

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con reconocimiento de validez por decreto presidencial del 3 de abril de 1981.



«Optimización de mezclas de propelentes para productos en aerosol, considerando factores económicos, de seguridad y ambientales»

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

RODRIGO VELÁZQUEZ GUILLÉN

Director del trabajo:

Dr. Martín Rivera Toledo

Lectores:

Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón

Dr. Juan Martínez Gómez

Resumen

Los productos en aerosol representan un segmento en crecimiento en el mercado de los productos de consumo masivo y con una importante proyección hacia el futuro. Para su correcto desempeño, requieren en su mayoría del uso de gases licuados («propelentes») que están contenidos a presión dentro del recipiente con producto. Entre las propiedades clave que requieren estos propelentes están la alta volatilidad y ser inertes químicamente con el fin de no interferir con el resto de ingredientes en la formulación; esto hace que el universo de posibles sustancias a seleccionar sea limitado, y que se conforme de sustancias que son altamente inflamables o que tienen un alto potencial de calentamiento global (o ambos). Desde un punto de vista de seguridad, almacenar sustancias inflamables y bajo presión representa un riesgo elevado de incidentes de incendio y explosión. Por otro lado, el diseño de un producto tipo spray que utiliza gases licuados significa que necesariamente la mezcla propelente será expulsada a la atmósfera junto con el producto, con consecuencias negativas sobre el ambiente en el caso que se trate de sustancias con un potencial de calentamiento global elevado.

Mientras avanza la agenda de investigación y desarrollo de nuevas sustancias propelentes que sean seguras, amigables con el medio ambiente y competitivas en costo, es relevante contar con una metodología que permita optimizar la composición de las mezclas propelentes buscando el mínimo impacto en indicadores económicos, de seguridad y ambientales. En este trabajo se presenta un modelo de optimización multiobjetivo que selecciona entre un conjunto de sustancias propelentes, aquellas que formen la mezcla que además del mínimo costo, logre los menores impactos ambientales y los menores riesgos de seguridad en su manejo. Para ello, se modela el equilibrio líquido-vapor de la mezcla utilizando la ecuación de estado de Peng-

Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado clásica de Van der Waals. La función objetivo económica es la suma ponderada del costo de cada componente de la mezcla; la función objetivo de seguridad se formula utilizando el Índice Dow de Incendio y Explosión para la mezcla; la función objetivo ambiental es la suma ponderada de los valores de potencial de calentamiento global de cada compuesto presente.

El modelo de optimización se resolvió en GAMS[®] siguiendo una secuencia evolutiva: iniciando con un planteamiento NLP con equilibrio líquido-vapor ideal hasta llegar al planteamiento MINLP con equilibrio líquido-vapor riguroso. La composición óptima reportada como solución del problema MINLP riguroso cumple con los objetivos planteados, es económicamente viable y es físicamente factible. El resultado fue verificado satisfactoriamente utilizando un simulador de procesos para comprobar la consistencia termodinámica así como las propiedades de la mezcla en el equilibrio.

Dedicatorias

A mi esposa Gaby, gracias por apoyarme durante este proceso.

A mi hija Julieta.

Agradecimientos

En primer lugar quiero dar las gracias al Dr. Martín Rivera por su dirección durante la realización de este trabajo y en general durante todo el programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Agradezco al Dr. Iván Quevedo por haberme convencido de inscribirme a la Maestría y por su soporte para poder llevarla a tiempo parcial.

Gracias también a los profesores: Mtra. Ma. Cristina Marquina, Dr. Alberto Ruiz Treviño y Dr. Mario Vizcarra por que a través de sus clases me dieron las herramientas necesarias para abordar y resolver el problema planteado.

A los lectores de mi trabajo de titulación: Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón y Dr. Juan Martínez Gómez por sus recomendaciones, así como a la planta de sinodales.

Por último, agradezco a Alicia Martínez y Norma Ramírez el soporte administrativo que nos brindan a todos los alumnos del programa.

Índice general

Resumen	i
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
1. Introducción	12
1.1. Historia de los sprays en aerosol	12
1.2. Los productos en aerosol	14
1.3. Los gases y el calentamiento global	17
1.4. Propelentes para sprays en aerosol	20
1.5. Motivación	22
1.6. Antecedentes	23
1.7. Objetivos	24
1.7.1. Objetivo General	24
1.7.2. Objetivos Particulares	25

2. Marco Teórico	26
2.1. Funcionalidad de los sprays en aerosol	26
2.2. ELV en los sprays en aerosol	30
2.3. Riesgos en el manejo de propelentes	37
2.3.1. Modelamiento para incendio y explosión	41
2.4. Impacto ambiental de los propelentes	56
2.4.1. Potencial de calentamiento global	56
2.4.2. Compuestos orgánicos volátiles y generación de ozono troposférico	57
3. Metodología	67
3.1. Optimización	67
3.1.1. Condiciones de optimalidad	69
3.1.2. Métodos de optimización no lineal	70
3.2. Optimización multiobjetivo	72
3.2.1. Principios de la optimización multiobjetivo	73
3.2.2. Métodos para la optimización multiobjetivo	79
3.3. Planteamiento de las funciones objetivo	87
3.3.1. Función objetivo para factores económicos	87
3.3.2. Función objetivo para factores de seguridad	88
3.3.3. Función objetivo para factores ambientales	96
3.4. Formulación del problema multiobjetivo	98

3.5. Estrategia de solución	105
3.6. Herramienta de solución	108
4. Resultados	110
4.1. Caso de estudio	110
4.1.1. Conjunto de propelentes	113
4.1.2. Datos para Equilibrio Líquido-Vapor	114
4.1.3. Datos para Índice de Incendio y Explosión	117
4.1.4. Datos para Impacto Ambiental	117
4.1.5. Datos de Precio de Materiales	118
4.1.6. Marco financiero, funcional y regulatorio	119
4.2. Reporte de resultados	121
4.2.1. Solución NLP modelo ideal	123
4.2.2. Solución MINLP modelo ideal	125
4.2.3. Solución NLP modelo riguroso	126
4.2.4. Solución MINLP modelo riguroso	128
4.2.5. Selección de solución conveniente	130
4.3. Verificación	132
5. Discusión y conclusiones	137
5.1. Discusión	137
5.2. Trabajo futuro	140

5.3. Conclusiones	141
A. Soluciones a Funciones Objetivo	143

Índice de figuras

1.1. Niveles de cloro equivalente efectivo estratosférico (<i>EESC</i> , por sus siglas en inglés) en la atmósfera Antártica. Tomado de Klekociuk y Krummel [krummel]	17
1.2. Comportamiento de gas licuado y gas comprimido en un recipiente. Tomado de [platas]	21
2.1. Árbol de decisión para mezclas polares y de no electrolitos. Tomado de [carlson]	32
2.2. Algoritmo para el cálculo de la presión de burbuja a partir de una ecuación de estado cúbica. Adaptado de [bazua]	36
2.3. Procedimiento para calcular el Índice de Incendio y Explosión. Adaptado de [dow].	43
2.4. Procedimiento para calcular el Índice de Incendio y Explosión «Offset F&EI» que toma en cuenta los Factores de Bonificación para el Control de Pérdidas. Adaptado de [gupta].	48
2.5. Formato de registro del cálculo de Índice de Incendio y Explosión (F&EI) para una unidad de almacenamiento de 30 m ³ de gas propano licuado a 18 bar de presión. Adaptado de [dow].	51

2.6.	Formato de registro del cálculo del Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas en el ejemplo de la unidad de almacenamiento de propano licuado para uso como propelente de sprays en aerosol. Adaptado de [dow].	55
2.7.	Esquemas de reacción que involucran la conversión de NO a NO ₂ y formación de O ₃ . Tomado de [atkinson]	61
3.1.	Representación gráfica del espacio de decisión y el espacio objetivo, considerando un vector solución \underline{x} y un vector objetivo \underline{z}	75
3.2.	Representación de la Frontera de Pareto, el grupo de soluciones factibles dentro del espacio objetivo	76
3.3.	Vectores utopía, nadir y el peor punto para dos objetivos que se quieren minimizar	79
3.4.	Ajuste por mínimos cuadrados para función de F&EI $f(P^{\text{sat}}, V)$	91
3.5.	Secuencia de solución para el problema de optimización MINLP107	
4.1.	Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso NLP ideal.	123
4.2.	Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso MINLP ideal.	126
4.3.	Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso NLP riguroso.	127
4.4.	Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso MINLP riguroso.	129
4.5.	Región de solución conveniente en la frontera de Pareto para el caso de estudio	131

-
- 4.6. Curva envolvente $P - T$ para mezcla solución, calculada en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson 133
- 4.7. Diagrama de flujo para la simulación de una lata de aerosol desodorante utilizando el módulo de tanque flash en DWSIM 6.0 134
- 4.8. Curva envolvente $P - T$ para mezcla desodorante, calculada en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson 136

Índice de tablas

2.1. Presión máxima de llenado para productos en aerosol, por país o región. Adaptado de Walendowski y col. [ADD]	28
2.2. Presión máxima permitida en Europa para un recipiente que contiene spray en aerosol, en función de la inflamabilidad de la mezcla propelente. Tomado de [DOUE]	29
2.3. Características de los eventos de incendio y explosión en tuberías y equipos. Datos recopilados por Lee y reportados por Khan y Abbasi [khan]	38
2.4. Eventos de riesgo relacionados con el manejo de propelentes tipo gas licuado.	40
2.5. Grado de peligro del proceso para los diferentes valores del Índice de Fuego y Explosión.	46
2.6. Valores de GWP_{100} para algunos compuestos propelentes comunes, tomados de [ipcc5]	57
2.7. Reactividades Incrementales en unidades de gramos de ozono formados por gramo de VOC emitido. Valores tomados de [carter].	63
2.8. Límites de contenido de HVOCs para desodorantes y anti-transpirantes axilares. Información tomada de [ecfr]	63

2.9. Límites de contenido para VOCs de acuerdo con la categoría de producto. Información tomada de [ecfr]	64
3.1. Error relativo medio para la aproximación de la función máximo suave, después de 50 iteraciones. Valores de F&EI generados aleatoriamente para 20 compuestos.	95
4.1. Ejemplos de formulaciones típicas para desodorantes en aerosol. A y B tomadas de [manualepa]; C tomada de [flick] . . .	111
4.2. Composición volumétrica de una unidad de desodorante siguiendo la Formulación «B» de la Tabla 4.1.	112
4.3. Parámetros y características para almacenamiento de la mezcla propelente	114
4.4. Conjunto de propelentes a ser considerado en la formulación de un desodorante base alcohol.	115
4.5. Propiedades críticas y parámetros de la ecuación de Antoine para el conjunto de compuestos propelentes elegido. P_c en bar, T_c en K y los parámetros C , D y E de la ecuación 3.51 para T en K y P^{sat} en bar.	116
4.6. Parámetros de interacción binaria k_{ij} . Calculados a partir de correlaciones en [zhang] y [gao]	116
4.7. Entalpías estándar de combustión, constantes para los polinomios de F&EI, y parámetros de regresión.	117
4.8. Parámetros ambientales de los compuestos propelentes seleccionados.	118
4.9. Precios de referencia para compuestos propelentes.	119
4.10. Solución eficiente a modelo NLP ideal.	124
4.11. Solución eficiente a modelo MINLP ideal.	125

