usarse como plastificantes para un polímero se reduce a aquellas cuyo parámetro de solubilidad es cercano al del polímero. Sin embargo, el cumplimiento de esta condición no asegura la compatibilidad de la mezcla.

1.2. Ésteres del glicerol

La esterificación directa entre un ácido y un alcohol, la transesterificación partiendo de un éster y de un alcohol, y la interesterificación entre dos ésteres, son reacciones de importancia económica en el procesamiento de químicos renovables [41]. Dentro de dichas reacciones, el glicerol, por su estructura molecular, tiene la posibilidad de formar ésteres mono-, di- o tri-sustituidos, conocidos como glicéridos. De ellos, los de mayor importancia comercial son los mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos (C_{10} a C_{24}) y la triacetina [7].

1.2.1. Monoglicéridos

Los monoglicéridos son ésteres mono-carboxílicos del glicerol, en donde el grupo carboxilo se ubica en posición α o β, son surfactantes no iónicos que a diferencia de los iónicos pueden ser consumidos por el hombre sin efectos secundarios [42]. Se producen por esterificación directa del glicerol con ácidos grasos, por glicerólisis de ésteres metílicos (FAME) y por glicerólisis de triglicéridos; en los dos primeros casos los triésteres se forman a partir de los diglicéridos y estos a su vez se forman a partir de monoglicéridos (figura 1.1). En las tres vías de producción es necesario emplear catalizadores para aumentar la rapidez de la reacción pues en ausencia de ellos los valores máximos de conversión son de 2 a 3 % [43], pero al finalizar la reacción deben removerse y/o neutralizarse ya que pueden causar mal olor, inestabilidad en el color y, ocasionalmente, disminución en el poder antiespumante del monoglicérido [44]. En las reacciones a partir de FAME o de ácidos grasos, la distribución de los isómeros depende e la temperatura de reacción [6], y ya que la constante de velocidad para la producción de un éster en posición β es de al menos un orden de magnitud menor que para la posición α, hay una selectividad del proceso por la posición alfa [45], y adicionalmente, durante el almacenamiento se presenta una conversión de la posición β a la posición α [46].

Cuando la reacción se realiza entre FAME y glicerol, el catalizador debe ser básico y retirar el metanol producido del medio de reacción es fundamental para el avance de la misma. Con relaciones molares glicerol:FAME superiores a 9:1 se logra una conversión total a

[6] Los monoglicéridos totales formados son αmonoglicéridos en una proporción del 5 al 8 % cuando se trabaja a temperaturas bajas, y cercana al 30 % cuando es a temperaturas altas.

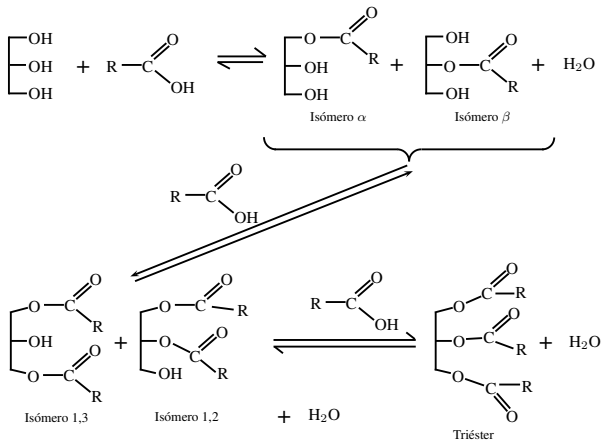

Figura 1.1. Reacciones de esterificación consecutiva del glicerol. Modificado de [47]

monoglicéridos y diglicéridos, y una proporción mayor monoglicéridos/diglicéridos [48]. Cuando se emplean óxidos como catalizadores, la velocidad de reacción depende directamente de la basicidad del óxido y, a mayor basicidad intrínseca el catalizador es más activo [49]. Los sólidos tipo MCM-41 promovidos con especies de magnesio son catalizadores eficaces para esta reacción, con rendimientos superiores a los obtenidos con catalizadores homogéneos [49]; los sólidos con sitios básicos tipo Brönsted exhiben una actividad mucho mayor así como una velocidad de reacción mayor a la de los sólidos con basicidad tipo Lewis [47]. Cuando el catalizador es muy activo, tiende a la formación de di y triglicéridos, así que una desactivación parcial del catalizador en los primeros minutos de la reacción evita la formación subsiguiente de diglicéridos a partir de los monoglicéridos ya formados [47].

Al utilizar ácidos grasos como materia prima se usan catalizadores ácidos y la actividad catalítica reside en la fase del glicerol así que el exceso de glicerol favorece la formación de monoglicéridos. Retirar el agua (por ejemplo con tamices moleculares) desplaza el equilibrio de la reacción con un aumento en la conversión, que puede llegar hasta 90 % [44]. En esta esterificación, aumentar la temperatura genera un aumento en la conversión, pero también una pérdida de selectividad debido a que las reacciones son consecutivas (figura 1.1). Las zeolitas con poros grandes como la Y y la β, son estructuras adecuadas para esta esterificación, e incrementan la conversión si la proporción Si/Al es alta [50]; particularmente, cuando se usa zeolita USY, se obtiene casi exclusivamente monoglicéridos en la fase inicial de la reacción [51]. Las estructuras MCM-41 sintetizadas por el método de co-condensación ofrecen un tamaño de poro adecuado para aumentar la selectividad hacia monoglicéridos [52], y cuando estos catalizadores son promovidos con especies de magnesio se obtienen rendimientos superiores a los obtenidos con catalizadores homogéneos [49].

Tanto en la esterificación con ácidos grasos como en la glicerólisis de FAME, la selectividad

hacia monoglicéridos es baja cuando se usan catalizadores homogéneos [53, 54], y dicha selectividad parece estar relacionada de manera inversa con la conversión, de tal manera que a medida que se logra una mayor conversión, la producción de diglicéridos y triglicéridos se incrementa [55, 56].

1.2.2. Triacetina

La triacetina es el triglicérido del ácido acético, y junto con sus correspondientes diglicéridos tienen aplicaciones industriales en cosméticos, combustibles, plastificantes, criogenia y producción de polímeros biodegradables. Algunos usos específicos son [57]:

- Plastificante del acetato de celulosa contenido en los filtros para cigarrillos.
- Agente fijador en perfumería.
- Solvente para especialidades químicas.
- Tópico fungicida en medicina.
- Recubrimiento de comprimidos en la industria farmacéutica.
- Absorbedor de dióxido de carbono del gas natural.
- Materia prima en la producción de biodiésel [58, 59].
- Aditivo del biodiésel [60, 61].

Este triéster se produce por reacción con anhídrido acético o ácido acético concentrado, con relaciones molares entre la estequiométrica y 6:1, temperatura de reacción entre 70 y 120°C, y condiciones de vacío, atmósfera inerte o presiones de hasta 11 bar [62]. Esta reacción es rápida, con conversiones de 99 % en 30 minutos usando catalizadores homogeneos [63], o 98 % en 3 horas con catalizadores heterogéneos [64]. Las patentes que hacen referencia a la producción de triacetina [57, 65] se centran en las etapas de separación para retirar el agua producida y el ácido en exceso, lo cual se realiza normalmente con destilación con vacío moderado.

