

00586

UNAM
POSGRADO
Ingeniería



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería
Facultad de Química

**VALORACIÓN DE MODELOS Y
DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EN
SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN
UTILIZANDO EL MÉTODO DIFERENCIAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

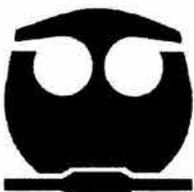
P R E S E N T A

Francisco López Serrano Ramos

TUTOR: Dr. Jesús Álvarez Calderón

COTUTOR: Dr. Jorge E. Puig Arévalo

2004





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

[Faint, illegible text, possibly a library stamp or header]

[Faint, illegible text, possibly a title or author information]

[Faint, illegible text, possibly a date or location]

[Faint, illegible text, possibly a signature or institutional name]



Jurado Asignado

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna (FQ)

Primer Vocal: Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann (UAM-I)

Segundo Vocal: Dr. Jorge E. Puig Arévalo (U de Guadalajara)

Tercer Vocal: Dr. Enrique Saldívar Guerra (CID)

Secretario: Dr. Eduardo Vivaldo Lima (FQ)

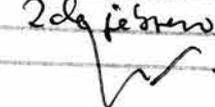
Primer Suplente: Dr. Roberto Olayo González (UAM-I)

Segundo Suplente: Dr. Eduardo Mendizábal Mijares (U de Guadalajara)

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo intelectual.

NOMBRE: López Serrano Ramos
Francisco

FECHA: 2do febrero del 2004

FIRMA: 

Índice

0 Resumen	1
1 Introducción	3
1.1 Enfoques previos	4
1.1.1 Polimerización en emulsión	6
1.1.2 Polimerización en microemulsión	7
1.1.3 Iniciación térmica en masa de estireno	8
1.1.4 Métodos integral y diferencial	9
1.2 Conclusiones	11
1.3 Alcance del presente trabajo	12
1.4 Organización del presente trabajo	13
2 Formulación del problema	15
2.1 Polimerización seudomásica en microemulsión	16
2.2 Sistema 0-1, Intervalo II en la polimerización en emulsión.	17
2.3 Iniciación térmica del poliestireno en masa	18
3. Polimerización seudomásica en microemulsión	21
3.1 Evaluación de la consistencia del modelo	22
3.1.1. Suavizado de los datos experimentales.	24
3.1.2. Noción de observabilidad	24
3.1.3. Estimador diferencial.	25
3.1.4 Conclusiones.	26
4 Polimerización en emulsión, intervalo II, caso 0-1,	28
4.1 Estudio con experimentos simulados	29
4.1.1 Observabilidad	29
4.1.2 Estimabilidad diferencial	31
4.1.3 Resultados de los experimentos simulados	33
4.2 Estudio con datos experimentales	36
4.2.1 Suavizado y filtrado	36
4.2.2 Resultados con los datos experimentales	39
4.3 Conclusiones	40
5 Polimerización térmica del estireno en masa	41
5.1 Estimabilidad diferencial	42
5.2 Interpolación de la medición	47
5.3 Estimador para la dependencia de conversión	51
5.4. Ejemplo de aplicación	52
5.4.1 Dependencias con la conversión	53
5.4.2 Comentarios	60
5.4.3 Ajustes de las dependencias de conversión	63
5.5 Conclusiones	65
6 Conclusiones generales	67

Referencias	72
Apéndice 1. Noción de observabilidad	78
Apéndice 2. Polimerización en microemulsión	82
A2.1. Descripción	82
A2.2. Controversias en el modelado	87
A2.3 Ecuaciones de cambio	91
Apéndice 3. Polimerización en emulsión	95
A3.1. Descripción	95
A3.2. Controversias en el modelado	98
A3.3 Ecuaciones de cambio. Caso 0-1, intervalo II	103
Apéndice 4. Polimerización con iniciación térmica	106
A4.1. Descripción	106
A4.2. Controversias	110
A4.3 Ecuaciones de cambio	115
Apéndice 5. Método integral de regresión	119
A5.1 Estudio con datos simulados	119
A5.2 Estudio con datos experimentales	126

RESUMEN

En distintos campos de la ingeniería química se le ha dado preferencia o al método integral (modelado matemático) o al diferencial (catálisis) en el análisis de modelos cinéticos y en general no se ha obtenido el máximo provecho de las virtudes combinadas de ambos. El método integral tiene como ventaja, sobre el diferencial, la robustez es decir, se requieren menos datos experimentales y soporta mayores errores experimentales, pero tiene como desventaja que se requiere una propuesta de modelo *a priori* y dicha propuesta es validada generalmente con técnicas estadísticas para discriminar entre modelos. El método diferencial necesita más datos experimentales que el integral y además los datos deben ser suavizados, pero no es necesario efectuar propuestas de modelos de antemano y se pueden obtener resultados a partir de los balances de especies (masa). En el presente trabajo se aborda el problema de valorar modelos matemáticos en sistemas de polimerización y estimar los parámetros que aparecen mediante la combinación de los métodos integral y diferencial. Para determinar cuáles parámetros pueden ser determinados con unicidad y en qué zona experimental se utiliza la noción de observabilidad, tomada de teoría de control. Con la metodología propuesta es posible evaluar si los parámetros del modelo presentan dependencias funcionales con las variables (estados) del sistema, dado que no se supone de antemano (como se hace en el método integral) que los parámetros son constantes. Entonces, un comportamiento en el que se presente variación (no constancia) de los parámetros puede ser considerado una manifestación de error de modelado. Debido a que cada problema presenta aspectos peculiares, se efectúa la propuesta analizando tres casos de estudio representativos. La técnica propuesta se compara con las técnicas de regresión lineal y no lineal usadas tradicionalmente, y se aplica a tres casos típicos: el sistema seudomásico recientemente presentado de polimerización en microemulsión utilizando datos experimentales reales, el bien conocido sistema 0-1 polimerización en emulsión con experimentos simulados y reales y finalmente el análisis de la polimerización con iniciación térmica del poliestireno. En el caso del sistema de microemulsión, se encuentra que el modelo estudiado, correspondiente a una polimerización seudomásica, es inconsistente ya que el parámetro estimado no es constante como lo aseguran Morgan et al., (1997). Para el caso de estudio de la polimerización en emulsión intervalo II, caso 0-1 se muestra que el

método propuesto tiene mayor capacidad de discriminación entre modelos que el método integral. Por último, para el caso de estudio de la iniciación térmica del poliestireno se encontró que: (i) sin efectuar ninguna suposición de modelado sobre los parámetros, con las medidas experimentales de conversión y peso molecular promedio (numeral y ponderal) solamente se pueden estimar tres cocientes de parámetros, (ii) la rapidez de iniciación, a bajas temperaturas (100, 120°C) tiene una dependencia de segundo orden con respecto a la concentración de monómero, este resultado contradice el modelo de dependencia de tercer orden usado extensivamente en estudios de modelado, a altas temperaturas (170 y 200°C) la dependencia es más compleja con comportamientos que van de tercer a cuarto orden, (iii) el cociente de la constante de transferencia a monómero/propagación presenta una dependencia cuadrática con la conversión (hallazgo no reportado anteriormente), este resultado contradice la suposición de Hui y Hamielec (1972), (iv) el cociente de la constante de terminación entre el cuadrado de la constante de propagación presenta un comportamiento similar al reportado en estudios anteriores y (v) las tendencias de los parámetros con la temperatura, son congruentes con los reportes encontrados en la literatura.

1. INTRODUCCIÓN

En esta sección se presenta el estado del arte relativo a la estimación de parámetros y discriminación de modelos a fin de motivar el presente trabajo. Como se investigará en formato de casos de estudio, se reseñan tres casos representativos en la polimerización por radicales libres. Uno de ellos, ampliamente aceptado, es la polimerización en masa iniciada térmicamente, otro es un proceso que tiene mucho tiempo de estar en uso y que es controversial (polimerización en emulsión) y otro que es más reciente (polimerización en microemulsión). Se presenta la justificación y alcance de esta contribución y finalmente se describe la organización de esta tesis.

1.1 Enfoques previos

La estimación de parámetros, la discriminación de modelos, y el diseño experimental son tres temas relacionados con aplicaciones e implicaciones importantes en la investigación básica y en el análisis de procesos, diseño, escalación, monitoreo, optimización y control. Los procesos en lote, semilote, o las transiciones de los procesos continuos y los experimentos transitorios son representados por ecuaciones diferenciales con algunos parámetros que deben estimarse a partir de las medidas experimentales, que a menudo se utilizan únicamente como parámetros de ajuste. También distintos modelos tienen que ser discriminados, es decir entre varios modelos solo uno debe ser el correcto. En la literatura orientada a estadística aplicada (Box et al., 1978; Box y Tiao, 1973; Bates y Watts, 1988; Sorenson, 1980; Taylor, 1974), los problemas de estimación de parámetros y de discriminación de modelos se han estudiado extensivamente con esquemas de regresión no lineal, análisis de residuos y pruebas de hipótesis y de consistencia (Slutton y MacGregor, 1977). Con una extensión de los métodos no lineales se encuentra en el llamado método de error en las variables (EVM), que considera el error en todas las variables (Van der Meer et al., 1978; Patino-Leal et al., 1980; Dubé et al., 1991; Burke et al., 1993; Rossignoli y Duever, 1995). En ingeniería química, los problemas de estimación de parámetros y de discriminación de modelos en los procesos transitorios han sido abordados principalmente con métodos determinísticos de regresión no lineal (Sorenson, 1980; Esposito y Floudas 2000; Stewart, *et al.*, 1992; Asúa *et al.*, 1990; Morrison, *et al.*, 1994) sobre el transitorio completo y también con el método de error en las variables en Polic et al., (1997) y referencias ahí contenidas. Aunque el poderoso método de optimización global garantiza la convergencia de la regresión no lineal a un mínimo global

(Esposito y Floudas, 2000), a la fecha el análisis del número de parámetros que puede ser estimados, se efectúa *a posteriori* efectuando análisis de la correlación entre parámetros. Dado que la definición estándar de estabilidad asintótica hacia un punto crítico (es decir, el estado estacionario) no aplica a una trayectoria transitoria no lineal (Slotine, 1991), no está claro cómo tratar el aspecto de estabilidad de la trayectoria dentro de un enfoque de regresión no lineal. Estos aspectos de estabilidad son puntos centrales en las técnicas de identificación de modelos de control estocásticamente orientadas (Ljung, 1987; Landau, 1990). Sin embargo, estos enfoques usan modelos empíricos de entradas-salidas tipo caja-negra que adolecen de significado físico. En el campo de teoría de estimación, el enfoque de observador no lineal de filtro extendido de Kalman (EKF) (Jazwinski, 1970; Gelb, 1978) se ha empleado para estimar los parámetros en sistemas dinámicos no lineales. Con el requisito de que se cumpla una condición de observabilidad estado-parámetro, el parámetro (posiblemente variante en tiempo) puede estimarse. Este enfoque ha sido empleado en problemas (Dimitratos *et al.*, 1991; Leiza *et al.*, 1993) de ingeniería química, pero su pertinencia parece estar limitada por las desventajas del EKF, las cuales son: una falta de criterio de convergencia robusta, y un procedimiento de sintonización sistemático. Estas limitaciones del EKF pueden superarse por la técnica recientemente desarrollada del observador no lineal determinístico de Luenberger de convergencia de alta ganancia (Cicarella *et al.*, 1993; Gauthier *et al.*, 1992; Alvarez *et al.*, 2000). Hasta donde se conoce por la búsqueda bibliográfica efectuada en el campo de la ingeniería química, la capacidad del método diferencial de rastrear un parámetro no ha sido empleada como una forma de abordar el problema de la discriminación de modelos y de estimación de parámetros en áreas específicamente de sistemas poliméricos.

1.1.1 Polimerización en emulsión

El campo de polimerización en emulsión es un ejemplo prototípico que exhibe bien la situación general de los problemas de la estimación de parámetros y de discriminación de modelos en la ingeniería química. Esquemas cinéticos de reacciones complejas multifase y el equilibrio termodinámico están presentes, y muchos parámetros relacionados están involucrados. Según van Herk y German (1998), en muchos casos pares incorrectos de parámetros-modelo se han vuelto artefactos de ajuste de datos experimentales, y muchos parámetros cinéticos y termodinámicos esenciales faltan todavía por conocerse. Por ejemplo, generalmente se acepta que conocer de manera certera los valores de los coeficientes de entrada y salida de radicales de una partícula, en la polimerización en emulsión en un sistema tipo 0-1 durante el intervalo-II (iII E), es importante para tener un mejor entendimiento del mecanismo de la polimerización. Aunque el tema se ha estudiado durante más de veinte años, las distintas formas para determinar el par de parámetros han sido catalogadas sólo recientemente (Casey *et al.*, 1994). Los valores reportados difieren en órdenes de magnitud (Lacik *et al.*, 1992), y no existen formas aceptadas únicas para determinar experimentalmente el par de coeficientes y para la discriminación de modelos. Los problemas de estimación y de la discriminación se han tratado con regresores lineales (pendiente-intercepto, Gilbert, 1995) que desprecian los datos del período inicial, y con regresiones no lineales llevadas a cabo a lo largo del transitorio completo: el regresor estándar (integral) (Asúa *et al.*, 1990; López de Arbina *et al.*, 1990), y el regresor integro-diferencial con una propagación del error de medición importante debida a la diferenciación (Morrison *et al.*, 1994; Lacik *et al.*, 1992). Casey *et al.* (1994) reportaron que el método de la regresión debe llevarse a cabo con cuidado debido a la posibilidad de soluciones múltiples, pero el tema no fue discutido más allá. Los resultados alcanzados con

regresiones sobre el intervalo experimental completo en el estudio de López de Arbina *et al.* (1990) se resumen como: (i) pueden ajustarse sólo dos parámetros, y (ii) ninguna discriminación de modelos es posible sin importar la complejidad del modelo.

1.1.2 Polimerización en microemulsión

Stauffer y Bone (1980) presentaron el primer reporte sobre polimerización en microemulsión. Atik y Thomas (1981, 1983) obtuvieron partículas más pequeñas que en emulsión (20 a 30 nm). Todos los trabajos posteriores reportan velocidades de reacción muy elevadas así como altos pesos moleculares (Puig, 1996). Los escasos estudios existentes sobre el modelado en polimerización en microemulsión (Guo *et al.*, 1992, Morgan *et al.*, 1997; Mendizábal *et al.* 1998, 2000) proponen que el mecanismo de reacción puede ser explicado con las teorías existentes de polimerización en emulsión. El proceso de polimerización en microemulsión, a pesar de que a la fecha no ha encontrado aplicación industrial, puede cobrar importancia si se logra optimizarlo.

En el caso de la polimerización en microemulsión, existe controversia en que si las gotículas de monómero que alimentan a las partículas reaccionantes desaparecen o no durante la reacción (Guo *et al.* 1992, Morgan *et al.*, 1996 y Mendizábal *et al.*, 1998; 2000). Cabe mencionar que todos los intentos para elucidar modelos en la polimerización en microemulsión han utilizado el método integral mientras que el método diferencial únicamente se ha utilizado para demostrar que existen dos intervalos en la rapidez de reacción (Guo *et al.* 1992; Morgan *et al.*, 1996; Puig, 1996; Mendizábal *et al.*, 1998; 2000), a diferencia de los tres intervalos que tradicionalmente se han encontrado en la polimerización en emulsión. Probablemente los trabajos sobre validación de modelos en emulsión y microemulsión han sido elaborados sobre bases erróneas y mal fundamentadas

y si algún parámetro no se comporta como el modelo requiere, es muy sencillo acudir a cualquier teoría y fundamentar los parámetros requeridos para el ajuste de datos.

La forma en la que se justifican los modelos es mostrando la predicción del modelo, comparándola en forma gráfica con los datos experimentales. Éstos son generalmente: conversión, peso molecular y tamaño de partícula (Min y Ray, 1974, Storti, et al., 1989, Hamielec et al., 1987). Sin embargo, no existe en la literatura de polimerización en emulsión ni microemulsión, un procedimiento riguroso para estimar parámetros con unicidad y para determinar si el modelo propuesto es consistente, es decir, basándose en las hipótesis formuladas demostrar que los parámetros constantes que aparecen, realmente se comportan como tales.

1.1.3 Iniciación térmica en masa de estireno

La necesidad de incrementar la producción de polímeros por medio de la polimerización por radicales libres a más altas temperaturas y para desarrollar productos con morfología controlada por la vía de la polimerización controlada viviente por radicales libres (Solomon et al., 1985; Georges et al., 1993) ha motivado estudios recientes sobre el esquema de polimerización por radicales libres, dada la importancia central jugada por el mecanismo de iniciación térmica (Greszta y Matyjaszewski, 1996). Por ejemplo, en el método de la polimerización viviente se usan monómeros que no pueden ser reaccionados mediante la polimerización aniónica. En muchos casos se requieren elevadas temperaturas para producir copolímeros en bloque con distribuciones de peso molecular angostas, y esto significa que el diseño y control de estas reacciones pueden ser realizados de una manera más sistemática si se dispone de un modelo de iniciación térmica más preciso

En su trabajo pionero Hui y Hamielec (1972) abordaron el problema del modelado de la iniciación térmica con un método basado en una regresión integral y llegaron a las

siguientes conclusiones: (i) a lo largo de todo el intervalo de reacción, la rapidez de iniciación (R_i) depende cúbicamente de la concentración de monómero, (ii) el cociente $\kappa (= k_t/k_p^2)$ de constante de terminación (k_t) al cuadrado de la propagación (k_p) exhibe un decremento del tipo exponencial con la conversión, y (iii) el cociente $C_m (= k_{tr}/k_p)$ de constante de transferencia (k_{tr}) a propagación (k_p) decrece linealmente con la conversión. Este modelo cúbico de iniciación ha sido adoptado y mantenido fijo en la mayoría de los estudios sobre control por difusión, reversibilidad y mecanismos noveles de propagación como la llamada polimerización controlada por radicales libres (Fukuda et al., 1996; Fisher, 1997; Boutevin y Bertin, 1999; Butté et al, 1999; Lutz et al., 2001). Sin embargo, el modelo cúbico de iniciación ha sido cuestionado basándose en consideraciones elementales de pasos de reacción (Kothe y Fischer, 2001) y mediante argumentos relacionados con el peso molecular que sugieren una dependencia cuadrática (Biesenberger y Sebastian, 1983). Sin mencionar la variedad de propuestas que existen, que han sido clasificadas con anterioridad (Vivaldo-Lima et al., 1994), para modelar la constante de terminación con argumentos de volumen libre (Hamielec 1972), reptación (Tulig y Tirrel, 1981), efectos difusionales (Chiu et al., 1983) y otros más recientes (Tefera et al., 1997; Wolf y Bos 1997) en donde suponen dependencias funcionales de la eficiencia del iniciador, y de las “constantes” de propagación y terminación. Como puede verse también en esta rama existen controversias que aún no han sido resueltas.

1.1.4 Métodos integral y diferencial

Los métodos integral y diferencial constituyen los dos principales enfoques empleados en la determinación de modelos cinéticos (Levenspiel, 1972). El modelo de la polimerización con rapidez de iniciación cúbica, antes mencionado, fue obtenido con un

método integral con el siguiente procedimiento: se propuso un conjunto candidato con funcionalidades cinéticas, algunos parámetros fueron ajustados de tal forma que la solución del modelo ajustara los datos experimentales de la conversión y el peso molecular (numeral y ponderal) promedio, y las funcionalidades del modelo se aceptaron o revisaron dependiendo de la calidad del ajuste. El método integral requiere menos datos experimentales, posee una capacidad inherente de atenuar la propagación de los errores de medición y generalmente brinda una buena descripción de los datos experimentales; sin embargo, tiene las siguientes desventajas: requiere suposiciones de modelado *a priori*, el tratamiento de un sistema complejo podría requerir una dosis significativa de prueba y error, y podría presentar una pobre capacidad de discriminación de modelado, como lo ilustró López-Serrano *et al.*, (2000) en la polimerización en emulsión caso 0-1, intervalo II. Por otro lado, el método diferencial requiere más datos experimentales y un esquema adecuado de filtrado-interpolación de datos para prevenir la propagación excesiva del error por la diferenciación de los datos experimentales.

En la literatura de teoría de estimación (Gelb, 1978), al procesador de datos que conjuntamente desempeña las tareas de estimación diferencial y filtrado, se le llama observador o estimador no lineal. La aplicabilidad del método diferencial se ilustra por la posibilidad de obtener datos experimentales mediante la determinación diferencial de la rapidez de reacción a nivel laboratorio e industrial por medio de técnicas de calorimetría (Varela de la Rosa *et al.*, 1999; Febote *et al.*, 1966; Zaldo *et al.*, 2002; Urretabizkaia *et al.*, 1993).

Con el método diferencial, la rapidez de reacción se determina primero sin efectuar de antemano suposiciones sobre el modelo, y posteriormente el comportamiento de la rapidez (derivada en tiempo) se describe con una función hecha a la medida con parámetros

ajustables. Estas características significan que, si se cuenta con datos experimentales apropiadamente filtrados y diferenciados, el método diferencial presenta dos ventajas clave de evaluación sobre el método integral: (i) el comportamiento fundamental de rapidez de cambio puede ser revelado sin efectuar suposiciones de modelado *a priori*, y (ii) las funcionalidades de la rapidez pueden ser obtenidas de una manera más directa.

Las consideraciones previas de modelado y determinación de rapidez de cambio motivan el presente estudio sobre la revisión de los modelos de polimerización aquí presentados con una plataforma de estimación diferencial.

1.2 Conclusiones

Existen diversas controversias especialmente en la validación de modelos y específicamente en el área de polímeros. Los parámetros que aparecen en los modelos se han visto tradicionalmente como “constantes” y el método integral se ha utilizado con mayor frecuencia. Este método proporciona el mejor valor del conjunto de parámetros cuando el modelo se ajusta con datos experimentales. La estimación sobre el número de parámetros que puede ser estimado generalmente se realiza *a posteriori*, mediante análisis estadístico generalmente analizando la correlación entre parámetros. El caso en donde las “constantes” de terminación y propagación en la polimerización por radicales libres cambian a lo largo de la reacción, especialmente durante el efecto gel, es un caso típico en donde los parámetros cambian. En el caso de la utilización del método integral, se deben suponer primero distintas funcionalidades de los parámetros que cambian y mediante un proceso iterativo decidir cual fue la mejor propuesta. El método diferencial no requiere efectuar suposiciones de modelado pero ha sido rechazado por algunas dificultades reportadas durante de su utilización (Morrison, *et al.* , 1994; Casey , *et al.*, 1994).

1.3 Alcance del presente trabajo

Como se mostró con anterioridad, existen grandes controversias en diversos campos del modelado y por lo tanto se dificulta tener un entendimiento fundamental en el área de las reacciones de polimerización. Por esta razón, en el presente trabajo, se proporciona una metodología para determinar cuántos parámetros es posible estimar con unicidad y en qué región experimental, dados un modelo matemático (que contiene parámetros) y un conjunto de medidas experimentales. Para esto se utiliza la noción de observabilidad, tomada de teoría de control. Utilizando el método diferencial, a los parámetros que se estiman se les permite la posibilidad de ser variantes en tiempo, dicha variación puede ser utilizada para encontrar dependencias funcionales de dichos parámetros con los estados (variables) del sistema, además en el caso de evaluar consistencia de modelos, esta variación puede ser vista como un error de modelado. Esta variabilidad puede permitir encontrar formas funcionales de los parámetros para entender mejor los procesos físicos y químicos que ocurren y efectuar un ciclo de remodelado para robustecer el modelo matemático. Dado que se utiliza el método diferencial, los (en general) escasos datos experimentales deben ser filtrados, para este propósito se utiliza la robustez del método integral. En el caso que la variación de los parámetros sea mínima o nula, este acontecimiento permite valorar al modelo en cuestión y verificar la consistencia de éste, entendiendo consistencia cuando los parámetros que se postulan constantes realmente lo son. Cuando esta situación se presenta, el método integral es el que debe aplicarse en conjunción a un análisis estadístico adecuado. La metodología se muestra con tres casos de estudio que presentan diversos grados de dificultad y que cuentan con diverso número de parámetros a estimar, así como con distintas medidas experimentales a utilizar.

1.4 Organización del presente trabajo

Para facilitar la lectura de este trabajo por investigadores de diversas especialidades, la tesis está organizada de la siguiente manera: Primero, en el Capítulo 1; Introducción, se muestra el problema general relativo a la forma en que se han abordado los problemas de estimación de parámetros y consistencia de modelos. Después, en el Capítulo 2; Formulación del problema, se presentan los tres casos de estudio a resolver [(i) consistencia del modelo de la polimerización seudomásica en microemulsión, (ii) estimación de parámetros y consistencia de modelos en el sistema 0-1 caso II en polimerización emulsión y (iii) la dependencia de parámetros con conversión en la iniciación térmica del poliestireno. Posteriormente, en los Capítulos 3, 4 y 5 se presenta, respectivamente, la solución de cada uno de estos casos de estudio mostrando las ventajas de la metodología propuesta. Finalmente en el Capítulo 6; Conclusiones generales, se plasman los hallazgos de la presente investigación.

Para hacer más ágil la lectura de este trabajo se ha considerado la adición de apéndices en donde se muestra el trabajo complementario de soporte. En el Apéndice 1, se aborda la noción de observabilidad que es la base para lograr la capacidad de estimación con unicidad de la presente propuesta. Este concepto es tratado directamente en los Capítulos 3 a 5 y es referido al Apéndice 1 en los mismos. Para los lectores que no estén familiarizados con alguno de los tres casos de estudio tratados, en los Apéndices 2 (Polimerización en microemulsión), 3 (Polimerización en emulsión) y 4 (Polimerización con iniciación térmica) se hace una breve reseña de cada tema, incluyendo los sistemas de ecuaciones correspondientes (Capítulo 2) y que se resuelven en los Capítulos 3 a 5. Finalmente, en el Apéndice 5, se hace un tratamiento razonablemente extenso sobre la utilización del método integral, aplicado al caso de

polimerización en emulsión. 0-1 caso II, en donde se muestra que el método integral no posee la capacidad de discriminación.

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Resumen. En esta sección se presenta la formulación del problema del presente trabajo que consiste en lo siguiente: dados un modelo matemático (que contiene parámetros) y un conjunto de medidas experimentales, determinar qué parámetros es posible estimar con unicidad y en qué zona experimental. Para saber cuántos parámetros y en qué zona experimental se hace uso de la noción de observabilidad, que es presentada sucintamente en el Apéndice 1. En esta propuesta, a los parámetros se les permite ser no constantes y esta variación puede ser una manifestación de error de modelado o puede servir para encontrar dependencias funcionales de los parámetros con los estados del sistema, como ocurre en el último caso de estudio. Se tratan tres casos de estudio: (i) la polimerización en microemulsión seudomásica, en donde una sola ecuación diferencial representa al sistema y un solo parámetro debe ser determinado y la medida experimental es la conversión, (ii) el sistema 0-1, intervalo II de la polimerización en emulsión en donde se tienen dos ecuaciones diferenciales con tres parámetros y la medida experimental es la conversión, y (iii) la iniciación térmica en la polimerización en masa de poliestireno, en donde se cuenta con tres ecuaciones diferenciales, cuatro parámetros y tres medidas experimentales (conversión y pesos moleculares promedio; numeral y ponderal).

En los apéndices respectivos (Polimerización en microemulsión; Apéndice 2, Polimerización en emulsión; Apéndice 3 y Polimerización con iniciación térmica; Apéndice 4) se muestra la forma en la que se llega a las ecuaciones que aquí se presentan.

2.1 Polimerización seudomásica en microemulsión

Como se menciona en el Apéndice 2, existen controversias entre la posibilidad de que el comportamiento de la polimerización en microemulsión ocurra de manera compartamentalizada (Guo et al., 1992 y Mendizábal et al., 1998) o en un sistema seudomásico (Morgan *et al.* 1997). A continuación se presenta la propuesta de Morgan et al., para ser analizada y que se describe por la ecuación siguiente ($\dot{c} = dc/dt$):

$$\dot{c} = bk(1-c)t, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad b = 2k_d I_0 k_p / M_0 \quad (2.1)$$

En esta ecuación c es la conversión y “ y ” su medida experimental, b es un parámetro conocido, y k un parámetro desconocido a ser estimado, el cual se relaciona con el decremento de la concentración de monómero dentro de las partículas con la conversión, k_p es la constante de propagación y k_d es la constante de disociación, e I_0 y M_0 son las concentraciones iniciales de iniciador y monómero, respectivamente.

Dada la ecuación de conversión (2.1) y los (posiblemente discretos y ruidosos) datos de conversión (y_x) y (un estimado adecuado de) la derivada de la conversión en tiempo (\dot{y}_x) a lo largo del período del lote T_b , nuestro problema de evaluación consiste en determinar:

- (i) si el parámetro k puede ser determinado con unicidad,
- (ii) durante qué subintervalo de la conversión X del intervalo del lote X_b puede ser esto realizado, y
- (iii) la valoración de los resultados del modelo y su comparación con los resultados de Morgan et al. (1997)

2.2 Sistema 0-1, Intervalo II en la polimerización en emulsión.

Como se menciona en la Introducción y en el Apéndice 3, desde hace más de veinte años se ha discutido la posibilidad de estimar los coeficientes de entrada y salida de radicales de la partícula bajo diversos enfoques (López de Arbina *et al.* 1990; Lacik *et al.*, 1992; Casey *et al.*, 1994; Morrison *et al.*, 1994; Gilbert, 1995) y la posibilidad de comparar los diversos modelos existentes. A continuación se presenta el modelo más sencillo para ser analizado y comparado posteriormente con otras dos propuestas (Capítulo 4). Bajo las suposiciones normales (López de Arbina *et al.*, 1990; Gilbert, 1995) la polimerización de la emulsión sistema 0-1 (intervalo II) con el mecanismo de salida de radicales de primer orden es descrito por dos ecuaciones diferenciales ($\dot{n} = dn/dt$)

$$M1: \quad \dot{c} = an, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad \dot{n} = r - (2r + k)n, \quad n(0) = n_0, \quad t \in [0, t_e] \quad (2.2)$$

donde c es la conversión del monómero, n es el número promedio de radicales por partícula, y es la medida de la conversión, $[0, t_e]$ es el intervalo de tiempo experimental, r y k son coeficientes de entrada y de salida de los radicales de la partícula, respectivamente, $a = k_p(M_p/M_0) (N/N_a)$, k_p es la constante de propagación, M_p es la concentración del monómero en las partículas, M_0 es su valor inicial global, N es el número de partículas, y N_a es el número de Avogadro.

Debido a que el método integral no es capaz de discriminar entre modelos, como se muestra en el Apéndice 5, con la metodología que aquí se presentará se formula lo siguiente. Dados los balances de masa de especies (2.2) y los (posiblemente discretos y ruidosos) datos de conversión (y_x) tanto como (estimados adecuados de) sus derivadas en

tiempo ($\dot{y}_x, \ddot{y}_x, \dddot{y}_x$) a lo largo del período del lote T_b , el problema de evaluación consiste en determinar:

- (i) Para qué parámetros (a, r, k), pueden ser determinadas con unicidad sus dependencias tiempo-conversión,
- (ii) durante qué subintervalo de la conversión X del intervalo del lote X_b puede ser esto realizado, y
- (iii) la comparación con modelos presentados en la literatura (Asúa y de la Cal, 1991; Gilbert, 1995) para evaluar su consistencia, entendiendo ésta como constancia de los parámetros a estimar a lo largo del período de observabilidad (ver Apéndice 1).