4.12. Solución eficiente a modelo NLP riguroso.	127
4.13. Solución eficiente a modelo MINLP riguroso.	129
4.14. Solución conveniente.	132
4.15. Simulación de accionamiento de lata de desodorante utilizando el módulo de tanque flash en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson.	135
A.1. Solución NLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.	143
A.2. Solución NLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.	144
A.3. Solución MINLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.	144
A.4. Solución MINLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.	145
A.5. Solución NLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.	145
A.6. Solución NLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.	146
A.7. Solución MINLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.	146

A.8. Solución MINLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.	147
---	-----

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta la definición de un aerosol, una breve historia de su descubrimiento como un tipo especial de mezcla, y la invención y desarrollo de productos en aerosol para consumo (sprays). Se describen los efectos dañinos hacia la atmósfera que tuvieron ciertos compuestos presentes en la formulación de los sprays en aerosol y las medidas tomadas para contrarrestarlos. Posteriormente se explica el efecto que tienen sobre el fenómeno de calentamiento global ciertos gases aún usados en los sprays. Por último, se presentan los fundamentos que motivan este trabajo, así como los objetivos generales y particulares a alcanzar en esta Tesis.

1.1. Historia de los sprays en aerosol

En su sentido más general, un aerosol es una solución coloidal compuesta por finas partículas sólidas o líquidas, dispersas en el aire o en algún otro gas. En la naturaleza existen ejemplos de estas soluciones coloidales: la niebla es un aerosol formado por pequeñas gotas de agua dispersas en el aire. El humo es también un aerosol formado por las partículas que resultan de la combustión incompleta de un material, mezcladas con aire. El *smog*, al ser una combinación de humo y niebla, será también un aerosol.

Estos sistemas coloidales naturales, donde el medio de dispersión es un gas, han jugado un rol importante en fenómenos relacionados con el clima. Incluso desde el siglo XVIII, Benjamin Franklin observó que el frío inusual del invierno de 1783 podría estar relacionado con una «niebla» que se posó sobre Europa; él teorizó que la niebla estaba formada por partículas provenientes del volcán Lakagígar en Islandia. En efecto la niebla estaba formada además de por cenizas, por dióxido de azufre, cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno. Este aerosol formado por compuestos sulfurados se dispersó hacia la tropósfera y estratósfera; las pequeñas partículas de ceniza redujeron la cantidad de luz solar que llegó a la superficie terrestre, mientras que los gases sulfurados al combinarse con agua formaron aerosoles ácidos que absorbieron la radiación solar y la reflejaron de regreso al espacio [**sciam**]. Aún actualmente, la atmósfera de la Tierra contiene pequeñas gotas de H_2SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que forman un aerosol, y estas partículas resultan de la combustión de carburantes que contienen azufre así como de las erupciones volcánicas [**levine**].

De hecho, este efecto reflexivo de las partículas de aerosol en la atmósfera, ha sido en parte responsable de que la tasa de calentamiento global que experimenta el planeta sea menor que la que sugieren los modelos predictivos del clima. Además de las fuentes naturales de estos aerosoles como los volcanes, hay que considerar las fuentes artificiales: chimeneas industriales, escapes de vehículos de combustión interna, quema agrícola y otros, fuentes que a partir de la Revolución Industrial se han incrementado en gran medida. Los efectos climáticos provocados por la industrialización son complejos, sin embargo aquellos relacionados directamente con las partículas de aerosol han sido bien definidos. En la década de 1990, el investigador de la Universidad de Washington Robert Charlson junto con un grupo de científicos suecos demostraron que las partículas de aerosoles de compuestos sulfurados pueden reflejar hasta 0.6 W/m^2 de la radiación solar. Esto es equivalente a la energía radiante que ha sido capturada en la atmósfera por el dióxido de carbono previo a las actividades industriales, y la mitad de la energía atrapada por el dióxido de carbono proveniente de actividades humanas industriales. En otras palabras, los aerosoles sulfurados pudieron haber contrarrestado hasta la mitad el incremento de temperatura esperado por los modelos de calentamiento global [**sci**]. El efecto que tuvieron ciertos compuestos propelentes en la atmósfera se abordará más adelante.

Aunque en la naturaleza han existido desde siempre, los aerosoles como un producto industrial son relativamente nuevos. Los aerosoles como mezclas contenidas en un recipiente a presión datan de principios del siglo XX, aunque décadas antes algunos intentos por contener mezclas de gases y líquidos se habían concretado. En la década de 1790 aparecieron las primeras bebidas carbonatadas en Francia, sin embargo perdían el gas de carbonatación rápidamente. En 1837 Antoine Perpigna inventó un sifón con válvula incorporada que permitía mantener la gasificación por más tiempo, mientras que en 1899 los inventores Helbling y Pertsch patentaron aerosoles presurizados usando cloruro de metilo y cloruro de etilo como propelentes. No fue sino hasta el 23 de noviembre de 1927, que el ingeniero noruego Erik Rotheim patentó el primer sistema de lata con válvula que podía almacenar y dispensar productos formulados con una mezcla propelente. Aunque ha habido posteriores innovaciones, la patente de Rotheim sentaría las bases de lo que al día de hoy es el spray en aerosol, un sistema utilizado para muy diversos productos [**history**].

1.2. Los productos en aerosol

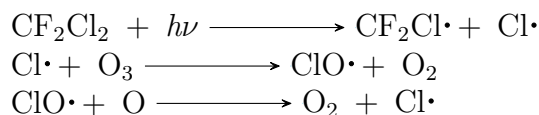
La industria de los productos en aerosol para consumidor final representa un segmento de mercado en crecimiento durante los últimos años. De acuerdo con la firma de estudios de mercado Grand View Research, se espera que en 2025 el mercado global de productos en aerosol alcance el valor de 97.98 mil millones de dólares, con una tasa de crecimiento anual compuesto de 5.49% en el periodo que va de 2019 a 2025 [**grandview**]. El mayor ritmo de crecimiento se observa en los productos destinados al cuidado personal.

Desde un punto de vista general, los productos en aerosol están constituidos por una base (el producto activo o que otorga la funcionalidad) y el propelente, el cual es típicamente un gas presurizado (normalmente inerte con respecto al producto) cuya función principal es generar presión dentro del recipiente de contención de forma que, al accionar una válvula dispensadora, el producto sea forzado fuera del recipiente logrando dispersión y atomización así como un aceptable control de la dosificación. Esta facilidad de uso y conveniencia ha hecho que los productos en aerosol estén presentes en muchos hogares alrededor del mundo: productos de cuidado personal

(desodorantes, anti-transpirantes, cremas para afeitar, shampoos, mousses), productos de cuidado del hogar (aromatizantes, desinfectantes, limpiadores, insecticidas), alimenticios (aceites de cocina), farmacéuticos, además de otros usos en industria y/o servicios especializados (limpiadores de componentes electrónicos, lubricantes, pinturas, alarmas sonoras, medicamentos, etc.).

La formulación de los aerosoles dependerá del propósito final del producto. Primero se elige la función y enseguida la mezcla base (por ejemplo, desodorante para el cuerpo con base de alcohol etílico), para después elegir el propelente adecuado de forma tal que no interfiera con la base y ésta pueda mantener su funcionalidad durante todo el tiempo de vida del producto. Es deseable entonces trabajar con propelentes que sean compuestos inertes o de baja reactividad, además de incoloros e inodoros. En el caso de formulaciones para la industria alimenticia habrá que agregar la propiedad de ser además insípidos. Adicionalmente, se desea que el propelente pueda ser contenido dentro del recipiente de producto dentro de límites razonables de presión que permitan que el producto sea funcional y pueda ser almacenado y transportado, sin representar un riesgo inaceptable de manejo. Estas restricciones limitan los compuestos que pueden ser considerados como propelentes de algún producto en aerosol.

Previo a las investigaciones de Mario Molina y Frank Sherwood Rowland que derivaron en la creación del Protocolo de Montreal, los propelentes para aerosoles más utilizados eran mezclas de compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) llamados comúnmente *Freones*. Estos compuestos eran también muy utilizados como refrigerantes y disolventes. Su baja reactividad y alta volatilidad los hacen idóneos para ser usados como propelentes en sprays en aerosol, pero estas mismas características significan que pueden permanecer en la atmósfera un largo tiempo: entre 40 y 150 años. Sin embargo, a pesar de esta relativa «longevidad», una reacción en particular hace que estas moléculas de hidrocarburos halogenados se disocien. Tal reacción ocurre en la capa atmosférica conocida como estratosfera, donde las moléculas de triclorofluorometano (CFCl_3) y diclorodifluorometano (CF_2Cl_2) se disocian fotolíticamente por efecto de la radiación ultravioleta a $\text{CFCl}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$ y a $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$ respectivamente, a altitudes entre 20-40 km. Los radicales libres creados por medio de esta reacción de descomposición fotolítica son responsables de iniciar una reacción en cadena con el ozono atmosférico, como lo demostraron Molina y Rowland en 1974 [**molina**]:



En la etapa de iniciación de la reacción, la luz ultravioleta provoca la ruptura del enlace C—Cl. Este paso libera un átomo de cloro; como se ve en la propagación de la cadena, un sólo átomo de cloro puede destruir miles de moléculas de ozono, antes de que se difunda a la capa superior de la atmósfera o reaccione con alguna otra sustancia [solomons].

El descubrimiento de Molina y Rowland derivó en una prohibición en el uso de Freones en latas de aerosol, y en un acuerdo ambiental internacional conocido como el Protocolo de Montreal, cuyo objetivo es regular la producción y consumo de cerca de 100 sustancias químicas clasificadas como sustancias que agotan la capa de ozono (ODS por sus siglas en inglés). El Protocolo de Montreal se firmó el 15 de septiembre de 1987, y permanece como el único tratado de las Naciones Unidas que ha sido ratificado por todos los países miembros: 197 [unmontreal]. En términos de resultados es uno de los tratados internacionales más exitosos, ya que ha logrado ir reparando el daño causado a la capa de ozono por los CFCs. La Figura 1.1 muestra la concentración de cloro equivalente en la atmósfera Antártica en partes por billón, como una medida directa de la efectividad del Protocolo. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados observados, aún tomará alrededor de 40 años más lograr que el agujero de ozono en la Antártica regrese al tamaño que tuvo en 1980.