1.2.3. Otros ésteres del glicerol

Algunos otros ésteres del glicerol tienen aplicaciones tan específicas que tienen poca importancia comercial, como el α -benzoilglicerol que es un monoglicérido empleado en la síntesis de medicamentos quirales; se produce luego de 30 días de reacción con rendimiento de 60 % en promedio, usando ácido benzóico o metil benzoato a 30°C, enzimas como catalizador y

preferiblemente 1,4 dioxano como solvente [66]. La reacción de glicerol con ácidos fenilacético, fenilbutírico y fenilhexanóico (figura 1.2), requiere de 12 a 144 horas de proceso, usando lipasas, temperaturas desde 65 hasta 80°C y relaciones estequiométricas; no hay influencia de la velocidad de agitación, pero como en la reacción de ácidos grasos y metil-ésteres, el producto es una mezcla de mono- di- y triglicéridos y, el método de remoción de agua es crítico para alcanzar una conversión alta; los productos fueron utilizados como intermedios en la síntesis de medicamentos quirales [67]. La reacción del glicerol con ésteres metílicos de ácidos dicarboxílicos ($C_2 - C_9$) se realizó variando la proporción molar de los reactivos, la temperatura y el porcentaje de catalizador (KOH), con el objetivo de probar los procuctos como biosurfactantes [68]. Como en otros estudios de esterificación, se encontró que la remoción del agua es fundamental para favorecer la alta conversión, y en este caso se usaron tamices moleculares, alcanzando conversiones de hasta 70 % hacia mono-ésteres [68].

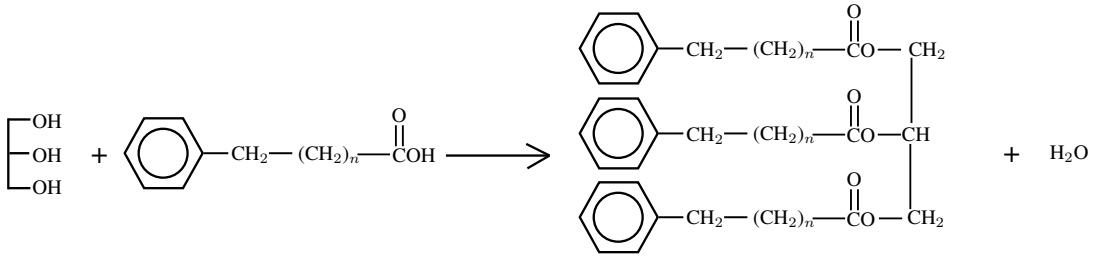

Figura 1.2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido fenilacético.
Modificado de [67]

1.3. Simulación molecular

La química computacional puede utilizarse para modelar moléculas antes de ser sintetizadas en el laboratorio, y generar información sobre su comportamiento, y así reducir el número que deben ser producido, lo que ahorra tiempo y recursos. También puede utilizarse para modelar moléculas ya existentes, y generar mayor mayor información o examinar propiedades que no pueden medirse fácilmente [69].

La química cuántica es una descripción matemática rigurosa del comportamiento de los electrones en una molécula y, en teoría, puede predecir cualquier propiedad de manera exacta. En la práctica las ecuaciones solo pueden resolverse de manera exacta para sistemas de un solo electrón de manera que se han desarrollado numerosos métodos para aproximarse a la solución de sistemas multielectrónicos. La mayoría de los métodos cuánticos se basan en la ecuación de Schrödinger, ecuación 1.5, en donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E es la energía.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1.5}$$

Este tipo de función se denomina eigen-ecuación, en donde Ψ es la eigen-función, y E el eigen-valor. El operador y la eigen-función pueden ser una matriz y un vector respectivamente. La función de onda Ψ es una función de la posición de los núcleos y de los electrones y, como su nombre indica, es una descripción de un electrón como una onda, así que describe probabilísticamente el comportamiento del electrón. Para obtener una solución de la ecuación de Schrödinger que tenga un significado físico, la función de onda debe ser continua, normalizable y asimétrica respecto al intercambio de electrónes, y el operador Hamiltoniano, ecuación 1.6, representa un operador de energia, que incluye un término de energía cinética y otro de atracción-repulsión por cargas eléctricas.

$$\hat{H} = -\sum_{i}^{n\ particulas} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j}^{n\ particulas} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{1.6}$$

Donde ∇ es el operador gradiente, m_i es la masa de la partícula i, q_k es la carga de una partícula k y r_{ij} es la separación entre las partículas i y j.

En la práctica este Hamiltoniano no se utiliza, así que se simplifica separando los movimientos de los núcleos y de los electrónes en la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. Para una molécula con núcleos estacionarios el Hamiltoniano se calcula como se presena en la ecuación 1.7. Con esta aproximación el movimiento de los núcleos puede descibirse considerando la superficie de energía potencial en la que se mueve dicho nucleo.

$$\hat{H} = -\sum_{i}^{n\ electrones} \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i}^{n\ nucleos} \sum_{j}^{n\ electrones} \frac{Z_i}{r_{ij}} \ldots + \sum_{i \neq j}^{n\ electrones} \sum \frac{1}{r_{ij}} \tag{1.7}$$

Con una función de onda adecuada, cualquier propiedad de una molécula individual puede determinarse, y este es el principio de los llamados métodos *ab initio* que no requieren de ningún dato externo experimental, solo de las ecuaciones fundamentales para modelar las moléculas. La solución de los métodos se realiza tomando valores esperados del operador para esa propiedad (notación $\langle\rangle$) que en el caso de la energía se representa con la ecuación 1.8.

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \tag{1.8}$$

El tipo más común de cálculo *ab initio* se denomina Hartree-Fock (HF), en el que la aproximación fundamental es la de campo central, que en pocas palabras toma en cuenta la repulsión electrón-electrón integrando el término de repulsión (último término en la ecuación 1.7). Esto permite obtener un prómedio de la repulsión electrónica pero no la interacción explícita, así que los valores de energía calculados son iguales o mayores a la energía exacta.

Una de las ventajas de este método es que rompe la ecuación de Schrödinger de muchos electrónes en ecuaciones simples de un solo electrón en donde cada una se resuelve para dar las llamadas funciones de onda de electrón simple, también llamadas orbitales HF, que describen el comportamiento de un electrón en el campo neto de todos los demás electrones.

La segunda aproximación HF obedece a la necesidad de que la función de onda debe describirse en términos de una función matemática, algo que solo se conoce de manera exacta para pocos sistemas de un electrón. Para solucionar esto, las funciones mas utilizadas son combinaciones lineales de orbitales atómicos llamadas funciones base, en donde los orbitales se combinan en un determinate, lo cual se hace cumpliendo dos requerimientos de la mecánica cuantica: el primero es que los electrones deben ser indistingibles, lo que se logra con una combinación lineal de orbitales en los que cada electrón aparece en cada orbital. Con esta aproximación puede decirse que un electrón fue ubicado en un orbital particular pero no cual. El segundo requerimiento es que la función debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos partículas, entonces, si el electrón 1 y el electrón 2 se intercambian, el signo de la función debe cambiar pero no su valor ni su forma. Esto se satisface con un determinante en el que el intercambio de dos electrones es equivalente a intercambiar dos columnas [69].

La solución por el método HF inicia con una suposición de los coeficientes que forman las funciones de los orbitales, normalmente con un método semiempírico. Esta función se usa para calcular la energía y un nuevo grupo de coeficientes, que se utilizan para obtener un nuevo grupo. El proceso continúa iterativamente hasta que la energía y los coeficientes de los orbitales permanecen constantes según un criterio de convergencia previamente establecido.