2.3 Iniciación térmica del poliestireno en masa.

Este ejemplo es un caso típico en donde los parámetros cambian a lo largo de la reacción y tradicionalmente (Hui y Hamielec, 1972; Tulig y Tirrell, 1981; Chiu et al 1982; Tefera et al., 1997; Wolf y Bos 1997) se han propuesto funcionalidades *a priori* de dichos parámetros (ver Apéndice 4). Efectuando la suposición del pseudoestado estacionario en los radicales vivos y suponiendo terminación sólo por acoplamiento (Odian, 1981) se obtiene

($\dot{x} = dx/dt$):

$$\dot{x} = (1 - x) (K_p + K_{tr}) R_i^{1/2}, \quad t \in T_b = [0, t_b], \quad x \in X_b = [0, 1] \quad (2.3a)$$

$$\dot{\mu}_0 = R_i V / 2 + m K_{tr} R_i^{1/2} \quad (2.3b)$$

$$\dot{\mu}_2 = \frac{R_i V [m^2 (K_p + 2K_{tr})(3K_p + 2K_{tr}) + 2R_i V^2] + m (K_p + K_{tr}) R_i^{1/2} [m^2 K_{tr} (2K_p + K_{tr}) + 5R_i V^2]}{(m K_{tr} + V R_i^{1/2})^2} \quad (2.3c)$$

$$y_x = x, \quad y_n = M_0 \mu_1 / \mu_0, \quad y_w = M_0 \mu_2 / \mu_1 \quad (2.4)$$

en donde,

$$m = m_0(1-x), \quad M_n = M_0\mu_1/\mu_0, \quad M_w = M_0\mu_2/\mu_1, \quad K_p = k_p/k_t^{1/2}, \quad K_{tr} = k_{tr}/k_t^{1/2}$$

t_b es el tiempo final de reacción y T_b es el intervalo correspondiente, x es la conversión fraccional de monómero, y_x es su valor (experimental) medido, y X_b es el intervalo correspondiente. m (mol) es la concentración de monómero y m_0 es su valor inicial, M_0 (g mol⁻¹) es el peso molecular de la unidad repetitiva, V (l) es el volumen de reacción [= $V_0(1 - e x)$], e [= $(d_p - d_m)/d_p$] es la contracción volumétrica en donde d es la densidad (del monómero; subíndice m, o polímero; subíndice p), M_n (or M_w) es el peso molecular numeral (o ponderal) promedio y y_n (o y_w) es su valor medido (experimentalmente).

Dados los balances de masa de especies (ec 2.3) y los (posiblemente discretos y ruidosos) datos de conversión (y_x) y peso molecular (y_n , y_w) tanto como (estimados adecuados) de sus derivadas en tiempo (\dot{y}_x , \dot{y}_n , \dot{y}_w) a lo largo del período del lote T_b , nuestro problema de evaluación consiste en determinar:

- (i) Para qué agrupamientos de parámetros (r_1, \dots, r_n), que involucren la rapidez de iniciación y las constantes de reacción (R_i , k_{tr} , k_p , k_t), pueden sus dependencias tiempo-conversión ser determinadas con unicidad, sin efectuar ninguna suposición cinética de modelado,
 - (ii) durante qué subintervalo de la conversión X del intervalo del lote X_b puede ser esto realizado, y
 - (iii) las dependencias de los grupos de parámetros reales r_1, \dots, r_n con la conversión.
- Finalmente la valoración de los resultados del modelo se pondrán en perspectiva con los estudios de modelado existentes (Hui y Hamielec, 1972; Kothe, y

Fischer, 2001; Biesenberger y. Sebastian, 1983; Tulig y Tirrel, 1981; Chiu et al., 1982; Tefera et al., 1997; Wolf y Bos 1997).

En los capítulos subsecuentes se analizará cada problema como un caso de estudio separado. El lector puede consultar los apéndices correspondientes (Noción de observabilidad; Apéndice 1, Polimerización en microemulsión; Apéndice 2, Polimerización en emulsión; Apéndice 3 y Polimerización con iniciación térmica; Apéndice 4 y Apéndice 5, en caso de requerir una descripción general de cada uno de los casos que se revisan en los siguientes tres capítulos.

3. POLIMERIZACION SEUDOMÁSICA EN MICROEMULSIÓN

Resumen: En esta sección el problema de consistencia (constancia del parámetro) del modelo de polimerización en microemulsión de Morgan *et al.* (1997), se analiza utilizando sus propios datos experimentales. Se utiliza la noción de observabilidad para saber si el parámetro puede ser determinado, los datos experimentales son suavizados y un estimador diferencial es utilizado, encontrando que el modelo es inconsistente.

3.1 Evaluación de la consistencia del modelo

En el caso de la polimerización en microemulsión existe la controversia si el sistema es compartimentalizado (Guo et al 1992; Mendizábal et al., 1998) o si se comporta de forma pseudomásica (Morgan et al., 1997). Se desea saber si el modelo propuesto por estos últimos autores es consistente, entendiendo consistencia cuando los parámetros que aparecen en el modelo realmente lo son. El sistema de polimerización en microemulsión pseudomásica se describe por la siguiente ecuación (el lector que desee una descripción del tema es referido al Apéndice 2):

$$\dot{c} = bk(1-c)t, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad b = 2k_d I_0 k_p / M_0 \quad (3.1)$$

La definición de los parámetros y variables se presentó en el capítulo 2. Después de ajustar, con un método de regresión, el modelo con valores de cuatro corridas (mostrado en la Fig. 3.1) con distintas cargas de iniciador [$I_0 = 0.326, 0.159, 0.092$ y 0.042 mM], con los datos (k_p, k_d, M_0) = ($995 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, 0.257 \text{ M}$) para el monómero metacrilato de n-hexilo, Morgan *et al.* llegaron a la conclusión de que $k = 1.8 \text{ M}$, y esto a fin de cuentas implicaba que la curva de rapidez de reacción exhibía un máximo a un valor en $c = 0.39$, sin importar el tipo de monómero ni la concentración de iniciador.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados que se obtienen de aplicar un método de regresión global a la ec 3.1. Los datos de la columna bk (de este trabajo) muestran los valores que se obtuvieron efectuando una regresión a cada una de las corridas. La siguiente columna bk (Morgan et al.) representa los datos reportados por dichos autores. Aún con estos datos, se observa en la columna k (ec 3.1) que el valor es distinto al que estos autores sugieren ($= 1.8$) ser igual para todas las corridas. Se puede notar en esta tabla que a pesar de

que los valores de k , obtenidos por el método integral, para cada corrida no son iguales, sin embargo el coeficiente de regresión R^2 , muestra un buen ajuste para cada caso.

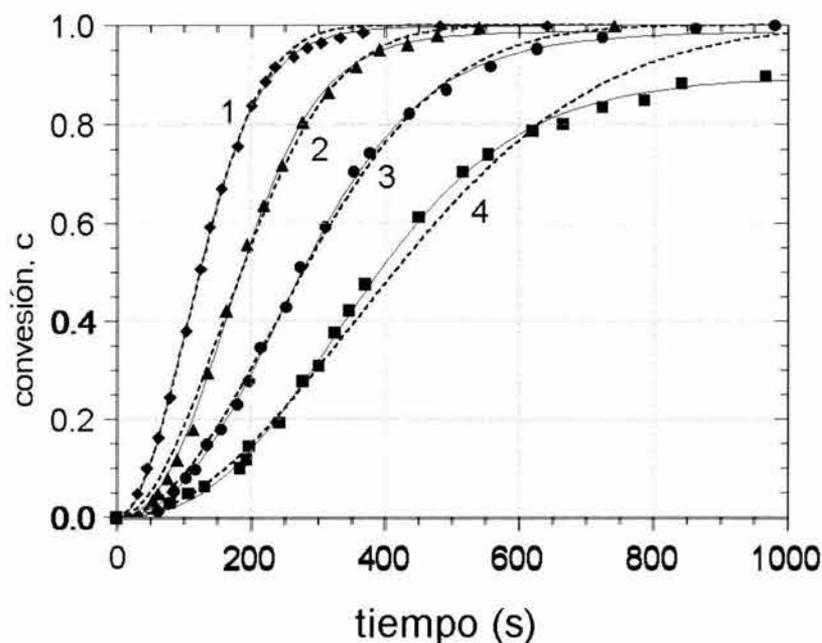


Figura 3.1. Datos experimentales de Morgan et al., (1997) para $I_0 = [0.326(\blacklozenge), 0.159(\blacktriangle), 0.092(\bullet)$ y $0.042(\blacksquare)$ mM]; las líneas punteadas representan los ajustes con regresión (ver Tabla 3.1, líneas continuas son los ajustes de este trabajo ec (3.2)

Sin embargo, la conclusión de que la curva de velocidad de reacción exhibe un máximo en una conversión de 0.39, sin importar el tipo de monómero ni la concentración de iniciadores, es distinta a la encontrada por Mendizábal *et al.* (1998; 2000) con un modelo de cuatro parámetros compartimentalizado, estos últimos autores no encuentran un sólo máximo para todos sus experimentos.

Tabla 3.1. Resultados de aplicar el método integral al modelo de Morgan et al., (1997)

Exp./ I_0 (mM)	bk (este trabajo)	bk (Morgan <i>et al.</i> , 1996)	k (ec 3.1)	R^2
1 / 0.326	8.883×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.8	0.99980
2 / 0.159	4.011×10^{-5}	5.0×10^{-5}	1.6	0.99901
3 / 0.092	1.787×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.3	0.99927
4 / 0.042	8.174×10^{-6}	9.8×10^{-6}	1.3	0.99515

Entonces, la pregunta consiste en saber si el modelo seudomásico (ec 3.1) con un parámetro es consistente o no. Entendiendo la consistencia como constancia del parámetro a lo largo del experimento.

3.1.1. Suavizado de los datos experimentales.

Para generar una aproximación interpolada-filtrada y continua para cada corrida experimental de datos discretos, el modelo candidato (ec. 3.1) fue modificado con una función multiplicadora de corrección $\theta_m(t, \gamma_1, \dots, \gamma_m)$ con m parámetros ajustables, para obtener el siguiente modelo de ajuste:

$$\dot{\hat{c}} = t(1-\hat{c})\theta_m, \hat{c}(0) = y_0; \theta_m = \gamma_1 \exp(\gamma_2 + \gamma_3 t + \dots + \gamma_m t^2); \hat{y}(t) = \hat{c}(t), t \in [t, t_e] \quad (3.2)$$

Después de aplicar una regresión integral no lineal para determinar el conjunto de m -parámetros $\{\gamma_1, \dots, \gamma_m\}$, se encontró que cuatro brindaron un ajuste que no era significativamente más malo que el que se obtuvo con $m = 7$, es decir siete parámetros no se requirieron. El ajuste se presenta en la Figura 3.1 (líneas continuas) y se compara con el modelo de Morgan. et al. (1997). Como se esperaba, el ajuste de cuatro parámetros es mejor que el obtenido con un parámetro (líneas punteadas) especialmente en la zona experimental de alta-conversión en la corrida con la carga de iniciador menor. Cabe mencionar que aquí se utiliza la robustez del método integral para obtener una función continua de los datos experimentales.

3.1.2. Noción de observabilidad

En este ejemplo, el determinante de la matriz de observabilidad (ec A1.6 del Apéndice 1); está dado por (con $n = m = 1, v = 2$):

$$\det [O(c, n)] = k_p(1 - c)^n / M_0, \quad n = \rho_0 t \quad (3.3)$$

Esta expresión establece que: excepto en el vecindario de los períodos inicial y final, el parámetro k es estimable para todos los pares de modelo-datos. La evolución de este determinante se muestra en Figura 3.2, para cada una de las corridas experimentales de la Figura 3.1. El valor grande del determinante hace pensar en la estimabilidad robusta del parámetro k y el aseguramiento robusto de la consistencia del modelo.

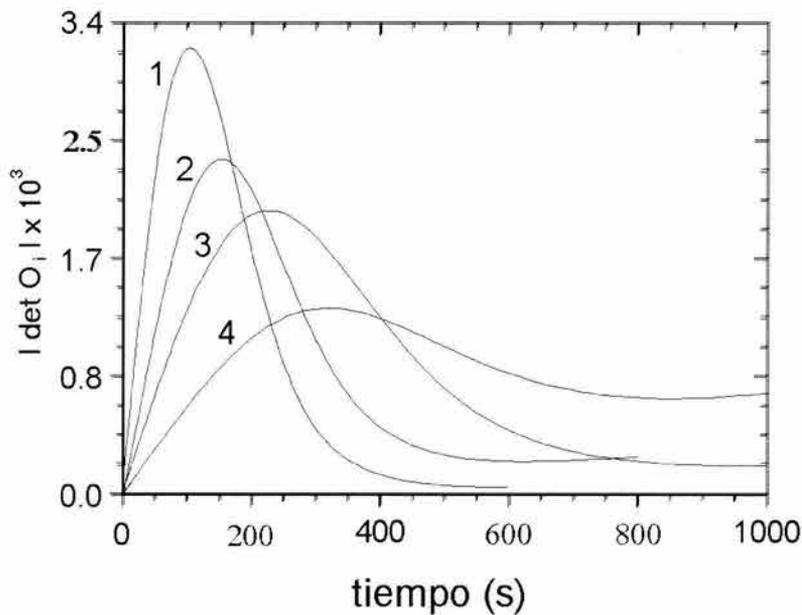


Fig. 3.2 Valor del determinante de la matriz de observabilidad para las corridas experimentales de Morgan et al.,(1997) para $I_0 = [0.326(1), 0.159 (2), 0.092(3) \text{ y } 0.042(4) \text{ mM}]$; las líneas continuas se calcularon con la ec (3.3)

3.1.3. Estimador diferencial.

Si observamos la ec 3.1 podemos notar que una vez que hemos obtenido un ajuste suavizado de los datos experimentales, es posible obtener el estimado (κ) del parámetro k , de la siguiente manera:

$$\kappa = \frac{\dot{\hat{c}}}{b(1-c)t} \quad (3.4)$$

En esta expresión el numerador es el ajuste obtenido por la ec 3.2. En Figura 3.3 se muestran los estimados del parámetro para cada experimento. Como puede verse en esta

figura, el parámetro estimado κ , es definitivamente no constante y exhibe una función diferente $\kappa(t)$ en cada corrida. También se observa que la afirmación hecha por Morgen et al., de que el parámetro $\kappa(t)$ valía 1.8 M, para todos los experimentos no es válida y solamente sería correcta para las dos corridas con alta concentración de iniciador y en una zona restringida de tiempo que corresponde a la rapidez de reacción máxima (comparar Figs. 3.1 y 3.3)

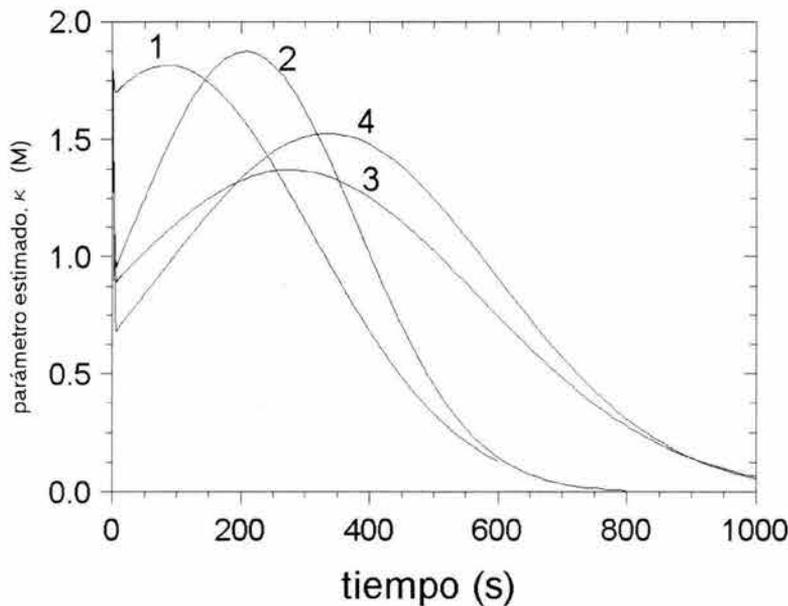


Fig. 3.3. Estimados del parámetro κ , para las corridas experimentales de Morgan et al. (1997), para $I_0 = [0.326(1), 0.159(2), 0.092(3)$ y $0.042(4)$ mM]; las líneas continuas fueron calculadas con la ec 3.4.

3.1.4 Conclusiones.

Con el enfoque de estimación dinámico uno puede concluir que el modelo seudomásico no es consistente con ninguna de sus corridas experimentales, y que su consistencia sólo es válida en una región en donde la rapidez de polimerización es máxima. Se puede afirmar que el presente enfoque presenta ventajas sobre el método integral. Dado que el parámetro estimado multiplica a b y éste contiene la concentración inicial de iniciador, pudiera pensarse como primera instancia que esta concentración no es constante y sufre un

decremento a lo largo de la reacción; sin embargo no se tienen datos para verificar esta hipótesis. Lo que se desea presentar es que con la presente propuesta se obtiene mayor información que la proporcionada por el método integral, en donde la información se ve opacada por la forma de promediar inherente del método, a pesar de que es posible obtener ajustes adecuados con el método integral.

4. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN INTERVALO II, CASO 0-1,

Resumen: En esta sección, el problema estimación-discriminación en el intervalo II, caso 0-1 de la polimerización en emulsión se vuelve a revisar a la luz del enfoque propuesto de estimación diferencial con la noción de observabilidad. Como en el estudio con el método de regresión sobre el intervalo completo (ver Apéndice 5), tres modelos candidatos se consideran: los modelos de primero (ec A5.1) y segundo órdenes (ec A5.3) y el modelo de López del Arbina *et al.*, (1990) (LA) (ec A5.5). Primero el estudio se efectúa con experimentos simulados y posteriormente con los datos experimentales de LA. Se muestra que el método diferencial, aplicado en la zona de observabilidad, cuenta con mayor capacidad de discriminación que el integral.

4.1 Estudio con experimentos simulados

Para comparar con el estudio del modelo libre de errores (sin ruido) presentado en la sección del método de regresión (ver Apéndice 5), aquí, se hace lo mismo con el enfoque basado en el estimador diferencial. Recordando los modelos de primer y segundo órdenes y el de López de Arbina (1990) LA (Apéndice 5 de método integral):

$$\dot{c} = a\bar{n}, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad \dot{\bar{n}} = r - (2r + k)\bar{n}, \quad \bar{n}(0) = \bar{n}_0 \quad (\text{primer orden}) \quad (4.1)$$

$$\dot{c} = a\bar{n}, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad \dot{\bar{n}} = r - (2r + k\bar{n})\bar{n}, \quad \bar{n}(0) = \bar{n}_0 \quad (\text{segundo orden}) \quad (4.2)$$

Para simplificar la prueba de observabilidad y la reconstrucción del estimador, el modelo de LA (ec A5.5) es reescrito en términos del parámetro observable r del modelo de primer orden (ec A5.1):

$$\dot{c} = an, \quad c(0) = c_0, \quad y = c \quad (4.3a)$$

$$\dot{n} = r - (2r + k_L)n, \quad k_a = \beta(r, k_L, n, t), \quad n(0) = n_0 \quad (4.3b)$$

$\beta(r, k_L, n, t)$ es la única solución para k_a en la ecuación

$$f(k_a; n, r, k_L, t) = 0, \quad f(k_a; n, r, k_L, t) = k_a q(n, k_a, k_L, t) - r, \quad f(r) \neq 0$$

en donde la función no lineal q fue definida en la ec (A5.5c).

4.1.1 Observabilidad

De la observabilidad (ver Apéndice 1, ec A1.6) del par de parámetros (r, k_L) del modelo de primer orden (ec A5.1) se obtiene que el par de parámetros (k_a, k_L) del modelo de LA no es observable en algún vecindario del tiempo inicial, dado que $f(r) = 0$ en $t = 0$, o equivalentemente, $2fk_d I_0 \exp(-k_d t) = (r - n k_L)N/N_a$ en $t = 0$ a partir de argumentos físicos.

En el caso del modelo de tres parámetros $[(a, r, k)$ en los modelos (ecs 4.1 y 4.2) o (a, k_a, k) en el modelo de LA (ec 4.3)], la matriz de observabilidad del modelo de primer orden es

singular, y en el caso de los de segundo orden y el de LA, las matrices fueron casi singulares, implicando que en los modelos de los tres casos la tripleta de parámetros no puede ajustarse con unicidad.

En el caso del par de dos parámetros [(r, k) (para las ecs 4.1 y 4.2) y (k_a, k_L) (para ec 4.3)], las matrices de observabilidad (ec A1.6) tienen los determinantes:

$$\text{Det } O_1 = a^3[(2r + k)n(t) - r], \quad t \geq 0 \quad (4.4a)$$

$$\text{Det } O_2 = 2 a^3 n(t) [n(t) - 1] \{r - [2r + k n(t)] n(t)\}, \quad t > 0 \quad (4.4b)$$

$$\text{Det } O_L = a^3 \{[2k_a q(n, k_a, k_L, t) + k_L]n(t) - k_a q(n, k_a, k_L, t)\}; \quad t > 0 \quad (4.4c)$$

De acuerdo con estas expresiones, cualquier par de parámetros [(r, k) o (k_a, k_L)] de cualesquier modelo se vuelve no observable conforme el número de radicales promedio se acerca al valor del estado estacionario

$$n_1 = r/(2r + k), \quad n_2 = [(r^2 + 2kr)^{1/2} - r]/(2k), \quad (4.5a,b)$$

$$n_L = [k_a q(n, k_a, k_L, t)]/[2 k_a q(n, k_a, k_L, t) + k_L] \quad (4.5c)$$

El modelo de primer orden es observable en t = 0, y los modelos de segundo orden y el de LA no lo son. La Figura 4.1 muestra los determinantes de la matriz de observabilidad O₁, O₂ y O_L, en base a los pares de parámetros obtenidos de la regresión sobre el intervalo completo; (ρ^o, κ^o) y (κ_a^o, κ^o) de la Tabla A5.3. Como en el estudio simulado, los pequeños valores de las trayectorias de los determinantes hacen pensar en una robustez limitada de estimabilidad del parámetro.

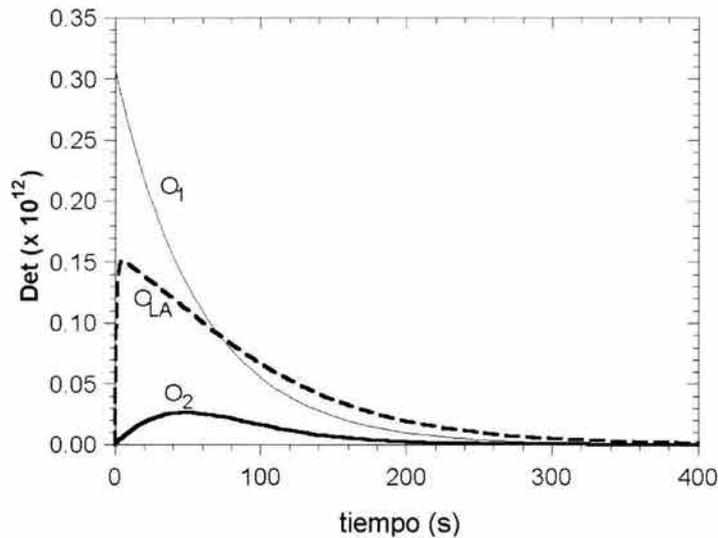


Fig. 4.1. Determinantes de la matriz de observabilidad para los modelos de orden uno (línea suave), orden dos (línea gruesa) y de López de Arbina (punteada).

4.1.2 Estimabilidad diferencial

Primero reescribamos nuestro sistema como sigue:

$$\dot{c} = a n, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad (4.6a)$$

$$\dot{n} = E - Kn, \quad n(0) = n_0, \quad t \in [0, t_c] \quad (4.6b)$$

Esto se hace porque rastreando el nuevo parámetro recientemente definido K es posible incluir los distintos modelos para la rapidez de la salida de radicales (ec 4.6), note también que $a = a$, ahora

$$E = r \text{ ó } k_a R \quad y \quad K = (2r + k) \text{ ó } (2r + kn) \quad (4.6c)$$

Se ve claramente de la ec (4.6c) que si K no depende de n , esto corresponderá al caso de rapidez de salida de radicales de primer orden, por otro lado si K no es constante, entonces una forma funcional podría investigarse para obtener la dependencia de k con n . Por el momento supongamos que la conversión así como sus derivadas de tiempo se dan continua

y suavemente (es decir, sin el ruido) a lo largo del período del experimento, entendiendo que esta suposición poco realista se eliminará en la siguiente subsección.

Considere el siguiente problema auxiliar de estimación diferencial relacionado con la derivación de la propiedad de observabilidad (Alvarez y López, 1999) dadas las ecuaciones de conservación de especies (4.6a,b) así como el vector ψ de la medida aumentado suavizado definido como:

$$\psi = (y_x, \dot{y}_x, \ddot{y}_x, \overset{iv}{y}_x, \dots)'$$
 (4.7)

encuentre qué vector de parámetros $r(t)$ (involucrando las variables del modelo a, E, K)

$$r(t) = [r_1(t), \dots, r_n(t)]', \quad t \in T = [t_0, t_b] \subseteq T_b$$
 (4.8)

que pueda determinarse con unicidad en cada momento en algún subintervalo T del período del lote T_b .

Note que en este caso de estudio, se tienen tres parámetros a estimar (a, E, K) con una sola medida experimental (la conversión) y por lo tanto para obtener los parámetros con unicidad, se necesitaría una ecuación (no dependiente) para cada uno de ellos y esto se logra sabiendo si las derivadas son independientes (Alvarez y López, 1999). Para resolver este problema, tome varias (cuatro en nuestro caso) derivadas de tiempo consecutivas de conversión (ec 4.6a),

$$\dot{y}_x = \dot{x}$$

$$\dot{y}_x = a n$$
 (4.9a)

$$\ddot{y}_x = a \dot{n} = a (E - Kn)$$
 (4.9b)

$$\overset{iii}{y}_x = a \ddot{n} = a (-K\dot{n}) = -a K(E - Kn)$$
 (4.9c)

$$\dot{y}_x^{iv} = a\ddot{n} = a(-K\ddot{n}) = -aK[K(E-Kn)] \quad (4.9d)$$

\dot{y}_x corresponde a la primera derivada de la medida de conversión y así sucesivamente; puede verse que la cuarta derivada de tiempo es linealmente dependiente de la tercera, por consiguiente pueden determinarse sólo dos parámetros, como se señaló con anterioridad (Asúa y de la Cal, 1991; Gilbert, 1995) sin una base estricta y se ha mencionado que el parámetro a debe obtenerse de un experimento independiente. A partir de las ecuaciones anteriores obtenga el juego siguiente de dos ecuaciones algebraicas variantes en tiempo.

$$K = -\ddot{y}_x / \ddot{y}_x \quad (4.10a)$$

$$E = [(\dot{y}_x^2 - \dot{y}_x \ddot{y}_x) / \ddot{y}_x] / a \quad (4.11b)$$

El estimado de k es por consiguiente

$$\kappa_1 = K - 2E \quad (\text{para el modelo de salida de primer orden}) \quad (4.12a)$$

$$\kappa_2 = a(K - 2E) / \dot{y}_x \quad (\text{para el modelo de salida de segundo orden}) \quad (4.12b)$$

La solución existe con tal de que $\ddot{y}_x \neq 0$, esto corresponde a una zona lejana al estado estacionario en lo que se refiere al número de radicales promedio dentro de las partículas que es $\dot{n} \neq 0$, y también lejos del comportamiento de línea recta de la conversión, esto está contra lo que se requiere por el método pendiente-intercepto (Gilbert, 1995).

4.1.3 Resultados de los experimentos simulados

Supongamos que los datos, libres de ruido, $y(t)$ se generan por un sistema “real” de primer orden de salida de radicales (ec 4.1), $[\{a, r, k\} = \{4.597 \times 10^{-4}, 3.176 \times 10^{-3}, 1.081 \times 10^{-2}\}]$ y que el estimador diferencial se construye con el modelo correcto (ec 4.1). La Figura 4.2 muestra los estimados de los parámetros (ρ_1, κ_1).

Ahora, supongamos que el modelo de estimación se construye con la creencia de que el modelo (ec 4.2) tiene un mecanismo de salida de segundo orden. La Figura 4.3 muestra los estimados de los parámetros.

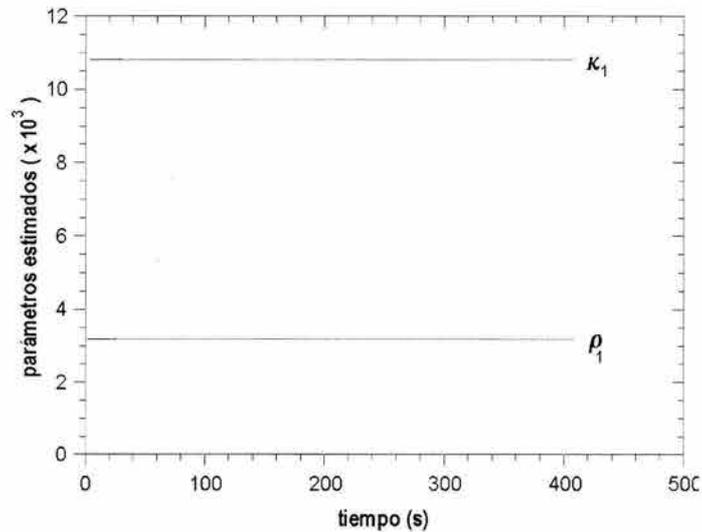


Figura 4.2 Estimados de los parámetros con el modelo correcto.

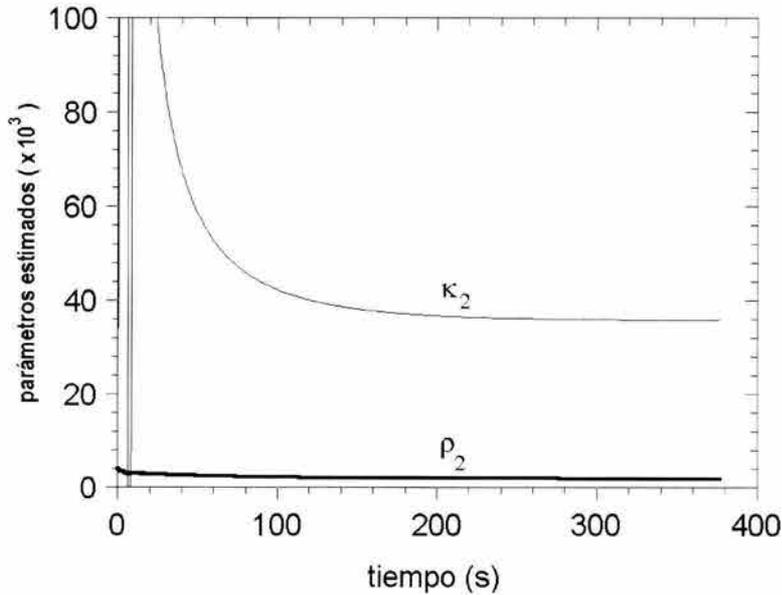


Figura 4.3. Estimados de los parámetros cuando el modelo utilizado es de segundo orden

Aquí, el estimado de los parámetros ρ_2 y κ_2 converge a funciones variantes en tiempo, (especialmente κ_2) significando que se ha descubierto alguna inconsistencia del modelo.