En la actualidad, y con el objetivo de cumplir con el Protocolo de Montreal respecto a la protección de la capa de ozono, la industria de los sprays en aerosol ha migrado hacia hidrocarburos saturados de cadena corta (propano, butano, isobutano), éter dimetílico, o gases inertes o relativamente inertes (dióxido de carbono, nitrógeno, óxido nitroso). Por ejemplo, para productos base agua, pueden seleccionarse como propelentes mezclas de hidrocarburos, éter dimetílico, y nitrógeno. Para productos base solvente, se utilizan compuestos similares agregando también la posibilidad de utilizar dióxido de carbono, el cual no es apto para las formulaciones base agua por la formación de ácido carbónico ya que éste puede provocar corrosión en los recipientes de almacenamiento.

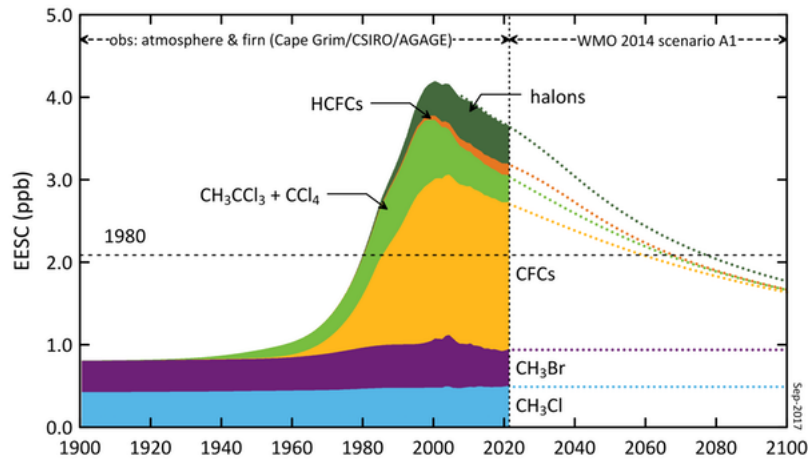


Figura 1.1: Niveles de cloro equivalente efectivo estratosférico (*EESC*, por sus siglas en inglés) en la atmósfera Antártica. Tomado de Klekociuk y Krummel [krummel]

Con un menor potencial impacto a la capa de ozono respecto a los CFCs, se introdujeron los compuestos hidroclorofluorocarbonados (HCFCs) y más recientemente, se extendió el uso de los compuestos hidrofluorocarbonados (HFCs), que a diferencia de los CFCs y HCFCs, poseen un potencial de impacto a la capa de ozono prácticamente nulo al no contener cloro. Sin embargo, en mayor o menor medida, todos estos compuestos pueden impactar negativamente desde el punto de vista de cambio climático a través de su potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés).

1.3. Los gases y el calentamiento global

El potencial de calentamiento global de una sustancia tiene que ver con su capacidad para absorber energía radiante. La principal fuente de energía para la Tierra es la radiación electromagnética proveniente del Sol, parte de la cual es absorbida por la atmósfera y el resto incide sobre la superficie; esta energía debe ser disipada de algún modo o de lo contrario la temperatura en el planeta se incrementaría continuamente. El mecanismo a través del cual la Tierra pierde parte de esa energía que recibe del Sol es la radiación de vuelta

al espacio, principalmente radiación emitida desde la superficie del planeta. En ese sentido, es crítico para la vida en la Tierra que el balance de energía se mantenga constante. Una hipótesis sobre la extinción masiva de dinosaurios en el periodo Cretáceo sostiene que ésta fue causada por el polvo atmosférico generado por el impacto de un asteroide; este polvo bloqueó durante muchos años la radiación proveniente del Sol, provocando un enfriamiento global [alvarez]. Este fenómeno, a una escala mucho mayor, es en esencia el mismo sobre el cual teorizó Benjamin Franklin respecto al clima inusualmente frío en el año 1783, como se expuso en la sección 1.1.

Así como es importante recibir la energía suficiente desde el Sol para mantener una temperatura adecuada para la vida que conocemos, es necesario que parte de la radiación recibida no regrese de vuelta al espacio. Joseph Fourier demostró que si no existiera esta acumulación la temperatura promedio en el planeta sería -15°C en lugar de los, aproximadamente, 14°C observados. Posteriormente, John Tyndall demostró que el dióxido de carbono y el vapor de agua podían «atrapar» calor, refiriéndose con este término a la mayor capacidad calorífica de ambas sustancias en relación con el resto de los gases atmosféricos. El científico sueco Svante Arrhenius continuó investigando el efecto del dióxido de carbono, motivado por el conocimiento de que la concentración de este gas en el aire es mínima (menor a 400 ppm) pero aún a esas bajas concentraciones el efecto de calentamiento es grande. Arrhenius demostró que una reducción en los niveles de CO_2 podría provocar una Era del Hielo, pero además teorizó sobre como los niveles de CO_2 atmosférico pueden influenciar los patrones del clima. Por ejemplo, calculó que si se mantenía el ritmo de quema de carbón presente en el siglo XIX, en 3,000 años la concentración de CO_2 atmosférico se duplicaría, provocando veranos cálidos en Suecia [flannery]. Y lo anterior es debido a la longitud de onda a la que el CO_2 absorbe la radiación electromagnética.

El fenómeno de calentamiento global por CO_2 puede explicarse de forma muy simplificada como sigue: la radiación electromagnética del Sol llega a la Tierra en una longitud de onda aproximada de $0.6\ \mu\text{m}$ a máxima energía. En la estratósfera, parte de la radiación UV es absorbida por las moléculas de ozono. La radiación restante atraviesa la tropósfera e incide sobre la superficie del planeta. La radiación emitida de vuelta desde la superficie del planeta regresa en la banda infrarroja a aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ [hidy]. Los gases en la tropósfera, principalmente vapor de agua y CO_2 captan parte de esta

energía de alta longitud de onda y la irradian nuevamente, emitiendo tanto hacia la superficie como hacia la estratósfera. Es este fenómeno de captura y emisión de la radiación infrarroja por los gases en la tropósfera lo que mantiene la temperatura del planeta adecuada para la vida, y por analogía con un fenómeno similar que ocurre en los invernaderos, se bautizó a estos gases como «gases de efecto invernadero» o GHG por sus siglas en inglés. Cualquier variación en la concentración en la tropósfera de estos gases de efecto invernadero puede tener consecuencias graves en el equilibrio térmico del planeta.

En términos de potencial para capturar e irradiar esta energía infrarroja, se clasifican a los gases usando el índice de GWP que establece para el CO_2 el valor de 1 como referencia. El GWP fue definido por vez primera por Houghton y col. en el primer reporte del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) como «el forzamiento radiativo integrado en el tiempo debido a una emisión de tipo pulso de un componente dado, relativo a una masa equivalente de CO_2 » [ipcc1]. Schmidt y col. establecen que en términos de contribución total al fenómeno de efecto invernadero, el vapor de agua es el principal contribuidor con aproximadamente 50 %, seguido de las nubes (que reflejan y absorben radiación a la vez) con 25 % y el CO_2 con 20 % [schmidt].

Considerando su concentración media en la atmósfera, podría decirse que el vapor de agua debería tener un efecto mucho más significativo en el calentamiento global que el CO_2 . Al respecto, Lacis y col. argumentan que la capacidad del vapor de agua de reaccionar a cambios en temperatura y presión atmosféricos a través de condensarse y después precipitarse como lluvia hace que su concentración en la atmósfera cambie y que, por lo tanto, su efecto sobre el cambio climático es menor al que provocan gases no condensables como el CO_2 , los cuales reemiten parte de la radiación que incide sobre ellos. Es este comportamiento dinámico del vapor de agua lo que hace que su contribución relativa al efecto invernadero sea imperceptible. Por otro lado, los gases no condensables juegan un rol determinante en el fenómeno de cambio climático. También Lacis y col. demostraron a través de una simulación que si se llevara a cero la concentración de los gases no condensables en la atmósfera (CO_2 , O_3 , N_2O , CH_4 y otros como los CFCs), en menos de 5 años la temperatura media de la Tierra llegaría a 0°C , y en aproximadamente 50 años a -21°C , más frío aún que la predicción que hizo Fourier [lacis]. De

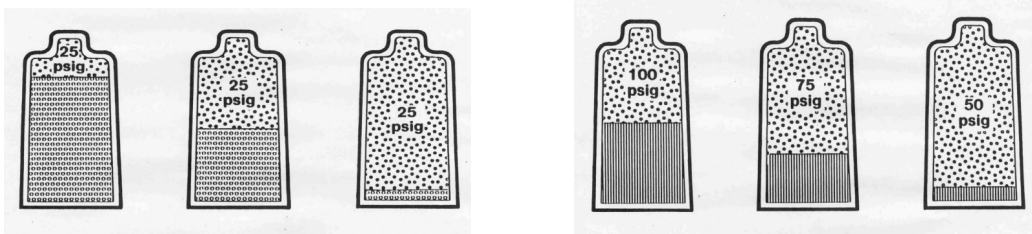
aquí se puede concluir que en términos de contribución directa al fenómeno de cambio climático es el CO_2 el que más contribuye dada su concentración en la atmósfera, por lo cual es razonable fijar su valor de GWP como referencia. Para reforzar la conclusión sobre el efecto despreciable del vapor de agua en el calentamiento global, Sherwood y col. calcularon el GWP del vapor de agua para un periodo de 100 años obteniendo un rango de $[-0.001, +0.0005]$ [sherwood].

Regresando a los propelentes para sprays en aerosol, se mencionaron las alternativas a los CFCs que representan los HCFCs y HFCs con los cuales se ha buscado eliminar el potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP) que tuvieron los primeros propelentes. Aunque la información a la fecha indica que las medidas de regulación sobre los CFCs están teniendo el resultado esperado, la nueva amenaza que representan los compuestos comúnmente utilizados como propelentes está ligada con el impacto que tienen en el fenómeno de calentamiento global, representado por el índice GWP. El Protocolo de Montreal ha sido actualizado para incluir dos enmiendas relacionadas a los efectos en el cambio climático que tendrían tanto los HCFCs como los HFCs. La enmienda de Montreal firmada en 2007 establece acelerar la reducción gradual de HCFCs, con una eliminación completa en el año 2020 para los países desarrollados y en el año 2030 para los países en vías de desarrollo. Mientras que la enmienda de Kigali, firmada en Ruanda el 15 de octubre de 2016, incorporó los HFCs en la lista de sustancias controladas y aprobó una reducción de 80-85 % para finales de la década de 2040 [unmontreal]. Sin embargo, al mes de julio de 2020 esta última enmienda sólo ha sido ratificada por 100 países, no incluyendo a uno de los países más industrializados del mundo como lo es Estados Unidos de América [kigali].