Como es lógico, al aumentar el número de núcleos y de electrones, el número de funciones de base precisas para construir los orbitales moleculares se incrementa, con las consiguientes dificultades de cálculo. Además, aparecen integrales no sólo mono- y bi-céntricas, sino integrales de tres y cuatro centros. En razón de la evaluación completa o no de todas las integrales electrónicas, se puede hablar de métodos *ab initio* y de métodos semiempíricos. Los primeros calculan todas las integrales, y solo se supone el conjunto de funciones de base. Los métodos semiempíricos se basan en cálculos con la misma estructura general HF, pero ciertas partes de las ecuaciones son aproximadas, completadas u omitidas. Para correjir los errores introducidos al omitir parte del cálculo, los métodos semi-empíricos se parametrizan, es decir, se estiman parámetros para evaluar los términos incompletos, lo cual se realiza ajustando datos de sustancias de prueba con datos experimentales o con valores obtenidos se cálculos *ab initio*, entonces los ajustes reemplazan algunas de las integrales excuidas. Esto trae como ventaja una mayor velocidad en los cálculos pero induce errores en ciertas propiedades. Si la molécula a la cual se le realiza un cálculo es similar a aquellas utilizadas para la parametrización, los resultados son buenos, pero si la molécula difiere, las respuestas son pobres o ilógicas [69]. Dentro de los métodos semi-empíricos desarrollados para la química computacional, PM6 (parameterization method 6) es uno de las más utilizados

por su capacidad de reproducir sistemas orgánicos con precisión [69], en términos de demanda computacional es menos exigente que los métodos *ab-initio* y tiene la misma veracidad.

Los resultados de una simulación molecular pueden relacionarse con la termodinámica, así que es posible calcular la energía interna, la entalpía y la entropía. La enegía total calculada a partir de una geometría optimizada es un mínimo en la curva de energía potencial. Sin embargo, una molécula nunca puede tener dicho nivel de energía pues siempre hay un movimiento vibracional. Las entalpías y entropías pueden dividirse en contribuciones a partir de los movimientos traslacionales, vibracionales y rotacionales, así como de las energías electrónicas, en ecuaciones que incluyen momentos de inercia e interacciones electrónicas [70].

1.4. Modelamiento de procesos

Un modelo es una descripción matemática de un proceso real, y se construye con un objetivo definido, que puede ser analizar el fenómeno, estimar cantidades, probar hipótesis, hacer predicciones, controlar el proceso, entre otros[71], y el cumplimiento de dicho objetivo determina el tipo de ecuaciones utilizadas para la construcción del modelo, con la opción de generar modelos estadísticos o fenomenológicos. Un modelo empírico se basa en relaciones estadísticamente significativas entre variables y las ecuaciones utilizadas para describir el proceso no son, por tanto, físicamente o dimensionalmente consistentes ni universales, ya que en rigor sólo son válidas para el contexto espacio-temporal en el que se calibraron[72]. Un modelo estadístico se caracteriza por tener un alto poder predictivo pero con escasa capacidad explicativa, es decir reproducen el funcionamiento del sistema razonablemente bien pero no permiten saber por qué el sistema funciona así. Los modelos estadísticos se conocen como modelos de caja negra ya que no permiten descubrir el funcionamiento interno del sistema [72].

De otro lado, un modelo en ingeniería química se basa en las leyes químicas, físicas y termodinámicas que rigen el proceso, y se denominan, por contraposición, modelos de caja blanca, en los que las transferencias de materia y energía entre sus componentes se rigen mediante ecuaciones y que además cumplen las leyes de conservación de la materia y la energía. Una posibilidad intermedia son los modelos de caja gris o conceptuales, modelos en los que el sistema se descompone en una serie de componentes que se resuelven como modelos empíricos pero cuya integración se basa en principios físicos o al menos en cierto conocimiento *a priori* de cómo funciona el sistema [72].

Sin importar el tipo de modelo, en su construcción se presentan cantidades matemáticas que son desconocidas *a priori*, y que son características tanto del tipo de ecuaciones utilizadas en el modelo, como del proceso mismo. Estas cantidades se denominan parámetros, y deben estimarse a partir de datos experimentales antes de utilizar el modelo para su objetivo específico.

1.4.1. Identificación de parámetros para modelos - método de máxima verosimilitud

El método de máxima verosimilitud permite estimar el valor de los parámetros de un modelo con base en observaciones experimentales de las cuales se conoce la distribución del error. El fundamento del método se presenta a continuación [71]. La notación para los componentes del modelo y de la identificación parámetrica es:

Número de medidas experimentales n_m, $m = [1, 2, ..., m_j]$
Número de componentes o tipos de medida n_j, $j = [1, 2, ..., j]$
Número de parámetros n_θ, $\theta = [1, 2, ..., \theta]$
Condiciones de operación X_{ij}
Valor medido i de la medida j, y_{ij}
Valores correspondientes predichos por el modelo $\hat{y}_j(x_{ij}, \theta)$
Valores correspondientes reales (desconocidos) $\hat{y}_j(x_{ij}, \theta^*)$
Valor verdadero de los parámetros (desconocidos) θ^*
Error de medida $\epsilon_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_j(x_{ij}, \theta^*)$

Si se dispone de un cierto número de medidas experimentales repartidas en m categorías diferentes y para cada una de estas categorias se busca ajustar un modelo semianalítico preestablecido que depende de un vector de parámetros θ de n_θ componentes, común a todas las categorias de medida, el modelo estadístico para la categoria j corresponde a la ecuacion 1.9.

$$y_j(x_{i,j}) = \hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) + \epsilon_{i,j} \tag{1.9}$$

Donde $y_j(x_{i,j})$ es el resultado de la observación i de la categoría j, y $\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)$ es el valor del modelo analítico j cuya forma es preestablecida y depende de manera continua (derivable) de los parámetros desconocidos θ. Se supone que no hay incertidumbre respecto a x_i, y $\epsilon_{i,j}$ es el error, modelado por una variable aleatoria que sigue una ley de probabilidad normal de promedio nulo y de varianza V_j desconocida apriori. Para las categorias $j = 1$ hasta p se supone que la varianza V_j depende solamente de su categoría j. Para las categorias $j = p+1$ a m se supone que la varianza V_j puede expresarse según lo presenta la ecuación 1.10.

$$V_j = a_j \mid \hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) \mid^{b_j} \tag{1.10}$$

Los coeficientes a_j y b_j son desconocidos a priori, lo que significa que para las categorias j_{p+1} a m la incertidumbre está fuertemente ligada al valor absoluto de la medida. Se supone que el signo de $\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta)$ no cambia en el dominio de variación de las categoria $p - m$.

Hay n_j medidas en la categoria j y un total de $n_\theta = \sum_{j=1}^{m} n_j$ medidas experimentales independientes. El problema planteado por el método es saber como obtener una "buena" estimación, no desviada y de varianza mínima, para los parámetros θ y al mismo tiempo de las varianzas V_j y de los coeficientes a_j y b_j.