Finalmente, se corre el estimador, creyendo que la polimerización en emulsión obedece al modelo de LA (ec 4.3). La Figura 4.4 describe cómo la inconsistencia del modelo ha sido descubierta de nuevo por la convergencia de los estimados de los parámetros (especialmente κ_a a tiempos cortos) hacia funciones cambiantes en tiempo. De las Figuras 4.2 a 4.4 se concluye que: el modelo de primer-orden (ec 4.1) es el más consistente, el modelo de LA (ec 4.3) sigue muy de cerca y el modelo de segundo orden (ec 4.2) es el más inconsistente.

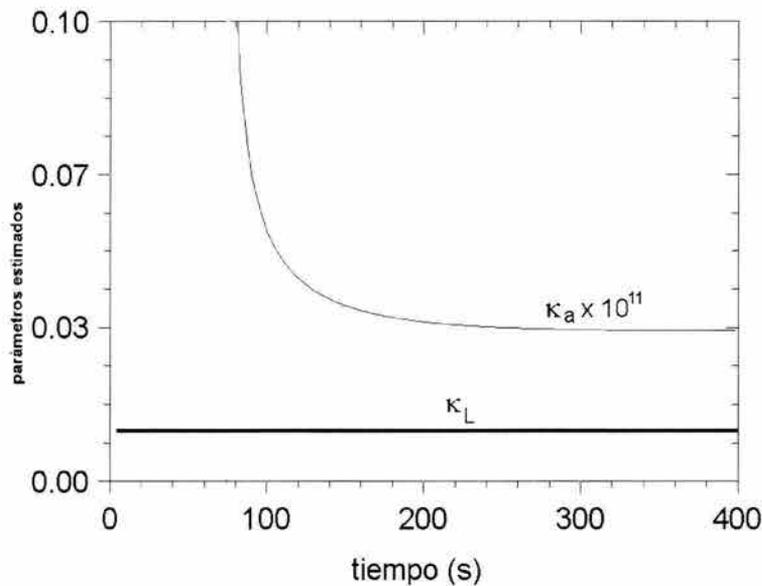


Fig. 4.4. Parámetros estimados con el modelo de López-de Arbina

En principio es posible efectuar un reporte de inconsistencia del modelo, sin embargo este propósito está más allá del objetivo del presente trabajo y baste aquí mostrar que la metodología propuesta en este problema, que ha durado más de veinte años, es capaz de discriminar entre modelos. Cabe mencionar también que el análisis únicamente debe

efectuarse durante el período de observabilidad [0, 400 s] y que después no hay posibilidad de estimar los parámetros con unicidad.

4.2 Estudio con datos experimentales

Habiendo establecido la viabilidad de atacar el problema de la discriminación de modelos para el juego de tres modelos candidatos, discutida con experimentos simulados, así como las dificultades intrínsecas y los requisitos sobre el tipo y la frecuencia de las medidas de la conversión, en esta sección el enfoque de discriminación de modelos propuesto se aplica a la corrida experimental [mostrada en Figura A5.3 y aquí en la Figura 4.5, que corresponde a $I_0 = 6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ tomados de López del Arbina *et al.*, (1990) (LA)] que presentó respuesta exponencial inicial, rica en información, más larga.

4.2.1 Suavizado y filtrado

Para generar una aproximación continua se utiliza una función interpolada-filtrada (es decir, sin ruido) de la corrida de LA con seis datos discretos (vea Figura 4.5). Consideremos la siguiente forma auxiliar de ajuste en forma de ecuación diferencial (López-Serrano *et al.*, 2000):

$$\dot{c} = (\gamma_1 + \gamma_2 t + \exp(\gamma_3 t))q, \quad c(0) = c_0; \quad \dot{q} = \gamma_4 \exp(\gamma_5 t) + (\gamma_6 + \gamma_7 t) q, \quad q(0) = q_0 \quad (23)$$

Se encontró que con siete parámetros [$\gamma_1 = -3.141 \times 10^{-2}$, $\gamma_2 = -4.084 \times 10^{-9}$, $\gamma_3 = 1.052 \times 10^{-12}$, $\gamma_4 = 9.818 \times 10^{-7}$, $\gamma_5 = -2.14 \times 10^{-3}$, $\gamma_6 = -6.92 \times 10^{-3}$, $\gamma_7 = 5.731 \times 10^{-6}$] se obtuvieron un ajuste ($R^2 = 0.99997$) y una gráfica con residuos consistentes. La predicción correspondiente se muestra en Figura 4.5.

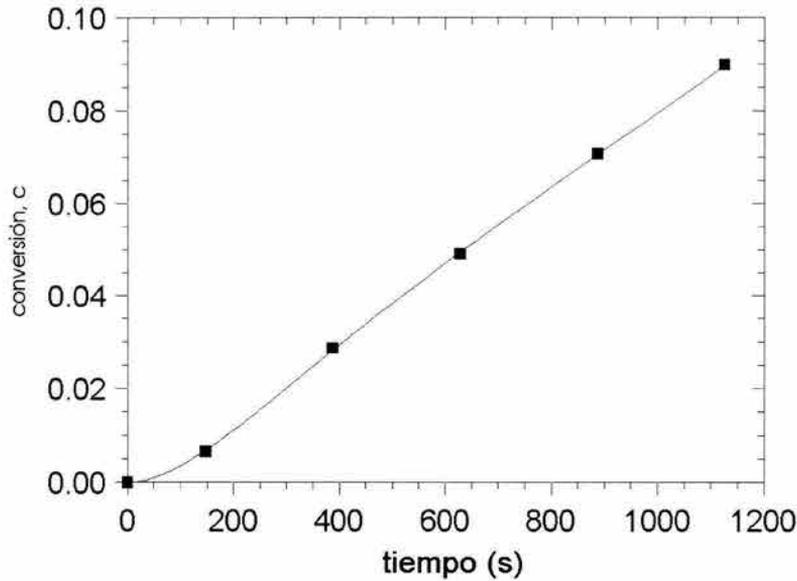


Fig. 4.5 Función continua de mediciones (línea continua) y datos experimentales (■) de LA.

Este ajuste de corrida-única es ligeramente diferente al reportado por los parámetros de LA (en su Tabla 2) los cuales fueron ajustados con una regresión con seis corridas con distinta concentración del iniciador inicial.

En las Figuras 4.6 a 4.8, se presentan los estimados del estimador diferencial de parámetros obtenidos por la aproximación continua de los datos (Figura 4.5) y con los modelos de primer (ρ_1, κ_1) y segundo (ρ_2, κ_2) órdenes así como el de LA (κ_a, κ_L) respectivamente, con las estimaciones iniciales de parámetros. Dado que en el modelo de segundo orden (o LA) los parámetros no son adecuadamente observables en alguna vecindad de $t = 0$ (ec 4.4), su estimador diferencial tuvo que ser iniciado después de un período inicial de 10s (40s).

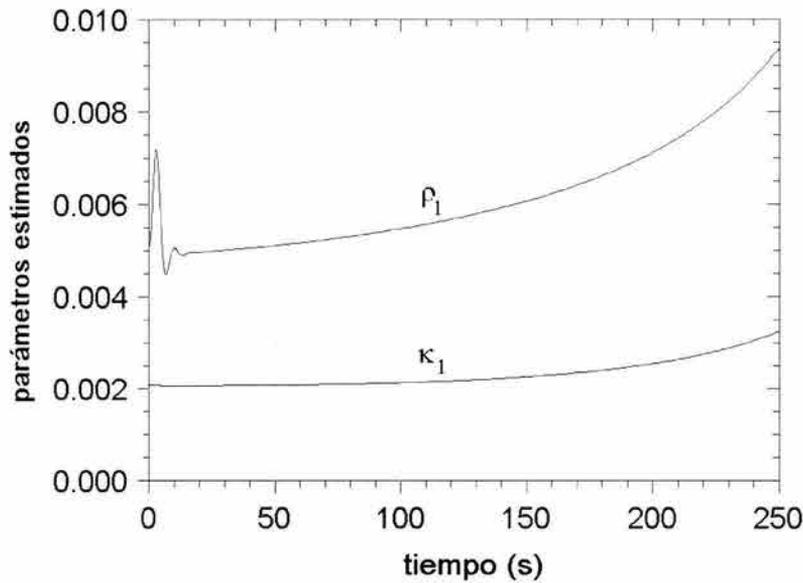


Figura 4.6 Evolución de los estimados (ρ_1, κ_1) cuando el estimador diferencial se corre con el modelo del primer orden y los datos filtrados y continuos de la figura 4.5

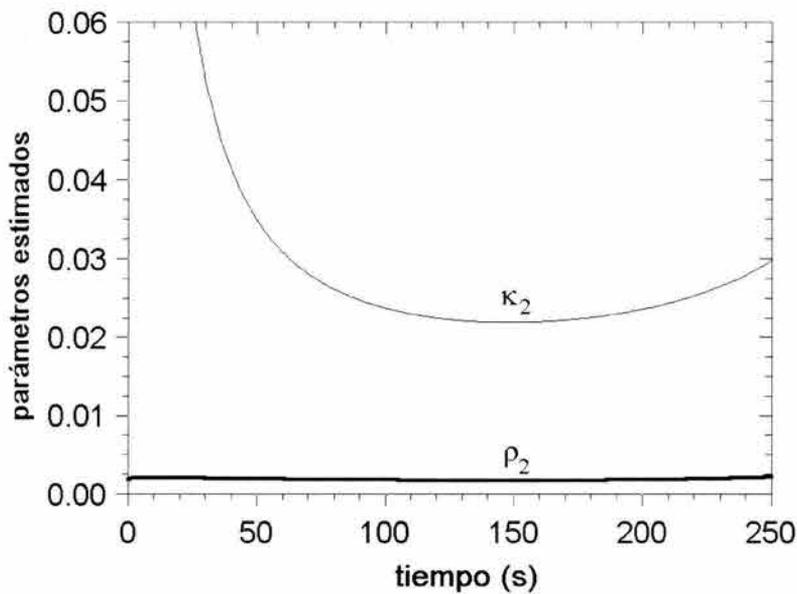


Figura 4.7 Evolución de los estimados (ρ_2, κ_2) cuando el estimador diferencial se corre con el modelo de segundo orden y los datos filtrados y continuos de la Figura 4.5

De acuerdo a las evoluciones de los parámetros estimados, mostradas en las Figuras 4.6 a 4.8, el modelo de salida de primer orden (ec 4.1) parece ser el más consistente, mientras que el modelo de segundo orden parece ser el modelo más inconsistente. Debido al hecho

que el modelo de LA no es observable en el período inicial 40s, su zona de observabilidad es más corta que la de los otros dos modelos.

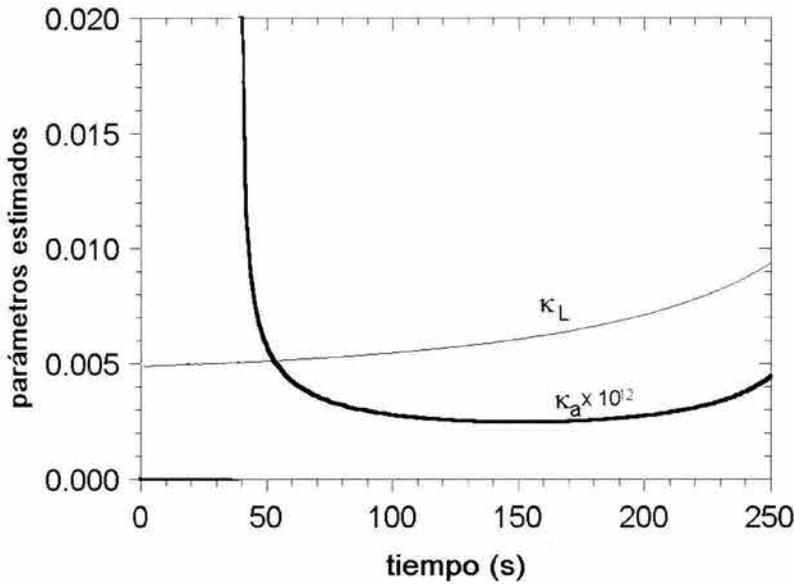


Fig 4.8 Evolución de los estimados (κ_a , κ_L) cuando el estimador diferencial se corre con el modelo de LA y los datos filtrados y continuos de la Figura 4.5

Cabe mencionarse que comparando las Figuras 4.6 a 4.8, todas presentan zonas en la que ambos parámetros son razonablemente constantes y que dada la noción de observabilidad en los casos de los modelos de primer y segundo orden, los experimentos que proporcionan más información, en general son a bajas conversiones y a en esta región existe una gran incertidumbre experimental por lo que el problema se complica. También debe hacerse notar que la noción de observabilidad está siempre ligada a par modelo-datos y que para cada modelo existe una zona experimental distinta de información adecuada.

4.2.2 Resultados con los datos experimentales

De las Figuras 4.6 a 4.8 y de tan sólo seis medidas de la corrida experimental mostrada en Figura 4.5, se obtiene que: (i) el modelo de primer orden (de salida de radicales) es el más consistente, (ii) el modelo de LA sigue muy de cerca (despreciando la zona no observable $t < 50s$), y (iii) el modelo de segundo orden (de salida de radicales) es definitivamente el más

inconsistente. Estos resultados significan que la metodología propuesta tiene una capacidad de discriminación de modelos. Sin embargo, la respuesta definitiva a este problema de discriminación de modelos en la polimerización en emulsión requerirá (i) más datos en la región inicial observable, rica en información y (ii) un enfoque estadístico para ocuparse de la incertidumbre en la estimación de parámetros y valoraciones en la discriminación.

4.3 Conclusiones

Los resultados precedentes permiten concluir que: (i) el problema de la estimación-discriminación es de hecho difícil, especialmente en este caso ya que para estimar dos parámetros solamente se cuenta con una medida experimental, y (ii) para establecer una adecuada discriminación de modelos y la estimación de parámetros confiables, deben diseñarse experimentos con un período dinámicamente excitado suficientemente largo rico en información, con medidas tomadas tanto de manera continua (en línea) o discontinua (fuera de línea) a lo largo de una malla suficientemente densa, y para posteriormente sujetarse a una interpolación-filtración cuidadosamente diseñada de acuerdo al proceso de señales. De acuerdo al criterio del Teorema del Muestreo (Stephanopoulos, 1984) para diseñar filtros discretos y controladores, debe haber de 10 a 20 medidas de la conversión en el período inicial, rico en información (es decir, de observabilidad de parámetro). Estos comentarios están de acuerdo con el uso de experimentos excitados mediante radiación en los estudios de la polimerización en emulsión sistema 0-1 (Lansdowne et al., 1989; Coen et al., 1996) pero están en discordancia con no usar los datos antes de llegar al régimen del estado estacionario para diferenciar modelos, como se demostró cuando se analizaron los determinantes de la matriz de observabilidad.

5. POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO CON INICIACIÓN TÉRMICA

Resumen: En esta sección se presenta el enfoque de la estimación diferencial que subyace el presente estudio de modelado sobre la polimerización por radicales libres iniciada térmicamente. En la Subsección 5.1 se deriva el estimador diferencial, en la Subsección 5.2 se presenta el interpolador de datos, y el esquema completo de estimación diferencial se presenta en la Subsección 5.3. En la Subsección 5.4 se presenta la metodología aplicada a un ejemplo con datos experimentales a 100, 120, 140, 170 y 200 °C. Finalmente en la Subsección 5.5 se presentan las conclusiones de este capítulo. Se encuentra que sin hacer ninguna suposición de modelado (contrario a lo realizado anteriormente) sobre los agrupamientos de los parámetros cinéticos que aparecen en el balance de especies, se pueden determinar con unicidad tres agrupamientos a partir de dichos balances y de tres medidas experimentales. Se presentan algunos resultados no reportados anteriormente.

5.1 Estimabilidad diferencial

Como se mencionó en la introducción y que ha sido discutida ampliamente (Alvarez, 2000; Herman y Krenner, 1977; Hernández y Álvarez, 2003), la solución del problema de estimación diferencial es equivalente al cumplimiento de una propiedad de observabilidad no lineal a lo largo del curso de la reacción, y la implementación del estimador diferencial asociado requiere de un esquema adecuado de procesamiento de los datos para interpolar las mediciones discretas y obtener sus derivadas suavizadas (López-Serrano et al., 2000).

Por el momento supongamos que las medidas de conversión y peso molecular, así como sus derivadas en tiempo se tienen de manera continua y suave (es decir, sin ruido) a lo largo del período del lote, entendiendo que esta suposición poco realista será eliminada en la siguiente subsección.

Por simplicidad, reemplacemos el par de la medición real de peso molecular (y_n, y_w) ec 2.4 (en Capítulo 2) por su equivalente en momentos,

$$y_0 = (m_o M_o) y_x / y_n := \alpha_0(y_x, y_n), \quad y_2 = (m_o / M_o) y_x y_w := \alpha_2(y_x, y_w) \quad (5.1a,b)$$

de tal manera que la ecuación de la medición (ec 2) se vuelve lineal en el estado (x, μ_0, μ_2)

$$y_x = x, \quad y_0 = \mu_0, \quad y_2 = \mu_2 \quad (5.2a,b,c)$$

La equivalencia de la tripleta de medición (y_x, y_n, y_w) y (y_x, y_0, y_2) se obtiene de su correspondencia uno a uno. Con la derivación de la ecuación de medición (5.1) se obtiene que:

$$\dot{y}_0 = (m_o M_o) (y_n \dot{y}_x - y_x \dot{y}_n) / y_n^2 := \beta_0(y_x, \dot{y}_x, y_n, \dot{y}_n) \quad (5.3a)$$

$$\dot{y}_2 = (m_o / M_o) (y_w \dot{y}_x + y_x \dot{y}_w) := \beta_2(y_x, \dot{y}_x, y_w, \dot{y}_w) \quad (5.3b)$$

Los vectores ψ y ψ_m ,

$$\psi_m = (y_x, \dot{y}_x, y_0, \dot{y}_0, y_2, \dot{y}_2)', \quad \psi = (y_x, \dot{y}_x, y_n, \dot{y}_n, y_w, \dot{y}_w)' \quad (5.4a,b)$$

formados por las mediciones y sus derivadas están biunívocamente relacionados de la siguiente manera:

$$\psi_m = [y_x, \dot{y}_x, \beta_0(y_x, \dot{y}_x, y_n, \dot{y}_n), \dot{y}_0, \beta_2(y_x, \dot{y}_x, y_w, \dot{y}_w), \dot{y}_2]' := \omega(\psi), \quad \psi = \gamma(\psi_m) \quad (5.5)$$

donde γ es el inverso de la función vectorial ω .

Consideremos el siguiente problema auxiliar de estimación diferencial relacionado a la derivación de la propiedad de observabilidad (Alvarez y López, 1999) dado por la ec 2.3 (en Capítulo 2) de conservación de especies tanto como el vector aumentado de mediciones suavizadas ψ (ec 5.4b); encontrar qué vector de agrupamientos de parámetros (que involucran las variables del modelo $R_i, k_{tr}, k_p,$ y k_l)

$$r(t) = [r_1(t), \dots, r_n(t)]', \quad t \in T = [t_0, t_b] \subseteq T_b \quad (5.6)$$

puede ser determinado con unicidad en cada tiempo y a lo largo de algún subintervalo T del período del lote T_b . Para resolver este problema, tomemos las derivadas en tiempo de las mediciones de conversión y momentos (ec 5.1),

$$\dot{y}_x = \dot{x}, \quad \dot{y}_0 = \dot{\mu}_0, \quad \dot{y}_2 = \dot{\mu}_2 \quad (5.7a,b,c)$$

substituyamos $\dot{x}, \dot{\mu}_0,$ y $\dot{\mu}_2$ por los lados derechos de la ec 2.3 (Capítulo 2), para obtener el siguiente conjunto de tres ecuaciones algebraicas cambiantes en tiempo

$$\dot{y}_x = (1 - y_x)r_1 := \phi_x(r_1, y_x, \dot{y}_x) \quad (5.8a)$$

$$\dot{y}_0 = r_3V/2 + m r_2r_3^{1/2} := \phi_0(r_2, r_3, y_x, y_0, \dot{y}_0), \quad m = m_0(1-y_x) \quad (5.8b)$$

$$\dot{y}_2 = \frac{(mr_1 + r_3V)[r_3^{1/2}V(mr_1 + r_3V) + (2mr_1 - mr_2r_3^{1/2}V + r_3V)(mr_2 + r_3^{1/2}V)]}{r_3^{1/2}(mr_2 + r_3^{1/2}V)^2} \quad (5.8c)$$

$$:= \phi_2(r_1, r_2, r_3, y_x, y_0, y_2, \dot{y}_2)$$

en donde se desconoce el vector de agrupamiento de parámetros

$$r = (r_1, r_2, r_3)', \quad r_1 = (k_p/k|^{1/2} + k_{tr}/k|^{1/2})R|^{1/2}, \quad r_2 = k_{tr}/k|^{1/2}, \quad r_3 = R_i \quad (5.9)$$

Así, para cada tiempo t en algún subintervalo T , el conjunto precedente de tres ecuaciones puede ser resuelto con unicidad para el vector (posiblemente variante en tiempo) de tres entidades $r(t)$ si (el Jacobiano) la matriz de observabilidad (ver Apéndice 1)

$$O(\psi_m, r) = \begin{bmatrix} \partial_{r_1} \phi_x & 0 & 0 \\ \partial_{r_1} \phi_0 & \partial_{r_2} \phi_0 & \partial_{r_3} \phi_0 \\ \partial_{r_1} \phi_2 & \partial_{r_3} \phi_2 & \partial_{r_3} \phi_2 \end{bmatrix} \quad (5.10)$$

es no singular en cada tiempo t en T . Esto es,

$$d[\psi(t), r(t)] = (1 - y_x) d_s[\omega(\psi)] \neq 0, \quad t \in T \quad (5.11)$$

donde

$$d(\psi, r) = \det O[\omega(\psi), r], \quad d_s(\psi_m, r) = \det O_s(\psi_m, r),$$

$$O_s(\psi_m) = \begin{bmatrix} \partial_{r_2} \phi_0 & \partial_{r_3} \phi_0 \\ \partial_{r_2} \phi_2 & \partial_{r_3} \phi_2 \end{bmatrix}$$

Necesariamente para el cumplimiento de la condición precedente es necesario que la conversión no sea igual a uno (es decir, $x \neq 1$). Dada la complejidad de su expresión analítica, el determinante d_s de la submatriz de observabilidad O_s debe ser obtenido numéricamente, en paralelo con la implementación del estimador diferencial que será presentado en la Subsección 5.3. Para mantener una visión general del enfoque propuesto en esta sección, por el momento supongamos que la condición de observabilidad (ec 5.11) es satisfecha en algún subintervalo admisible de tiempo T (es decir, suficientemente largo), en el entendido que esta suposición será verificada cuantitativamente en la siguiente

sección, en el ejemplo de aplicación. Entonces, provisto que la condición de observabilidad (ec 5.11) es satisfecha, la solución de r (ec 5.9) puede ser representada como sigue:

$$r(t) = \sigma[\psi_m(t)], \quad \sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)', \quad t \in T = [t_0, t_f], \quad t_0 > 0, \quad t_f \leq t_b \quad (5.12)$$

en donde t_0 (o t_f) es el tiempo inicial (o final) del período de observabilidad T , σ_1 es la solución analítica de la ec (5.8a) para r_1 , y el par de funciones (σ_2, σ_3) es la solución (posiblemente numérica) del par de ecuaciones (5.8 b,c). Esto es,

$$r_1 = \sigma_1(y_x, \dot{y}_x) = \dot{y}_x / (1 - y_x), \quad r_2 = \sigma_2(y_x, \dot{y}_x, y_0, \dot{y}_0), \quad r_3 = \sigma_3(y_x, \dot{y}_x, y_0, y_2, \dot{y}_2) \quad (5.13a,b,c)$$

Denotemos al vector p

$$p = (R_i, \kappa, C_m)' := \rho(r) \quad (5.14)$$

con entidades cuyas dependencias en conversión han sido reportadas previamente por Hui y Hamielec (1972), recordemos las definiciones de los vectores r (ec 5.9) y p (ec 5.14), y concluyamos que r y p están biunívocamente relacionadas como sigue:

$$R_i = r_3, \quad C_m = k_u/k_p = r_2 r_3^{1/2} / (r_1 - r_2 r_3^{1/2}), \quad \kappa = k_t/k_p^2 = r_3 / (r_1 - r_2 r_3^{1/2})^2 \quad (5.15)$$

Significando que determinar el vector r es equivalente a la determinación del vector p . Nuestro vector particular de agrupamientos de parámetros r (ec 5.9) fue elegido basándose en argumentos de simplicidad (la de desacoplamiento de la ec 5.8a de ecs 5.8b y 5.8c) y condicionamiento numérico.

La combinación de las ecs 5.13 a 5.15 conduce al estimador diferencial

$$p(t) = \rho\{\sigma[\omega(\psi)]\} := \delta[\psi(t)], \quad t \in T \quad (5.16)$$

En cada tiempo t en T (ec 5.11), este estimador reconstruye exactamente al posiblemente cambiante en tiempo vector de parámetros $p(t)$ (ec 5.14) sobre la base de la información contenida en el vector aumentado de mediciones $\psi(t)$ (ec 5.4b). Tal cual, este

estimador auxiliar diferencial no puede ser implementado dado que requiere que el vector ψ esté constituido por mediciones continuas y suaves (es decir, sin ruido) y sus derivadas en tiempo (también sin ruido), y debe ser visto como un medio metodológico para caracterizar la resolubilidad de nuestro problema de evaluación del modelo, tanto como un paso constructivo del estimador diferencial prácticamente implementable que será presentado en la Subsección 5.3.

Una vez que la evolución en tiempo del vector de parámetros p ha sido determinada, su dependencia con la conversión está dada simplemente por la gráfica del parámetro p versus la conversión:

$$p = \pi(x), \quad x \in X = [x_o, x_f], \quad x_o > 0, x_f = \theta(t_f) \leq 1 \quad (5.17a)$$

en donde x_o (o x_f) es la conversión en el período inicial (o final) de observabilidad T (ec 5.11), y $t = \theta(x)$ es la gráfica (conocida) de conversión contra tiempo, o equivalentemente, el inverso de una función $x = \tau(t)$ de conversión contra tiempo. Formalmente hablando, el mapa $\pi(x)$ está dado por

$$\pi(x) = \delta\{\psi[\theta(x)]\} \quad (5.17b)$$

en donde $\pi(x)$ es el vector que asigna las dependencias de conversión de R_i , C_m , y κ

$$\pi(x) = [\pi_{R_i}(x), \pi_{C_m}(x), \pi_{\kappa}(x)]' \quad (5.17c)$$

$$R_i = \pi_{R_i}(x), \quad C_m = \pi_{C_m}(x), \quad \kappa = \pi_{\kappa}(x)$$

δ es la función vectorial del estimador diferencial (ec 5.16), $\psi(t)$ con $t = \theta(x)$ es la evolución del vector aumentado de mediciones ψ en términos de la variable dependiente conversión.

La ec 5.17 y la condición de no singularidad (ec 5.11) proporcionan las siguientes conclusiones sobre las preguntas de resolubilidad y construcción listadas en nuestra

formulación del problema al final de la Subsección 2.2 (Capítulo 2). Basados en los balances de masa de especies y mediciones (de conversión y peso molecular), en conjunción con el cumplimiento de la condición de observabilidad a lo largo de T , y sin efectuar ninguna suposición cinética de modelado *a priori*:

(i) Las dependencias con conversión pueden ser determinadas únicamente para tres agrupamientos de parámetros (es decir, biunívocamente relacionados) que son R_i , C_m , y κ (ec 5.17c), a lo largo del subintervalo de observabilidad T .

(ii) La construcción (numérica) de la dependencia del mapa $\pi(x)$ con conversión, dada por la ec 5.17, establece que las dependencias con conversión pueden ser obtenidas directamente vía un método diferencial, o equivalentemente, que la evaluación fundamental de las dependencias con conversión, puede ser ejecutada sin tener que acudir a hipótesis complejas de prueba y error, aunado a procedimientos de confirmación asociados al uso de un método integral.

5.2 Interpolación de la medición

En esta subsección se presenta el esquema para obtener interpolaciones a partir de mediciones discretas en la polimerización por radicales libres, en el entendido que esta tarea puede ser ejecutada con técnicas estándar de los campos de interpolación de funciones y procesamiento de señales (Mikhail y Ackermann, 1976; Papoulis, 1965; Conte y de Boor, 1980), y que la calidad de la valoración de modelado depende de tener suficientes mediciones en el período de observabilidad.

Consideremos los datos experimentales a 100, 120, 140, 170 y 200 °C de conversión contra tiempo mostrados en la Figuras 5.1a y 5.1b y de peso molecular versus conversión presentados en la Figura 5.2, tomados de Hui y Hamielec (1972). Permita que $\hat{y}_x(t)$ denote

la interpolación (a ser determinada) continua y suave (es decir, sin ruido) de los datos discretos de conversión contra tiempo $y_x(t_0), \dots, y_x(t_m)$. Considere la dependencia cúbica básica de \dot{y}_x sobre $(1 - y_x)$, agregue términos a esta dependencia hasta que un ajuste basado en regresión proporcione una descripción satisfactoria de los datos experimentales (López-Serrano et al., 2000), y concluya que los datos (discretos) de conversión contra tiempo están adecuadamente ajustados por la solución numérica (5.18 a) de la ecuación diferencial (5.18 b) con el conjunto de parámetros de regresión (k_a, k_b, k_f, k_h) listados en la Tabla 5.1:

$$\hat{y}_x(t) = \theta(t, k_a, k_b, k_f, k_h), \quad (5.18a)$$

$$\hat{y}_x(t) = (c_1^x e^{c_2^x t} + c_3^x + c_4^x t [1 - \hat{y}_x(t)] + (c_5^x + c_6^x t + e^{c_7^x t})[1 - \hat{y}_x(t)]^3) \quad (5.18b)$$

Tabla 5.1. Valores de los parámetros usados para suavizar y ajustar los datos experimentales de conversión (x) y peso molecular promedio numeral (n) y ponderal (w).

Par.	100°C	120°C	140°C	170°C	200°C
c_1^x	2.218×10^{-1}	4.323×10^{-1}	9.729×10^{-1}	5.823×10^{-1}	3.588×10^{-1}
c_2^x	-3.146×10^{-2}	-6.998×10^{-2}	-3.421×10^{-1}	-1.000×10^{-4}	-2.674×10^{-3}
c_3^x	2.264×10^{-5}	0	2.714×10^{-1}	-5.677×10^{-1}	-3.457×10^{-1}
c_4^x	2.746×10^{-6}	0	-2.929×10^{-2}	8.817×10^{-9}	8.433×10^{-4}
c_5^x	-1.188	-3.077×10^{-1}	-1.793	-9.947×10^{-1}	-9.298×10^{-1}
c_6^x	-1.162×10^{-2}	-6.526×10^{-2}	7.671×10^{-1}	2.822×10^{-3}	4.096×10^{-2}
c_7^x	5.505×10^{-3}	-53.696	2.994×10^{-1}	0	2.716×10^{-4}
c_1^n	406885.789	313249.924	168167.455	113588.825	57500.172
c_2^n	-59091.238	24251.203	-7118.729	-15799.786	-24169.868
c_1^w	655884.955	511760.588	180417.979	181323.725	98135.288
c_2^w	-12861.232	46308.502	577054.530	-1470.522	-46022.005
c_3^w	13699.265	58958.377	-476680.171	8228.666	18748.663

La interpolación $\hat{y}_x(t)$ de la conversión se muestra por la curva continua en la Figuras 5.1a y 5.1b.