1.4. Propelentes para sprays en aerosol

En términos de funcionalidad para el producto, el uso de gases licuados como propelentes se ve favorecido frente al uso de gases comprimidos. La razón es que, como ya se explicó, la fuerza impulsora para que el producto pase a través de la válvula dosificadora será la presión interna en el recipiente, la cual es generada por el propelente. En el caso de los gases licuados esta presión será la presión de saturación de la mezcla líquida a la temperatura

de uso, independientemente de la cantidad de propelente que aún quede en el recipiente. Es decir, mientras aún quede propelente en estado líquido, la misma presión se mantendrá dentro del recipiente. En este sentido, es necesario que la temperatura normal de uso del producto sea siempre mayor que la temperatura de ebullición del gas licuado para que exista una vaporización instantánea al accionar la válvula dispensadora. Por otro lado, si se utiliza un gas comprimido (que aún a la presión del recipiente permanece en estado gaseoso), durante el ciclo de vida del producto, el volumen que puede ocupar el gas irá aumentando a medida que el recipiente se vacía, por lo que la presión disminuirá y el producto será dispensado cada vez con menos fuerza. Estos dos fenómenos se ilustran con mayor claridad en la Figura 1.2.



(a) Presión en un recipiente de aerosol llenado con gas licuado

(b) Presión en un recipiente de aerosol llenado con gas comprimido

Figura 1.2: Comportamiento de gas licuado y gas comprimido en un recipiente. Tomado de [platas]

En la categoría de los propelentes tipo gas comprimido son mayormente utilizados nitrógeno, dióxido de carbono, óxido nítrico y aire. Sin embargo, por la disminución en la presión durante el uso no son muy utilizados en productos de consumo masivo debido a esta disminución gradual de desempeño. Por otro lado, en la categoría de propelentes tipo gas licuado existe un menú muy amplio de sustancias que pueden ser utilizadas, por ejemplo: propelente hidrocarburo (propano, butano, isobutano, pentano, isopentano y más recientemente etano), HCFCs (clorodifluorometano, 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano), HFCs (difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano), éter dimetílico o metoximetano (DME) y la última innovación que son las hidrofluoroolefinas (HFOs) como el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Cada una de las diferentes familias de compuestos propelentes que se pueden considerar en la formulación de sprays en aerosol representará ventajas y desventajas que tendrán que ver entre otras cosas con: compatibilidad con la base del producto, compatibilidad con materiales de envasado, propiedades físicoquímicas, disponibilidad en el mercado, facilidad de manejo, toxicidad, riesgos de manejo como incendio y explosión, costo de fabricación, almacenamiento y traslado entre otros factores que el fabricante del spray debe considerar para diseñar un producto atractivo, funcional y rentable.

1.5. Motivación

Debido al diseño de producto, un aerosol que utiliza propelente tipo gas licuado liberará el propelente a la atmósfera en cada aplicación. A pesar de que el Protocolo de Montreal ha restringido el uso de compuestos dañinos al ozono atmosférico (principalmente los CFCs) y que se han visto resultados positivos al respecto, aún están permitidos en muchos países los HCFCs los cuales, al tener cloro en su molécula, mantienen el potencial de continuar agotando la capa de ozono. Por otro lado, están los HFCs que aunque no contienen cloro, muchos de ellos tienen valores de GWP de dos o tres órdenes de magnitud mayores al del CO_2 . Las innovaciones recientes en propelentes han traído nuevas moléculas como las HFOs que tienen valores muy bajos de ODP y GWP, sin embargo el costo de manufactura y el precio al fabricante de sprays es muy alto en comparación a los propelentes tradicionales como los hidrocarburos. Estos últimos pueden considerarse los propelentes más baratos, con bajo impacto climático y atmosférico sin embargo tienen un elevado riesgo de manejo al ser compuestos altamente inflamables por lo que la infraestructura necesaria para una adecuada contención de riesgo se vuelve mucho más costosa que la requerida para HCFCs y HFCs.

Es entonces que se define el problema de selección de la mezcla de propelentes para un spray en aerosol. Un enfoque integrado de selección debe considerar no solamente los factores típicos de funcionalidad y costo de producto. Debe también incorporar los factores relacionados con el efecto sobre el medio ambiente que traerá el uso del producto, y más específicamente por el tipo de sustancias que se utilizan como propelentes, el efecto sobre el cambio climático y calentamiento global. Adicionalmente, debe tomarse en cuenta el

riesgo por el manejo y las potenciales consecuencias que podría tener sobre la planta de fabricación y la comunidad por algún accidente donde se vea involucrada la mezcla de propelentes. Se puede establecer un procedimiento que permita proponer los mejores escenarios empleando una estrategia sistemática como sigue: seleccionar la mezcla de propelentes óptima para un producto en aerosol que minimice costo de producto, minimice el impacto desde el punto de vista de calentamiento global y minimice las potenciales consecuencias relacionadas con un accidente en las instalaciones de fabricación y sus alrededores. La descripción anterior se considera un problema relevante dado el crecimiento que está teniendo la industria de sprays en aerosol y la presión regulatoria que existe por tener opciones de bajo impacto atmosférico; mientras avanza la agenda de investigación y desarrollo de nuevos compuestos propelentes de menor impacto y a un costo competitivo, un planteamiento que permita obtener una mezcla óptima con los compuestos conocidos es una alternativa a tomar en cuenta para disminuir los impactos antes mencionados.

1.6. Antecedentes

Para abordar un problema que considere diferentes objetivos, los cuales deberán cumplirse de manera simultánea y, además, estos se contraponen, es decir, cuando uno de ellos incrementa su valor otro lo disminuye, se recurre al empleo de técnicas de optimización multiobjetivo. Metodologías de optimización multiobjetivo considerando factores de seguridad, económicos y ambientales han sido propuestas por diversos autores. El-Halwagi y col. presentan un enfoque para introducir criterios de seguridad en la selección, localización y dimensionamiento de una bio-refinería en el cual además de los factores técnico-económicos se utilizan factores de riesgo en el proceso de toma de decisión [elh]. Martínez-Gómez y col. proponen un modelo matemático general para la síntesis de sistemas de tratamiento para la descarga industrial de efluentes hacia cuencas hidrográficas, el cual además de considerar los aspectos económicos y ambientales en el diseño, también considera la seguridad como un objetivo adicional a optimizar [martinez1].

Santibañez-Aguilar y col. presentan un modelo para maximizar el beneficio económico en la planeación del reciclaje de residuos sólidos municipales

considerando también de forma simultánea criterios de sustentabilidad y de seguridad [santibanez]. En la misma línea, Azadeh y col. plantean un modelo de optimización para el manejo de desperdicios sólidos municipales considerando factores de salud, seguridad, medio ambiente y económicos a través de cuatro funciones objetivo que se combinan en una sola función utilizando el método de suma ponderada [azadeh].

Un modelo de optimización para la selección del fluido de trabajo en una planta geotérmica es presentado por Martínez-Gómez y col., donde consideran como factores para la decisión sobre el fluido de trabajo a utilizar, aspectos económicos, ambientales y sociales [martinez2]. Más recientemente, Sánchez-Ramírez y col. publicaron algunas alternativas para la purificación del 2,3-butanodiol, diseñando y optimizando dichas alternativas considerando tres funciones objetivo: el costo anual total como índice económico, el eco-indicador 99 como índice ambiental y el riesgo inherente del proceso como indicador de seguridad [sanchez].

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Optimizar la composición de las mezclas de propelentes de productos en aerosol, considerando factores de funcionalidad, factores económicos, factores de seguridad en el suministro, manejo, producción y almacenamiento, y demás factores ambientales que impacten durante el ciclo de vida de los productos. Lo anterior para que, a través del modelo de optimización, se encuentren las combinaciones de sustancias y composición que minimicen los impactos negativos en seguridad y medio ambiente, minimicen el costo de producto y al mismo tiempo que provean un desempeño adecuado a los productos en aerosol.

1.7.2. Objetivos Particulares

- Modelar el equilibrio líquido-vapor multicomponente para determinar la composición óptima de la mezcla que cumplirá con el rango aceptable de presión de vapor requerida para desempeño adecuado del producto spray en aerosol.
- Seleccionar, describir y modelar los riesgos de seguridad asociados con la producción y almacenamiento de productos en aerosol para las mezclas de propelentes. Desarrollar la función objetivo de riesgo de seguridad que pueda ser usada en la optimización.
- Seleccionar los indicadores de impacto ambiental relevantes para los propelentes presentes en los productos en aerosol. Desarrollar la función objetivo de impacto ambiental.
- Desarrollar un modelo matemático que a través de una optimización multiobjetivo permita seleccionar la mezcla óptima de propelentes para productos en aerosol considerando objetivos de funcionalidad, costo, riesgo e impacto ambiental teniendo como variables a manipular la composición de la mezcla multicomponente de propelentes.

Capítulo 2

Marco Teórico

Este capítulo presenta las características funcionales de los sprays en aerosol, particularmente aquellas características otorgadas por la mezcla de propelentes. Posteriormente, se abordan los fundamentos teóricos que sustentarán el modelamiento matemático para el equilibrio líquido-vapor de la mezcla propelente, los modelos que describen los principales riesgos relacionados con fuego e incendio en el manejo de propelentes, y por último se presentan las principales sustancias que son utilizadas como propelentes y cómo se mide su impacto ambiental.

2.1. Funcionalidad de los sprays en aerosol

Dos de las características que diferencian a los productos en aerosol de otros productos similares de consumo masivo son: primero, que es posible dosificar la aplicación de producto actuando una válvula manualmente para obtener una cantidad medida y continua; y segundo, el producto es aplicado a presión y en forma de niebla. La presentación típica de los sprays en aerosol es una «lata» la cual puede ser de hojalata o aluminio, o algún recipiente de vidrio o material plástico. Al recipiente se le adapta una válvula dosificadora y un actuador-dispensador el cual, al ser oprimido, libera el producto en forma de fina niebla. En el caso de que el propelente sea un gas licuado,

junto con el producto se liberará también parte del propelente en forma de vapor.

Como se mencionó en la sección anterior, el uso de gases licuados como propelentes es preferido sobre los gases comprimidos debido a la pérdida de presión durante el uso que ocurre con éstos últimos. Por este motivo, y porque son el tipo más utilizado, este trabajo se centrará en el análisis y modelamiento de propelentes del tipo gas licuado.