La verosimilitud L del grupo de observaciones obtenidas es igual al producto de las funciones de densidad de probabilidad como presenta la ecuación 1.11.

$$L = \prod_{j=1}^{p}\prod_{i=1}^{n_j}\frac{1}{\sqrt{2\pi V_j}}exp\left(\frac{-\epsilon_{i,j}^2}{2V_j}\right)\prod_{j=p+1}^{m}\prod_{i=1}^{n_j}\frac{1}{\sqrt{2\pi a_j \mid \hat{y}_j(x_{i,j},\theta)\mid^{b_j}}}exp\left(\frac{-\epsilon_{i,j}^2}{2a_j}\mid \hat{y}_j(x_{i,j},\theta)\mid^{b_j}\right) \quad (1.11)$$

El método busca encontrar las estimaciones $\hat{\theta}$ de θ, $\hat{V}_j$ de V_j, $\hat{a}_j$ de a_j y $\hat{b}_j$ de b_j que maximisen la verosimilitud L, o su logaritmo [7]. La manipulación de la expresión para M utilizando el hecho de que las derivadas parciales de la expresión respecto a a_j, b_j y V_j son cero, llevan a la expresión 1.12.

$$\begin{aligned} M = &-\sum_{j=1}^{p} n_j Ln\left(\sum_{i=1}^{n_j}\left(\hat{y}_j(x_{i,j},\theta) - y_j(x_{i,j})\right)^2\right) \\ &-\sum_{j=p+1}^{m} n_j Ln\left(\sum_{i=1}^{n_j}\left(\frac{\left(\hat{y}_j(x_{i,j},\theta) - y_j(x_{i,j})\right)^2}{\mid \hat{y}_j(x_{i,j},\theta)\mid^{b_j}}\right)\right) \\ &-\sum_{j=p+1}^{m} b_j \sum_{i=1}^{n_j} Ln\left(\mid \hat{y}_j(x_{i,j},\theta)\mid\right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Los valores de θ obtenidos maximizando M (o minimizando $-M$) satisfacen las condiciones del método de máxima verosimilitud, pero en este caso deben conocerse a priori los valores de b_j. Esto se realiza determinando el modelo de error de la experimentación con datos provenientes de ensayos de repetición y graficando el promedio de las obervaciones frente a la varianza para cada categoria j. Si la línea obtenida es de pendiente cero o negativa, se considera que la medición tipo j tiene una varianza que depende solo de la categoria misma, y en el caso en que la pendiente sea positiva, b_j es igual al valor de la pendiente.

1.4.2. Validación de los modelos

Después de obtener un modelo que se ajusta a las medidas experimentales de acuerdo con un criterio seleccionado, aún queda la pregunta de si el modelo es suficientemente bueno

[7] $M = Ln(L)$

para el propósito que fue construido. Para ello se realiza una validación, que implica pasos que tienden a ver como el modelo relaciona los datos observados con los datos que se espera generar. Un comportamiento deficiente del modelo lleva a rechazarlo mientras que un buen comportamiento lleva a una confianza en cierto grado. Después de aceptado, el modelo no es una descripción final o total del sistema, solo como una descripción con suficiente aproximación [73].

Para el método de máxima verosimilitud la validación inicia dividiendo las mediciones experimentales n_m en dos grupos: los experimentos independientes y los experimentos de replica [8], así que se tienen entonces n_{Rj} experimentos de replica para cada categoría j; los experimentos independientes a su vez deben clasificarse en dos grupos: los experimentos de identificación[9] y los experimentos de validación. La selección de cuáles medidas pertenecen al conjunto de los datos que se emplean en la identificación y cuales en la validación, se realiza con base en un diseño de experimentos o con un método de optimalidad[10]. Se tienen n_{Ij} experimentos de identificación y n_{Vj} experimentos de validación para cada categoría j. Con los datos de los experimentos de identificación se realiza la identificación de los parámetros del modelo, y con los de validación se realiza la validación de los parámetros, para lo cual es necesario aplicar la prueba de Fisher-Snedecor a la varianzas de cada grupo [71]. Los grados de libertad del modelo gl_m, los de los experimentos de identificación gl_{Ij} para cada categoría j, los de los experimentos de réplica gl_{Rj} para cada categoría j y los de los experimentos de validación gl_{Vj} para cada categoría j se calculan con las ecuaciones 1.13, 1.14, 1.15 y 1.16 respectivamente.

$$gl_m = \sum n_m - n_\theta - n_j + 1 \tag{1.13}$$

$$gl_{Ij} = \frac{n_j gl_m}{\sum n_m} \tag{1.14}$$

$$gl_{Rj} = n_{Rj} - 1 \tag{1.15}$$

$$gl_{Vj} = n_{Vj} \tag{1.16}$$

La varianza de la identificación de parámetros para cada categoría j (V_{Ij}), la varianza de la validación para categoría j (V_{Vj}) y la varianza de la replica para categoría j (V_{Rj}) se calculán con las ecuaciones 1.17, 1.18 y 1.19 respectivamente.

[8] Los experimentos de réplica se realizan para determinar el modelo de error de las observaciones

[9] Normalmente la cantidad de experimentos de identificación es dos tercios del total de experimentos independientes

[10] La optimalidad es diseño de experimentos cuyos datos son empleados en la construcción de modelos no-lineales, respecto a los parámetros

$$V_{Ij} = \left(\sum_{i=1}^{n_{I_j}} \left(\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}) \right)^2 \right) \frac{\sum n_m}{gl_m n_j} \tag{1.17}$$

$$V_{Vj} = \frac{1}{n_{V_j}} \left(\sum_{i=1}^{n_{V_j}} \left(\hat{y}_j(x_{i,j}, \theta) - y_j(x_{i,j}) \right)^2 \right) \tag{1.18}$$

$$V_{Rj} = \frac{1}{n_{R_j} - 1} \left(\sum_{i=1}^{n_{R_j}} \left(\frac{1}{n_{R_j}} \left(\sum_{p=1}^{n_{R_j}} y_j(x_{p,j} \right) - y_j(x_{i,j}) \right)^2 \right) \tag{1.19}$$

La aplicación de la prueba de Fisher-Snedecor [74, 75] debe hacerse seleccionando un nivel de significancia β, y aplicando una prueba tipo II, es decir, β es la probabilidad de aceptar que no hay diferencia entre las varianzas de cada tipo de experimentos, cuando en realidad existe diferencia. Entonces, la prueba compara las varianzas de cada categoría j, en dos partes, la primera prueba verifica la exactitud de la experimentación y la segunda la calidad del modelo:

Primera prueba: relación entra las varianzas de replica y de identificación:

$$\frac{1}{F_\beta(gl_{Ij}, gl_{Rj})} \leq \frac{V_{Rj}}{V_{Ij}} \leq F_\beta(gl_{Rj}, gl_{Ij})$$

Segunda prueba: relación entra las varianzas de validación y de identificación:

$$\frac{1}{F_\beta(gl_{Ij}, gl_{Vj})} \leq \frac{V_{Vj}}{V_{Ij}} \leq F_\beta(gl_{Vj}, gl_{Ij})$$

Si la primera prueba no se cumple pero la segunda si, se tiene un modelo de comportamiento generalizable; si ambas pruebas se cumplen se puede decir que el modelo es de conocimiento, sin embargo, si las dos pruebas no se cumplen no se puede decir que el modelo no está validado pues se considera que está validado por defecto.