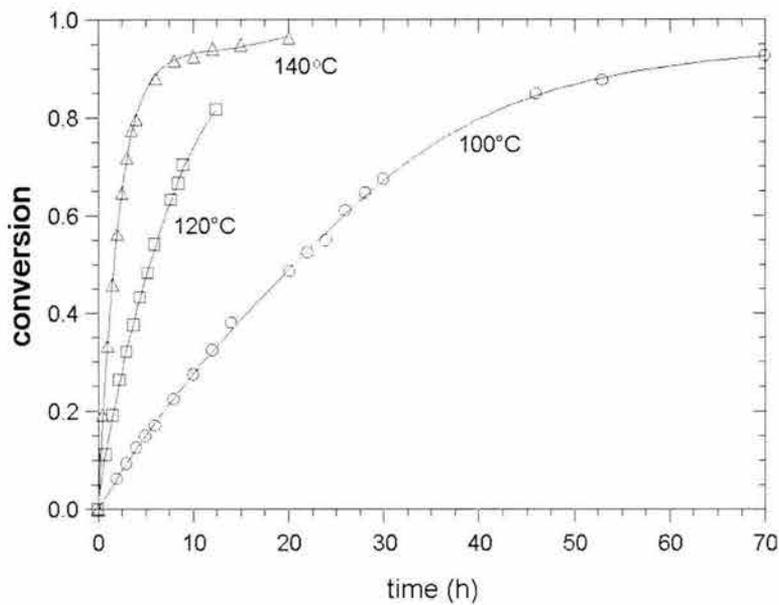


Figura 5.1a. Conversión experimental contra tiempo 100°C (○) y 120°C (□), 140°C(Δ)(Hui yHamielec, 1972) y el ajuste suavizado (línea continua), con la ec 5.18b y los parámetros listados en las Tablas 5.1 y 5.2

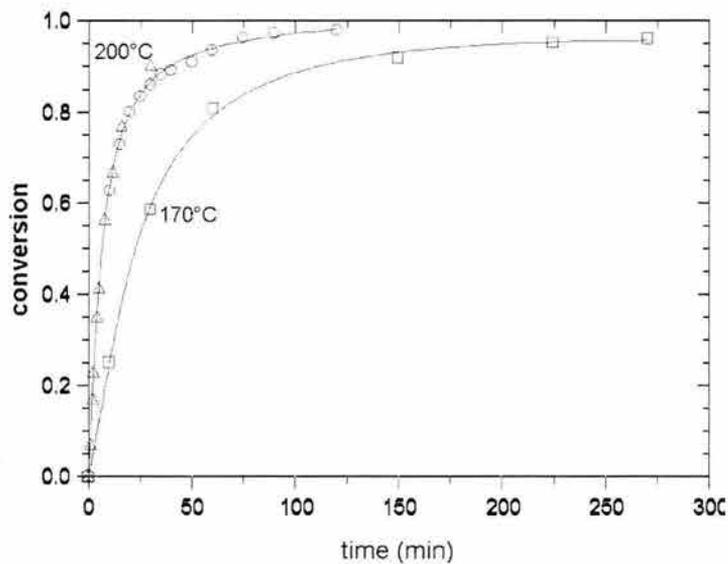


Figura 5.1b. Conversión experimental contra tiempo; 170 (□) y 200°C (Δ○) (Hui yHamielec, 1972) y el ajuste suavizado (línea continua), con la ec 5.18b y los parámetros listados en las Tablas 5.1 y 5.2

A partir de las gráficas experimentales del peso molecular numeral (o ponderal) promedio contra conversión, presentadas en la Figura 5.2, se obtiene que y_n (o y_w) puede ser interpolada con una función lineal (o cuadrática):

$$\hat{y}_n(t) = c_1^n + c_2^n \hat{y}_x(t), \quad \hat{y}_w(t) = c_1^w + c_2^w \hat{y}_x(t) + c_3^w \hat{y}_x^2(t), \quad t \in T_b \quad (5.19a,b)$$

con el conjunto de parámetros $(c_1^n, c_2^n, c_1^w, c_2^w, c_3^w)$ listado en la Tabla 5.1. Las interpolaciones resultantes se muestran en las curvas continuas de la Figura 5.2. La derivación de la última ecuación proporciona las fórmulas de interpolación para las derivadas de las mediciones

$$\hat{y}_n(t) = c_2^n \hat{y}_x(t), \quad \hat{y}_w(t) = [c_2^w + 2c_3^w \hat{y}_x(t)] \hat{y}_x(t) \quad (5.20a,b)$$

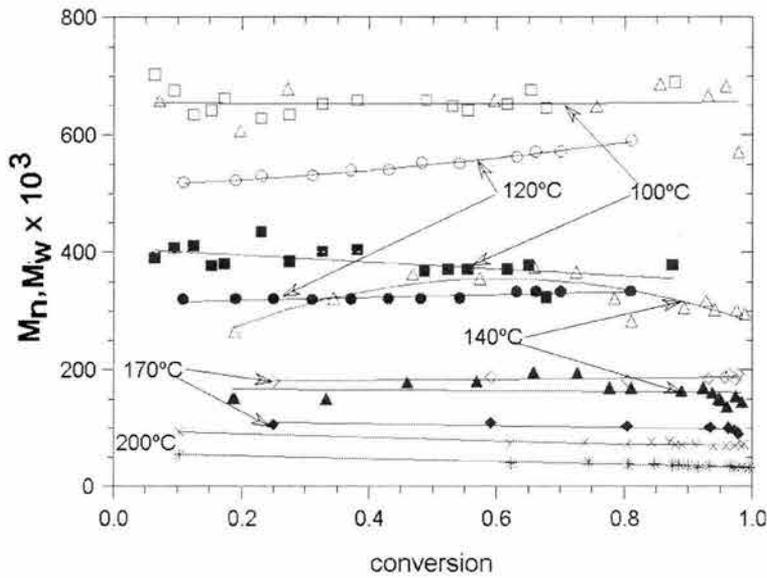


Figura 5.2. Pesos moleculares experimentales promedio, numeral; M_n : 100 (■), 120°C (●), 140°C (▲), 170°C (◆), 200°C (*) y ponderal M_w : 100°C (□), 120°C (○), 140°C (△), 170°C (◇) y 200°C (x) (Hui y Hamielec, 1972) y los ajustes suavizados (línea continua) contra la conversión con las ecs 5.19 y 5.20 y los parámetros mostrados en la Tabla 5.1.

Así, el interpolador de mediciones esta dado por

$$\hat{y}_x(t) = \theta(t, c_1^x, c_2^x, \dots, c_n^x), \quad (5.21a)$$

$$\hat{y}_x(t) = (c_1^x e^{c_2^x t} + c_3^x + c_4^x t) [1 - \hat{y}_x(t)] + (c_5^x + c_6^x t + e^{c_7^x t}) [1 - \hat{y}_x(t)]^3 \quad (5.21b)$$

$$\hat{y}_n(t) = c_1^n, \quad \hat{y}_w(t) = c_1^w + c_2^w \hat{y}_x(t) + c_3^w \hat{y}_x^2(t) \quad (5.22a,b)$$

$$\hat{y}_n(t) = 0, \quad \hat{y}_w(t) = [c_2^w + 2c_3^w \hat{y}_x(t)] \hat{y}_x(t) \quad (5.23a,b)$$

o equivalentemente, en notación vectorial compacta

$$\hat{\psi}(t) = \eta(t, c) \quad (5.24)$$

en donde $\hat{\psi}$ es la interpolación del vector aumentado de datos ψ definido en (5.4b), y c es el vector de parámetros ajustados, listado en la Tabla 5.1:

$$c = (c_1^x, c_2^x, c_3^x, c_4^x, c_5^x, c_6^x, c_7^x, c_1^n, c_2^n, c_1^w, c_2^w, c_3^w)^T \quad (5.25)$$

Resumiendo, las interpolaciones de los datos experimentales se obtienen de la siguiente manera: La integración numérica de la ecuación diferencial (5.18b) proporciona la interpolación de la conversión $\hat{y}_x(t)$ (5.18a), y su derivada correspondiente $\hat{y}_x'(t)$ está dada por el lado derecho de la ec (5.18b). Entonces, las ecuaciones algebraicas 5.19 y 5.20 proporcionan las interpolaciones de las mediciones de los pesos moleculares contra tiempo y sus derivadas en tiempo.

5.3 Estimador para las dependencias de la conversión

Como se mencionó con anterioridad, la propuesta de construcción del estimador dependiente de la conversión simplemente consiste en la combinación del interpolador de mediciones (ec 5.24) presentado en la última subsección, con el estimador de conversión diferencial (ec 5.17) mostrado en la Subsección 5.1. El resultado es el siguiente estimador diferencial:

Interpolador de mediciones ($t \in T_b$), (ec 5.24)

$$\hat{\psi} = \eta(t, c)$$

Estimador diferencial tiempo-dependiente ($t \in T$) (ec 5.16)

$$\hat{p}(t) = \delta[\hat{\psi}(t)] \quad \text{if} \quad |d[\hat{\psi}(t), \hat{p}(t)]| \leq \varepsilon$$

Estimador conversión-dependiente ($\hat{y}_x \in X$) (ec 5.17)

$$\pi(x) = \delta\{\psi[\theta(x)]\}, \quad x = \hat{y}_x$$

donde ε es una tolerancia predefinida escogida de tal manera que la condición de observabilidad (ec 5.11) sea adecuadamente satisfecha. Dado que el determinante d de la matriz de observabilidad depende del estimado \hat{p} , la determinación del período de observabilidad T es obtenido en paralelo a la ejecución de la estimación diferencial. Debe mencionarse que el estimador precedente solamente funciona bien a lo largo del período T determinado por la prueba de observabilidad.

Una discusión técnica sobre los temas de la propagación del error y la caracterización de la incertidumbre van más allá de los objetivos del presente trabajo, y aquí basta mencionar que el estimador diferencial propuesto es robusto en el sentido de que la propagación del ruido no es relevante; que un error de medición acotado $(\hat{\psi} - \psi)$ produce un error de estimación acotado $[\pi(\hat{X}) - \pi(X)]$, y que puede hacerse arbitrariamente pequeño tomando un número suficientemente grande de mediciones discretas, y que la certeza del estimado resultante está gobernada por la incertidumbre inherente de los instrumentos de medición y por una apropiada caracterización estadística de éstos. Los parámetros físicos usados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de los parámetros físicos usados en el balance de especies

Parámetro	Valor	Referencia
d_m (g l ⁻¹)	924 - .918 (T-273.1)	Hui y Hamielec, 1972
d_p (g l ⁻¹)	1084.8 - .605 (T-273.1)	Hui y Hamielec, 1972

5.4 Ejemplo de aplicación

En esta sección el método propuesto de reconstrucción diferencial dependiente de la conversión (resumido en la Subsección 5.3) se aplica a los datos experimentales de Hui y

Hamielec (1972) correspondientes a la polimerización térmica de estireno. Debe señalarse que esta recolección de datos fue diseñada dentro de un marco del método integral, y que, como se mencionó en la introducción, el método diferencial puede proporcionar mayor información que el integral, al costo de un mayor número de datos experimentales y de un interpolador. Para probar la viabilidad básica del enfoque propuesto los resultados de la aplicación del método son presentados a continuación.

5.4.1 Dependencias con la conversión

Con la aplicación del reconstructor de la dependencia con la conversión (Subsección 5.3), se obtienen los resultados presentados en las Figuras 5.4 a 5.6, para las corridas a 100, 120, 170 y 200 °C. Los resultados del interpolador de datos (ec 5.26) se presentan en las Figuras 5.1 y 5.2 (líneas continuas). Con respecto a la Figura 5.1 se aprecia que la corrida a 170 °C contiene muy pocos datos experimentales, en relación a la Figura 5.2 existen errores de dispersión en los pesos moleculares de con respecto a M_w se tiene bandas de $\mp 50,000$ y la dispersión es menor en el caso de M_n con bandas de error de $\mp 10,000$, siendo la mejor corrida experimental (con menor dispersión) la de 120°C. En el caso de la corrida a 140 °C, se obtuvieron valores negativos para algunos de los parámetros estimados, lo que significa que los datos son inconsistentes con sus ecuaciones de conservación de masa, y consecuentemente esos datos fueron eliminados. De hecho, como se puede ver en la Figura 5.2, los datos de peso molecular exhiben un comportamiento ascendente-descendente que difiere del resto de las corridas. Debe hacerse notar que, el método diferencial considera a cada corrida independientemente, significando que una-tendencia-anormal o un comportamiento puede ser detectado mejor que con el método integral, el cual, pudiera enmascarar inconsistencias debido a su característica global (sobre todas las corridas) de ajuste de parámetros (es decir constantes). Como se observa en las Figuras 5.4 a 5.7, las

evaluaciones de las dependencias de R_i , $C_m (= k_{tr}/k_p)$ and $\kappa (= k_r/k_p^2)$ con la conversión, y sus tendencias con la temperatura, exhiben básicamente tendencias bien definidas. En la Figura 5.3, se presenta la evolución del determinante de matriz de observabilidad con el tiempo, qué a su vez delimita los intervalos de observabilidad del tiempo (T) y conversión (X)

$T = [t_o, t_b]$, $t_o = [0, 0, 0, 0]h$, $t_f \approx [30, 11, 0.5, 0.16] h$ para $[100, 120, 170, 200] ^\circ C$ respectivamente

$X = [x_o, x_f]$, $x_o = [0.1, 0.12, 0.24, 0.14]$ $x_f \approx 0.6$

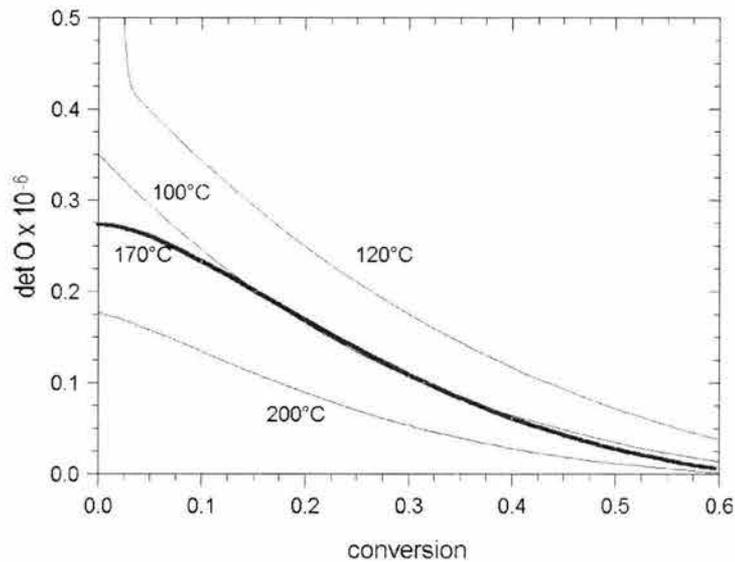


Figura 5.3. Evolución del determinante de la matriz de observabilidad $d[\psi(t), r(t)]$ (ec 5.11).

Como se esperaba, cuando el tiempo t se acerca al fin del período de observabilidad (t_f), el estimador diferencial se mal condiciona con una propagación grande del error, y fuera de T el estimador diverge. Debido a la ausencia de medidas al principio de la reacción, el tiempo de observabilidad inicial se aumentó a $t_o \approx [3, 1, 0.17, 2.5 \times 10^{-2}] h$ para las corridas a $[100, 120, 170, 200] ^\circ C$ respectivamente, para evitar la aplicación del estimador diferencial en una región sin datos.

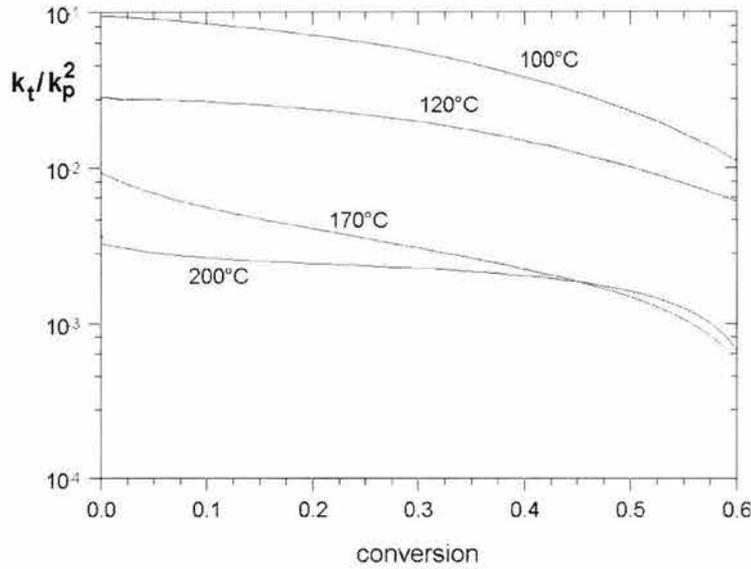


Figura 5.4. Evolución del estimado del parámetro κ ($=1/K_p^2 = k_t/k_p^2$) contra conversión.

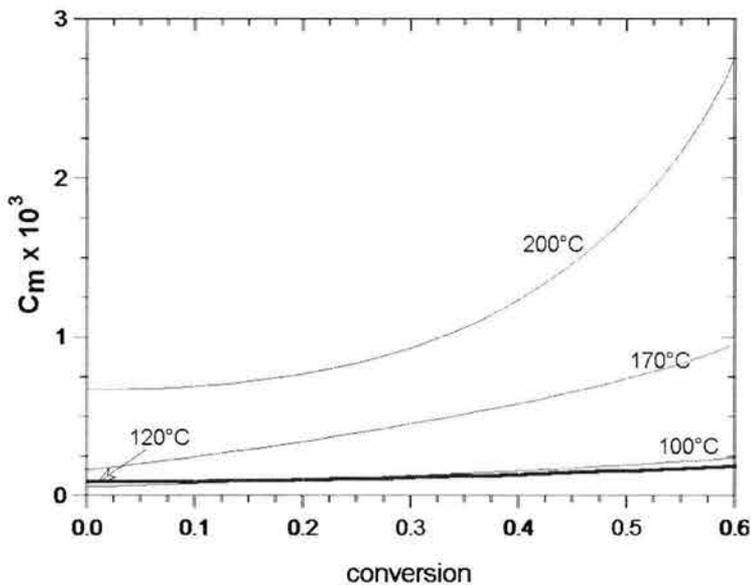


Figura 5.5 Evolución de C_m ($= k_{tr}/k_p$) contra la conversión

En la Figura 5.3 se muestra que de acuerdo con observaciones anteriores (Hui y Hamielec, 1972; Tulig and Tirrell, 1981; Chiu et al., 1983, Tefera et al., 1997) existe un decrecimiento en el cociente k_t/k_p^2 , contra conversión, indicando un efecto gel muy suave. Se puede observar que para el caso de la corrida a 200°C casi no hay efecto gel hasta el 50% de conversión. La corrida a 170°C muestra un comportamiento distinto a las demás, esto

probablemente se deba a que existen pocos datos experimentales en conversión (Fig. 5.1b) y estos no sean muy confiables. Con respecto a la Figura 5.5. se observa que C_m , ($= k_{tr}/k_p$) siempre se incrementa y el efecto es mayor a más alta temperatura, y suponiendo que la constante de propagación es razonablemente constante (Zetterlund et al., 2001), esto significa que hay un mecanismo de transferencia no contemplado. Pudiera ser al dímero de la reacción de Diels-Alder (ver Apéndice 4) o a una reacción de transferencia al polímero (Campbell et al., 2001

En las Figuras 5.4 a 5.7, se presentan las reconstrucciones de las dependencias con la conversión, dando los siguientes resultados: con el incremento de conversión: (i) κ ($= k_t/k_p^2$) exhibe un decremento del tipo exponencial, (ii) C_m se incrementa con un comportamiento tipo cuadrático, y (iii) R_i a bajas temperaturas (100, 120 °C) presenta un decaimiento de tipo exponencial, y a más altas temperatura (170, 200 °C) este decaimiento tipo exponencial exhibe un comportamiento cuadrático. El primer resultado concuerda con reportes previos (Hui y Hamielec, 1972; Tulig and Tirrell, 1981; Chiu et al., 1983, Tefera et al., 1997), el segundo difiere del la suposición efectuada por Hui y Hamielec respecto a un decaimiento lineal con la conversión y el tercer resultado concuerda con el cambio de régimen reportado por el Fukuda et al., (1996) en experimentos a 125 °C.

En el caso de las dependencias con temperatura: a) κ decrece, como se esperaba (Shen et al., 1992), dado que k_p^2 se incrementa más rápidamente que k_t , b) el valor de C_m se incrementa, y c) la rapidez de iniciación también se incrementa. Estos resultados corroboran la capacidad básica de valoración de las dependencias del método diferencial, que se identificaron en la sección anterior: se detectó la inconsistencia de una de las corridas, se puede evaluar la dependencia con la conversión de los tres agrupamientos de

parámetros basados en mediciones y de las ecuaciones de conservación, sin la necesidad de suposiciones cinéticas de modelado.

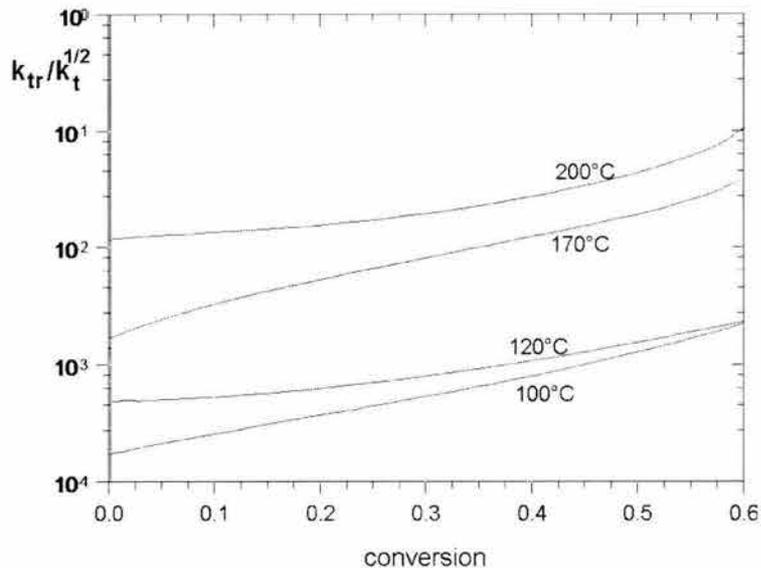


Figura 5.6 Evolución de $K_{tr} = k_{tr}/k_t^{1/2}$ contra la conversión.

La Figura 5.6 muestra la dependencia del parámetro K_{tr} ($k_{tr}/k_t^{1/2} = C_m/\kappa^{1/2}$) con la conversión, exhibiendo un incremento exponencial con la conversión y también con la temperatura. Esto significa que si el efecto gel está presente, un posible aumento en la constante de transferencia k_{tr} debe estar dominado por la disminución en la constante de terminación k_t . Este resultado también indica que k_{tr} se incrementa con la temperatura más rápido que $k_t^{1/2}$.

Para comparar con el modelo de iniciación existente con el de dependencia cúbica (Hui and Hamielec, 1972) con la concentración de monómero M ($= m/V$; mol/l), en la Figura 5.8 se presenta el comportamiento logarítmico de la rapidez de iniciación térmica con respecto al logaritmo de M , el comportamiento del modelo de dependencia cúbica (Hui y Hamielec) también se presenta (líneas tenues). De manera similar a la Figura 5.7, existen dos comportamientos límite, a bajas temperaturas R_i presenta una dependencia casi

cuadrática con la concentración de monómero y a temperaturas elevadas la dependencia del exponente es más variable con rangos que cambian de tres a cuatro. Se puede ver que el modelo cúbico subestima la rapidez de iniciación para todas las temperaturas. En la misma Figura, los exponentes promedio se presentan para cada corrida, y el intercepto correspondiente se presenta en la Tabla 5.4. De la Figura 5.7 y de la Tabla 4, los valores de k_{th} indican que, como se esperaba (Hui y Hamielec), la rapidez de iniciación térmica se incrementa con la temperatura. Como puede verse en la Figura 5.8, el exponente cúbico reportado por Hui y Hamielec puede interpretarse como el valor medio que se obtendría de la aplicación de un método integral basado en regresión con parámetros constantes para ajustar el exponente de la rapidez de iniciación sobre el juego experimental completo (es decir a todas las temperaturas).

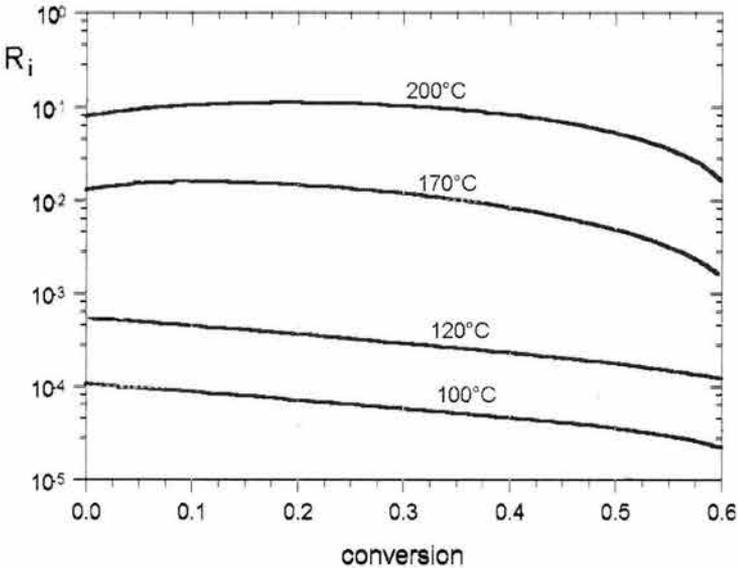


Figura 5.7. Grafica semilog de la rapidez de iniciación térmica; R_i contra la conversión de monómero.

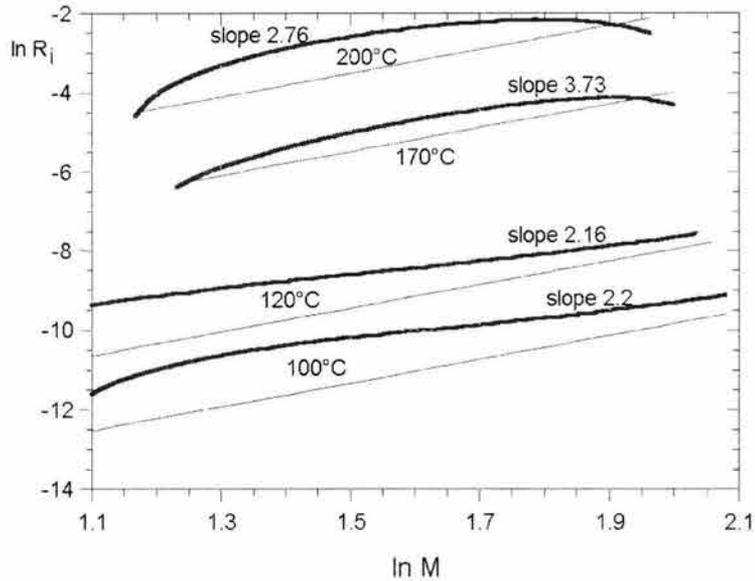


Figura 5.8. Grafica log-log de la rapidez de iniciación térmica; R_i versus contra la concentración de monómero; M . La línea tenue representa el modelo cúbico de Hui y Hamielec (1972).

Basados en hechos físicos bien aceptados (Zetterlund et al., 2001), la constante de propagación debe ser casi constante porque la reacción ha tenido lugar a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea. Para propósitos del análisis, supongamos que ése es el caso y discutamos el significado de los resultados precedentes, independientes del modelo. La Figura 5.5 muestra que la constante de transferencia C_m presenta un incremento cuadrático con la conversión y esto es distinto de la suposición de decremento lineal efectuada por Hui y Hamielec (si la constante de propagación k_p es constante). Por otro lado, se ha reportado recientemente (Campbell et al., 2000) que se ha encontrado autotransferencia (“backbiting”) en polimerizaciones de estireno a temperaturas elevadas (< 250 °C), donde el proceso genera oligómeros de bajo peso molecular, a pesar de este proceso de transferencia resulta interesante que no encontraron cadenas ramificadas. Las tendencias que aparecen aquí indican que la transferencia al polímero pudiera ocurrir debido al hecho de que C_m se incrementa con la conversión, en donde la probabilidad de

transferencia al polímero se ve favorecida y esto aumenta también conforme la temperatura se incrementa.

La Figura 5.4 presenta que la constante de terminación decrece con una dependencia lineal a exponencial con la conversión, y esto está de acuerdo con la idea aceptada que el efecto gel está presente en este tipo de reacciones (Hui y Hamielec, 1972; Fukuda et al., 1996; Tulig y Tirrell, 1981; Chiu et al., 1983; Tefera et al., 1997). La Figura 5.5 presenta que la constante de transferencia presenta un aumento cuadrático con la conversión, y esto es diferente de la suposición de Hui y Hamielec de disminución lineal (si la constante de propagación k_p es constante). Finalmente, la Figuras 5.4 y 5.7 muestran que hay una aparición del efecto gel suave y que el cambio del régimen reportado por Fukuda et al., (1996) no es debido a una irrupción súbita del efecto gel como el sugerido anteriormente. Desafortunadamente, Fukuda et al., (1996) no presentaron datos de pesos moleculares y, por consiguiente el tema no puede discutirse más allá.

5.4.2 Comentarios

Como se mencionó anteriormente, en comparación con el método integral, el enfoque de estimación diferencial ofrece una mayor capacidad de valoración de modelado, al costo de más y mejores datos experimentales a lo largo de la zona de observabilidad, rica en información la cual en general, es más corta que la correspondiente a la cual el método integral puede ser aplicada. Los métodos integral y diferencial debieran combinarse de acuerdo a las siguientes bases: Primero, la aplicación del método diferencial a cada corrida independiente, debería proporcionar la región con información significativa y con el propósito de la valoración de consistencia de las corridas experimentales, agrupamientos de parámetros que pueden determinarse, y sus dependencias. Posteriormente, en una segunda etapa, las dependencias funcionales precedentes, pueden ser ajustadas mediante un regresor

de parámetros constantes de tal manera que las inconsistencias corrida a corrida sean suavizadas y que la incertidumbre descriptiva global del modelo sea reducida. Debe mencionarse que el esquema de observabilidad del método diferencial debería proveer medios útiles para establecer cuáles constantes de las funciones deberían ser ajustadas en un regresor global en la etapa final.

Con respecto a los resultados del presente trabajo, se puede decir que las capacidades básicas y las limitaciones del método se han discutido: las dependencias básicas con conversión de R_i , C_m y κ pueden ser obtenidas a partir de mediciones de ecuaciones de balances de material, pero la incertidumbre de las funciones debería ser reducida en trabajos futuros tomando más mediciones en el período de observabilidad ya identificado. Con este propósito, los experimentos deberían ser diseñados tal que los datos fueran suficientemente densos en la zona de observabilidad, y se deberían emplear métodos estadísticos para caracterizar la naturaleza de la medición, la variabilidad del muestreo, etcétera.

Con respecto a los resultados basados en el método diferencial sobre las dependencias estimadas de conversión y sus tendencias con temperatura, los casos de rapidez de iniciación; R_i , κ ($= k_t/k_p^2$) y C_m ($= k_{tr}/k_p$) (a conversión cero) concuerdan con resultados experimentales conocidos y sus argumentos fisicoquímicos. El caso en el que C_m crece con la conversión (con rapidez creciente con la temperatura) difiere de la suposición de Hui y Hamielec, y posiblemente pudiera ser explicada por un mecanismo reciente (Campbell et al., 2001) de auto transferencia (“backbiting”).