En general, para cualquier propelente del tipo gas licuado, una propiedad fundamental para otorgar la funcionalidad deseada al spray en aerosol es la presión de vapor que tendrá dentro del recipiente a la temperatura de uso. En función de esta presión de vapor, y en conjunto con el diseño de la válvula, se lograrán las características de dosificación que se buscan como: tamaño de partícula del aerosol, cantidad dosificada por aplicación, longitud del chorro. La presión de vapor de un fluido puro se define como la presión a la cual se encuentra en equilibrio la fase líquida y la fase vapor; a una temperatura dada, solo existirá un valor de presión en el cual las fases líquida y vapor de un fluido puro estarán en equilibrio [himmelblau]. En el caso de una mezcla, esta presión de equilibrio a una temperatura dada no será un valor único sino que será un rango de presión entre la presión a la cual se forma la primera gota de líquido (presión menor), hasta que se licúa la última burbuja de vapor (presión mayor). Estos dos puntos se conocen como «presión de rocío» (P_{roc}) y «presión de burbuja» (P_{bur}). En una mezcla que se encuentra en condiciones tal que $P_{roc} \leq P \leq P_{bur}$ estará en equilibrio la fase líquida con la fase vapor. Si $P > P_{bur}$ la mezcla será líquido subenfriado, y si $P < P_{roc}$ la mezcla será vapor sobrecalentado. La presión dentro de una lata de spray en aerosol debe estar en el rango $P \in [P_{roc}, P_{bur}]$ de la mezcla propelente, es decir, debe estar en equilibrio líquido-vapor.

Es claro entonces que la presión de equilibrio de la mezcla propelente es un factor crítico en el diseño del producto. A mayor presión habrá una mayor atomización del producto, aumentará la cantidad dosificada por aplicación y la longitud del chorro será mayor. Sin embargo, también una mayor presión requerirá un recipiente más robusto que pueda soportar esa presión no solamente a la temperatura de uso sino dentro de un rango de temperatura aceptable sin que la lata o recipiente se convierta en un riesgo para quien lo está utilizando.

Existen normativas relacionadas con las especificaciones que debe cumplir un recipiente que se seleccione para contener y dispensar productos en aerosol. En la Unión Europea rige la «Aerosol Dispensers Directive» (ADD) 75/324/EEC la cual regula las leyes relacionadas con los recipientes dispensadores de productos en aerosol. En los Estados Unidos aplica el Código de Regulaciones Federales «49 CFR Part 173» que especifica los requerimientos generales para envíos y empaques de gases comprimidos o bajo presión. Para el caso de México, al carecer de una normativa específica, se reaplican los requisitos de la regulación estadounidense. La Comisión Europea en su Reporte Final sobre la Evaluación de la Directiva de Dispensadores de Aerosoles realizado en 2017, presenta los requerimientos de presión máxima para el producto en distintos países y regiones [ADD]. La Tabla 2.1 muestra un resumen de estos valores.

Tabla 2.1: Presión máxima de llenado para productos en aerosol, por país o región. Adaptado de Walendowski y col. [ADD]

País o Región	Clasificación del recipiente	Presión Máxima de Producto	
		Temperatura, °C	Presión, bar
Estados Unidos y Canadá	2N		9.66
	DOT 2P	54.4	11.03
	DOT 2Q		12.41
Europa	Min Can		6.70
	«12 Bar»	50.0	8.00
	«15 Bar»		10.00
	«18 Bar»		12.00
Australia	Min Can		6.70
	Other (12/15/18 bar) Max Press	50.0	1.5 × Presión 12.00
Japón	Ninguna	37.0	7.86

En el caso europeo, la legislación reconoce la diferencia en desempeño que se obtiene usando gases licuados frente a gases comprimidos. Adicionalmente, establece una diferenciación en términos de riesgo al permitir presiones máximas más elevadas en el caso del uso de mezclas no inflamables. Es por

eso que, en función de la composición de la mezcla de propelentes, existen valores máximos permitidos más elevados que dependerán exclusivamente de la inflamabilidad de la mezcla. El parámetro usado para establecer la presión máxima en función de la inflamabilidad de la mezcla son los *límites de inflamabilidad*, que se definen como «las concentraciones superior e inferior (en porcentaje volumétrico) que pueden inflamarse mediante una fuente de inflamación»[perry1] en atmósferas que contienen aire. Es decir, fuera de este rango la mezcla no será inflamable. Estos datos se refieren normalmente a una presión y temperatura dadas. Las presiones máximas revisadas para aerosoles en Europa se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Presión máxima permitida en Europa para un recipiente que contiene spray en aerosol, en función de la inflamabilidad de la mezcla propelente. Tomado de [DOUE]

Contenido de gases	Presión a 50°C
Un gas licuado o una mezcla de gases que tengan un rango de inflamabilidad con el aire a 20°C y una presión de referencia de 1.013 bar	12 bar
Un gas licuado o una mezcla de gases que no tengan un rango de inflamabilidad con el aire a 20°C y una presión de referencia de 1.013 bar	13.2 bar
Gases comprimidos o gases disueltos a presión que no tengan un rango de inflamabilidad con el aire a 20°C y una presión de referencia de 1.013 bar	15 bar

La presión especificada será entonces la presión máxima que podrá ejercer el producto dentro del recipiente, a la temperatura indicada. En el diseño, se considera este valor de presión más un factor de seguridad para especificar y seleccionar los materiales que contendrán el producto. En Estados Unidos y Canadá, se diseñan los recipientes para soportar al menos 1.5 veces la presión máxima de producto antes de estallar, mientras que la legislación europea tiene límites más estrictos fijando este factor de seguridad en 1.8 veces la presión máxima de producto [ADD]. Para garantizar que durante el almacenamiento, traslado y uso del spray en aerosol no exista riesgo de explosión por algún defecto de manufactura, en una fábrica de productos en

aerosol típicamente se prueba *cada uno de los recipientes* ya llenados antes de liberarse a venta, sumergiéndolos durante tiempo suficiente en un baño de agua que se mantiene entre 50-55°C para que la mezcla de producto y propelente alcancen la temperatura a la cual la legislación aplicable establece la presión mínima que debe soportar el recipiente antes de estallar. Cualquier recipiente que después de este baño presente algún defecto como fuga, abombamiento, deformación o haya explotado es lógicamente retirado y no liberado para venta.

En resumen, para el caso de la funcionalidad del spray desde el punto de vista de los propelentes, la presión que ejerce la mezcla de gases licuados dentro del recipiente deberá ser tal que permita una correcta atomización y dosificación del producto pero que no supere los límites máximos establecidos por la legislación aplicable en los mercados donde se comercializará.

2.2. ELV en los sprays en aerosol

Ahora es claro que la funcionalidad de una lata o recipiente de producto en aerosol estará en gran medida determinada por el equilibrio líquido-vapor dentro del mismo. Las formulaciones de productos en aerosol pueden ser complejas, debido a que además de la base y la mezcla propelente normalmente se agregan compuestos conceptuales, emotivos o coadyuvantes como pueden ser surfactantes, arcillas, fragancias, emulsificantes, entre otros. Las interacciones entre todos los compuestos determinarán el comportamiento de la mezcla. Para simplificar el modelamiento, resulta conveniente únicamente considerar el producto en aerosol como una mezcla conformada por la base y la mezcla propelente; esta simplificación es adecuada si se considera que la formulación es fundamentalmente base y propelente, con el resto de los compuestos contribuyendo en no más de 5 % en masa.

Para la determinación de la funcionalidad basado en el equilibrio líquido-vapor, se debe considerar la presión que ejercerá la mezcla a las condiciones de temperatura de uso. Regularmente se usa la presión de burbuja como referencia ya que los recipientes que contienen el spray son llenados con el propelente licuado, y éste se mantiene en equilibrio con su vapor dentro de la lata; la presión de burbuja de la mezcla será entonces la presión mínima en la

cual se empieza a tener una mezcla líquido-vapor si se parte del gas licuado. Normalmente los sprays en aerosol se formulan para mantener una presión interna en la lata de 4.5 a 5.0 bar a condiciones STP, esto para tener una buena atomización. Adicionalmente se deben considerar las restricciones ya listadas en la Tabla 2.2. Así por ejemplo, un spray en aerosol formulado con gases licuados que tienen un rango de inflamabilidad en aire a 20°C a una presión de referencia de 1.013 bar deberá cumplir con mantener una presión mínima en el recipiente de 4.5 bar a 25°C, y una presión máxima de 12 bar a 50°C. Por lo tanto, la presión de burbuja de la mezcla deberá estar dentro de estos límites.

El cálculo de la presión de burbuja puede realizarse utilizando ecuaciones de estado. La selección de una ecuación de estado que pueda representar de forma precisa (dentro de los límites del modelo) el equilibrio líquido-vapor será fundamental para obtener resultados aceptables. En este sentido, las ecuaciones cúbicas de estado son las más utilizadas ya que ofrecen buenas aproximaciones con relativamente pocos parámetros a considerar, aún para el caso de mezclas. Existe un número importante de distintas ecuaciones de estado que pueden utilizarse para modelar el equilibrio líquido-vapor. Carlson [carlson] propone un algoritmo de selección para ecuaciones de estado cúbicas basado en criterios relacionados con la naturaleza de los componentes que forman la mezcla. El primer criterio que toma en cuenta Carlson es la polaridad, donde sugiere considerar la mezcla como polar aún cuando uno solo de los componentes sea polar. En las formulaciones de productos en aerosol, y tomando en cuenta la simplificación mencionada de considerar únicamente base y propelentes, puede considerarse que los compuestos involucrados son polares (como caso general, se considera que al menos uno lo será). El siguiente criterio de decisión tiene que ver con mezclas de electrolitos o no electrolitos. La carga iónica por la disociación de las especies debe ser lo suficientemente fuerte para requerir un método que modele mezclas de electrolitos. Como una siguiente simplificación para este trabajo, y nuevamente basado en la consideración de solo tomar la mezcla como base y propelentes, se considerará que las mezclas son de compuestos no electrolitos. El árbol de decisión a partir del nodo para mezclas de compuestos polares y no electrolitos se muestra en la Figura 2.1.