La validación del modelo inicia con la determinación paramétrica, utilizando el método de máxima verosimilitud; con el valor de los parámetros hallados se utiliza el modelo para determinar las varianzas V_{Ij}, V_{Vj} y V_{Rj}, y se realiza la prueba de Fisher-Snedecor. Si el resultado no es satisfactorio, se puede cambiar de modelo o explorar nuevos intervalos para la determinación de parámetros, pero si el resultado es satisfactorio se pasa a la siguiente etapa, que es la determinación del intervalo de confianza de cada categoría j. Para ello se realiza una segunda optimización utilizando la misma función verosimilitud M y la prueba se detiene en el momento en el que un número previamente determinado de la población cumple con el criterio estadístico presentado en la ecuación 1.20. De esta prueba se obtienen, además del intervalo de confianza, el valor óptimo para cada parámetro, siendo estos últimos los correspondientes al individuo que tiene el menor valor para la función de optimización.

$$M_{individuo} \leq M_{punto\ óptimo} + \frac{n_m(n_\theta + m - 1)}{n_m - n_\theta - m + 1} F_\beta(n_\theta - m + 1, n_m - n_\theta - m + 1) \tag{1.20}$$

Otra prueba para verificar la calidad de la identificación parámetrica es la prueba de t-student. Con el mismo β utilizado en la prueba de Fisher-Snedecor se realiza la prueba presentada en la ecuación 1.21. En un gráfico de valores medidos contra valores obtenidos con el modelo, los puntos resultantes deben estar en el intervalo que marca la prueba, y los puntos que estén por fuera de dicho intervalo pueden tener un error de medida o pueden haberse obtenido en condiciones en las que el modelo no replica el fenómeno.

$$\hat{y}_j(x_{ij}, \theta) - V_{Ij} St_\alpha (g_{Ij} g_{Lm}) \leq y_{ij} \leq \hat{y}_j(x_{ij}, \theta) + V_{Ij} St_\alpha (g_{Ij} g_{Lm}) \tag{1.21}$$

1.5. D-optimalidad

El diseño de experimentos de tipo D-optimalidad considera que un modelo de parámetros $\theta = [a_0, a_1, ..., a_j]$ tiene un vector de predicción $\hat{Y} = X\theta$, siendo X la matriz de condiciones o valor de las variables de estudio (p.e. datos de presión, temperatura, concentración, etc). Un diseño obtenido por D-optimalidad busca la minimización del intervalo de confianza elíptico (figura 1.3) haciendo una correlación lineal entre los parámetros. En términos gráficos, los parámetros tienen un intervalo de confianza elíptico en un grafíco de los paramétros del vector θ a_i vs a_j (figura 1.3), intervalo que se reduce al aplicar la D-optimalidad y en términos matemáticos es equivalente a maximizar el determinante del producto $X^T X$.

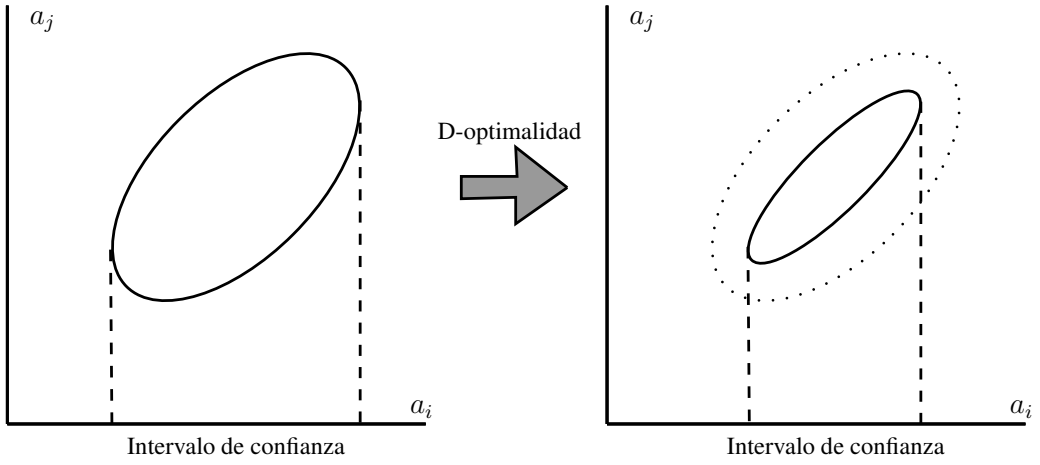

Figura 1.3. Reducción del intervalo de confianza por D-optimalidad

Para un conjunto de experiencias ya realizadas[11] de las que desea obtenerse un conjunto que ofrezca a la identificación de parámetros información adecuada para obtener un modelo con intervalos de confianza reducidos, se aplica el modelo de D-optimalidad ($X^T X$), los resultados se ordenan de mayor a menor y se selecciona el número de experiencias según un criterio previamente establecido que generalmente es $\frac{2}{3}$ del total [76].

1.6. Optimización multiobjetivo

La simulación, el diseño, el control y la optimización en ingeniería química parten de la disponibilidad de modelos matemáticos detallados [77], y en el caso específico de la optimización, las condiciones para construir la función de optimización incluyen variables contradictorias; por ejemplo, al buscar una disminución de costos para una reacción química, la función incluirá un término de disminución de la temperatura, pero implicaría una menor conversión o un tiempo mayor de reacción que incrementan los costos. Para enfrentar este tipo de condiciones contradictorias se utilizan métodos de optimización multicriterio, que se estructuran partiendo de cuatro vectores columna:

$$J = [J_1(x), ..., J_z(x)]^T$$

$$x = [x_1, ..., x_i, ..., x_n]^T$$

$$g = [g_1(x), ..., g_{m1}(x)]^T$$

$$h = [h_1(x), ..., h_{m2}(x)]^T$$

Se desea minimizar $J(x, \theta)$ de z objetivos perteneciente a los reales, donde los objetivos individuales J son dependientes del vector x de n variables de diseño así como del vector de parámetros θ. Las variables de diseño individuales son continuas y el diseñador puede cambiarlas de manera independiente entre unos límites inferior y superior (x_{LB} y x_{HB}).

$$x_{i,LB} \leq x_i \leq x_{i,HB} (i = 1, 2, 3, ..., n)$$

$$x \in S$$

Para que un diseño particular x esté en el dominio factible S, los vectores de inequidad g con m_1 restricciones y h con m_2 restricciones deben satisfacerse.

$$g(x, \theta) \leq 0$$

$$h(x, \theta) = 0$$

[11] D-optimalidad es un tipo de diseño de experimentos en donde se proponen combinaciones entre las variables experimentales que permiten un vector de parámetros con intervalos de confianza reducido, pero la teoría es aplicable a conjuntos de experiencias ya ejecutadas para seleccionar los datos que aportan mas información para un modelo.

El problema está centrado en minimizar de manera simultánea todos los elementos del vector objetivo [78, 79], pero una solución puede ser mejor, peor o indiferente a otras soluciones con respecto a los objetivos de optimización. La mejor solución será aquella que no sea peor en alguno de los objetivos y que al menos sea mejor en un objetivo que otra. Una solución "óptima" es una que no sea dominada por cualquier otra en el espacio de análisis. A esta solución se le denomina óptimo de Pareto y el grupo completo de dichos óptimos se denomina el frente de Pareto [79], que esquemáticamente se muestra en la figura 1.4. Allí se puede seleccionar un punto y ver como en términos del objetivo 1, en una horizontal, dicho punto estará dominado por todos los puntos a la derecha de él, pero dominará a todos los puntos a la izquierda; de igual manera al analizar el objetivo 2, el punto será dominado por todos los puntos arriba de él y dominara a todos los puntos abajo. Así, los puntos que se encuentran formando una frontera hacía arriba y hacía la derecha son los menos dominados, es decir son mejores soluciones.