El método diferencial presentado detectó una severa inconsistencia en la corrida a 140°C con respecto a sus ecuaciones de balance de materia, y esto puede ser visto como

una tendencia anormal en los datos de peso molecular mostrados en la Figura 5.2. Una inconsistencia menos severa se observó en la Figura 5.4 en donde el comportamiento del parámetro κ para 170°C cruza al de 200°C, debe hacerse notar que existen muy pocos datos experimentales en conversión para la corrida a 170°C, y que los datos de peso molecular son escasos tanto para la corrida a 170°C como para la de 200°C y también causada por la incertidumbre que ocurre de una manera más pronunciada cuando la zona no observable se aproxima. También en la Figura 5.5 el comportamiento del parámetro C_m a 100°C y 120°C se traslapa, esto se puede deber a la gran dispersión de los datos de peso molecular para la corrida a 100°C. En el caso del poliestireno, se producen oligómeros de bajo peso molecular, especialmente a altas temperaturas (Campbell et al., 2001) y si el proceso de precipitación durante la preparación de la muestra es efectuado descuidadamente, por ejemplo en la detección por cromatografía de permeación de geles (GPC), esto pudiera producir errores en las mediciones experimentales. De acuerdo a los datos experimentales, la corrida a 120 °C presenta mejor definición y menos dispersión y proporciona resultados más certeros porque, los pesos moleculares exhiben un comportamiento casi lineal. Las incertidumbres de GPC (ca. 3%) deberían ser reducidas por el efecto redundante cuando esas funciones casi lineales son ajustadas. En este punto podemos decir que en principio el problema puede ser atacado con experimentos cuidadosamente diseñados con suficientes datos en la región rica en información (zona de observabilidad). Y que un paso de mayor refinación con el método integral global reduciría la incertidumbre de la capacidad de descripción.

5.4.3 Ajustes de las dependencias de conversión

Una vez que las formas de las dependencias con la conversión (o concentración del monómero) se han obtenido numéricamente con la aplicación del método diferencial, las curvas resultantes pueden ajustarse con funcionalidades analíticas. Dado que esta tarea está desacoplada de la aplicación del método diferencial, su ejecución se convierte en una utilización directa de las técnicas estándar apropiadas de ajuste de curvas. Este enfoque se ilustra a continuación con ajustes bastante simples o preliminares. Sin embargo aquí, esta tarea no se persigue más allá debido al escaso número de datos experimentales disponibles. Debe mencionarse que para el siguiente análisis, los datos a bajas conversiones (debajo de 12%) y los datos de alta conversión (sobre 65%) fueron eliminados, debido a la ausencia de datos en el primer caso y debido a la pérdida de la zona observabilidad en el segundo.

La dependencia obtenida numéricamente del cociente de transferencia a propagación con la conversión (vea la Fig. 5.5) puede describirse por la función cuadrática siguiente:

$$C_m = c_1^C + c_2^C x + c_3^C x^2 \quad (5.28)$$

con los parámetros listados en la Tabla 5.3 y su reporte de regresión.

Tabla 5.3. Valores de los ajustes de las expresiones funcionales C_m (C) y K_{tr} (K)

Parámetro	100°C	120°C	170°C	200°C
c_1^C	6.437×10^{-5}	8.567×10^{-5}	2.848×10^{-4}	1.311×10^{-3}
c_2^C	1.111×10^{-4}	1.148×10^{-5}	-4.294×10^{-6}	-5.372×10^{-3}
c_3^C	3.025×10^{-4}	2.533×10^{-4}	1.825×10^{-3}	1.281×10^{-2}
R^2	0.99984	0.99990	0.99996	0.99822
c_1^K	1.566×10^{-3}	2.583×10^{-3}	2.513×10^{-2}	5.477×10^{-2}
c_2^K	8.013×10^{-5}	1.867×10^{-4}	2.223×10^{-4}	3.102×10^{-2}
c_3^K	-2.697	-4.736	1.393	-15.324
c_4^K	12.279	11.565	10.641	27.856
R^2	0.99921	0.99869	0.99980	0.99969

De la misma manera el cociente de la transferencia a terminación con la conversión (vea la Fig. 5.6) puede ser descrito razonablemente por una función exponencial:

$$K_{tr} = c_1^k y_x + c_2^k \exp(c_3^k y_x + c_4^k y_x^2) \quad (5.29)$$

con los parámetros listados en Tabla 3 y el reporte de regresión correspondiente.

De las expresiones precedentes y la definición de κ (ec 5.15) se obtiene que el cociente de la terminación al cuadrado de la propagación se da por la función cuadrático-exponencial:

$$\kappa = k_t/k_p^2 = (K_{tr}/C_m)^2 \quad (5.30)$$

Estos ajustes de la dependencia con la conversión recuerdan a los que han sido usados en estudios anteriores (Hui y Hamielec, 1972; Chiu et al., 1983; Marten y Hamielec, 1982) e ilustran bien la ventaja clave del método diferencial sobre el método integral. Mientras que la representación cuadrática de C_m se obtuvo con un ajuste excelente, la representación exponencial de K_{tr} se logró con un ajuste más pobre. En principio, esto puede refinarse arbitrariamente empleando curvas analíticas más complicadas con más parámetros ajustables. Para obtener resultados concluyentes deben analizarse más datos a condiciones diferentes (de temperaturas) y, como se mencionó antes, deben escogerse datos con una malla más densa en la zona de observabilidad (rica en información). Para los datos tratados aquí este período de la conversión fue encontrado de $0 = x < 0.6$, otros intervalos podrían resultar para juegos de los datos diferentes.

5.5 Conclusiones

En este trabajo el problema de modelado de la polimerización del estireno por radicales libres iniciada térmicamente, orientado al entendimiento del comportamiento de los parámetros de las ecuaciones de cambio, se ha revisado a la luz de un nuevo enfoque de

estimación diferencial para reacciones por lotes. De tal manera que la prueba de observabilidad teórica determine qué agrupamientos de parámetros pueden estimarse y en qué intervalo de tiempo. El enfoque presentado aquí formaliza los resultados de modelado de Hui y Hamielec (1972) en el sentido que sólo las dependencias con la conversión de R_i , C_m , y K_t pueden ser modeladas significativamente y las dependencias de la conversión pueden obtenerse directamente vía un método diferencial sin de antemano efectuar suposiciones sobre éstas, o equivalentemente, que la valoración de las dependencias fundamentales con la conversión pueden realizarse sin tener que acudir al procedimiento de modelado de prueba y error asociado con el método integral.

Esta metodología debería proporcionar herramientas adicionales a los expertos en mecanismos cinéticos para validar distintas propuestas de los diferentes mecanismos basados en argumentos físicos. Los resultados obtenidos con respecto a la rapidez de iniciación térmica (R_i) a bajas temperaturas (100 y 120 °C) están de acuerdo con estudios basados en argumentos de peso molecular (Biesenberger y Sebastian, 1983), y que cuestionan (Kothe y Fischer, 2001) algunas suposiciones de los pasos elementales de reacción cuya propuesta esta dirigida hacia una dependencia de segundo orden en la concentración del monómero. En el trabajo original de Hui y Hamielec (1972), el orden dos era otro de los límites considerados. Los resultados presentados aquí pueden verse como un refinamiento del modelo de dependencia cúbica (o cuadrática) con el monómero. A temperaturas mayores (170 y 200 °C) la rapidez de iniciación tiene un comportamiento más complejo que semeja globalmente la dependencia cúbica con conversión propuesta anteriormente (Hui y Hamielec, 1972). Con respecto al parámetro $\kappa (= k_t/k_p^2)$ nuestros resultados están de acuerdo cualitativamente con resultados anteriores (Tulig y Tirrell,

1981; Chiu et al., 1983; Tefera et al., 1997). Finalmente la evolución de $C_m (= k_{tr}/k_p)$ muestra una tendencia diferente comparada con la supuesta anteriormente (Hui y Hamielec, 1972). Estos resultados establecen que el problema de modelado debe incorporar la rapidez de la iniciación, la propagación, la terminación y la transferencia como un todo, y que las suposiciones *a priori* de un modelo con parámetros constantes podría llevar a un ajuste de datos con modelos incorrectos, y resta poder predictivo a los estudios de modelado en donde suponen el modelo cúbico de la iniciación térmica.

Para obtener los resultados más conclusivos sobre la caracterización del modelo de polimerización de estireno iniciada térmicamente, el enfoque propuesto debe ser dotado de las estrategias convenientes del diseño experimental, también un examen más detallado de las especies que aparecen, por ejemplo los oligómeros, para entender mejor los mecanismos de iniciación y transferencia y la incorporación de criterios para caracterizar las medidas y para estimar la propagación de la incertidumbre, y formas para abordar la variabilidad del lote a lote así como el manejo de corridas experimentales en diferentes condiciones de reacción. Metodológicamente hablando, las capacidades y limitaciones de los métodos diferencial e integral se presentaron, y los roles complementarios en el desarrollo y valoración del modelo fueron discutidos, incluyendo guías para diseño experimental futuro.

6. CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo se mostró que existen diversas controversias especialmente en la validación de modelos en el área de polímeros. Los parámetros que aparecen en los modelos se han visto tradicionalmente como “constantes” y el método integral es el que se ha utilizado con mayor frecuencia. Con este método, la determinación del número de

parámetros que pueden ser estimados generalmente se realiza *a posteriori*, mediante análisis estadístico de correlación entre parámetros. Se demostró (en el Apéndice 4) que el método integral, aunque más robusto que el diferencial, no posee la capacidad de discriminación con la que cuenta el método diferencial. Otra de las ventajas del método diferencial consiste en que a partir de balances de especies (como en el caso 3) es posible determinar la funcionalidad de los parámetros a evaluar.

La metodología propuesta consiste en: dados el par modelo matemático-medidas experimentales determinar cuáles parámetros pueden ser estimados con unicidad y en qué intervalo experimental. Para poder determinar los parámetros con unicidad se acudió a la noción de observabilidad tomada de la teoría de control. Se escogió como medida de la observabilidad el determinante de la matriz de observabilidad, el cual indica si existe singularidad. Una vez conocida la región de observabilidad se procede a construir el estimador diferencial, que no es otra cosa más que un sistema algebraico de ecuaciones, en donde se toma ventaja de la(s) medida(s) experimental(es) y sus derivadas (determinadas éstas por la observabilidad). Este sistema proporciona el valor del vector de parámetros a determinar a lo largo del período de observabilidad. Si el parámetro es constante, se dice que el modelo es consistente. En este caso la aplicación del método integral es la adecuada para determinar los parámetros constantes. Dado que en general las medidas experimentales son ruidosas, se desarrollaron filtros-suavizadores *ad hoc* para cada caso de estudio.

En el caso de la polimerización en microemulsión, con un parámetro y una medida experimental se demostró que el modelo evaluado es inconsistente, ya que el parámetro que se suponía constante y que era soportado por la hipótesis de un sistema seudomásico no se comportó como tal. Esto motiva en un trabajo futuro a reevaluar el sistema compartamentalizado en micro-emulsión y verificar su consistencia.

En el caso de estudio de la polimerización en emulsión, intervalo II caso 0-1, se demostró con base a la resolubilidad del problema (argumentos de observabilidad) que únicamente se pueden determinar dos de los tres parámetros que aparecen en el sistema de ecuaciones si solamente se tiene una variable medida experimentalmente (la conversión en este caso). Además se mostró que la metodología propuesta sí tiene capacidad de discriminación y se encontró también que los datos en la zona más excitada (bajas conversiones) es la que proporciona mayor información. Este hallazgo contradice lo recomendado en el método pendiente-intercepto (Gilbert, 1995) en donde sugieren utilizar la zona en el estado estacionario, lejana al período excitado rico en información. Cabe mencionar que en general todos los experimentos encontrados han sido efectuados bajo la óptica de utilizar, para el tratamiento de datos, el método integral que requiere menor número de datos. Este problema de la estimación-discriminación es de hecho difícil, y para establecer la cuestión de discriminación entre modelos, deben diseñarse experimentos que contengan un período dinámicamente excitado, suficientemente largo en la región rica en información. De acuerdo al criterio del Teorema del Muestreo (Stephanopoulos, 1984) para diseñar filtros discretos y controladores, debe haber de 10 a 20 medidas de la conversión en el período inicial, rico en información (es decir, de observabilidad de parámetro). Estos comentarios están de acuerdo con el uso de experimentos excitados con radiación-gama en los estudios de la polimerización 0-1 emulsión (Lansdowne et al., 1989; Coen et al., 1996) pero en discordancia con no usar los datos del régimen del estado-estacionario para diferenciar modelos.

Finalmente en el caso de la polimerización con iniciación térmica, en donde las “constantes” de terminación y propagación en la polimerización por radicales libres, cambian a lo largo de la reacción se demostró que con tres medidas experimentales se

pueden determinar con unicidad tres cocientes de parámetros. Además se obtuvo la dependencia de los parámetros con conversión, sin efectuar suposiciones de modelado como se ha efectuado tradicionalmente. La metodología aquí presentada puede proporcionar herramientas adicionales para que los expertos en los mecanismos cinéticos pudieran validar distintas propuestas basados en argumentos físicoquímicos. Con respecto a la rapidez de iniciación térmica (R_i), los resultados obtenidos a bajas temperaturas (100 y 120°C) concuerdan con los estudios basados en argumentos del comportamiento del peso molecular (Biesenberger y Sebastian, 1983), y que cuestionan (Kothe y Fischer, 2001) algunas suposiciones elementales de los pasos de reacción cuya propuesta está dirigida hacia una dependencia de segundo orden en la concentración del monómero. También concuerdan con uno de los límites propuestos en el trabajo original de Hui y Hamielec, (1972) y que ha sido ignorado en diversos estudios de modelado (Greszta y Matyjaszewski, 1996; Fukuda et al., 1996; Fisher, 1998; Boutevin y Bertin, 1999; Butté et al., 1999; Lutz et al., 2001). Los resultados presentados aquí pueden considerarse un refinamiento del modelo de dependencia cúbica o cuadrática con el monómero. Respecto al parámetro κ ($= k_t/k_p^2$) los resultados aquí alcanzados concuerdan con estudios previos (Tulig y Tirrell, 1981; Chiu et al., 1983; Tefera et al., 1997). Por último, el comportamiento de C_m ($= k_{tr}/k_p$) presentó una tendencia diferente a la supuesta anteriormente (Hui y Hamielec, 1972). Por lo tanto el problema modelado debe incorporar la rapidez de la iniciación la propagación, la terminación y la transferencia como un todo, y el suponer *a priori* la forma de los parámetros constantes podría conducir a ajustes de datos satisfactorios con modelos incorrectos, y se cuestiona aquí los estudios de modelado en donde suponen el modelo de la iniciación.

Para obtener resultados más conclusivos, el enfoque propuesto debe ser dotado de las estrategias del diseño experimental convenientes, por ejemplo analizar a mayor detalle la zona observable (con más datos experimentales, caracterizando la repetitividad del experimento y de las mediciones), criterios para caracterizar la medida y para estimar la propagación de la incertidumbre, y formas para abordar la variabilidad del lote a lote así como el manejo de corridas experimentales en condiciones de la reacción diferentes. También, para proponer un mecanismo de iniciación térmica deberán caracterizarse las especies que supuestamente aparecen en las propuestas de mecanismos (Hui y Hamielec, 1972, Kothe y Fisher, 2001; Campbell et al., 2001) en donde dímeros, trímeros pentámeros y polímero con o sin ramificaciones deberán ser cuidadosamente analizados y cuantificados.

El estimador diferencial aquí presentado y que parte de balances de especies, podrá considerarse, en un problema nuevo, como una herramienta adicional para encontrar funcionalidades de los parámetros que se pueden determinar con unicidad con base en las medidas experimentales disponibles. Los experimentos podrán ser diseñados, en esta fase para obtener el máximo provecho de la zona observable. Con las tendencias de los parámetros, (de cada corrida experimental individual), en función de los estados (variables) se podrán ajustar funcionalidades (también siguiendo el principio de determinar estos nuevos parámetros con unicidad) basadas en argumentos fisicoquímicos para explicar dichos comportamientos. Con estas funcionalidades básicas, un regresor global podrá aplicarse al conjunto experimental completo para aprovechar su robustez y obtener así los parámetros constantes que aparecen en el modelo.

En el caso de consistencia de modelos, el método diferencial se puede aplicar a los modelos candidato y comparar la variabilidad de los parámetros, que se pueden estimar con unicidad, como se mostró en el caso de la polimerización en emulsión.

Referencias

- Achilias D. and C. Kiparissides, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3739
- Alvarez J., J.A. Romagnoli and G. Stephanopoulos. *Chem. Eng. Sci.*, **1981**, 36(10), 1695-1712
- Alvarez J. and T. López, *AIChE J.*, **1999**, 45(1), 107-122
- Alvarez, J., T. López and E. Hernández, *J. of Process Control.*, **2000**, 10, 389-398
- Asúa, J, M., De La Cal, J., *Appl Polym. Sci.* **1991**, 42, 1869-1877
- Asúa, J, M., M.E. Adams, and E.D. Sudol, , *J. Appl Polym. Sci.* 1990, 39, 1183-1213
- Atik, S. S., J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4279
- Atik, S. S., J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4515
- Ballard M. J., R. G. Gilbert, and D. H. Napper, *J. Polym.Sci, Macromolecules*, **1986**, 19,1303
- Bates D. M. and D. G. Watts. *Non linear Regression Analysis and its Applications*. John Wiley and Sons. N.Y., 1988
- Bléger, F., A. K. Murthy , F. Pla, E. W. Kaler, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2559
- Biesenberger, J.A. and D. H. Sebastian *Principles of Polymerization Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1983
- Boutevin B. and D. Bertin. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 815.
- Box, G.E.P, and G.C. Tiao, *Bayesian Inference in Statistical Analysis*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973
- Box G. E., W. G. Hunter and J. S. Hunter. *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. John Wiley & Sons, N. Y., 1978
- Brooks, B. W., 1977, *Proc. R. Soc. Lond.*, **1977**, A357, 1311
- Buback, M., *Macromol. Chem.*, **1990**, 191, 1575
- Burke A. L., T. A. Duever and A. Penlidis, *J. Poly. Sci. Part A. Pol. Chem.* **1993**, 31, 3065-
- Butté, A., G. Storti and M. Morbidelli. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 3225.
- Campbell J. D., M. Morbidelli and F. Teymour. , *DCHEMA Monographs* **137**, 191 (2001).
- Cardenas, J. N and K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem Ed.*, **1976**, 14, 883; **1977**, 15, 1883, 2097
- Casey, B. S., B. R. Morrison, I.A, Maxwell, R.G. Gilbert, and D. H. Napper, *J. of Polym. Sci., Part A, Polym, Chem.* **1994**, 32, 605-630

- Ciccarella, G., M. Dalla Mora, A. Germani, *Int. J. Control*, **1993**, 57(3), 537-
- Coen E. M., R. A. Lyons and R. G. Gilbert., *Macromolecul* **1996**, 29, 5128-5135
- Collins, M.A., R.G. Gilbert, *Chem. Phys.*, **1974**, 5, 49
- Conte, S. D. and C. de Boor. *Elementary Numerical Analysis* 3rd Ed. McGraw Hill-Kogakusha Ltd. Tokyo, 1980
- Chiu W. Y., G. M. Carratt and D. S. Soong. *Macromolecules* **1983**, 16, 348
- Chui, C. K., and G. Chen, *Kalman Filtering*, Springer-Verlag, N. Y., 1987
- Dimitratos J., C. Georgiakakis, M. El-Aasser, A. Klein., *Chem, Eng. Sci.* **1991**, 46, 3203-3218
- Dotson, N. A., R. Galván, R.L. Laurence and Matthew Tirrell. *Polymerization Process Modeling*. VCH Publishers. New York. 1996
- Doyle J, C., B A. Francis, A.R. Tannenbaun, *Feedback Control Theory*; Mac Millan: New York, 1992
- Dubé, M.A., R. Amin Sanayei, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll and P.M. Reilly. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 703
- Duerksen, J. H., and A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci.*, **1968**, C25, 155
- Esposito, W. R., and C. A. Floudas ACS, IE in press 2000
- Feeney, P.J., D.H. Napper, R.G. Gilbert, *J. Colloid Interface. Sci.*, **1987**, 118, 493
- Fevotte, G., G.I. Barudio, T. F. McKenna. *Comp. Chem. Eng. Suppl.* **1966** 20,. S81
- Fisher, H., *Macromolecules*, **1997**, 30, 5666.
- Fitch, R. M. and C.H. Tsai, *Polymer Colloids*, R.M. Ed., Plenum Press, New York, 1971
- Fukuda T., Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsuji, T. Miyamoto, S. Kobatake and B. Yamada. *Macromolecules* **1996**, 29, 63.
- Full, A. P., E. W. Kaler, J. E. Puig and J. E. Arellano. *Macromolecules* **1996**, 29, 2764
- Gardon, J. L., *J. Polym. Sci.*, 1968, Part A-1, 11, 643
- Gauthier, J.P., H. Hammouri, S. Othman, *IEEE Trans. Automat. Contr.* **1992**, 37(6). 875
- Gelb A, *Applied Optimal Estimation*; M. I. T. Press: Cambridge, 1978
- Georges, M. K., R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G. K. Hamer . *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- Giannetti, E., *A.I.Ch.E. Journal*, **1993**, 39, 1210

- Gilbert, R.G. *Emulsion Polymerization*; Academic Press: New York, 1995
- Greszta, D., and K. Matyjaszewski. *Macromolecules*, **1996**, 29, 7661.
- Guo, J.S., E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff and M. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Ed.* **1992**, 30, 691-702
- Guo, J.S., E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff and M. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1992**, 30, 703-712
- Hansen, F.K., J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 3047
- Hansen, F. K., In *ACS Symp. Series-Polymer Latexes- Preparation, Characterization and Applications*; E.S. Daniels, E.D. Sudol and M. El-Aasser, Ed.; America Chemical Society; Washington D.C., **1992**, 492, 28
- Hermann, R., and A. J., Krener, *IEEE Trans. Automat. Contr.* **1977**, 22(5), 728
- Hernandez H. and J. Alvarez. , *Int. J. of Proc. Control.* **2003**,13 (1), 69.
- Hui A. W., and A. E. Hamielec. *J. of Appl Poly. Sci.*, **1972**, 16, 749-769.
- Jazwinski, A.H., *Stochastic Processes and Filtering Theory*; Academic Press: New York, 1970
- Kwakernaak, H., and R.. Sivan. *Linear Optimal Control Systems*; Wiley: New York, 1972
- Kothe, T and H. Fischer *J. of Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 4009.
- Lacik I.,B.S. Casey, D. F. Sangster, R. G. Gilbert and D.H. Napper, , *Macromolecules*, **1992**, 25, 4065- 4072
- Landau I. D. *System Identification and Control Design using P. I. M. + software*. Prentice Hall, N. J., 1990
- Lansdowne, S. W., R. G. Gilbert and D. H. Napper, , *J.C.S. Faraday.* **1989**, 76, 1344-1355
- Leiza J. R., J. C. De la Cal, G. R. Meira, and J. M. Asúa , *Polymer Reaction Engineering, On-Line Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate*, 1(4), 461. Marcel Dekker, New York, 1993
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd Ed. Wiley International Ed. John Wiley & Sons , New York, 1972
- Lichti, G., R.G. Gilbert, D.H. Napper, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 269
- Ljung, L. *Systems Identification-Theory for the User*. Prentice Hall, Englewood Cliffs. N. J, 1987
- López de Arbina, L., M. J. Barandiarán, L. M. Guigliotta and J. M. Asúa., *Polymer*, **1990**, 37, 5907-5916

- López, R. G., Tesis doctoral. CIQA Saltillo, 1997
- López-Serrano, F., C. R. Fernández, J. E. Puig and J. Alvarez, , *Macromolecular Symposia*, **2000**, 150, 59-64.
- Lutz, J., P. Lacroix-Desmazes and B. Boutevin. *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 189.
- Marten , F. L. and A. E. Hamielec, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **1979**, 104, 43
- Mendizábal, E., J. Flores, J. E. Puig, F. López-Serrano and J. Alvarez, *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, No. 3/4, 411
- Mendizábal, E., J. Flores, J. E. Puig, I. Katime, F. López-Serrano and J. Alvarez., *Macromol. Chem. and Phys.*, **2000**, 201, No. 12, 1259
- Mikhail E. M. and E. Ackermann. *Observations and Least Squares*. Harper & Row. N.Y., 1976
- Min, K. W. and W. H. Ray, *J Appl. Polym. Sci.*, **1978**, 22, 89
- Morgan, J. D., K. M. Lusvardi and E. W. Kaler., *Macromolecules*. **1997**, 30, 1897-1905
- Morrison, B. R, B. S. Casey, I. Lacik, G. L Leslie, D. F. Sangster, R. G. Gilbert and D. H. Napper, , *J. Polym. Sci.: Part A., Polym. Chem.* **1994**, 32, 631-649
- Morrison, B.R., I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D. H. Napper. In *ACS Symp. Series-Polymer Latexes-Preparation, Characterization and Applications*; E.S. Daniels, E.D. Sudol and M. El-Aasser, Ed.; America Chemical Society; Washington D.C., **1992**, 492, 28.
- Morton, M., Kaizerman, S., Altier, M.W., *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 300
- Napper, D.H., R.G. Gilbert, In *Comprehensive Polymer Science*, G.A. Allen, J.C. Bevington and G.C. Eastmond, Ed. Pergamon, Oxford, 4, 171, 1989
- Odian, G. *Principles of Polymerization*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York, 1981
- Patino-Leal, H., P.M. Reilly, and K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1980**, 18, 219
- Papoulis, A., *Probability, Random Variables, and Stoichastic Processes*. Mc Graw-Hill, N. Y. 1965
- Perez-Luna, V.H., J.E.Puig, V.M. Castaño, B.E. Rodríguez, A.K. Murthy and E.W. Kaler. *Langmuir*, **1990**, 6, 1040-1044
- Polic, A.L., T.A. Duever and A. Penlidis, *J. Polym. Sci: Part A: Pol. Chem*, **1998**, 36, 813
- Puig, J. E. *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salmone Ed. Vol. 6. CRC Press, New York, 1996
- Ray, H. and R. Jaisinghani, *Chem. Eng. Sci.*, **1977**, 32, 811
- Ray W. H., *Advanced Process Control*. Mc Graw-Hill, N. Y., 1981

Slotine, J-J E. and W. Li, *Applied Nonlinear Control*, Prentice Hall N. J. 1991

Richards, J. R., J. P. Congalidis and R. G. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, 37, 2727

Roe, C. P., *Ind. Eng. Chem.*, **1968**, 60, 20

Rossignoli, P. J. and T. A. Duever, "", *Polymer Reaction Engineering*, **1995**. 3(4), 361

Smith, W. V., Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 592

Russell, G. T., D. H. Napper, R. G. Gilbert *Macromolecules* **1988**, 21, 2141

Schmidt, A. D. and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **1981**, 36, 1401

Shen J.,G. Tian G. Wang and M. Yang. *Makromol. Chem.* **1991**,192, 2669

Solomon, D. H., E. Rizzardo, P. Caciolli. *US Pat.* **1985**, 4,581,429.

Sorenson H.W., *Parameter Estimation. Principles and Problems*, Marcel Dekker: NewYork, 1980

Stephanopoulos G. *Chemical Process Control. An Introduction to Theory and Practice*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1984

Stewart, W.E.,M, Caracotsios and J.P. Sorensen., *AIChE, J.* **1992**, 38(5) 641.

Stoffer, J.O. and T. Bone. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1980**, 1, 37

Strang, G. and G. J. Fix. *Analysis of the Finite Element Method*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1973

Sutton T. L. and J. F. MacGregor. *Can J. of Chem. Eng.* **1977**, 44, 603

Sutton T. L. and J. F. MacGregor. *Can J. of Chem. Eng.* **1977**, 44, 609

Taylor L. D. *Probability and Mathematical Statistics*. Harper & Row . N. Y., 1974

Tefera N., G. Weickert and K.R.. *J. of Appl Poly. Sci.*, **1997**, 63, 12, 1649.

Tulig T. J., and M. Tirrell. *Macromolecules* **1981**, 14, 1501

Urretabizkaia A., E. D. Sudol, M.S. El-Aasser, J.M. Asua. *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2907.

van Herk, A.M., and A. I. German, *Macromol. Thoery Simul.*, **1998**, 7, 557-565

Vivaldo-Lima, E., A. E. Hamielec and P. Wood, *PRE*, **1994**, 2(1&2), 17

Varela de la Rosa, L., E. D. Sudol, M.S. El-Aasser and A. Klein, *J. Polym. Sci, Part A, Polym. Chem.*, **1996**, 34, 461

Varela de la Rosa L., E. D. Sudol, M. S. EL-Aasser, A. Klein. *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4073.

Van der Meer, R., H.N. Linssen and A. L. German, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1978**, 16, 2915

Weerts, P. A., A. L. German and R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1622-1628

Weickert G. Ph. D. Thesis TH.-Merseburg (1982).

Wolf, E-H. P. and A.N. E. Bos, *Ind. Eng Chem, Res.*, **1997**, 36, 1163

Zaldo, F., M. Hernandez, G. Oaxaca, and J. Alvarez. Submitted to *AIChE J.*, 2002

Zetterlund, P. B., H. Yamazoe, B. Yamada, D.J.T. Hilla and P. J. Pomery., *Macromolecules*, **2001**, 34, 7686

Zhu S., Y. Tian, A-E: Hamielec and D.R. Eaton., *Polymer*, **1990**, 31, 154

APÉNDICE 1.

NOCIÓN DE OBSERVABILIDAD

Resumen: En esta sección se propone un enfoque determinístico de observabilidad no lineal para abordar los problemas de estimación de parámetros, en experimentos transitorios, descritos por sistemas dinámicos no lineales. La matriz de observabilidad denota cuántas ecuaciones independientes surgen del par modelo-datos y su determinante (no singular) indica si existe solución del sistema.

Estimación y consistencia

Las ideas básicas que subyacen el enfoque propuesto provienen de técnicas de observadores de parámetros (Jazwinski, 1970; Gelb, 1978; Chiu y Chen, 1987), de la derivación de un observador no lineal a partir de una formulación determinística de mínimos cuadrados (Ray, 1981), y los recientemente desarrollados observadores no lineales del tipo Luenberger (Cicarella et al., 1993; Gauthier et al., 1992; Alvarez et al., 2000), los cuales pueden proporcionar convergencia robusta hacia un estimado único del parámetro (posiblemente variante en tiempo). El cumplimiento de una condición no lineal de observabilidad variante en tiempo, que se puede verificar, establece cuáles parámetros pueden ajustarse (estimarse), y el subintervalo de tiempo en donde esto puede ser realizado, esto permite la construcción de un estimador diferencial no lineal para rastrear (de manera única) un parámetro variante en tiempo como una manifestación del error de modelado. Dicho de otra manera, si en un modelo se postula que los parámetros contenidos en éste son constantes y mediante el estimador diferencial se encuentra que dichos parámetros cambian en tiempo más allá de un valor preestablecido, esto indica que el modelo es inconsistente.