Enseguida, el criterio de decisión será la presión de la mezcla. Con base en lo expuesto en la sección anterior, para modelar adecuadamente el siste-

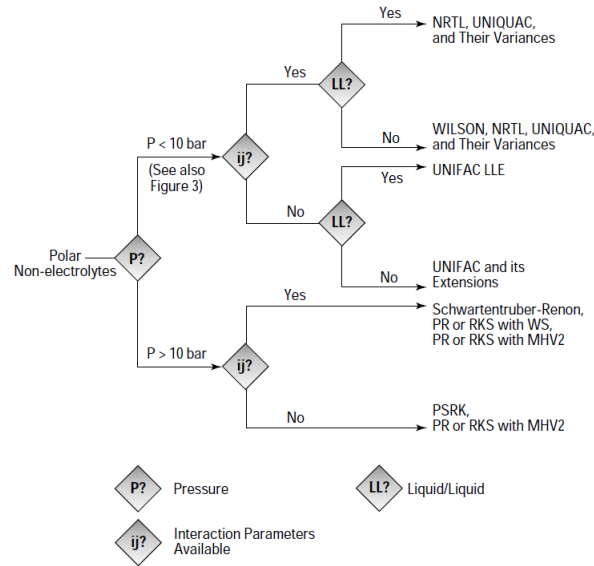


Figura 2.1: Árbol de decisión para mezclas polares y de no electrolitos. Tomado de [carlson]

ma de un recipiente de spray en aerosol la ruta para presión mayor a 10 bar será la adecuada. Por último, y en función de la información disponible sobre los parámetros de interacción binaria se recomendará el uso de una ecuación de estado cúbica en particular. Se puede observar que la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) aparece recomendada para situaciones en las que se conoce la información de los parámetros de interacción binaria pero también para aquellas situaciones en las cuales no se cuenta con esta información. Esta versatilidad favorece seleccionar esta ecuación de estado para el modelamiento de las mezclas de propelentes. Para mayor precisión, una mejora sobre la ecuación de Peng-Robinson está dada por la modificación propuesta por Ronald Stryjek y Juan Vera en [stryjek], de forma que para este trabajo se utilizará la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) para la estimación de la presión de burbuja de las mezclas problema.

La ecuación de estado PRSV para una especie pura está dada por:

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}^2 + 2b\hat{V} - b^2} \quad (2.1)$$

en donde P es la presión del sistema, R la constante de los gases, T la temperatura, \hat{V} el volumen molar y a y b son los parámetros característicos de la ecuación de estado. El parámetro a representa las fuerzas de atracción entre las moléculas, y el parámetro b es el volumen ocupado por las mismas, conocido como *covolumen*. Para fluidos puros:

$$a = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (2.2)$$

$$b = 0.077796 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.3)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right)^2 \quad (2.4)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \left(1 + T_r^{\frac{1}{2}} \right) (0.7 - T_r) \quad (2.5)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (2.6)$$

donde T_c es la temperatura crítica, P_c la presión crítica, ω es el factor acéntrico de Pitzer, T_r es la temperatura reducida y κ_1 es un parámetro ajustable característico para cada componente puro.

Para el caso de mezclas multicomponente, una vez seleccionada la ecuación de estado se debe seleccionar una regla de mezclado para poder modelar el equilibrio líquido-vapor. La precisión que tendrá la ecuación de estado para predecir el comportamiento líquido-vapor de la mezcla dependerá en gran medida de la regla de mezclado utilizada. Solórzano y col. [**solorzano**] presentan un estudio comparativo de reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas de estado, evaluando su desempeño para predecir el equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias, ternarias y cuaternarias. La regla de mezclado más comúnmente utilizada es la conocida como clásica de Van der Waals, representada en las ecuaciones 2.7 y 2.8, que aunque está limitada a compuestos no polares o ligeramente polares, es la que requiere menos parámetros para calcularse. Esta última característica es importante ya que no es común contar con información respecto a las interacciones binarias entre compuestos propelentes. Para diferenciar los parámetros a y b de una mezcla frente a los de componente puro, se agregará el sufijo «mix». Para una mezcla de

n componentes con composición molar $x_{i,j}$ se escribe la regla de mezclado clásica de Van der Waals:

$$a_{mix} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.7)$$

$$b_{mix} = \sum_i^n x_i b_i \quad (2.8)$$

en donde k_{ij} representa el «parámetro de interacción binaria» y es un valor empírico ajustado para los valores de presión de vapor de cada par de compuestos que conforman la mezcla, tal que $k_{ij} = k_{ji}$ y $k_{ii} = k_{jj} = 0$. Considerando la regla de mezclado, se puede reescribir la ecuación 2.1 para una mezcla multicomponente como:

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b_{mix}} - \frac{a_{mix}}{\hat{V}^2 + 2b_{mix}\hat{V} - b_{mix}^2} \quad (2.9)$$

La anterior ecuación es explícita en la presión. Una forma alternativa de presentar la ecuación de estado cúbica es utilizando el factor de compresibilidad $Z = \frac{P\hat{V}}{RT}$, con la ventaja de también convertir en adimensionales los términos en la ecuación de estado. Esto requiere que además los términos a_{mix} y b_{mix} se expresen de forma adimensional por medio de las relaciones $A_{mix} = \frac{a_{mix}P}{(RT)^2}$ y $B_{mix} = \frac{b_{mix}P}{RT}$. Considerando lo anterior, la forma adimensional de la ecuación PRSV es:

$$Z^3 + (B_{mix} - 1)Z^2 + (A_{mix} - 3B_{mix}^2 - 2B_{mix})Z + (B_{mix}^3 + B_{mix}^2 - A_{mix}B_{mix}) = 0 \quad (2.10)$$

El cálculo de la presión de burbuja en una mezcla utilizando una ecuación de estado como la ecuación 2.10 requiere un algoritmo de solución. Se parte del criterio fundamental de equilibrio basado en la igualdad de las fugacidades del líquido y del vapor en una mezcla:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.11)$$

Si el *coeficiente de fugacidad* del componente i en la mezcla se define como $\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$ entonces la ecuación 2.11 se puede reescribir como:

$$P x_i \hat{\phi}_i^L = P y_i \hat{\phi}_i^V \quad (2.12)$$

Muchos textos clásicos de Termodinámica, como por ejemplo el texto de Sandler [sandler], presentan la ecuación para calcular las fugacidades a partir de una ecuación de estado. Para el líquido en una mezcla de n componentes utilizando la ecuación PRSV:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i^L = & \frac{B_i}{B_{mix}^L} (Z^L - 1) - \ln (Z^L - B_{mix}^L) \\ & - \frac{A_{mix}^L}{2\sqrt{2}B_{mix}^L} \left[\frac{2\sum_j^n x_j A_{ij}}{A_{mix}^L} - \frac{B_i}{B_{mix}^L} \right] \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2}) B_{mix}^L}{Z^L + (1 - \sqrt{2}) B_{mix}^L} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

similarmente, para el vapor se tendrá:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i^V = & \frac{B_i}{B_{mix}^V} (Z^V - 1) - \ln (Z^V - B_{mix}^V) \\ & - \frac{A_{mix}^V}{2\sqrt{2}B_{mix}^V} \left[\frac{2\sum_j^n y_j A_{ij}}{A_{mix}^V} - \frac{B_i}{B_{mix}^V} \right] \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2}) B_{mix}^V}{Z^V + (1 - \sqrt{2}) B_{mix}^V} \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

La diferencia entre las ecuaciones 2.13 y 2.14 es únicamente en los parámetros Z , A_{mix} y B_{mix} , calculados a partir de la ecuación de estado tanto para el líquido como para el vapor. El parámetro A_{ij} viene de la regla de mezclado y está dado por la expresión $A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij})$.

Continuando con el desarrollo del algoritmo de solución se considera el caso general en donde a partir de la ecuación 2.11 se plantea la condición de

equilibrio utilizando coeficientes de fugacidad (ecuación 2.12) y se define la relación:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \tag{2.15}$$

Este planteamiento del equilibrio líquido-vapor se conoce como «phi-phi». El valor K en la ecuación 2.15 es la *relación de equilibrio* que no es más que «una medida conveniente de la tendencia de una especie química dada a la partición de sí misma, preferencialmente entre las fases líquida y de vapor» [vanness].

Para resolver el problema de punto de burbuja usando el planteamiento phi-phi se sigue el siguiente algoritmo, sugerido en [bazua]:

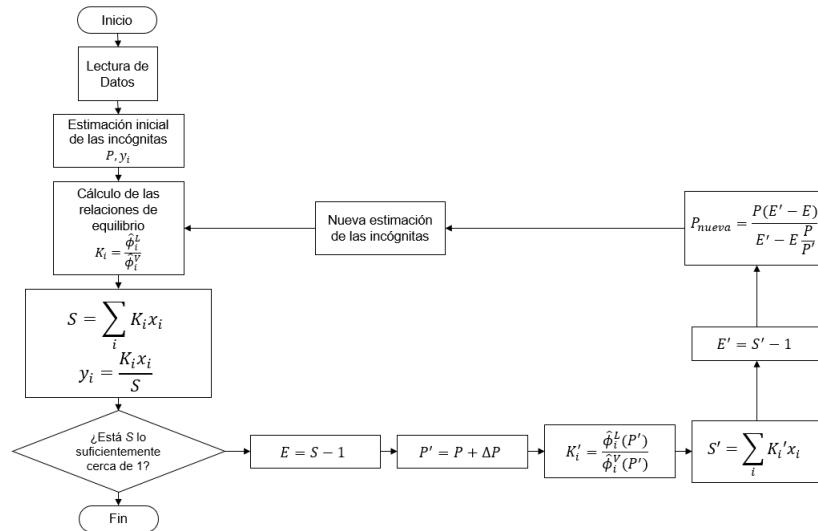


Figura 2.2: Algoritmo para el cálculo de la presión de burbuja a partir de una ecuación de estado cúbica. Adaptado de [bazua]

En el siguiente capítulo se propondrá la metodología para determinar la composición óptima de la mezcla de propelentes partiendo del equilibrio líquido-vapor, buscando lograr la funcionalidad deseada dentro de los límites establecidos por las regulaciones pertinentes para la presión máxima. Este

primer resultado de composición será la base para calcular el resto de las variables de optimización.

2.3. Riesgos en el manejo de propelentes

El manejo de gases licuados, sean o no inflamables, representa un riesgo por la presión a la cual están sometidos. Como ya se mencionó, para que la mezcla propelente sea funcional, debe existir una presión tal dentro del recipiente que mantenga al líquido en equilibrio con su vapor a la temperatura de uso. Esta condición establece que un gas licuado siempre estará a una presión por encima de la presión atmosférica. Desde un punto de vista termodinámico, mientras no se accione la válvula dosificadora, el recipiente de spray en aerosol se comporta como un sistema cerrado donde no existe flujo y que se mantiene a volumen constante. Como la presión interna en el recipiente es la presión de equilibrio, el cambio en la energía interna del mismo será una función exclusivamente de la temperatura; es decir, al subir la temperatura la presión dentro del recipiente se incrementará y por lo tanto habrá un incremento en la energía interna. Esta energía puede ser liberada de forma violenta en el caso de que falle el recipiente (por sobre-presión, algún defecto de manufactura, golpes, etc.) o falle la válvula. Estos eventos se conocen como de «pérdida de contención». En estos casos, además del daño que provoca la onda de choque producto de la expansión violenta del material, partes del recipiente pueden ser expulsados a gran velocidad con el potencial de provocar graves daños a personas e infraestructura. Las consecuencias de un evento de pérdida de contención pueden agravarse en el caso de materiales inflamables y que exista una fuente de ignición cercana. A continuación se revisarán los riesgos existentes en el manejo de propelentes para productos en aerosol en el contexto de la industria de procesamiento.