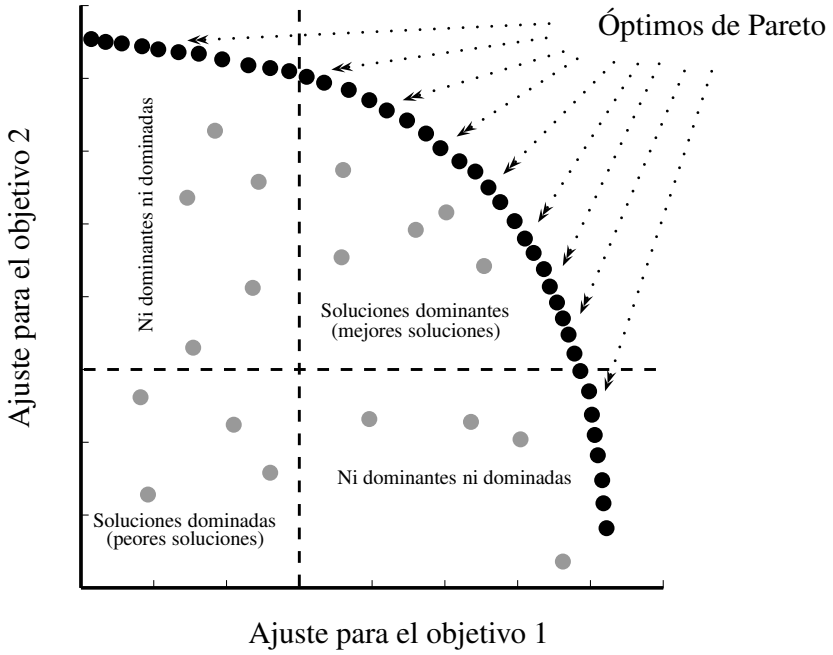

Figura 1.4. Esquema del frente de Pareto
Modificado de [78]

En principio, puede generarse la solución completa del sistema considerado y entonces determinar el dominio de Pareto, pero en la práctica no es factible pues esto implicaría una alta demanda informática al obtener infinitos puntos. Para enfrentar esta dificultad, se utilizan algoritmos, como el evolucionario, que permiten una representación del dominio de Pareto a partir de un grupo finito de soluciones [80]. En ingeniería química la optimización multicriterio se usa para la minimización de un criterio único obtenido de una combinación

lineal de diferentes objetivos o construido de manera empírica. Los pesos o factores de ponderación de dichas combinaciones se fijan a priori, lo que permite obtener un grupo de soluciones, zona de Pareto, pero no aborda el problema de la toma de una decisión particular en función de las preferencias de un "decididor" o ser humano que aporte las preferencias [80]. Ante este problema, se puede aplicar un método de ayuda a la desición.

Esta metodología se ha aplicado con éxito en diversas áreas de la ingeniería donde se deben optimizar numérosos criterios a la vez, y adicionalmente algunos de dichos criterios son contradictorios entre sí, por ejemplo en el diseño de procesos considerando impactos ambientales y sostenibilidad [81, 82, 83, 84, 85], donde se enfrentan los costos de proceso con el desempeño ambiental, los resultados logran un compromiso entre las variables de diseño, las varibales de operación y el impacto esperado. De otro lado, en cuanto al diseño específico de equipos o procesos, la optimización multicriterio se ha usado en el diseño de torres de enfriamiento [86], diseño de fermentadores [87, 88], diseño de plantas por lotes [89, 90, 91], diseño de estrategias de control de procesos [92], diseño de lavadores venturi [93], entre otros.

1.6.1. Algorítmo evolucionario

En los años setenta del siglo veinte los algoritmos "genéticos" se introdujeron como estrategias de optimización aplicables a cualquier problema. Mas tarde se generalizaron como algorítmos evolucionarios y se hicieron populares como herramienta informática en los años ochenta [78]. Este tipo de algorítmo se construye por analogía con los modelos de la evolución natural propuestos por Darwin, siguiendo el principio de que las especies que sobreviven a condiciones partículares de su ambiente son las mas resistentes y por tanto las mejores. El uso del algoritmo evolucionario se presenta como una alternativa de optimización que imitando los principios de los procesos de la evolución orgánica, utilizalos conceptos como población, recombinación y mutación como reglas de evolución que guian la búsqueda del ótpimo [94]. las bases de la aplicación del algoritmo en problemas de ingeniería se proponen en [89, 90, 95] y particularmente para la determinación del dominio de Pareto en [96].

El algorítmo evolucionario es un proceso iterativo de optimización que parte de una población de candidatos-solución, generados en un intervalo de cálculo previamente establecido, que representa soluciones potenciales del problema [78]. Cada solución tiene asociado un desempeño, calculado con una función de evaluación obtenida de acuerdo con criterios de optimización del problema. El proceso de selección favorecerá a los individuos con mejor desempeño, es decir, a quienes cumplan mejor con el criterio de optimización, tal como se muestra en la figura 1.5. El desemepeño de los individuos se compara uno a uno y cada vez que un indivuduo es mejor que otro recibe una valoración positiva, y una vez finaliza la comparación se clasifican de mayor a menor de acuerdo con la valoración. Se aplica una selección de individuos haciendo un corte sobre un porcentaje de la población total y los que superan el corte se denominan supervivientes. Los restantes serán eliminados y reemplazados

con nuevos individuos siguiendo dos mecanismos:

- Mutación: Un porcentaje previamente definido de la población será reemplazado por individuos mutantes, que son aquellos cuyas características se obtienen al azar, dentro del intervalo de cálculo. Un mutante se tiene en cuenta para la nueva población si su desempeño es mejor que el del individuo que reemplazará.
- Nacimiento. Aleatoriamente se seleccionan dos individuos sobrevivientes y se toma el intervalo de variación de sus caracteristicas. El valor de las variables que caracterizan al nuevo indivuduo están en el intervalo -0.2 a 1.2 del de variación de sus "padres", intervalo que puede cambiar de acuerdo con las preferencias de quien realiza la optimización. Cada naciemiento se acompaña de una prueba de desempeño, y el nuevo individuo debe tener un desempeño mejor al del último sobreviviente de la población, y si no es así, se descarta y se genera un nuevo nacimiento hasta cumplir con el criterio.

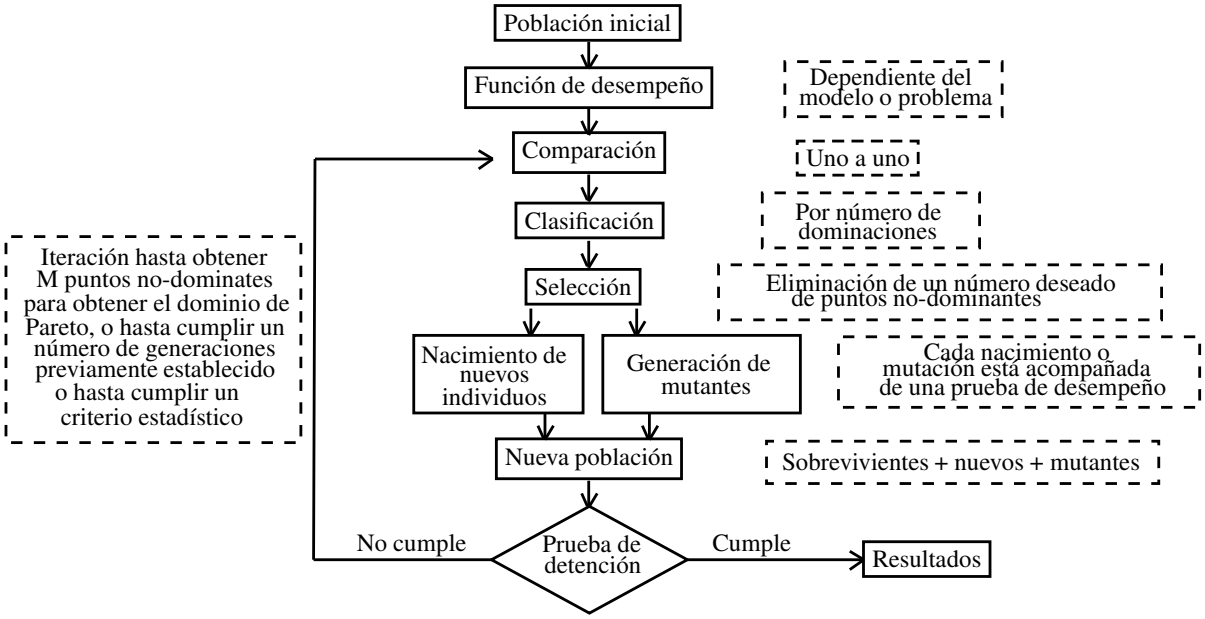

Figura 1.5. Esquema del algoritmo evolucionario

El procedimiento de comparación, muerte y nacimientos se repite hasta cumplir con uno de dos criterios de finalización:

- Número de generaciones: Criterio de seguridad para evitar consumo innecesario del recurso informático.