Estimación de parámetros y observabilidad

Un experimento transitorio puede ser descrito por un modelo (candidato) dinámico no lineal

$$M(p): \dot{x} = f(x, p), \quad x(0) = x_0; \quad y = h(x, p), \quad t \in [0, t_e] := T_e \quad (A1.1)$$

$$\dim(x, p, y) = (n, r, m), \quad v = n + m$$

con n estados (x), r parámetros ajustables (p), y m mediciones de salida (outputs) (y). El par de funciones (f, p) son suficientemente diferenciables (hasta un grado por determinar), lo cual es el requerimiento técnico que es cumplido por la mayoría de los modelos basados en primeros principios. De acuerdo con la teoría de estimación (Jazwinski, 1970; Gelb, 1978; Chiu y Chen, 1987) consideremos al vector de parámetros p como un estado dinámico, y escribamos a continuación la versión aumentada del modelo:

$$\dot{x} = f(x, p), \quad \dot{p} = 0; \quad y = h(x, p); \quad [x(0), p(0)] = (x_0, p_0), \quad t \in [0, t_e] \quad (A1.2)$$

De la teoría de estimación no lineal (Hermann y Krener, 1977), se sabe que el par estados-parámetros (x, p) puede ser reconstruido (estimado) de manera única con velocidad de convergencia ajustable sobre un intervalo de tiempo dado $T = [t_0, t_f] \subseteq T_e$ a partir de la medición $y(t)$, si la condición “instantánea” no lineal de observabilidad variante-en-tiempo se satisface a lo largo del intervalo de tiempo T . Para establecer e interpretar esta condición de observabilidad, consideremos el siguiente problema auxiliar de ecuaciones diferenciales (Alvarez et al., 2000): dadas las funciones de medición $y_i(t)$ y sus derivadas en tiempo, determinemos de manera única el par estados-parámetros (x, p) a cada tiempo. Para este propósito, se toman derivadas sucesivas en tiempo de los mapas de salida h_1, \dots, h_m (ec

A1.2) con sustituciones de \dot{x} por f (ec A1.2), se obtiene la ecuación algebraica cambiante-en-tiempo:

$$\psi(t) = \phi(x, p), \quad \dim \psi = \kappa_1 + \dots + \kappa_m = v = n + p, \quad \kappa_i > 0 \quad (A1.3)$$

Esta ecuación ψ es un vector aumentado de datos con v -entradas (dimensión v) compuesto por las mediciones y algunas de sus derivadas en tiempo, ϕ es un mapa no lineal:

$$\psi(t) = [y_1, \dots, y_1^{(\kappa_1-1)}, \dots; y_m, \dots, y_m^{(\kappa_m-1)}]^T(t), \quad L_f h_j = \partial_x h_j := \partial h_j / \partial x \quad (A1.4)$$

$$\phi(x, p) = [h_1, \dots, L_f^{\kappa_1-1} h_1; \dots; h_m, \dots, L_f^{\kappa_m-1} h_m]^T, \quad L_f^{i+1} h_j = L_f(L_f^i h_j), \quad L_f^0 h_j = h_j \quad (A1.5)$$

Aquí, el símbolo $()^T$ denota transposición, $L_f^i h_j$ es la i -ésima derivada direccional recursiva (Slotine y Li, 1991) del campo escalar $h_j(x, p)$ con respecto al campo vectorial $f(x, p)$, y κ_i es el índice de observabilidad asociado a la i -ésima medición. Si, a un tiempo t , la ec A1.3 consiste de v ecuaciones independientes, su solución determina de manera única el par estados-parámetros (x, p) , al tiempo t , o equivalentemente, el parámetro p (posiblemente variante-en-tiempo) puede ser determinado con unicidad a partir del par modelo-datos (ec A1.2). Esta propiedad fundamental de observabilidad de parámetros se postula a continuación en forma de definición.

Definición 1. El vector de parámetros p del par modelo-datos $M(p)$ - $y(t)$ es *observable* sobre el (no necesariamente conectado) subintervalo de tiempo $T \subseteq [t_0, t_f] := T_c$, si existe un conjunto de números enteros positivos (índices de observabilidad) $\kappa_1, \dots, \kappa_m$ tal que la matriz $v \times v$ de observabilidad $O[x(t), p]$ sea no singular a lo largo de T . Esto es $(\partial_x \phi = \partial \phi / \partial x)$,

$$\det \{O[x(t), p]\} \neq 0, \quad O(x, p) = [\partial_x \phi(x, p), \partial_p \phi(x, p)], \quad t \in T \subseteq T_c. \quad \blacklozenge \quad (A1.6)$$

El análisis del cumplimiento de esta condición de observabilidad constituye la forma sistemática de contestar de manera rigurosa a cuáles parámetros pueden ser determinados de manera significativa para propósitos de discriminación de modelos. La verificación de esta propiedad de observabilidad requiere en algunas ocasiones de un estimado p del parámetro del modelo candidato, significando que el regresor estándar (de parámetros constantes, sobre todo el intervalo) es un punto de partida necesario para establecer la propiedad de observabilidad. El cumplimiento de esta propiedad de observabilidad determina el requerimiento sobre el grado de diferenciabilidad del par modelo-mapa (f, h) (ec A1.2), sobre cuáles parámetros pueden ser estimados, y el subintervalo de tiempo T donde esto puede ser ejecutado. En general el subintervalo de tiempo $T = \cup_i^{n_T} T_i$ con una observabilidad de parámetros que puede ser un conjunto $\{T_1, \dots, T_T\}$ con n_T subintervalos desconectados.

Esta propiedad de observabilidad es aplicada a cada uno de los casos de estudio y es un requisito indispensable para determinar con unicidad los parámetros a estimar. Esto aplica independientemente del método de ajuste utilizado.

APÉNDICE 2

POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN.

Resumen. En esta subsección se hace una breve reseña de las características, los ingredientes y la forma en la que procede esta reacción así como la descripción de los modelos controversiales en la polimerización en microemulsión. Finalmente se presentan las ecuaciones de cambio del sistema seudomáscico de Morgan et al. (1997), para posteriormente evaluar la metodología propuesta.

A2.1 Descripción

Mediante la polimerización en microemulsión (PME) es posible obtener partículas pequeñas (10 a 60 nm) de alto peso molecular ($10^5 - 10^7$) con altas velocidades de reacción (del orden de minutos). Las microemulsiones son dispersiones transparentes o translúcidas por lo que pueden ser utilizadas en reacciones fotoquímicas, a diferencia de las emulsiones que son turbias y opacas. La polimerización en microemulsión permite la preparación de microlátex estables que contienen partículas cuyo tamaño es de un orden de magnitud menor a las producidas por la polimerización en emulsión clásica. Termodinámicamente presentan las propiedades de soluciones de una sola fase, son estables (no se coagulan) y su formación es espontánea. Contrario a las emulsiones en donde se requiere agitación para lograr la dispersión. En la polimerización en emulsión la cantidad de emulsificante varía entre una a cinco partes por 100 de monómero. En la PME se requieren cantidades de emulsificante que van de 30 a 160 partes por 100 de monómero, una de las desventajas de la PME.

Los primeros reportes de la polimerización en microemulsión fueron hechos por Stoffer y Bone (1980). Reportaron la polimerización del acrilato de metilo (MA) y del metacrilato de metilo (MMA) en sistemas de cinco componentes y encontraron que la cinética era similar a la polimerización en solución. Esto no fue sorprendente, ya que la fase continua era una solución de MA o MMA en n-pentanol. Atik y Thomas (1981) polimerizaron estireno disuelto en soluciones micelares de bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB) y obtuvieron microlátex monodispersos con partículas con tamaños en el intervalo de 20 a 30 nm, dependiendo del modo de iniciación. La mayor parte del trabajo en la polimerización en microemulsión aceite en agua (o/w) hasta 1990 fue desarrollado en sistemas de cuatro o cinco componentes, debido a que las formulaciones típicas para microemulsión contienen aceite, agua, surfactante, sales y cosurfactantes alcohólicos. Perez-Luna et al. (1990) reportaron la polimerización del estireno en un sistema de tres componentes utilizando bromuro de dodecil-trimetil-amonio (DTAB).

Otra diferencia con respecto a la polimerización en emulsión consiste en que sólo se observan dos intervalos de reacción (Puig, 1996). En el intervalo I la rapidez de polimerización se incrementa con el tiempo, debido a que los sitios de polimerización aumentan. Durante este intervalo el transporte difusivo de monómero de las gotas no iniciadas mantiene una concentración constante de monómero en las partículas reaccionantes. La etapa de nucleación termina cuando todas las gotas de la microemulsión han desaparecido al convertirse en partículas de polímero o por difusión de monómero a las partículas hinchadas de monómero que reaccionaron. Una vez que desaparecen las gotas que no fueron iniciadas, la rapidez de reacción decrece continuamente (intervalo II), ya que la concentración de monómero dentro de las partículas decrece conforme la reacción se

lleva a cabo. No ha sido observado ningún período constante, ni tampoco efecto gel en la PME, a diferencia de la polimerización en emulsión.

Otros autores están a favor de un mecanismo de nucleación continua (Guo et al. 1992; Bleger et al. 1994). En la polimerización en emulsión se supone que la generación de partículas termina cuando se acaban las gotas de monómero. Dado el gran exceso de emulsificante en la PME, las partículas son generadas continuamente durante toda la polimerización. Guo et al. (1992) mostraron un incremento en el número total de partículas en el látex con la conversión para sustentar su hipótesis. La disminución de la rapidez de reacción en etapas tempranas (Intervalo II) fue atribuida al hecho de que los centros de las gotas de microemulsión se terminan pronto en la polimerización. Debido al gran índice de hinchamiento monómero/polímero de las partículas poliméricas, la mayor parte del monómero se encuentra en las partículas poliméricas (generadas en el intervalo I) durante la polimerización.

Sin importar el mecanismo real que describe la cinética de la PME, el proceso de sólo dos etapas ha sido observado en la polimerización de estireno, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo y metacrilato de tetra-hidro-furfurilo (Puig, 1996) y puede considerarse como una característica general de la PME de sistemas o/w (oil in water).

Aún no se han reportado aplicaciones industriales de la polimerización en microemulsión pero debido al tamaño de partícula tan pequeño que se obtiene, podría utilizarse en el futuro como semilla para polimerizaciones en emulsión en donde se requieran tamaños finales de partícula pequeños.

A pesar del potencial industrial que se puede presentar en la PME aunado a que puede ser utilizada como un sistema modelo debido a su baja polidispersidad, sólo se han reportado en la literatura tres trabajos sobre el modelado matemático de este proceso (Guo

et al., 1992, Morgan et al. 1997 y Mendizábal et al., 1998, 2000). Todos estos trabajos parten de modelos de polimerización en emulsión en los que se considera el sistema 0-1 (Gilbert, 1995) y son descritos a continuación.

Modelo de Guo et al. (1992)

El primer modelo que aparece en la literatura para describir la polimerización en microemulsión es el de Guo et al. (1992). El sistema consiste de cuatro componentes, a saber, estireno, dodecil-sulfato de sodio, pentanol (como cosurfactante) y agua. Como iniciador se empleó persulfato de sodio a 70 °C. El modelo supone un sistema 0-1. Para determinar la concentración de monómero en las partículas se hace un balance termodinámico de los cuatro componentes (monómero en partículas, alcohol, monómero en micelas y agua). A pesar del complicado balance, estos autores concluyen que la concentración de monómero en las partículas decrece linealmente con la conversión en la forma $C_0(1-x)$, en donde C_0 es una constante y x es la conversión. Estos autores suponen que el coeficiente de captura de radicales por las partículas (k_{cp}) es mayor que por las micelas (k_{cm}). También proponen una expresión para el número de partículas que tiene la siguiente forma: $N_p = N_{do}(1 - \exp(-k_{cm} t))$. En esta expresión N_p es el número de partículas y N_{do} es la concentración inicial de gotas de microemulsión, k_{cm} es el coeficiente de entrada de radicales a las micelas y t el tiempo. Claramente esta expresión no es válida ya que supone que todas las gotas se convierten en partículas. Esto no permitiría que las partículas crecieran. Otra aseveración efectuada es que las gotas no desaparecen y esto es lo que impide que se obtenga la conversión total en polimerización en microemulsión. Este modelo describe adecuadamente la evolución de la conversión a diferentes concentraciones de iniciador, excepto a conversiones elevadas, y pobremente la evolución del número de partículas.

Modelo de Morgan et al. (1997)

El modelo de Morgan et al. (1997), es el más sencillo en la literatura. En el modelo se efectúa un balance de radicales totales, y se supone que la concentración de monómero en la partícula decrece linealmente con la conversión, en forma similar al modelo de Guo et al. (1992). Además supone que el coeficiente de captura de radicales por las micelas es igual al de captura por las partículas y que ambos son de orden uno, comparado con orden dos de Guo et al., (1992) y Mendizábal et al., (1998). Por orden uno se entiende que depende sólo de la concentración de una especie, en este caso micelas o partículas. El orden dos significa que depende de dos especies y así sucesivamente. La generación de radicales totales es de la forma $N^* = \rho_0 t$. En esta expresión ρ_0 es la rapidez de generación de radicales en la fase acuosa. Esta expresión muestra que cada radical genera una partícula activa y que éstas se incrementan linealmente con el tiempo. A tiempo infinito, la concentración de radicales debe ser infinita. Además este modelo desprecia la terminación en la fase acuosa. El modelo predice que la conversión a la cual ocurre el máximo de velocidad de reacción es una constante independiente del sistema, $x_{\max} = 1 - \exp(-0.5)$. El sistema estudiado por estos autores consiste de cuatro componentes, DTAB y didodecildimetilbromuro de amonio (DDAB) como emulsificantes, agua y metacrilato de hexilo, como iniciador se empleó hidrocloreuro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)(V-50). La temperatura de reacción fue de 50°C. El modelo de Morgan et al. no puede describir los datos de Guo et al. y argumentan que se debe a que en la polimerización en micro-emulsión de poli-estireno ocurre el efecto vítreo a los 60°C, por lo que la reacción no alcanza conversiones altas. El modelo de Morgan et al. describe sólo conversión en función del tiempo a altas concentraciones de iniciador.

Modelo de Mendizábal et al. (1999)

El modelo de Mendizábal et al., es una extensión del modelo de Guo et al., con tres diferencias importantes: (i) la concentración de monómero en las partículas se obtiene con la ecuación de Morton (Gilbert, 1995), la cual predice que la concentración a bajas conversiones (tamaños pequeños de partícula) se incrementa con la conversión, lo cual es un comportamiento opuesto al propuesto por Guo et al. (1992) y Morgan et al. (1997); (ii) considera nucleación homogénea pero los valores de la constante de propagación en la fase acuosa (k_{pw}) tienen que tener valores de dos órdenes de magnitud mayores a la constante de propagación (k_p) en la fase orgánica; esto no ha sido explicado experimentalmente aún y (iii) incorpora balances de materiales en donde se describe que las gotas de monómero desaparecen y esto corresponde al máximo en la curva de rapidez de reacción. Mendizábal et al. describen adecuadamente conversión, tamaño de partícula y pesos moleculares para un sistema de tres componentes (estireno, DTAB y agua) y V-50 como iniciador a 70 °C. Este modelo ha sido probado recientemente (López, 1997) en la polimerización en microemulsión de acetato de vinilo con buenos resultados.

A2.2 Controversias en el modelado

Resumen. En esta sección se hace una breve discusión de este proceso y se presentan las complicaciones de la polimerización en microemulsión en donde debido al número tan pequeño de las partículas poliméricas y la gran cantidad de emulsificante utilizado, los mecanismos se vuelven difíciles de explicar y los modelos propuestos son inclusive contradictorios.

En la Tabla A2.1 se presenta el resumen de las suposiciones que hace cada uno de los modelos reportados en la literatura. Aquí es evidente que no sólo existen diferencias entre

los modelos sino que, además existen importantes contradicciones. La primera controversia que resulta se refiere a la concentración de monómero en la partícula. El valor de la concentración en una partícula, rodeada de gotas que contienen monómero, es el resultado de que el sistema minimice su energía libre: se alcanza un equilibrio entre dos fuerzas opuestas para reducir la energía libre de superficie (la cual actúa para mantener las partículas tan pequeñas como sea posible y para disminuir la concentración de monómero en la partícula) y otra que reduce la energía libre de mezclado de monómero polímero (ésta impulsa a la partícula a hincharse hasta el valor máximo de la concentración del monómero puro). Este equilibrio es descrito por la ecuación de Morton (Gilbert, 1995):

$$\Phi + \ln(1 - \Phi) + \chi \Phi^2 - \ln(M_a/M_a^*) + 2\gamma M_w \Phi^{1/3} / (d_m R T r_u) = 0 \quad (\text{A2.1})$$

En esta expresión, Φ es la fracción en volumen de polímero en la partícula, χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, γ es la tensión interfacial entre las partículas y la fase acuosa, d_m es la densidad molar del monómero, R es la constante de los gases, M_a^* es la concentración de saturación del monómero en agua, T es la temperatura absoluta y r_u es el radio de la partícula no hinchada. La ecuación de Morton se muestra en la figura A2.1. La fracción volumétrica de polímero en la partícula y la concentración de monómero (M_p) dentro de ésta se pueden relacionar con un simple balance de material de la forma:

$$M_p = (1 - \Phi) d_m / M_w \quad (\text{A2.2})$$

La ecuación de Morton propone que la concentración de monómero en las partículas se incrementa conforme el radio crece (ver figura A2.1); además, durante la primera etapa de polimerización, el radio debe incrementarse con la conversión, lo que contradice la propuesta de Guo et al. (1992) y Morgan et al. (1997). Puesto que estos autores proponen

que la concentración de monómero en la partícula decrece linealmente con la conversión. Este último comportamiento se muestra en la figura A2.2.

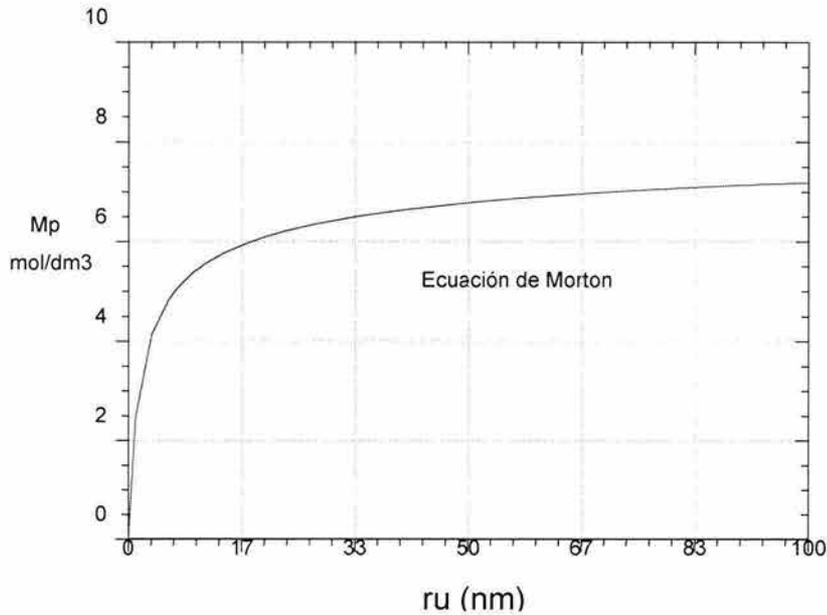


Figura A2.1 Concentración de monómero en la partícula (M_p) en función del tamaño de partícula. La curva es descrita por la ecuación de Morton (1954).

Otra incongruencia importante se presenta con los valores de los coeficientes de captura de radicales, Guo et al. (1992) y Mendizábal et al. (1998) proponen que el coeficiente de captura de radicales por partículas es mucho mayor que el de captura por micelas (hasta dos órdenes de magnitud). Sin embargo Morgan et al. proponen que no existe diferencia entre éstos.

Tanto Guo et al. (1992) como Morgan et al. (1997) proponen que ni las micelas ni las gotículas desaparecen durante la polimerización, mientras que Mendizábal et al. (1998) explican el máximo de la rapidez de reacción con la desaparición de las gotículas de emulsión.

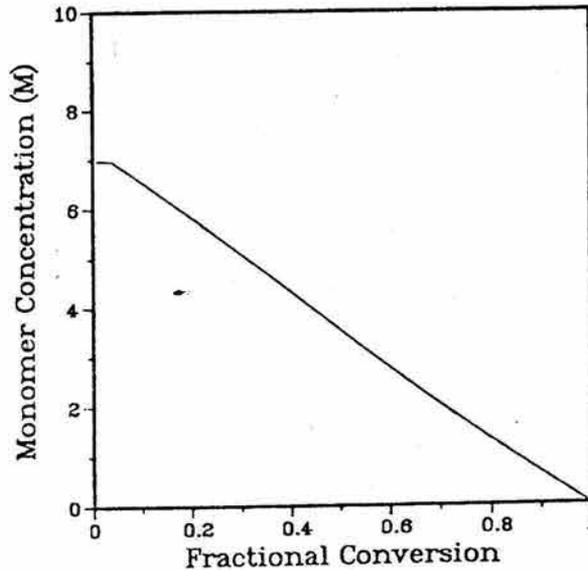


Figure 8. Simulation of the styrene concentration in the polymer particles versus conversion for a styrene microemulsion polymerization.

Figura A2.2 Evolución de la concentración de monómero en la partícula con la conversión. Tomada de Guo et al. (1992).

El único trabajo que propone nucleación homogénea es el de Mendizábal et al., sin embargo, este modelo requiere de valores de la constante de propagación en la fase acuosa, dos órdenes de magnitud mayores que las reportadas en polimerizaciones tradicionales en emulsión, masa o solución.

También existen discrepancias entre los órdenes de los coeficientes de captura de radicales variando de orden uno y dos. Otra discrepancia es que Guo et al. y Mendizábal et al. proponen un sistema compartimentalizado, mientras que Morgan et al. suponen que la polimerización en microemulsión es seudomásica, despreciando la terminación de radicales en la fase acuosa. En lo único que parece que los tres trabajos coinciden es en el orden del coeficiente de salida de radicales.

Tabla A2.1 Resumen de las suposiciones y predicciones de los tres modelos de polimerización en microemulsión reportados en la literatura.

	Guo et al. (1992) Poliestireno	Morgan et al. (1997) C₆MA	Mendizábal et al. (1998) varios monómeros
Monómero en partículas	Co(1-x)	Co(1-x)	Ecuación de Morton
Generación de partículas	$N_p = N_{do}(1 - \exp(-k t))$ Micelar	Radicales $N^* = K t$ Micelar	Micelar y homogénea (N_o, N_i) ($k_{pw} = 100 k_p$)
Coefficientes de captura	$K_{cp} > k_{cm}$	$k_{cp} = k_{cm}$	$k_{cp} > k_{cm}$
Orden de captura de radicales por partículas	segundo	Primero	Segundo
Orden de captura de radicales por micelas	segundo	Primero	Segundo
Orden de desorción	segundo	Segundo	Segundo
Sistema	compartamentalizado	Seudomásico (desprecia terminación fase acuosa)	Compartamentalizado
Describe	conversión, generación de partículas	Conversión, velocidad de reacción	Conversión, generación de partículas peso molecular

A2.3 Ecuaciones de cambio

Dado que la polimerización en microemulsión es un campo en donde se carece de modelos y mediciones, se ha decidido trabajar con el modelo de Morgan et al., (1997) que por su simplicidad puede permitir entender aspectos fundamentales de este proceso de polimerización.

La ecuación para la evolución de la conversión es similar a la de polimerización en emulsión:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{M_o} k_p C_m N^* \quad x(0) = x_o \quad (A2.3)$$

En esta ecuación x es la conversión de monómero, M_o es la concentración inicial de monómero (mol l^{-1} de micro-emulsión), k_p es la constante de propagación ($\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$) y C_m (mol l^{-1}) es la concentración de monómero en las partículas en crecimiento. N^* (definida en

la pág. 89 es la concentración de radicales totales). N^* y C_m cambian a lo largo de la reacción. Estos autores suponen la siguiente funcionalidad de $C_m(t)$:

$$C_m = C_o(1-x) \quad (A2.4)$$

En donde C_o es la concentración inicial de monómero en las partículas en el punto en el que se ha formado suficiente polímero para absorber todo el monómero disponible (ver Figura A.2.2). La dependencia de N^* la determinaron efectuando un balance de masa en los radicales en la fase acuosa. Considerando primero a N_{aq}^* , que es la concentración de radicales en la fase acuosa (en unidades molares). N_{aq}^* se determina con un balance de la rapidez de producción de radicales libres por la descomposición del iniciador y por la salida de éstos por transferencia generada por radicales monoméricos desde las partículas con la rapidez de captura de los radicales en la fase acuosa por las partículas a través de terminación bi-molecular. Entonces

$$\frac{dN_{aq}^*}{dt} = \rho_o + k_{tr}C_o(1-x)N^* - k_c N_{aq}^* - k_t N_{aq}^{*2} \quad (A2.5)$$

En esta expresión ρ_o es la rapidez de producción de radicales libres primarios por la descomposición del iniciador ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$), k_{tr} ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) es la constante de reacción por transferencia al monómero, k_c (s^{-1}) es la coeficiente de captura de pseudoprimer orden de los radicales en la fase acuosa. El tiempo de vida media del iniciador es de 10^5 s (Morgan et al., 1997) por lo que se puede considerar constante y k_t es la constante de terminación ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Estos autores supusieron que la probabilidad de entrada de un radical de la fase acuosa a una gota o a una partícula es la misma. Para el balance total de radicales en las partículas obtuvieron:

$$\frac{dN^*}{dt} = k_c N_{aq}^* \frac{N - 2N^*}{N} - k_{tr} C_o (1-x) N^* \quad (A2.6)$$

En esta expresión N es la concentración total de especies (gotas y partículas). Las ecs A2.3–A2.6 constituyen el sistema de ecuaciones propuesto por Morgan et al., (1997) para el sistemaseudomásico de polimerización en microemulsión.

Finalmente tomaremos el Caso 1, en donde suponen que (i) no hay terminación bimolecular ni en la fase acuosa ni en las partículas y que (ii) la captura de los radicales de la fase acuosa es rápida, es decir, k_c es grande y por lo tanto N_{aq}^* es despreciable. Consecuentemente todos los radicales generados en la fase acuosa, tanto aquellos producidos por la descomposición del iniciador como aquellos que salieron de las partículas son pasados inmediatamente a una gota o a una partícula muerta y comienzan a propagar. Bajo la premisa de que al final de la polimerización en microemulsión del estireno las gotículas sobrepasan a las partículas por un factor aproximado de 1000(Full et al., 1996) y que la mayoría de las partículas están muertas (sin radicales), entonces $N^* \ll N$, por lo que las ecs A2.5 y A2.6 se colapsan en una sola:

$$\frac{dN^*}{dt} = \rho_o \quad (A2.7)$$

o de manera equivalente

$$N^* = \rho_o t \quad (A2.8)$$

La ec A2.3 puede ser resuelta. Sustituyendo en las ecs A2.4 y A2.8 se obtiene

$$\frac{dx}{dt} = At(1-x) \quad (A2.9)$$

en donde

$$A = \frac{k_p C_o \rho_o}{M_o} \quad (A2.10)$$

Integrando la ec A2.9 se obtiene:

$$x = 1 - \exp(-At^2/2) \quad (A2.11)$$

Se debe notar que este es un modelo muy sencillo que contiene un solo parámetro.

Otra forma de analizar este resultado es sustituyendo la ec A2.11 en la A2.9:

$$\frac{dx}{dt} = At \exp(-At^2 / 2) \quad (\text{A2.12})$$

o en términos de la conversión se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)\sqrt{-2A \ln(1-x)} \quad (\text{A2.13})$$

Si se deriva la ec A2.12 con respecto al tiempo y se iguala a cero, se obtiene el tiempo al cual ocurre el valor máximo de la conversión, esto es el tiempo a la máxima rapidez de reacción:

$$\bar{t} = A^{-1/2} \quad (\text{A2.14})$$

Sustituyendo este valor en la ec A2.11 se obtiene la conversión a la cual ocurre la rapidez de reacción máxima.

$$\bar{x} = 1 - e^{-1/2} \quad (\text{A2.15})$$

Ésta es independiente de los parámetros experimentales y vale aproximadamente 39%.

La ec A2.9 representa con un solo parámetro el modelo propuesto por Morgan et al., (1997)

APÉNDICE 3

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Resumen. En este apéndice se hace una breve reseña de los usos, los ingredientes y la forma en la que procede la polimerización en emulsión. Se hace una reseña de las controversias existentes y finalmente se presentan las ecuaciones de cambio para el sistema 0-1, intervalo II.

A3.1 Descripción

Debido a la escasez de hule natural, durante la Segunda Guerra Mundial se desarrolló el proceso de polimerización en emulsión para producir hule sintético. A partir de entonces ha existido un desarrollo industrial muy importante en la fabricación de polímeros, no sólo para aplicaciones en hule, sino para mercados como papel (saturación y recubrimiento), alfombras, chicle, textil, construcción (impermeabilizantes, pinturas, texturizados, aditivos para concreto y asfalto), adhesivos base agua, materiales de alto impacto, etc.

Las reacciones en emulsión presentan una alternativa eficiente desde el punto de vista industrial, especialmente si la fase continua es agua, ya que se facilita la remoción de calor durante la reacción, se maneja baja viscosidad y, en el caso de que la aplicación del látex sea como tal (adhesivos y recubrimientos base agua), se eliminan problemas ecológicos, debido a la ausencia de solventes.

A pesar de que las emulsiones son aceptadas por su bajo impacto ambiental, el proceso de polimerización en emulsión no lo es, ya que pequeñísimas cantidades de látex,

contaminan considerablemente al agua. Otra de las desventajas del látex es que no ha sido posible a la fecha trabajar a sólidos superiores al 65%, ya que la viscosidad que se alcanza vuelve al producto inmanejable. El alto contenido de agua hace que el producto tenga un radio comercial reducido, ya que el costo del flete se incrementa considerablemente por el transporte de agua. Probablemente el mayor reto consista en diseñar partículas con los ingredientes solicitados, con la configuración y morfología, con las distribuciones de peso molecular y con el tamaño de partícula demandados para lograr la funcionalidad requerida. Eso será posible cuando se conozcan con precisión los distintos fenómenos que ocurren durante el proceso aunado con el desarrollo de modelos matemáticos basados en primeros principios que permitan optimizar los procesos en cuestión.

Los ingredientes en la polimerización en emulsión convencional (o/w; oil in water) son agua, que sirve como medio de dispersión y es la fase continua, los monómeros, emulsificante, un iniciador soluble en la fase acuosa y otros aditivos tales como agentes quelantes, electrolitos y dispersantes.

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo en el cual el monómero se dispersa mediante un emulsificante en un medio continuo, generalmente agua. La reacción procede mediante la polimerización por radicales libres en las partículas dispersadas y los radicales libres son generados en la fase acuosa por un iniciador soluble en agua.

La polimerización en emulsión por lotes procede en tres intervalos muy bien establecidos. El intervalo I se caracteriza por la generación de nuevas partículas causado por el crecimiento de los radicales en la fase acuosa, seguido por la entrada de éstos a las micelas (nucleación micelar) o por la precipitación de los oligómeros de la fase acuosa, las cuales al llegar a un tamaño crítico, precipitan (nucleación homogénea o coagulativa).

Debido a que la rapidez de reacción es proporcional al número de partículas, en este intervalo la rapidez de reacción se incrementa.