En general, los principales riesgos en la industria de procesamiento tienen que ver con fuego e incendios, explosiones, y fugas de sustancias tóxicas. Los incidentes de incendio son los más comunes, sin embargo son las explosiones las que tienen un mayor potencial de provocar daños severos en instalaciones y pérdida de vidas humanas. Las fugas significativas de sustancias tóxicas, aunque raras, pueden matar a un gran número de personas. Un análisis de Khan y Abbasi sobre los mayores accidentes ocurridos en la industria de pro-

ceso en el periodo 1926-1999 reporta que las explosiones provocan las pérdidas más serias: al menos dos tercios de las pérdidas relacionadas con accidentes ocurridos en la industria química de procesamiento están relacionados con explosiones, mientras que más de tres cuartas partes de las explosiones reportadas involucran combustión o materiales explosivos [khan]. En el mismo trabajo se cita información recopilada por Lees en su libro *Loss Prevention in Chemical Industries* relacionada con explosiones en la industria de procesamiento: para los modos de falla que podrían presentarse en recipientes conteniendo gas licuado se reportó que el 10% de las veces la causa de la explosión estuvo relacionada con una nube de vapor no confinado (pérdida de contención), el 8.3% con sobrepresión y el 3.3% con falla del recipiente a presión. En una muestra de 314 incidentes de pérdida de contención, los eventos de fuego o explosión se distribuyeron como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Características de los eventos de incendio y explosión en tuberías y equipos. Datos recopilados por Lee y reportados por Khan y Abbasi [khan]

Evento de incendio o explosión	Número de incidentes	Proporción (%)
Incendio	145	46.2
Explosión seguida de incendio	77	24.5
Explosión	63	20.1
Flash Fire	11	3.5
Bola de Fuego	7	2.2
Pool Fire	4	1.3
BLEVE (Explosión de vapores que se expanden al hervir el líquido)	4	1.3
Explosión seguida de Flash Fire	2	0.6
Jet Fire	1	0.3
Total	314	100

El manejo de propelentes para sprays en aerosol involucra entonces dos elementos de alto riesgo: un gas licuado almacenado a presión, y con mucha frecuencia además los propelentes serán materiales inflamables. En el manejo de un gas licuado sea o no inflamable, uno de los principales riesgos de explosión es la llamada «BLEVE» (*Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion* o

explosión de vapores que se expanden al hervir el líquido), que inicia con una pérdida de contención. El fenómeno de BLEVE es explicado a detalle por Casal y col.[**fingas1**] y se desarrolla como sigue: ocurre una pérdida de contención y por lo tanto una despresurización instantánea; la temperatura del líquido será mayor a la que le correspondería tener a la presión atmosférica, convirtiéndose en «líquido sobrecalentado». Normalmente, los líquidos pueden soportar cierto grado de sobrecalentamiento, sin embargo existe un límite conocido como *límite de temperatura de sobrecalentamiento* y que es distinto para cada material. Si la temperatura del líquido al momento de la despresurización es mayor que el límite de temperatura de sobrecalentamiento habrá una evaporación instantánea o «flasheo» de una fracción de líquido y ocurrirá una explosión. El fenómeno ocurre rápidamente, en el orden de 1 ms; el gran cambio en volumen que ocurre en el líquido que se evapora y la expansión del vapor que ya existía en el recipiente crearán una fuerte onda de presión acompañada de la ruptura del recipiente, del cual se desprenderán fragmentos de material a alta velocidad en un radio considerable. En el caso de que el material contenido no sea inflamable, las consecuencias de la explosión serán solo la onda de presión y los fragmentos del recipiente. Los efectos en el caso de que en la BLEVE estén involucradas sustancias inflamables pueden ser mucho más devastadores.

La pérdida de contención en recipientes que contienen gas licuado normalmente es causada por el aumento de temperatura del líquido contenido, provocando el incremento en la presión dentro del recipiente y la subsecuente falla por sobrepresión del tanque o contenedor. Como ya se vio, los accidentes más comunes en la industria de procesamiento son los incendios, por lo que es muy probable que en el caso de falla de un recipiente por sobrepresión esté involucrado un incendio. Si la sustancia contenida es inflamable, al momento de darse la expansión súbita del líquido hacia vapor en presencia de fuego, es altamente probable que la mezcla se inflame, provocando una bola de fuego. En una primera etapa, esta bola de fuego sólo involucra el material inflamable en la periferia del área de expansión, ya que no existe aire en la parte interna que permita que el material se incendie. Sin embargo, instantes después, la propia turbulencia creada por la bola de fuego forzarán aire hacia la parte interna de la expansión al mismo tiempo que la radiación térmica calienta la mezcla y provoca que todo el material se incendie e incremente su volumen de forma violenta adoptando una forma aproximadamente esférica. Este evento con materiales inflamables combinará los efectos de una BLEVE y una bola

de fuego: radiación térmica, onda expansiva y fragmentos arrojados a alta velocidad [fingas1].

Los eventos o modos de falla posibles y los riesgos asociados con el manejo de propelentes se presentan en la Tabla 2.4. Los modos de falla son los mismos para los recipientes de uso final («latas») que para los grandes tanques de almacenamiento en plantas industriales.

Tabla 2.4: Eventos de riesgo relacionados con el manejo de propelentes tipo gas licuado.

Evento	Descripción	Potenciales consecuencias
Liberación de propelente	Liberación accidental del contenido del recipiente	Atmósfera inflamable Nube tóxica
Atmósfera inflamable	Concentración de material inflamable dentro del rango de inflamabilidad en aire	Flash Fire Jet Fire Pool Fire BLEVE
Flash Fire	Ignición de una nube compuesta por material inflamable y aire	Daño por radiación térmica
Jet Fire	Ignición de una liberación de material inflamable sujeto a presión	Daño por radiación térmica
Pool Fire	Ignición de una acumulación de líquido inflamable	Daño por radiación térmica
BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)	Explosión de vapores que se expanden al hervir el líquido. Expansión súbita de gas licuado que cambia a fase vapor por pérdida de presión	Daño por radiación térmica Daño por energía mecánica Explosión de Vapores No Confinados (UCVE)

El modelamiento de los fenómenos descritos en la Tabla 2.4 permite cuantificar los efectos de cada uno de ellos en función de la composición de la mezcla de propelentes. Sin embargo, partir del modelamiento individual para cada uno de los posibles eventos de incendio y explosión en el contexto de una mezcla multicomponente y una optimización multiobjetivo, donde la composición variará de forma dinámica en función de los objetivos que se buscan optimizar, puede ser una tarea compleja. El objetivo de este trabajo es presentar un modelo que permita cuantificar los riesgos de incendio y explosión en el manejo de propelentes de una forma simple. Dado que se pretende que la información que provea la optimización sea usada para tomar decisiones direccionales en las primeras fases de toma de decisión de un proyecto de inversión (fases de factibilidad y/o conceptual), a continuación se presentará una propuesta basada en un indicador que permita relacionar la naturaleza del compuesto propelente con el riesgo de incendio y explosión

en una operación de proceso.

2.3.1. Modelamiento para incendio y explosión

Los riesgos de incendio y explosión son los más significativos en la producción, suministro y uso de los sprays en aerosol por lo que es necesario modelar los efectos que eventos de este tipo tendrán, para poder considerarlos dentro de la formulación del problema de optimización multiobjetivo. Como ya se mencionó, es conveniente contar con un planteamiento simple, direccional, que provea información suficiente para una toma de decisión temprana sobre la mejor mezcla de propelentes desde el punto de vista de minimización de riesgo.

Una de las metodologías más utilizadas para evaluar el riesgo individual de procesos desde el punto de vista de riesgos de incendio y explosión es el Índice Dow de Incendio y Explosión «*Dow's Fire & Explosion Index*» o F&EI por sus siglas en inglés. Este índice fue desarrollado por la Dow Chemical Company en 1964 primero como una guía para seleccionar los métodos más efectivos de protección contra incendios, y en un sentido más amplio como un método para obtener la clasificación relativa para unidades individuales de proceso en cuanto a riesgo de incendio y explosión. El F&EI es una de las herramientas más utilizadas para evaluar escenarios realistas de incendio, explosión y potencial de reactividad para equipos de proceso [**dow**].

De acuerdo con el manual del Índice Dow publicado por el American Institute of Chemical Engineers, el propósito del sistema F&EI es:

1. Cuantificar el daño que se puede esperar relacionado con incidentes potenciales de incendio, explosión y reactividad en términos realistas.
2. Identificar equipo de proceso que sea probable que pueda contribuir a la creación o escalamiento de un incidente.
3. Comunicar el riesgo potencial de incendio y explosión a la gerencia.

El Índice Dow es el método de identificación de peligros en la industria de procesos más utilizado [**andreasen**] [**khandow**], y aunque presenta opor-

tunidades relacionadas con la evaluación de sustancias tóxicas, ha mostrado ser adecuado para evaluar los riesgos de incendio y explosión. De una forma simple, permite establecer un nivel de riesgo en función de la sustancia que participa en el proceso y las condiciones del mismo. Adicionalmente, ha probado ser un parámetro adecuado para establecer un enfoque de seguridad inherente en el diseño de procesos, y esto lo convierte en un indicador que se puede utilizar en las etapas tempranas de diseño para la selección de procesos (incluyendo selección de sustancias químicas), diseño conceptual y diseño detallado de ingeniería [khan2].

El F&EI de Dow ya ha sido utilizado en el contexto de optimización y diseño de procesos. Suardin y col. presentan un procedimiento para incluir el F&EI como una métrica de seguridad en la metodología de diseño y optimización, generando la expresión matemática de F&EI como una función del inventario de material almacenado y la presión de operación [suardin]. Construyendo sobre este trabajo, se presenta la propuesta para utilizar el F&EI como un indicador de la seguridad en el manejo de las sustancias propelentes.

Cálculo del F&EI

El Índice Dow de Incendio y Explosión será una función del material y de las condiciones de proceso, manejo y almacenamiento. La metodología a detalle se presenta en [dow]. Los pasos a seguir para llegar al valor de F&EI están descritos en la Figura 2.3.