- Pérdida de biodiversidad: Cuando la diferencia en el desempeño del primer individuo de la clasificación con respecto al último, es inferior a un error previamente establecido.

El proceso permite la combinación de soluciones existentes para generar nuevas, lo que conduce a varios grupos de óptimos en una sola ejecución del algoritmo en lugar de tener que ejecutarlo por separado, que es el caso de los métodos de optimización estocásticos [78].

1.7. Métodos de ayuda a la decisión - análisis multicriterio

La toma de desiciones de diseño en ingeniería constituye esencialmente un problema de toma de decisiones multicriterio [12], donde el reto recae sobre la caracterización apropiada del contexto de toma de decisión, y sobre el ajuste con uno de los métodos de ayuda [97]. Si la optimización previa se ha realizado con un método multiobjetivo, la zona de Pareto obtenida no ofrece la preferencia de un criterio sobre otro, sino que ofrece una información global de la zona de interés del problema. Entonces, dentro de las soluciones, se debe realizar una selección final que permita aislar la mejor solución. Para esto, se debe introducir una noción subjetiva, un modelo de decisión humana que incluya las preferencias de un decididor con experiencia en el área [98, 99], quien define los parámetros de decisión.

El propósito es aplicar el modelo de decisión al grupo completo de opciones, que se comparan una a una, constatando una eventual sobre-clasificación, y se escogen las alternativas que ofrecen la mejor compensación dentro de los objetivos definidos [100]. El método está dividido en tres etapas [80]:

- Planteamiento de criterios de formalización con funciones de utilidad, estableciendo un índice de medidas entre criterios.
- Construcción de un conjunto difuso para modelar la importancia y la interacción entre los criterios.
- Cálculo de un índice de decisión, una especie de valor promedio, teniendo en cuenta la importancia y la interacción entre los criterios.

La optimización multicriterio, acompañada de análisis multicriterio para la clasificación de las regiones de Pareto se aplicó en ingeniería química en el proceso de polimerización en emulsión, con el objetivo de optimizar la productividad y la calidad del producto, modificando las concentraciones de los reactivos y el tiempo de polimerización [101, 98]. De otro lado, la ayuda a la decisión se utilizó en la planeación de uso de energia [102], y en el diseño de

[12] MCDM - MultiCriteria Decision Making

unidades de destilación, considerando los criterios riesgo, seguridad y costo [103].

La ayuda a la desición por análisis multicriterio permite tener en cuenta tanto los datos experimentales como el "know-how" de un experto en lo concerniente al producto y a su manufactura. El índice de decisión hace posible identificar las regiones más prometedoras en la zona o dominio de Pareto [80], de donde finalmente se seleccionan las condiciones para el proceso. A continuación se describen tres métodos de ayuda a la decisión multicriterio.

1.7.1. Teoría de utilidad multiatributo - MAUT

El método MAUT[13] es una extensión de la teoría de la utilidad aplicada a problemas multicriterio [104]. El principio de este método es modelar las preferencias de un decididor en una función de utilidad multiatributo U (ecuación 1.22), en cuatro etapas:

- Determinar los valores límite de cada criterio.
- Definir las funciones de utilidad individuales.
- Evaluar los pesos de cada criterio.
- Construir la función de utilidad multiatributo.

$$U_i = \sum_{i=1}^{n} (w_j * f_j(C_j)) \tag{1.22}$$

Las funciones de utilidad individuales $f_j(C_j)$ se establecen sobre la base de la exigencia intrínseca asociada a cada criterio j. Las funciones utilizadas pueden ser de tipo exponencial, lineal, o a trozos, de acuerdo al ajuste de las preferencias del decididor [105]. La determinación de los pesos respectivos de cada criterio w_j, es una etapa muy importante en el desarrollo del método MAUT, y puede hacerse por deducción o por identificación a través de la experiencia y del decididor. La etapa final del método es la determinación de la función de utilidad multiatributo, ecuación 1.22.

El método MAUT considerando las funciones individuales con el criterio normalizado C_{nj}, como lo presenta la ecuación 1.23 y no como una función $f_j(C_j)$ de un criterio C_j, es ampliamente usado en ingeniería química para construir funciones de optimización y para valorar alternativas, ya que es facil de construir y su aplicación es sencilla, pero tiene como inconvenientes que al considerar muchas variables el factor de ponderación de cada una de ellas puede contener prejuicios de acuerdo con la experiencia de los decididores o puede subvalorarse, o sobrevalorarse, de acuerdo con el orden en que se presentan los factores.

[13] Multiattribute utility theory: teoría de utilidad multiatributo

$$U_i = \sum_{i=1}^{n}(w_j * C_{nj})) \tag{1.23}$$

1.7.2. Método de medida categórica basada en evaluación técnica - Macbeth

El método Macbeth es una aproximación a los problemas de toma de decisiones multicriterio que aplica el método MAUT, y que está basado en consensuar los valores de los criterios de evaluación para encontrar un único criterio global [106, 107]. Según la teoría de la utilidad [108], cada criterio aporta una descripción parcial de la utilidad global de cada una de las alternativas, y entonces la utilidad global puede calcularse a partir de las utilidades parciales, usando una combinación lineal de pesos y funciones obtenidas a partir de valoraciónes de un grupo de expertos [108], de acuerdo con la ecuación 1.22, donde U es la utilidad de la alternativa i, w_j es el peso del criterio j (n criterios) y $f_j(C_j)$ es una función de preferencia para cada criterio j.

La diferencia fundamental de Macbeth con otros métodos multicriterio es que, para generar las puntuaciones de las opciones y ponderar los criterios, solo requiere de juicios cualitativos de diferencia de atractivo entre los criterios. Con este objetivo, el metodo permite establecer categorías semánticas de diferente atractivo: nula, muy baja, baja, moderada, fuerte, muy fuerte y extrema [107].

Como primer paso, una vez seleccionados los criterios que se utilizarán para evaluar las alternativas, los expertos deben ordenarlos de mayor a menor, de acuerdo con la importancia que consideren tiene cada criterio respecto al resultado final. Luego deben dar el valor númerico que consideran separa una alternativa de la inmediatamente siguiente, teniendo en cuenta únicamente dos criterios a la vez. El último criterio, de igual manera, debe compararse con uno inexistente que no tenga importancia alguna en el producto final, de manera que se evalua la importancia del último respecto a cualquier otra cualidad no considerada. El peso de cada criterio (w_j) se calcula con las diferencias a_{jk} entre el criterio j y el criterio k según lo presenta la ecuación 1.24.

$$w_j = \frac{\frac{\sum_{j=1}^{n} a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^{n} a_{jk}}}{\sum_{j=1}^{n} \frac{\sum_{j=1}^{n} a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^{n} a_{jk}}} \tag{1.24}$$

Para obtener la función de cada criterio con base en las categorías planteadas en el intervalo de variación, para variables continuas, o en las opciones, para variables discontinuas, los expertos dividen el dominio de variación de cada criterio de acuerdo con categorías previamente establecidas, y a cada categoría en cada criterio se le asigna una valoración. Un

ejemplo de esta decisión-valoración se presenta en la tabla 1.1. Con estos intervalos es posible construir la función $f_j(C_j)$ por segmentos para cada uno de los criterios.