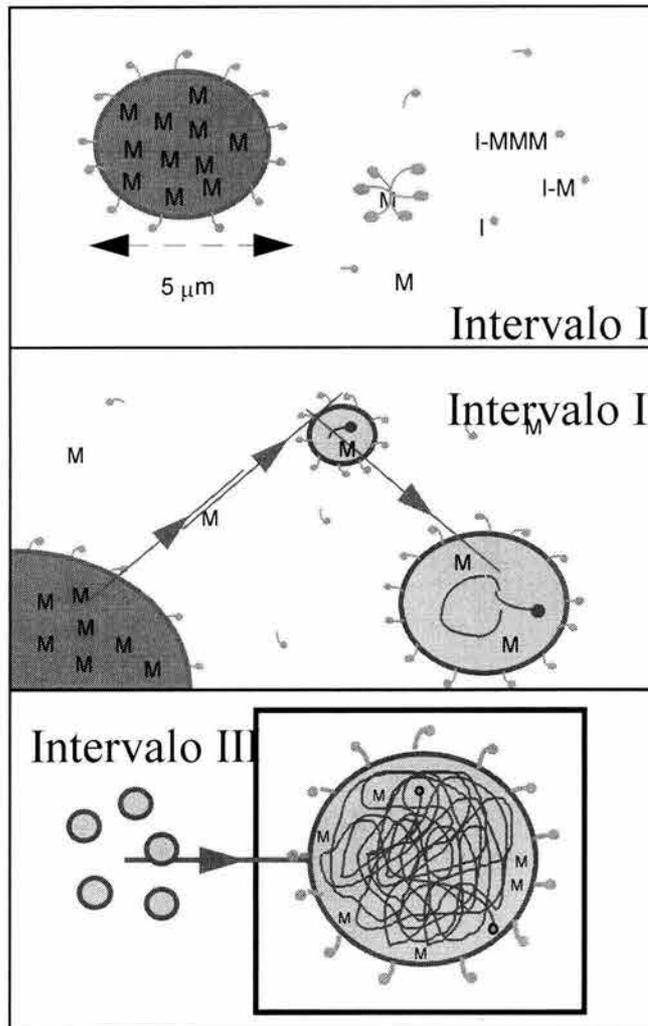


Fig. A3.1. Descripción esquemática de los tres intervalos de la polimerización en emulsión,

Cuando el período de nucleación cesa, el número de partículas se mantiene constante y empieza el intervalo II, en el cual se supone que la concentración de monómero es constante debido a que el monómero es suministrado continuamente por las gotas de monómero emulsificadas. De ahí que en esta etapa se observe un período de reacción constante.

El intervalo III comienza cuando las gotas de monómero desaparecen y la mayoría del monómero remanente se encuentra en las partículas hinchadas por éste. Este período es similar a la polimerización en masa. Durante este lapso, la concentración de monómero decrece con la conversión. Por lo tanto, la rapidez de reacción también decrece. Las etapas de la polimerización en emulsión son descritas en forma esquemática en la figura A3.1 y en forma gráfica en la figura A3.2.

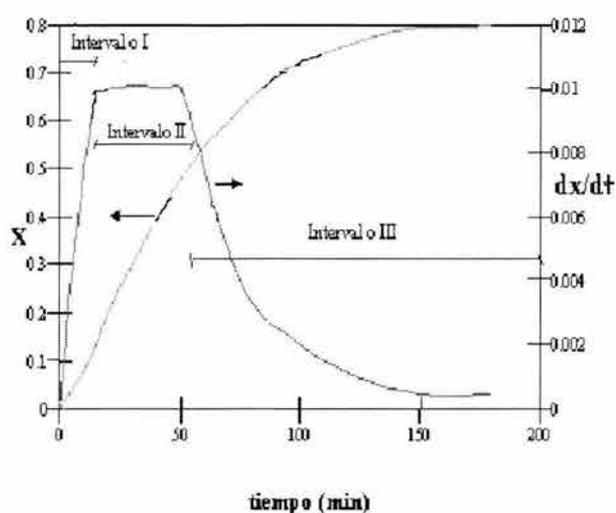


Fig. A3.2 Comportamiento de la conversión y de la velocidad de reacción en la polimerización en emulsión (Gilbert, 1995).

A3.2 Controversias en el modelado

Resumen. En esta sección se hace una reseña de la discusión sobre los mecanismos de nucleación en emulsión que han sido discutidos desde 1948. Estos son los mecanismos de nucleación micelar y homogénea. Se presenta que ambos mecanismos pueden describir la polimerización en emulsión y hasta la fecha no ha sido posible discriminar de manera contundente entre éstos arriba de la cmc.

Las primeras teorías del mecanismo de polimerización en emulsión surgieron en los años 40. Smith y Ewart (1948) postularon el mecanismo de nucleación micelar, en donde se propone que los sitios de reacción son originados por las micelas formadas por el emulsificante, las cuales solubilizan en su interior al monómero. Estos autores encontraron que el número de partículas al final de la reacción es proporcional a $[I]^{2/5}[S]^{3/5}$, siendo $[I]$ la concentración de iniciador y $[S]$ la de emulsificante. Sin embargo, Roe (1968) demostró que los mismos exponentes podían ser encontrados proponiendo un mecanismo de nucleación homogénea, en el que se postula que la reacción de propagación se efectúa en la fase acuosa hasta que el oligoradical alcanza un tamaño crítico, tal que ya no es soluble en agua y por lo tanto precipita. Al precipitar el oligómero, captura emulsificante para su estabilización y monómero, originando así una partícula reaccionante. El término de cmc (concentración micelar crítica) en la teoría de Smith y Ewart es reemplazado por el de concentración crítica de estabilización (csc). Al alcanzarse la csc, se implica un paro abrupto en la nucleación; para la determinación de la csc, Roe (1968) propone una especie de isoterma de adsorción. Posteriormente, Gardon (1968) y Fitch (1971) demostraron que existe un amplio intervalo de exponentes con respecto a la dependencia del iniciador y del surfactante con el número de partículas. Posteriormente, se postuló que coexistían ambos mecanismos de nucleación (Min y Ray, 1978; Hansen y Ugelstad, 1979). Más tarde se propuso que la formación de partículas era promovida por especies precursoras o primarias que se forman por nucleación homogénea. A este mecanismo se le denomina nucleación homogénea-coagulativa o coagulación limitada (Lichti et al., 1983; Richards et al., 1989). Finalmente se ha propuesto que la formación de partículas se debe tanto a la coagulación de partículas precursoras formadas tanto por nucleación homogénea como por micelar. A este

mecanismo se le ha llamado “nucleación coagulativa” (Morrison et al.,1992, Gianneti, 1993; Gilbert, 1995).

Ha existido un gran avance en las teorías de nucleación en los últimos 50 años. Sin embargo es difícil encontrar datos que sean genéricamente aceptados y que sean capaces de refutar los modelos micelares o de nucleación homogénea (Casey et al., 1990; Hansen, 1992).

En la literatura (Morrison et al., 1992) se ha debatido la posibilidad de refutar los mecanismos de nucleación conocidos hasta la fecha y la conclusión es que aún no es posible hacerlo. Hasta antes de los años 80, las mediciones de tamaño de partícula sólo se hacían al final de la reacción. El grupo de Sydney toma en cuenta distribuciones de tamaño de partícula y de pesos moleculares así como conversión a lo largo del experimento, para verificar sus hipótesis (Hansen, 1992). A continuación se mencionan algunos de los argumentos en la literatura.

-Dependencia del número de partículas con la concentración de emulsificante. Como se mencionó con anterioridad, la dependencia de $[S]$ con el número de partículas (N) no se puede usar para refutar la nucleación homogénea coagulativa, ya que partiendo de postulados distintos, se llega a la misma dependencia del número de partículas con el emulsificante (Roe, 1968 y Smith y Ewart, 1948).

- Distribución de tamaños de partícula (DTP) a bajas conversiones. Algunos autores (Lichti et al., 1983) han asegurado que la DTP en etapas iniciales de reacción puede refutar la teoría micelar. Los resultados presentados por Feeney et al. (1987) muestran que justo cuando la etapa de nucleación ha terminado, la mayoría de las partículas tienen volúmenes pequeños; esto sugiere que la casi totalidad de las partículas fueron formadas en un período

tardío de nucleación. Sin embargo, con la formación de partículas a partir de micelas se esperaría la tendencia opuesta, esto es, la rapidez de formación de partículas debería decrecer con el tiempo, conforme las micelas desaparecen. Esta inferencia parece refutar la teoría micelar. Por otro lado se ha mencionado (Napper, 1989) que estos mismos resultados son consistentes con la suposición de que las partículas muy pequeñas crecen muy despacio debido a la baja concentración de monómero en ellas, conforme a las predicciones de la ecuación de Morton (Gilbert, 1995), de tal forma que el crecimiento por propagación en una partícula recién formada por la entrada a una micela será una función creciente del tiempo, conforme la concentración de monómero en equilibrio se incrementa con el radio. Por esta razón, los tamaños pequeños de partícula al final del período de nucleación no pueden refutar la entrada micelar.

- Formación de anillos de Liesegang (Gilbert, 1995). Estos ocurren en polimerizaciones en emulsión sin agitación cuando una fase orgánica (superior) y una fase acuosa (inferior) son puestas en contacto. Con el tiempo se forma látex en la fase acuosa en una o más capas distintivas. El efecto es más evidente si se agrega un gel a la fase acuosa para eliminar la convección y los esfuerzos de corte. Collins (1974) demostró que la formación de estos patrones debe ser causada por un proceso autoacelerativo, pero esto puede deberse a una nucleación homogénea/coagulativa o al incremento en la velocidad de propagación con el incremento del tamaño de partícula y, por lo tanto, no se puede descartar la entrada micelar.

- Nucleación secundaria. Hansen y Ugelstad (1974) han presentado evidencia experimental que sustenta la entrada micelar. Estos autores compararon la dependencia de $[S]$ sobre el número de partículas (N) en sistemas con y sin semilla y observaron que abajo de la cmc, la densidad en el número de partículas nuevas en sistemas con semilla era mucho menor que

la de partículas sin semilla, mientras que arriba de la cmc ambas eran iguales. Esto sugiere inmediatamente que las micelas están involucradas en el proceso de nucleación. Sin embargo, estos datos también pueden ser explicados por el mecanismo de nucleación homogénea/coagulativa (Lichti et al., 1983). Abajo de la cmc, la rapidez de formación de partículas de látex primarias es relativamente lenta y el grado de coagulación es alto. En estas circunstancias, las semillas son capaces de competir cinéticamente con el proceso de coagulación con las partículas primarias. Arriba de la cmc existe tanto emulsificante que la importancia relativa de la coagulación de partículas primarias en la formación de nuevas partículas disminuye (y puede no existir). De nuevo, estos datos no pueden validar ni refutar la existencia de ninguno de los mecanismos.

Los primeros experimentos realizados han medido la conversión mediante gravimetría y recientemente empleando densitometría. También se mide el número de partículas por dispersión de luz (Gilbert, 1995). El grupo de Sydney, desde los años 80 comenzó a medir el efecto de variables a lo largo de la reacción ya que con anterioridad se efectuaba sólo sobre el tamaño final del látex (Hansen, 1992). También se ha tomado en cuenta la distribución de tamaño de partículas así como la de pesos moleculares (Feeney et al., 1987, Lichti, et al., 1983).

Recientemente Varela et al. (1996), con experimentos calorimétricos, midiendo indirectamente la derivada de la conversión (calor generado), en polimerización en emulsión de estireno -en un sistema tradicional- no observó el intervalo II en el que se supone que la nucleación ha cesado y solamente observa los intervalos I y III, es decir, el período de nucleación es más largo que los reportados con anterioridad. Estaba establecido que en este sistema el período I terminaba al 15% de conversión y el período II al 43%.

De la discusión anterior es evidente que existen grandes controversias en este campo, tan solo debatiendo los mecanismos de nucleación micelar y homogénea. Lo que es más preocupante es que distintas propuestas pueden en principio “describir” la polimerización en emulsión.

A3.3 Ecuaciones de cambio. Caso 0-1 intervalo II

Para analizar este complejo problema acudamos al denominado sistema 0-1, intervalo II de la polimerización en emulsión en donde se elimina el complicado problema de la nucleación. En este caso se supone que existe una semilla hinchada de monómero, con abastecimiento de reactivo de las gotas que no han sido emulsionadas y en donde se controlan las condiciones experimentales para evitar tanto la nucleación como la coagulación. La rapidez de reacción puede ser representada de la siguiente forma (Gilbert, 1995):

$$\frac{dx}{dt} = A n, \quad x(0) = x_0 \quad (\text{A3.1})$$

donde
$$A = \frac{k_p [M]_p N}{m_0 N_{av}}$$

En la ecuación A3.1, x es la conversión fraccional, k_p ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es la constante de propagación, $[M]_p$ (mol l^{-1}) es la concentración de monómero en las partículas, m_0 (mol l^{-1}) es la concentración inicial de monómero y N_{av} es el número de Avogadro. Dado que el experimento es isotérmico y durante el intervalo II la concentración de monómero en las partículas es constante y el número de partículas es constante, entonces A es constante en estas condiciones experimentales.

Se supone que la terminación dentro de las partículas es instantánea, es decir, si una partícula contiene un radical (N_1) y otro radical la penetra, inmediatamente se convertirá en

una partícula con cero radicales (N_0) debido a una reacción de terminación. Efectuando un balance de especies se obtiene (Gilbert, 1995):

$$\frac{d N_1}{d t} = \rho (N_0 - N_1) - k N_1 \quad (\text{A3.2})$$

$$\frac{d N_0}{d t} = -\rho (N_0 - N_1) + k N_1 \quad (\text{A3.3})$$

En estas expresiones N_0 y N_1 representan los números de partículas que contienen cero y un radical, respectivamente. El primer término del lado derecho de la ecuación A3.2 establece que las partículas con un radical aparecen cuando un radical entra a una partícula con cero radicales. ρ es el coeficiente de entrada de radicales de orden uno. El segundo término establece que las partículas que contienen un radical desaparecen (se convierten a partículas con cero radicales) cuando otro radical entra en esas partículas con el mismo coeficiente de entrada. Como se mencionó anteriormente, esto supone que ocurre terminación instantánea cuando se encuentran dos radicales dentro de la partícula. El último término describe cómo las partículas con un radical desaparecen cuando el radical contenida en éstas sale, esto es, se convierten en partículas con cero radicales. El coeficiente de salida de radicales de orden uno es k .

El experimento que se describe supone que el número de partículas N , es constante.

También se puede efectuar una normalización de la siguiente manera:

$$N = N_0 + N_1 \quad (\text{A3.4})$$

ahora $N_1 / N = n$, es el número de radicales promedio por partícula. La ecuación A3.2 con la ayuda de la ecuación A3.4 puede describirse como:

$$\frac{d n}{d t} = \rho - (2\rho + k) n, \quad n(0) = n_0 \quad (\text{A3.5})$$

Esta expresión corresponde al límite de terminación total en la fase acuosa (Gilbert, 1995).

Las ecuaciones A3.1 y A3.5 contienen tres parámetros que aparecen A , ρ y k y son la base de partida para un sinnúmero de modelos que han aparecido en la literatura (Lacik *et al.*, 1992; Casey *et al.*, 1994; Asúa *et al.*, 1990; López de Arbina *et al.*, 1990; Morrison *et al.*, 1994; Coen *et al.*, 1996)

APÉNDICE 4.

POLIMERIZACIÓN TÉRMICA

Resumen. En este apéndice se hace una reseña de los mecanismos de reacción y la forma en la que procede la polimerización por radicales libres, así como los esquemas propuestos de iniciación térmica. Se presentan los enfoques existentes para estimar parámetros y finalmente se plasman las ecuaciones de cambio para el tercer caso de estudio.

A4.1 Descripción

El objetivo de un proceso industrial es producir un material con las propiedades deseadas de la manera más eficiente. En polimerización esto significa producir un polímero que posea una distribución de peso molecular en un rango específico y maximizando su rendimiento. Sin embargo un cambio en la rapidez de polimerización generalmente produce un cambio en el peso molecular del producto polimérico, afectando así sus propiedades. Por lo tanto, para el correcto diseño del reactor es de especial importancia conocer los mecanismos que afectan la distribución de pesos moleculares en conjunción con las variables de operación. Existe una gran cantidad de polímeros que se producen por radicales libres. Los más sencillos son el poliestireno, que se utiliza en las cajas de discos compactos, el polimetacrilato de metilo con el que se fabrican domos desde transparentes hasta opacos, cristales de seguridad y casetas telefónicas, entre otros. Estos dos materiales son rígidos. Como materiales suaves y elásticos se encuentra el polibutadieno con el que se fabrican compuestos de hule como llantas, cámaras para llantas, bandas automotrices, juntas, gomas, etc. En el caso que dos monómeros se copolimerizan, se obtiene una gama

muy importante de materiales, tal es el caso de los copolímeros de estireno-butadieno con los que se fabrican materiales que refuerzan compuestos de hule (S:B, 90:10 wt/wt), de composición intermedia (S:B, 50:50 wt/wt), que sirven para el latizado de alfombras o para el recubrimiento de papel para poder ser impreso, hasta productos que semejan el comportamiento del chicle (S:B, 23.5:76.5 wt/wt). Los materiales que se obtienen a partir de monómeros vinílicos son ilimitados, es por esta razón que adquiere importancia fundamental el conocer los mecanismos que ocurren durante la polimerización. En la polimerización por radicales libres ocurren varios mecanismos de reacción. Los monómeros que pueden polimerizar por este mecanismo requieren ser vinílico, es decir, que contengan por lo menos una doble ligadura. Para empezar la polimerización por radicales libres se requiere que los radicales (R) empiecen dicha reacción y para esto se necesita que éstos se produzcan, una de las formas de generación de radicales puede ser por la ruptura homolítica de un iniciador (por ejemplo un peróxido), la constante de reacción de este mecanismo se conoce como constante de descomposición; $k_d (s^{-1})$, la primera reacción de un radical con el monómero se llama iniciación cuya constante de reacción es $k_i (l \text{ mol}^{-1} s^{-1})$; otra forma de iniciación que ocurre generalmente a elevadas temperaturas cuando más de un monómero colisiona y se producen radicales libres, éste último es el caso de la iniciación térmica. En la Tabla A4.1 se presentan los mecanismos aceptados de la polimerización por radicales libres. Una vez que se ha formado un radical libre éste puede adicionar el primer monómero y formar el polímero de longitud uno (P_1) y éste último inicia la propagación agregando un monómero a la vez. La constante es la de propagación; $k_p (l \text{ mol}^{-1} s^{-1})$. Los radicales activos, de cualquier longitud, pueden tener la reacción de transferencia, en la cual éstos se desactivan formando un polímero desactivado (D_j) con la misma longitud (j) que tenía el radical activo (P_j) y activan a otra especie que puede ser:

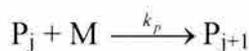
monómero, solvente, agente de transferencia y hasta polímero, en el caso en el que existe la transferencia al polímero se forman polímeros ramificados y hasta reticulados. La constante de transferencia se denota como k_{tr} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Otro evento que les puede ocurrir a los radicales es encontrarse otro radical y ambos mueren o terminan. En un caso ambos se acoplan y forman un polímero desactivado cuya longitud es la suma de las longitudes de ambos radicales. Este mecanismo se llama terminación por acoplamiento y su constante de reacción es k_{tc} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Al caso en el que ambos radicales se desactivan pero quedan con su longitud original se le llama terminación por desproporción, cuya constante es k_{td} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cabe mencionar que en el caso de terminación por desproporción, uno de los radicales desactivados contiene una doble ligadura terminal.

TABLA. A4.1. Mecanismos de reacción en la polimerización por radicales libres

1. Iniciación



2. Propagación



3. Transferencia



4. Terminación





Ya que fueron definidos los distintos mecanismos es posible hablar más en detalle de éstos. En esta polimerización tres procesos controlados por difusión pueden llevarse a cabo además de las reacciones químicas normales (anotadas en los mecanismos de reacción), estas son los efectos jaula, vítreo, y gel o Trommsdorff los cuales se relacionan con los mecanismos de iniciación, propagación y terminación, respectivamente. En el caso del mecanismo de iniciación, se ha hablado de un efecto “jaula” (Odian, 1981) el cual es explicado con distintos pasos de reacción en los que puede intervenir el iniciador. Y tiene que ver con la probabilidad de que el iniciador salga de su “jaula” para iniciar una cadena. La forma en la que primero se modeló este efecto consistió en asignar una eficiencia f al iniciador menor a 100%. También se ha observado que la eficiencia del iniciador puede no ser constante (Russell et al., 1988; Shen et al., 1991; Zhu et al., 1990) a lo largo de la reacción por lo que también se han asignado funciones empíricas (Weickert, 1982) o basadas en aspectos mecanísticos (Achilias y Kiparissides, 1992). Esta eficiencia se reduce drásticamente en muchos órdenes de magnitud (Tefera et al., 1997), especialmente arriba del 80% de conversión. Debido al gran incremento de la viscosidad del medio de reacción, el movimiento de los macroradicales activos se ve impedido, disminuyendo la posibilidad de que proceda la reacción. Esto se relaciona con un decremento de la rapidez de terminación, este es el llamado efecto gel, o Trommsdorff. Este efecto acelera la rapidez de polimerización e influye la distribución de pesos moleculares del producto, dado que la terminación de los macroradicales no está limitada por las reacciones de transferencia. También puede causar un disparo térmico en el reactor de polimerización, que es un efecto autoacelerativo con gran generación de calor.

Si la reacción se lleva a cabo a una temperatura menor que la de transición vítrea (T_g) del polímero, el medio de reacción se vuelve vítreo antes de alcanzar la conversión total del monómero debido a una reacción de propagación controlada por difusión, a éste se le llama efecto vítreo. Dado que existe evidencia de que la eficiencia del iniciador y las constantes de propagación y terminación cambian a lo largo de la reacción, muy diversas teorías han surgido para proponer diversas funcionalidades a estos parámetros variantes.

A4.2 Controversias

En el caso del mecanismo de iniciación térmica Hui y Hamielec (1972) en su trabajo pionero abordaron el problema del modelado de esta reacción. Propusieron dos caos límite de un mecanismo más general que se presentan en la Fig. A4.1.

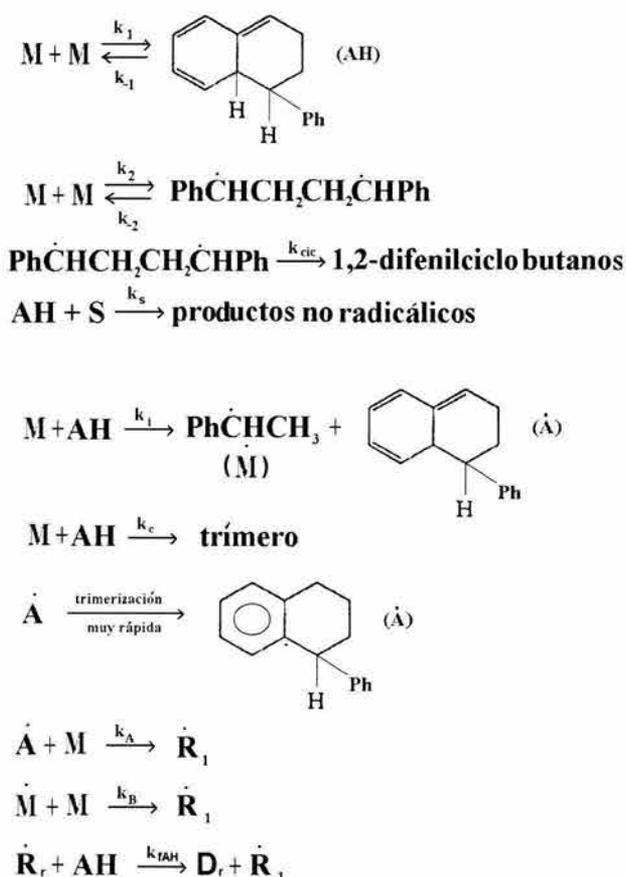


Fig. A4.1 Esquema presentado por Hui y Hamielec para la polimerización térmica

Propuesta de Hui y Hamielec.

A los mecanismos plasmados en la Fig. A4.1 se les aplica el siguiente tratamiento.

$$R_i = (k_a [\dot{A}] + k_b [\dot{M}])[M]$$

Suponiendo pseudoestado estacionario en $[\dot{A}]$ y $[\dot{M}]$

$$[\dot{A}] = k_i [AH]/k_a$$

y

$$[\dot{M}] = k_i [AH]/k_b$$

entonces

$$R_i = 2 k_i [AH][M]$$

Aplicando la suposición del pseudoestado estacionario a AH se obtiene:

$$[AH] = \frac{k_i [M]^2}{k_{-1} + (k_i + k_c)[M] + k_{fAH} \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}}$$

$$R_i = \frac{2k_i k_i [M]^3}{k_{-1} + (k_i + k_c)[M] + k_{fAH} \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}}$$

Límite 1: Iniciación con dependencia de segundo orden en monómero cuando:

$$(k_i + k_c)[M] \gg k_{-1} + k_{fAH} \left(\frac{I}{k_t}\right)^{1/2}$$

$$R_i = \left(\frac{2k_i k_i}{k_i + k_c}\right)[M]^3 = 2\bar{k}_i [M]^2$$

Límite 2: Iniciación con dependencia de tercer orden en monómero cuando:

$$k_{-1} \gg (k_i + k_c)[M] + k_{fAH} \left(\frac{I}{k_t}\right)^{1/2}$$

$$R_i = \left(\frac{2k_t k_i}{k_{-1}} \right) [M]^3 = 2 \bar{k}_t [M]^3$$

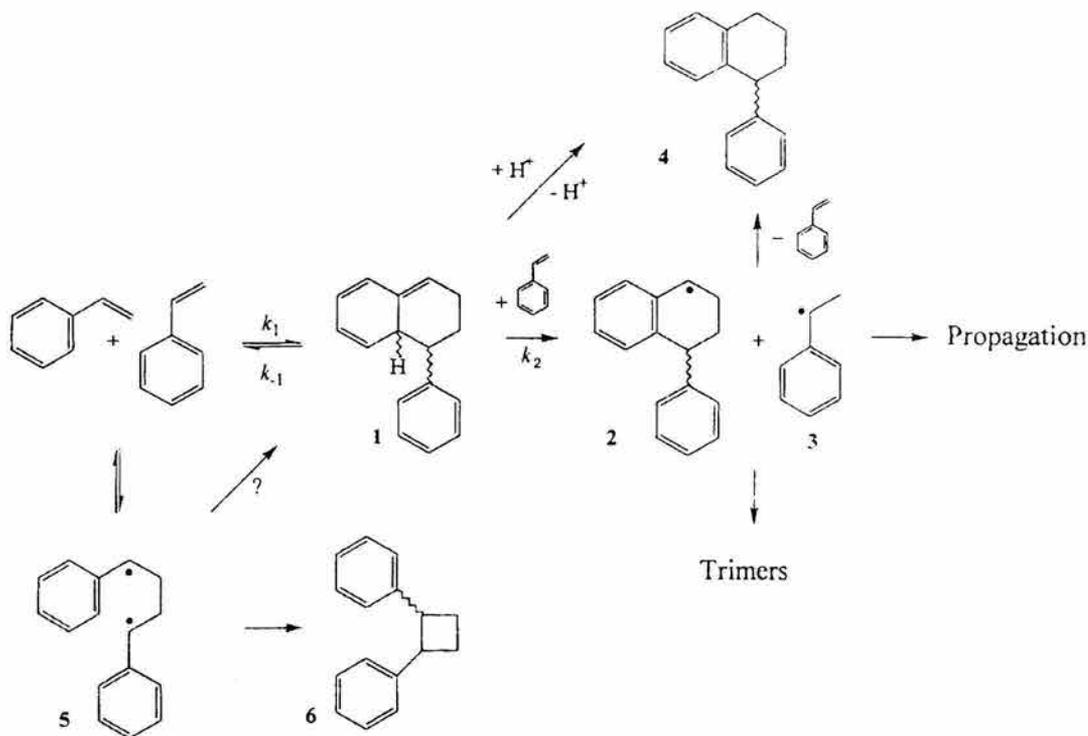
Mediante experimentos de 100-200 °C, validaron los dos límites (dependencia cuadrática y cúbica) de los mecanismos de la iniciación térmica y llegaron a las siguientes conclusiones: (i) a lo largo de todo el intervalo de reacción, la rapidez de iniciación (R_i) dependía cúbicamente de la concentración de monómero, (ii) el cociente κ ($= k_t/k_p^2$) de terminación (k_t) a propagación (k_p) tenía un decremento del tipo exponencial con la conversión, y (iii) el cociente C_m ($= k_{tr}/k_p$) de transferencia (k_{tr}) a propagación (k_p) decrecía linealmente con la conversión

La iniciación con dependencia cúbica ha sido aceptada durante muchos años y hasta la fecha se ha seguido utilizando y mantenida fija en un sinnúmero (Greszta y Matyjaszewski, 1996, Fukuda et al., 1996; Fisher, 1997; Boutevin y Bertin, 1999; Butté et al., 1999; Lutz et al., 2001) de estudios sobre control por difusión, reversibilidad y mecanismos noveles de propagación como la llamada polimerización controlada por radicales libres (Fukuda et al., 1996; Fisher, 1997; Boutevin y Bertin, 1999; Butté et al., 1999; Lutz et al., 2001).

La propuesta cúbica ha sido criticada por Biesenberger y Sebastian (1983) mediante argumentos relacionados con el peso molecular que sugieren que existe una dependencia cuadrática con respecto al monómero, así mismo estos autores critican la forma funcional para el efecto gel de Hui y Hamielec y argumentan que éste no es tan marcado como suponen éstos últimos autores.

Recientemente Kothe y Fisher (2001) han revisado de nuevo el mecanismo sobre la iniciación térmica (ver Fig. A4.2), y presentan evidencia experimental del valor de la

constante de dimerización k_1 , sin embargo, estos autores no presentan la forma funcional de la rapidez de iniciación con la concentración de monómero.



Scheme 1

Fig. A4.2. Esquema de iniciación térmica propuesto por Kothe y Fisher (2001)

Con respecto a las formas funcionales de las constantes de propagación y terminación, ha habido un número muy grande de propuestas que van desde suponer que la constante de terminación depende de la viscosidad del sistema (Duerksen y Hamielec (1968); Brooks, 1977), formas funcionales con la conversión (Hui y Hamielec 1972, Ray, 1977) o que dependen de la concentración del polímero (Ballard et al., 1986; Weickert, 1982; Buback, 1990) y que se basan en la teoría de reptación (Tulig y Tirrell,

Tabla A4.2. Resumen de las distintas propuestas para modelar la polimerización por radicales libres (S = estireno, MMA = metacrilato de metilo)

Concepto del modelo o tipo de correlación	Autor(es)	Punto de quiebre	Parámetros modelados	Monómeros
Viscosidad	Duerksen y Hamielec (1968)	sí	k_t, f	S
	Brooks (1977)	sí	k_t	MMA
Conversión o fracción peso del polímero	Ray (1977)	sí	k_t	S, MMA
	Hui y Hamielec (1972)	sí	k_t, k_{th}, C_m	S
Polímero	Ballard et al., (1986)	sí	k_t, k_p	MMA
	Weickert (1982)	no	k_t, f	S, MMA
	Buback (1990)	no	k_t, k_p	MMA, BA
Teoría de reptación	Tulig y Tirrell (197X)	sí	k_t	S, MMA
Anudamiento	Cardenas y O'Driscoll (1976)	sí	k_t	MMA
Teoría de volumen libre y difusión	Marten y Hamielec (1979)	sí	k_t, k_p	S, MMA
	Schmidt y Ray (1981)	sí	k_t, k_p	S, MMA
	Chiu et al., (1983)	no	k_t, k_p	MMA
	Achilias y Kisiparissides (1992)	no	k_t, k_p, f	S, MMA
	Wolf y Bos (1997)	no	k_t, k_p, f	S
	Vivaldo-Lima et al.(1994)	no	k_t, k_p, f	S

1981), en anudamientos de las macrocadenas (Cardenas y O'Driscoll,1976) o que sus fundamentos son tomados de la teoría del volumen libre (Marten y Hamielec, 1979; Schmidt y Ray ,1981; Chiu et al., 1983; Achilias y Kisiparissides,1992). Debe mencionarse que debido a que el efecto gel se presenta a una cierta conversión en donde los pronósticos divergen de la polimerización en solución, algunas propuestas requieren de puntos críticos

o de quiebre (estos se determinan como otro parámetro adicional de ajuste), que puede ser conversión, peso molecular, viscosidad etc.

En la Tabla A4.2 se hace un resumen de los artículos más representativos. En esta Tabla también se presentan los parámetros que se estiman, cabe mencionar que a pesar de que aparecen por ejemplo k_t , como un solo parámetro, dado que éste presenta una funcionalidad muy compleja, dentro de la función surgen varias “constantes” a ser evaluadas y esto se complica conforme más parámetros se quieren evaluar. En todos estos trabajos, la forma en la que se han abordado los problemas de modelado ha sido suponer funcionalidades *a priori* de las funciones a evaluar, y mediante mediciones experimentales de conversión, y peso molecular numeral y ponderal, se validan o desechan las funciones propuestas para los parámetros a modelar. La validación ha sido siempre en estos trabajos mediante métodos de regresión integral.

A4.3 Ecuaciones de cambio

Efectuando un balance de especies basados en las reacciones de la Tabla A4.1 se obtiene:

$$\frac{1}{V} \frac{dMV}{dt} = -k_p MP - k_r MP$$

$$\frac{1}{V} \frac{dRV}{dt} = R_i - k_t RM$$

$$\frac{1}{V} \frac{dP_1V}{dt} = k_t RM + k_r M(P - P_1) - k_t P_1 P - k_p MP_1$$

$$\frac{1}{V} \frac{dP_nV}{dt} = k_p M(P_{n-1} - P_n) - k_r MP_n - k_t P_n P$$

$$\frac{1}{V} \frac{dD_nV}{dt} = k_{td} P_n P + k_r MP_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_n P_{n-m}$$

En estas expresiones las variables que no han sido definidas son: M concentración de monómero (mol l^{-1}), V es el volumen del reactor (l) y P_j y D_j son las cadenas vivas y muertas respectivamente, que tienen j unidades de longitud y $P = \sum_{j=1}^{\infty} P_j$ es la concentración total de especies vivas (Dotson et al., 1996).

Aplicando la técnica de generación de momentos se obtiene (Dotson et al., 1996).:

$$\frac{dMV}{dt} = \lambda_o(1-x)(k_p + k_{tr})/V$$

$$\frac{d\lambda_o}{dt} = R_iV - k_{tr}\lambda_o^2/V$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = R_iV + (k_pMV\lambda_o - k_{tr}MV(\lambda_1 - \lambda_o) - k_t\lambda_o\lambda_1)/V$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = R_iV^2 + (k_{tr}MV\lambda_o + k_pMV(2\lambda_1 + \lambda_o) - k_{tr}MV\lambda_2 - k_t\lambda_o\lambda_2)/V$$

$$\frac{d\mu_o}{dt} = ((k_{td} + \frac{1}{2}k_{tc})\lambda_o^2 + k_{tr}MV\lambda_1)/V$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = ((k_{td} + k_{tc})\lambda_o\lambda_1 + k_{tr}MV\lambda_1)/V$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{td}\lambda_o\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_o\lambda_{21} + \lambda_1^2) + k_{tr}MV\lambda_2)/V$$

En estas expresiones el lado izquierdo de las ecuaciones tiene dimensiones de moles por unidad de tiempo, λ_i (mol) es el momento i-ésimo de la población de radicales vivos ($= \sum_{j=1}^{\infty} j^i P_j$) y μ_i (mol) es el momento i-ésimo de la población de radicales muertos ($= \sum_{j=1}^{\infty} j^i D_j$) y R_i ($\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$) es la rapidez de iniciación.

Efectuando la suposición del pseudoestado estacionario en los radicales vivos ($\frac{d\lambda_i}{dt} = 0$) y

suponiendo únicamente terminación por acoplamiento (Odian, 1981) se obtiene ($\dot{x} = dx/dt$):

$$\dot{x} = (1 - x)(K_p + K_{tr})R_i^{1/2}, \quad t \in T_b = [0, t_b], \quad x \in X_b = [0, 1] \quad (1a)$$

$$\dot{\mu}_0 = R_i V/2 + mK_{tr}R_i^{1/2} \quad (1b)$$

$$\dot{\mu}_2 = \frac{R_i V [m^2(K_p + 2K_{tr})(3K_p + 2K_{tr}) + 2R_i V^2] + m(K_p + K_{tr})R_i^{1/2} [m^2 K_{tr}(2K_p + K_{tr}) + 5R_i V^2]}{(mK_{tr} + VR_i^{1/2})^2} \quad (1c)$$

$$y_x = x, \quad y_n = M_0 \mu_1 / \mu_0, \quad y_w = M_0 \mu_2 / \mu_1 \quad (2)$$

en donde,

$$m = m_0(1-x), \quad M_n = M_0 \mu_1 / \mu_0, \quad M_w = M_0 \mu_2 / \mu_1, \quad K_p = k_p/k_t^{1/2}, \quad K_{tr} = k_{tr}/k_t^{1/2}$$

t_b es el tiempo final de reacción y T_b es el intervalo correspondiente, x es la conversión fraccional de monómero, y_x es su valor (experimental) medido, y X_b es el intervalo correspondiente. m (mol) es la concentración de monómero y m_0 es su valor inicial, M_0 (g mol⁻¹) es el peso molecular de la unidad repetitiva, V (l) es el volumen de reacción [= $V_0(1 - e x)$], e [= $(d_p - d_m)/d_p$] es la contracción volumétrica en donde d es la densidad (del monómero subíndice m o polímero subíndice p), M_n (or M_w) es el peso molecular numeral (o ponderal) promedio y y_n (o y_w) es su valor medido (experimentalmente).

Conclusiones

Es posible notar que los parámetros que aparecen en el sistema descrito son : R_i , k_{tr} , k_p , k_t y dependiendo de la funcionalidad propuesta para cada uno de éstos, muchos más parámetros resultarán para su estimación dado que cada una de estas “constantes” llevará dentro de éstas diversas funcionalidades con aún más parámetros. Las medidas

experimentales generalmente utilizadas para estimar los parámetros que aparecen son la conversión y el peso molecular promedio numeral y ponderal. La pregunta obvia sería ¿es posible saber si todos los parámetros que aparecen pueden realmente ser estimados con unicidad? y ¿existe alguna zona experimental que proporcione mayor o menor información?

APÉNDICE 5.

MÉTODO INTEGRAL DE REGRESIÓN

Resumen: En esta sección se discuten las técnicas de regresión no lineal que se han empleado para estimar parámetros y discriminar modelos en ingeniería química. Para la discriminación se utilizan las herramientas estadísticas tradicionales. Se utilizará como caso de estudio (sin ser limitativo) el muy conocido sistema 0-1 intervalo II de la polimerización en emulsión (Gilbert, 1995). Primero se presenta un estudio con datos simulados evaluando dos modelos candidatos. Finalmente se presenta el estudio con datos experimentales reales (López de Arriba et al., 1990) en donde tres modelos son comparados y se concluye que la discriminación no es posible con esta técnica.

A5.1 Estudio con datos simulados

Para tener un punto de la comparación bien definido donde la solución a los problemas de estimación son de antemano conocidos, en esta sección los problemas de la estimación y de discriminación se abordan con datos simulados.

Estimación de dos parámetros

Bajo las suposiciones normales (Gilbert, 1995; López de Arriba *et al.*, 1990) la polimerización de la emulsión 0-1 (intervalo II) con el mecanismo de salida de radicales de primer-orden es descrito por dos ecuaciones diferenciales (ver el Apéndice 3).

$$M1: \quad \dot{c} = an, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad \dot{n} = r - (2r + k)n, \quad n(0) = n_0, t \in [0, t_c] \quad (A5.1)$$

donde c es la conversión del monómero, n es el número promedio de radicales por partícula, y es la medida de la conversión, $[0, t_c]$ es el intervalo de tiempo experimental, r y k son coeficientes de entrada y de salida, respectivamente, $a = k_p(M_p/M_o) (N/N_a)$, k_p es la constante de propagación, M_p es la concentración del monómero en las partículas, M_o es su

valor inicial global, N es el número de partículas, y N_a es el número de Avogadro. Los valores del par $(r, k) = (3.9, 1.45) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ se tomaron de Gilbert (1995), y el de $a = 1.66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ fue determinado con un ajuste de regresión no lineal sobre un conjunto de corridas reportado en ese mismo trabajo. La conversión correspondiente $y(t) = c(t)$ y número promedio de radicales $n(t)$ se muestra en Figura A5.1.

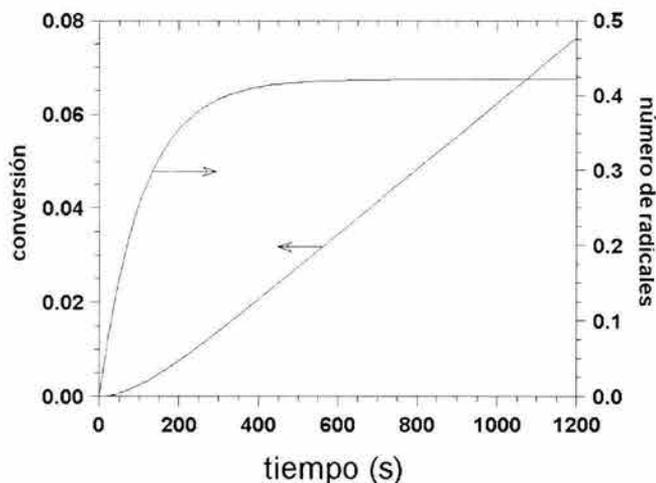


Fig. A5.1. Evolución de la conversión y del número de radicales promedio

Siguiendo la formulación de Gilbert (1995), en donde la constante “a” debe ser obtenida de un experimento independiente, consideremos que el experimento transitorio se describe de hecho por el modelo de primer orden (ec 1), y que el par de parámetros (r, k) debe estimarse de los datos de la función de conversión $y(t)$. La aplicación de la regresión no lineal sobre el intervalo de tiempo entero $[0, t_e]$, con el modelo M1 y los datos $y(t)$ limpios (es decir, sin ruido o error experimental), y la función de costo

$$\min_{(r, k)} \int_0^{t_e} e^2(\tau) d\tau, \quad e(t) = c(t) - y(t) \quad (\text{A5.2})$$

obtiene una reconstrucción única de los parámetros $(\rho, \kappa) = (r, k)$ que es casi exacta dentro del error numérico. La gráfica de residuos normalizada (con respecto a la desviación estándar residual) se muestra en Figura A5.2, y la regresión tiene el siguiente reporte de

ajuste: el coeficiente de determinación múltiple $R^2 = 1.0$, variación explicada a inexplicada $(1 - R^2) = 0$, suma residual normalizada cuadrada (con respecto al error de covarianza medida $\sigma^2 = 1 \times 10^{-6}$ del instrumento, con 61 datos igualmente espaciados) $\Xi^2 = 3.4308 \times 10^{-11} \ll \chi^2(0.005, 59) = \Xi^{2*} \approx 92$, en donde (Mikhail y Ackermann, 1976) $\chi^2(\alpha, d)$ es la distribución chi-cuadrada con d grados de libertad y un nivel de significancia α . Como se esperaba, este reporte de ajuste de datos es excelente porque la regresión se ha hecho con el modelo M1 exacto.

Supongamos ahora que los datos se generan con el mecanismo "real" de primer-orden de salida (ec A5.1), y que la estimación del parámetro se hace con la creencia que hay un mecanismo de segundo orden de salida (Gilbert, 1995), según el modelo,

$$M2: \quad \dot{c} = an, \quad c(0) = c_0, \quad y = c; \quad \dot{n} = r - (2r + kn)n, \quad n(0) = n_0 \quad t \in [0, t_e] \quad (A5.3)$$

En este caso, la regresión no lineal (ec A5.2) proporciona la estimación de los "seudo-parámetros" $(\rho^0, \kappa^0) = (3.656, 3.258) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ con un error de la conversión, predicción-datos, gráficamente imperceptible, la gráfica normalizada de los residuos se muestra en la Figura A5.2. y el reporte de ajuste es como sigue: $R^2 = 0.999999641$, $(1 - R^2) = 3.59 \times 10^{-7}$, $\Xi^2 = 3.92 \times 10^{-2} \ll \Xi^{2*} \approx 92$ (también con $\sigma = 0.001$ y 61 datos igualmente espaciados). De la comparación de esta gráfica de residuos con los del caso del modelo perfecto, uno saca la conclusión que, con una desviación típica σ del error de un instrumento estándar, los modelos correcto e incorrecto ajustan los datos con una alta probabilidad (cercana a uno), y que ambos modelos el correcto (M1) e incorrecto (M2) ajustaron los datos con una alta probabilidad mayor que 0.995, implicando que no se puede discriminar.

Consideremos ahora un regresión con la siguiente funcional de costo integro diferencial (Morrison, *et al.*, 1994; Casey, *et al.*, 1994)

$$\min_{(r, k)} \int_0^{t_e} [e^2(\tau) + w_1 \dot{e}(\tau) + w_2 \ddot{e}(\tau)] d\tau \quad (\text{A5.4})$$

donde el par de pesos $(w_1, w_2) = (10^3, 10^5)$ se fija para ponderar los valores relativos de la derivadas. Con un reporte de ajuste que es ligeramente peor que los obtenidos en el caso de la regresión integral (ec A5.2), con esta regresión se obtiene el estimado de los "pseudo-parámetros" $(\rho^o, \kappa^o) = (3.735, 3.374) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ muy cercana a los que se obtuvieron con el regresor integral (ec A5.2), con una predicción similar de la conversión y el reporte de ajuste. Esto significa que la regresiones integral (ec A5.2) y la integro-diferencial (ec A5.4) pueden ajustar igualmente bien los datos, pero ninguna puede lograr la tarea de la discriminación.

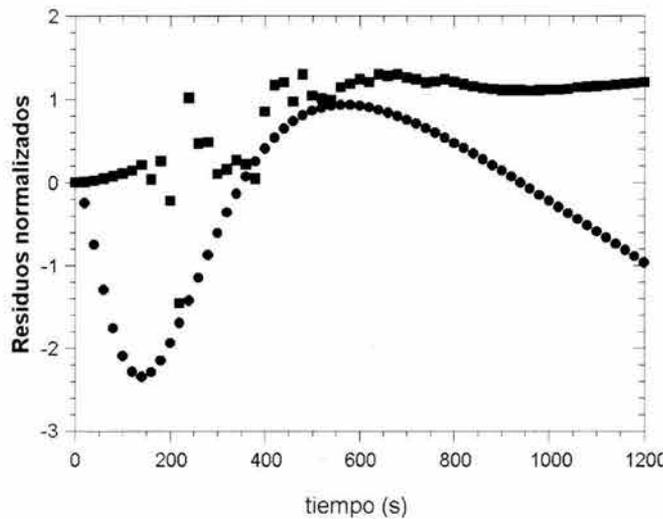


Figura A5.2 2. Gráfica de residuos normalizados (con respecto a los datos de desviación estándar) para M1:M1 (■) y M1:M2 (●).

Estimación de tres parámetros

Cuando los datos se generan por modelo M1 y se requiere que el regresor ajuste la tercia de parámetros (a, r, k) sobre el intervalo completo con el mismo modelo M1, el regresor obtiene buenos ajustes con soluciones múltiples, dependiendo del estimado inicial. Lo

mismo se observa cuando los parámetros se estiman con el modelo incorrecto (M2). Esto sugiere que hay una sobre parametrización tal que las soluciones de los ajustes de los parámetros yacen en una curva unidimensional en el espacio de tres parámetros, o equivalentemente, que hay un número infinito de soluciones del parámetro que ajustaron bien los datos sin tener en cuenta cuál fue el modelo (M1 o M2) empleado en la regresión. Resumiendo, no pueden ajustarse tres parámetros con unicidad con los modelos M1 ni M2, y esto deja fuera la posibilidad de la discriminación de modelos. Esto concuerda con el reporte anterior en donde pueden determinarse sólo dos parámetros y no puede hacerse ninguna discriminación de modelos cuando la regresión se ejecuta sobre el intervalo transitorio entero (Asúa y de la Cal, 1991). El asunto sobre qué parámetros pueden estimarse se discutirá más adelante desde un punto de vista de teoría de observabilidad.

Regresión por tramos

Hasta aquí, el método de la regresión ha sido aplicado a lo largo del período transitorio completo $[0, t_c]$ que es el procedimiento común empleado en los problemas de ingeniería química. Motivados por la idea de rastrear los parámetros variantes en tiempo en los sistemas orientados a la teoría de control (Gelb, 1978), por contraparte de submuestras de datos en el campo especializado de análisis estadístico (Box, Hunter y Hunter, 1978; Bates y Watts, 1988), y por el enfoque determinístico de regresión generalizado hacia los observadores (López de Arbina, *et al.*, 1990) no lineales, en esta sección el problema de la discriminación se aborda con un esquema secuencial de regresión por tramos.

Con la idea de obtener una sucesión $\{\pi_i\} := \{\pi_1, \dots, \pi_6\}$ de estimaciones del parámetro a lo largo del transitorio, la regresión se aplicó secuencialmente a lo largo de seis

subintervalos de igual tamaño, $T_i = [0, 200]s.$, $[1000, 1200]s.$ Ambos modelos, el correcto y el incorrecto, dieron gráficos de residuos normalizados similares, y valores de Ξ^2 por intervalo de uno a tres órdenes de magnitud menores que los obtenidos por el esquema del intervalo completo. En el caso del modelo correcto, la regresión secuencial reconstruyó el par de parámetros de manera única singularmente en cada uno de los primeros tres subintervalos: $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3$, y se obtuvieron ajustes múltiples en cada uno de los últimos tres subintervalos.

a) M1(generator de datos)-M1(modelo de regresión)

*** un valor de una solución múltiple.**

intervalo	ρ	κ	R^2	$1-R^2$	Ξ^2
1-1200	0.0039	0.00145	1.0000	0	3.4308E-11
0-200	0.0039	0.00145001	1.0000	0	4.5578E-13
200-400	0.00390032	0.0014502	1.0000	0	6.3072E-10
400-600	0.00390635	0.00145255	1.0000	0	1.0822E-09
600-800*	0.03681547*	0.01385541*	1.0000	3E-09	4.5661E-10
800-1000*	0.00546755*	0.00203413*	1.0000	0	2.3792E-08
1000-1200	0.00963487*	0.00358246*	1.0000	0	1.4506E-08

b) M1(generator de datos)-M2(modelo de regresión)

intervalo	ρ	κ	R^2	$1-R^2$	Ξ^2
1-1200	0.00365567	0.00325702	0.999999641	3.59E-07	3.9242E-02
0-200	0.00378835	0.00459102	0.999998917	1.08E-06	1.8140E-04
200-400	0.00419256	0.00407806	0.999999937	6.3E-08	1.4717E-04
400-600	0.00816095*	0.00757803*	0.999999985	1.5E-08	1.2698E-04
600-800	11.1271772*	9.96663743*	0.999999995	5E-09	9.3177E-05
800-1000	0.01640761*	0.01446874*	1	0	6.2415E-06
1000-1200*	0.01723084*	0.01520036*	1	0	6.2769E-08

Tabla A5.1 . Reporte estadístico de una regresión por tramos; (a) modelo perfecto, (b) modelo incorrecto

En el caso del modelo incorrecto se observó la misma conducta, sólo que el patrón de ajuste múltiple empezó desde el primer intervalo: $\pi_1 \neq \pi_2$. En ambos casos la estimación de sucesión de parámetro variante-en-tiempo $\{\pi_1, \dots, \pi_6\}$ (el decir, una función en forma de escalera) tuvo un período de la solución inicial única (T_1 a T_3 con el modelo M1, y T_1 a T_2 con el modelo M2) seguido por una estructura compleja de multiplicidad de bifurcación en cascada. Los resultados correspondientes y los reportes de ajuste se presentan en Tabla A5.1 (* denota una de múltiples soluciones. Ξ^2 y Ξ^{2*} se calculan con 11 residuos equidistantes en cada subintervalo). Como puede verse en la tabla, en el caso del modelo correcto el regresor secuencial por-tramos obtuvo una reconstrucción única y exacta de los ajustes de los parámetros en cada uno de los primeros tres subintervalos (es decir, $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 = p$). En el caso del modelo incorrecto, el mismo regresor obtuvo ajustes de parámetros únicos en cada uno de los primeros dos subintervalos, con valores distintos (es decir, $\pi_1 \neq \pi_2$), los cuales no coincidían con el obtenido (π) al efectuar la regresión sobre el intervalo completo (es decir, $\pi_1 \neq \pi$, $\pi_2 \neq \pi$).

En otras palabras, mientras que con el modelo correcto se obtiene una secuencia de parámetros estimados invariante-en-tiempo sobre los tres subintervalos del período inicial [0, 600]s, con el modelo incorrecto se obtiene una secuencia variante-en-tiempo a lo largo del período inicial [0, 400]s de dos subintervalos. Haciendo caso omiso a la presencia de zonas secuenciales con multiplicidad, estos resultados sugieren que la secuencia del parámetro variante-en-tiempo (o invariante) puede considerarse como una manifestación de inconsistencia del modelo (o consistencia). Para que esta relación, lo correcto del modelo y la secuencia de la invariancia del modelo, pueda volverse un criterio de discriminación, se requieren argumentos físicos soportados o teóricos para

poder eliminar los datos en las zonas de multiplicidad de parámetros (una para cada modelo candidato). De lo contrario, deberá elaborarse un esquema numérico (del tipo bifurcación-continuación) para rastrear la prolongación "adecuada" del período inicial de secuencia única, preferentemente con subintervalos pequeños, pero la tal tarea puede volverse muy complicada o intrazable.

A5.2 Estudio con datos experimentales

Habiendo estudiado el caso de polimerización intervalo II con datos simulados, ahora el mismo problema es considerado con datos experimentales reales. Para este propósito, permítanos

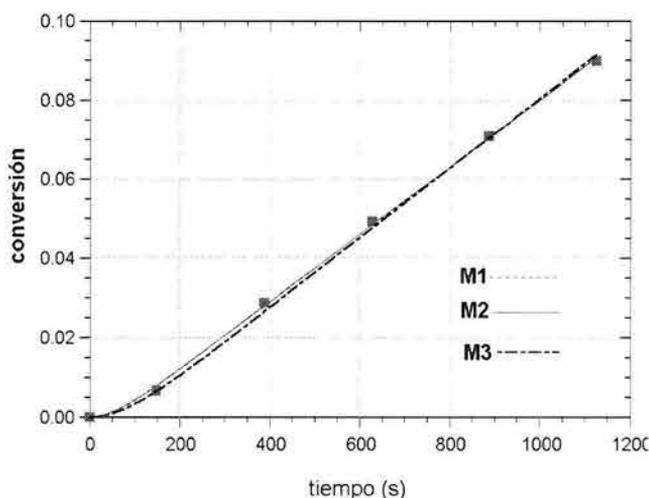


Figura A5.3. Datos experimentales reportados por López de Arbina *et al.* (LA)(1990) ($I_0 = 6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, $N_p = 1.45 \times 10^{14} \text{ parts. cm}^3$) y un ajuste de regresión con parámetros-constantes ajustando los modelos de primer-orden (—), segundo-orden (- - -) y el modelo de LA (- - - -).

evocar los datos experimentales (Figura A5.3) de López del Arbina *et al.*(1990) (LA) ($I_0 = 6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$, en su Fig. 1a) con el período más largo al régimen del estado-estacionario y consideremos tres modelos candidato: modelo de primer-M1 (ec A5.1) y

segundo-M2 orden (ec A5.3) con respecto a salida de radicales discutidos anteriormente, y el modelo de LA(1990) (allí llamado Modelo 1), con el mecanismo de generación de radicales en la fase acuosa:

$$M3: \dot{c} = a n, c(0) = c_0; \dot{n} = k_a q(n, k_a, k_L, t) - [2k_a q(n, k_a, k_L, t) + k_L]n, n(0) = n_0 \quad (A5a, b)$$

$$q(n, k_a, k_L, t) = \{[(k_a N/N_a)^2 + 8 k_t (2fk_d I_0 \exp(-k_d t) + nk_L N/N_a)]^{1/2} - k_a N/N_a\} / (4k_t) \quad (A5c)$$

donde k_a y k_L son los coeficientes de entrada y de salida respectivamente, $q(n, k_a, k_L, t)$ es una función no lineal que determina la concentración $R = q(n, k_a, k_L, t)$ de radicales en la fase acuosa, k_t es la constante de la terminación, $I(t) = I_0 \exp(-k_d t)$ es la concentración de iniciador a lo largo de la reacción, I_0 es su concentración inicial, y f su eficiencia. En la Tabla A5.2, se presentan los valores de los parámetros reportados por LA (1990).

Tabla A5.2. Valores de los parámetros reportados por López de Arbina et al., (1990)

Parámetro	Valor reportado (López de Arbina et al., 1990)
k_p	$3.76 \times 10^5 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
M_p	$5.01 \times 10^{-1} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$
N	$1.45 \times 10^{14} \text{ (parts cm}^{-3}\text{)}$
k_L	$1.40 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
k_a	$3.70 \times 10^7 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
f	$6.00 \times 10^{-1} \text{ (-)}$
k_d	$5.80 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
I_0	$6.00 \times 10^{-8} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$
k_t	$7.00 \times 10^{10} \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$

Cuando $R = q(n, k_a, k_L, t)$ se supone que es constante y $r = k_a R$, el modelo precedente se reduce al modelo de primer orden (ec A5.1) de salida de radicales. Como se muestra en la

Figura A5.3, los datos experimentales de LA básicamente exhiben las mismas características (vea la Figura A5.1) que el modelo de primer orden: presenta una respuesta exponencial inicial (hasta ~ 300 s) seguido por un comportamiento de rampa límite (hasta ~ 1200 s). Dado que solamente hay seis datos experimentales, subsecuentemente un esquema de regresión por tramos secuencial no está justificado, y por consiguiente, la regresión se aplicará sobre el intervalo completo. Efectuando lo anterior, los resultados pueden compararse con los reportados en el estudio precedente de regresión con datos simulados sobre el intervalo completo.

En los tres casos ($a = 4.597 \times 10^{-4}$) con dos parámetros ajustables [(r, k) en las ecs A5.1 y A5.3, y (k_a, k_L) en la ec A5.5], la versión discreta en tiempo ($N = 6$ son el número de datos experimentales en Figura A5.2) del regresor no lineal (ec A5.2)

$$\min_{(r, k) \text{ or } (k_a, k)} \sum_{i=1}^N e_i, \quad e_i = c(t_i) - y(t_i) \quad (\text{A5.6})$$

produjo el reporte del ajuste pares de parámetros [$R^2, (1 - R^2)$, así como Ξ^2 con $\sigma = 0.001$ y 6 puntos de medición] descritos en la Tabla A5.3. Las gráficas de residuos normalizados se muestran en la Figura A5.4, para los tres modelos candidato. Como puede verse en Figura A5.4, M1 y M2 tienen las tendencias similares de los residuos, y M3 exhibe un comportamiento ligeramente más malo. Según la Tabla A5.3 y el valor $\Xi^{2*} \approx 15$ crítico, los tres modelos candidato ajustan los datos con alta de probabilidad (mayor que 0.995), implicando que ninguno puede discriminarse a la luz del error de covarianza σ^2 típica de la medición.

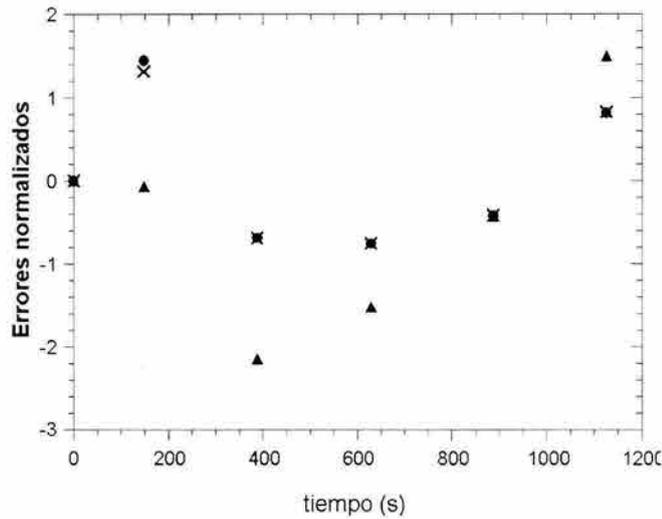


Figura A5.4. Gráfica de errores normalizados para los datos experimentales M1 (λ), M2 (\times) and M3 (\blacktriangle).

Modelo	Parámetro 1	Parámetro 2	R^2	$1 - R^2$	χ^2
ec A5.5	$\kappa_a^\circ = 1.2909 \times 10^{14}$	$\kappa_L^\circ = 1.4545 \times 10^{-2}$	0.999445699	5.54×10^{-4}	9.07
ec A5.1	$\rho_1^\circ = 3.1765 \times 10^{-3}$	$\kappa_1^\circ = 1.0808 \times 10^{-2}$	0.999763628	2.36×10^{-4}	3.87
ec A5.3	$\rho_2^\circ = 2.4659 \times 10^{-3}$	$\kappa_2^\circ = 4.5311 \times 10^{-2}$	0.999785810	2.14×10^{-4}	3.51

Tabla A5.3. Reporte de error y de los parámetros obtenido con un ajuste de parámetros-constante (sobre el intervalo completo) para los tres modelos candidatos (ecs A5.1, A5.3 y A5.5).

Cuando se le pidió al regresor ajustar la tripleta de parámetros $[(a, r, k)$ en la ecs A5.1 y A5.3, y (a, k_a, k_L) en la ec A5.5], de manera similar a la discutida en el estudio de la simulación, la regresión sobre el intervalo completo desplegó multiplicidad del tipo sobre parametrización.

Comentarios para concluir.

Los resultados precedentes en el sistema de polimerización en emulsión, intervalo II, obtenidos con datos simulados y experimentales a lo largo del intervalo transitorio completo concuerdan con los obtenidos en los extensos estudios anteriores con datos

(López de Arbina, 1990) experimentales: sólo dos parámetros pueden ser determinados (Asúa y de la Cal, 1991), la discriminación de modelos no puede hacerse, sin importar la complejidad del modelo(López de Arbina *et al.*, 1990). La aplicación del esquema de regresión secuencial por tramos al mismo problema de la polimerización sugirió la posibilidad de establecer un criterio de discriminación de modelos relacionando la incorrección del modelo con una secuencia del parámetro variante en tiempo sobre el ajuste con unicidad sobre el período inicial, con la condición de que los datos a lo largo de la zona de multiplicidad de parámetros sea ignorada o de que un esquema adecuado sea establecido para rastrear una prolongación válida (en cierto sentido por ser definido) de la secuencia inicial única. En el caso particular del sistema del intervalo II de emulsión, el ignorar los datos en el último período del experimento está en contra de lo que se ha hecho en los extensos estudios de modelado y ajustes de parámetros. El estudio de esta posibilidad de discriminación con un respaldo teórico y con una interpretación física constituye los puntos que motivan y guían el punto de partida para el enfoque que se presenta en los Capítulos 2 y 4.