Tabla 1.1. Ejemplo de división y valoración para un criterio, método macbeth.

Intervalo del criterio	Categoría - atractivo	Valoración
1.0 - 0.99	Sobresaliente	1.0 - 0.85
0.99 - 0.9	Muy fuerte	0.85 - 0.71
0.9 - 0.8	Fuerte	0.71 - 0.57
0.8 - 0.65	Moderado	0.57 - 0.42
0.65 - 0.5	Bajo	0.42 - 028
0.5 - 0.4	Muy bajo	0.28 - 0.14
0.4 - 0	Nulo	0.14 - 0

Obtenidos los pesos y la función para cada criterio, se evalúa la utilidad U_i de cada alternativa i y se clasifica de mayor a menor el conjunto de alternativas. Es esta clasificación final la que se utiliza para la toma de decisiones.

El método Macbeth se ha utilizado en áreas como la economía, gobierno, educación, medicina e ingeniería civil, pero en aplicaciones de decisión multicriterio en ingeniería química, se ha utilizado para incrementar la productividad del sector textil [109], en la decisión de almacenamiento de hidrógeno [110], controles de flujo [111] y blanqueamiento con peróxido de diversas fibras [112].

1.7.3. Rough sets - conjuntos aproximados

El método de clasificación por Rough sets está basado en la teoría desarrollada por Paulak [113, 114], que parte de una representación tabular de la información preferencial de un grupo de alternativas, en donde las columnas de la tabla corresponden a los objetos (alternativas) y las filas a sus atributos (propiedades o resultados de desempeño de cada alternativa). La metodología general se presenta a continuación[115]:

Paso 1: Un pequeño grupo de soluciones, usualmente de 3 a 7, de diferentes regiones del dominio de Pareto se seleccionan y se presentan al decididor, quien tiene un profundo conocimiento del proceso que se está estimando. Se pide que este experto ordene el pequeño grupo de soluciones, con base en el conjunto total de criterios de desempeño, de la más preferida a la menos preferida. Este procedimiento de clasificación encapsula el conocimiento del experto acerca del proceso, conocimiento que el método de Rough sets usará para clasificar el conjunto completo de alternativas obtenidas del dominio de Pareto.

Paso 2: A continuación se establece un grupo de reglas que están basadas en el conjunto clasificado por el experto. Aquí, cada solución del conjunto clasificado, se compara con todas las demás soluciones para definir "reglas de preferencia", y reglas de "no-preferencia". La regla toma la forma de un grupo de valores, uno para cada criterio, donde cada valor puede ser 1 o 0. Un valor de 1 indica que la primera solución es mejor que la segunda con respecto al criterio mientras que el valor de 0 indica que la primera solución es peor que la segunda respecto al criterio considerado. Con base en las clasificaciones realizadas, el método aplica operaciones entre conjuntos [116] y extrae las reglas.

Paso 3: Cuando el grupo completo de reglas de preferencia y de no-preferencia han sido establecidos, algunas reglas necesitan eliminarse. Hay dos razones para este proceso de eliminación: primero, si dos reglas de preferencia son iguales, o si dos reglas de no-preferencia son iguales, entonces, la regla necesita incluirse solamente una vez. Segundo, si una regla de preferencia es idéntica a una regla de no-preferencia se eliminan ambas, ya que el experto no puede clasificar una solución como mejor que otra por la misma razón que él considera que una solución es peor que otra.

Paso 4: Finalmente, la solución que comprende el dominio completo de Pareto se clasifica utilizando el conjunto de reglas de preferencia y no-preferencia. A cada solución en el dominio de Pareto se le asigna un puntaje de clasificación, que empieza en cero. Cada solución es entonces comparada con cada una de las otras. Para cada comparación que permita una diferenciación a partir de una regla de preferencia, el puntaje de clasificación de la primera solución se incrementa en uno y el puntaje de clasificación de la segunda solución disminuye en uno; para cada comparación que permite una diferenciación con una regla de no-preferencia, el puntaje de clasificación de la primera solución disminuye en uno y el puntaje de clasificación de la segunda solución aumenta en uno. La solución con el puntaje más alto es la solución óptima, y el orden de clasificación al aplicar el puntaje muestra las alternativas más atractivas [117]. La clasificación general es validada por el decidor.

El método de Rough sets se ha aplicado en el diseño en ingeniería química para el modelamiento de unidades de ruptura catalítica en lecho fluidizado, con el objetivo de desarrollar estrategias de control [118, 119], y el uso específico para clasificar dominios de Pareto se hizo en el proceso de producción de pulpa de papel, con el objetivo de optimizar las características del producto final, modificando siete condiciones de proceso [120].

1.8. Conclusiones

En este capítulo se presentaron las bases conceptuales necesarias para la comprensión de la tesis. Según la revisión realizada, se pueden establecer algunos tópicos en los que este trabajo pretende realizar una contribución. El primero es la aplicación de ésteres de glicerol

como plastificantes de PVC: si bien existe una información al respecto, el desempeño de estos ésteres es desconocido así como la influencia que tiene el cambio en el tamaño y forma de las cadenas provenientes de los ácidos en el fenómeno de plastificación. De otro lado, no existe información de la obtención de ésteres de glicerol a partir de ácidos diferentes a los grasos y al acético, por lo que es necesario establecer las condiciones para estos procesos.

Desde el punto de vista de la simulación molecular, existen estudios para predecir el efecto plastificante, pero ninguno ha incluido los ésteres de glicerol en la predicción, y tampoco hay reportes de métodos que prueben sustancias que no funcionen para validar los métodos. Ninguno de los modelos hasta el momento construidos han utilizado el método semiempírico PM6.

De tener un buen desempeño como plastificantes, es incierta la aplicación potencial que los ésteres de glicerol puedan tener en productos comerciales, y de tener potencial, se repite la necesidad de tener datos detallados de cómo influyen las variables de proceso en la esterificación. Si bien en la revisión que puede hacerse en las bases de datos electrónicas[14] pueden encontrarse más de cinco mil referencias sobre el modelamiento de reacciones de esterificación, y de estas, alrededor de trescientas tratan la esterificación de glicerol, estas son específicas del modelamiento de la esterificación de glicerol con ácidos grasos, así que no hay información acerca de la esterificación con ácidos de cadena corta diferentes al acético. Por lo tanto un modelamiento de este tipo de reacciones puede contribuir a la comprensión del fenómeno y puede aportar las bases para el diseño del proceso. Adicionalmente, la optimización multicriterio y el análisis multicriterio se han usado recientemente para establecer las condiciones de operación de diferentes procesos de la ingeniería química, ofreciendo resultados que comprometen varios objetivos de optimización con los criterios de decisión de expertos, compromiso que se quiere trasladar a la producción de ésteres de glicerol, razón por lo cual se aplicarán dichas metodologías.

Finalmente, las sustancias que se han propuesto como sustitutos de los ftalatos presentan dificultades de desempeño, de manera que la selección de alternativas debe ofrecer una conciliación entre las ventajas y las desventajas de los plastificantes. Para ello, el análisis multicriterio es el más indicado para la construcción de un modelo de selección, pero esta metodología no se ha aplicado a la selección de nuevos plastificantes para el PVC, por lo que esta tesis aborda dicha labor.

[14] Sciencedirect, Springerlink y Scopus