El Factor de Material considera la clasificación de Inflamabilidad y Reactividad del material en cuestión; con estas dos referencias se asigna un valor numérico al material que va de 1 a 40 y a éste se le conoce como Factor de Material (MF). Si los valores de Inflamabilidad y Reactividad no aparecen en el manual Dow, se tomarán los valores del rombo NFPA de la Hoja de Datos de Seguridad.

Los Riesgos Generales del Proceso son factores que juegan un rol determinante en la magnitud de un incidente. Son seis clasificaciones de riesgos generales, y a cada una se le asigna un valor («penalización») en función de si está o no presente en el proceso que se estudia. Estas seis posibles clasificaciones de riesgo en el proceso son:

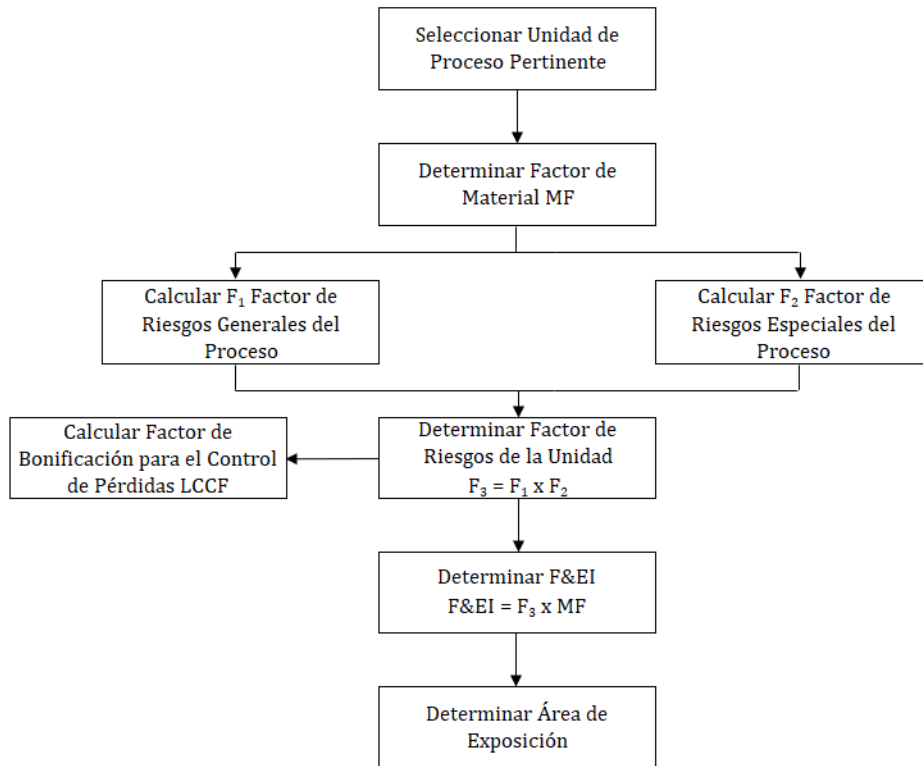


Figura 2.3: Procedimiento para calcular el Índice de Incendio y Explosión. Adaptado de [dow].

- Reacciones químicas exotérmicas
- Procesos endotérmicos
- Manejo y transferencia de materiales
- Unidades de proceso-locales cerrados
- Acceso
- Drenajes

El Factor de Riesgos Generales del Proceso (F_1) será la suma de un Factor Base (1.00) con las penalizaciones que apliquen a cada uno de los factores enumerados.

Los Riesgos Especiales del Proceso son factores que contribuyen a incrementar la probabilidad de un incidente. Se trata de condiciones específicas de proceso que han mostrado por sí mismas ser causas mayores de incidentes de incendio y explosión. Hay doce factores a considerar, cada uno con un valor de penalización a asignar:

- Materiales tóxicos
- Presión baja (inferior a la atmosférica)
- Operación en condiciones de inflamabilidad o cercanas a ella
- Explosión de polvo
- Presión de alivio (*set point*)
- Baja temperatura
- Cantidad de material inflamable
- Corrosión y erosión
- Fugas - uniones y empaquetaduras
- Uso de calentadores con fuego directo
- Sistemas de intercambio térmico con aceite caliente
- Equipos rotativos - bombas, compresores

De forma similar a F_1 , el Factor de Riesgos Especiales del Proceso (F_2) será la suma que resulta de un Factor Base (1.00) con las penalizaciones que apliquen a cada uno de los doce factores listados.

El Factor de Riesgos de la Unidad (F_3) es el producto del Factor de Riesgos Generales del Proceso por el Factor de Riesgos Especiales del Proceso. F_3 deber estar en un rango entre 1 y 8 y es utilizado finalmente para calcular el F&EI al multiplicarse por el Factor de Material. Si las penalizaciones para F_1 y F_2 fueron aplicadas correctamente, F_3 no será superior a 8; en

caso de obtenerse un valor mayor, debe usarse el valor de 8 para los cálculos posteriores.

El valor del F&EI será utilizado para estimar el daño que podría resultar de un incidente dentro de una planta de proceso. Los factores contribuyentes, como tipo de reacción química, temperatura, presión, cantidades de material combustible o inflamable, etc. indican «la probabilidad y potencial magnitud de la liberación de combustible o energía debida a fallas en el control de proceso, fallas o vibración de los equipos, o a otra fatiga por tensión» [dow].

Los efectos de un incendio y/o una explosión posteriores a la liberación de un material inflamable y su ignición se categorizan de acuerdo con sus causas inmediatas:

- a. la onda expansiva o deflagración,
- b. exposición al fuego producida por la liberación inicial,
- c. impacto de misiles en tuberías y otros equipos como resultado de la explosión de un recipiente,
- d. otras liberaciones de material combustible como eventos secundarios.

Los eventos secundarios se harán más significativos a medida que los Factores de Riesgo del Proceso y el Factor de Material se incrementen. Dow establece una clasificación del grado de peligro para el proceso estudiado basado en el valor del F&EI, la cual se presenta en la Tabla 2.5. En términos generales cualquier grado de peligro por encima de Intermedio será considerado inaceptable, con la clasificación deseada siendo Ligero o Moderado. El conocer el Índice de Incendio y Explosión y en consecuencia el grado de peligro del proceso durante la etapa temprana de diseño permitirá tomar decisiones con el objetivo de reducir los riesgos. Una de estas decisiones puede ser modificar la composición de la mezcla propelente para encontrar una mezcla con un nivel de riesgo aceptable.

En la metodología establecida por Dow, después de calcular el F&EI se utiliza este número para determinar el Radio de Exposición (*ROE*) a los peligros. Este Radio de Exposición debe dibujarse en los planos de la planta

Tabla 2.5: Grado de peligro del proceso para los diferentes valores del Índice de Fuego y Explosión.

Grado de Peligro para el Índice de Fuego y Explosión	
Rango de F&EI	Grado de Peligro
1 - 60	Ligero
61 - 96	Moderado
97 - 127	Intermedio
128 - 158	Intenso
>159	Severo

alrededor de las unidades de proceso evaluadas. Cuando se evalúa un equipo pequeño, puede considerarse que el Radio de Exposición inicia en el centro del equipo. En el caso de equipos o unidades de proceso grandes, el Radio de Exposición debe iniciar a partir de la superficie externa del equipo en una distancia que sea equivalente a lo que se consideraría el «radio» [**dow**]. En casos muy específicos, el inicio del Radio de Exposición serán puntos de fuga de material como venteos, juntas de expansión, conexiones, etc. En estos casos, el Radio de Exposición iniciará en el punto de fuga. El *ROE*, en metros lineales, se calcula con una relación establecida por la siguiente ecuación:

$$ROE = 0.3048 \times F\&EI \quad (2.16)$$

El Radio de Exposición definirá a su vez un Área de Exposición. Aunque es un hecho que un evento de incendio y/o explosión no se extiende formando un círculo perfecto se considera que una buena aproximación es considerar que el Área de Exposición será el área de un círculo de radio igual al *ROE*. Yendo un paso más, para evaluar daños a equipos periféricos que podrían ser afectados por un incendio o explosión, se considera un Volumen de Exposición equivalente a un cilindro cuya base es un círculo de radio *ROE* y una altura *ROE*.

Enseguida, se calcula el Valor de Reemplazo o Sustitución de los equipos instalados en el Área de Exposición (basado en el costo inicial de adquisición) para posteriormente determinar el Daño Máximo Probable de la Propiedad

Básico (*MPPD* básico) en el caso de un incidente. Es en este paso donde es posible introducir una «bonificación» al análisis de riesgo utilizando Factores de Bonificación para el Control de Pérdidas o *LCCF* (*Loss Control Credit Factors*) que modificarán este valor de *MPPD* básico. Este enfoque es útil si la métrica que se busca obtener es el costo a incurrirse en el caso de un evento de incendio o explosión. Sin embargo, no es necesario si se quiere utilizar solo el valor de F&EI como parámetro de toma de decisión.

Hasta este punto, el F&EI calculado representa el «peor caso» con base en el proceso y las sustancias objeto del análisis. Gupta y col. [gupta] presentan una alternativa para considerar los factores de bonificación directamente en el valor del F&EI, buscando evidenciar los efectos favorables que tienen las medidas para control de pérdidas y de esta forma justificar el costo extra para implementarlas. Un argumento adicional es que un valor de F&EI menor basado en la inclusión de contramedidas a los riesgos, situará a la planta o al proceso en un grado de peligro menor y con un menor *ROE* ($= 0.3048 \times \text{F\&EI}$); como resultado, los planes de emergencia serán más manejables ya que habrá una reducción en las consecuencias de un incidente tanto dentro como fuera de la planta. Desde un punto de vista social, los trabajadores de la planta, los vecinos, y las autoridades tendrán un sentimiento de mayor seguridad. Con la modificación propuesta por Gupta y col. las medidas de control de pérdidas permiten modificar el valor del F&EI, calculando un valor de «Offset F&EI» o F\&EI_2 . El diagrama de flujo para F\&EI_2 propuesto en [gupta] se presenta en la Figura 2.4, mientras que el cálculo del «Offset F&EI» estará dado por la ecuación 2.17:

$$\text{F\&EI}_2 = \text{F\&EI} \times (\text{LCCF})^{1/2} \quad (2.17)$$

Las medidas de Control de Pérdidas se seleccionan en función de su contribución a la disminución o control sobre los peligros en la unidad de proceso que se está evaluando. De forma similar a los Factores de Riesgo evaluados para calcular el F&EI, a cada *LCCF* se le asigna un valor dentro de un rango numérico establecido en el manual de Dow. El Factor de Bonificación de Control de Pérdidas del proceso será el producto obtenido de multiplicar las 3 categorías en las cuales se dividen las medidas de mitigación. Los Factores de Bonificación para el Control de Pérdidas (*LCCF*) como los lista el manual de Dow son:

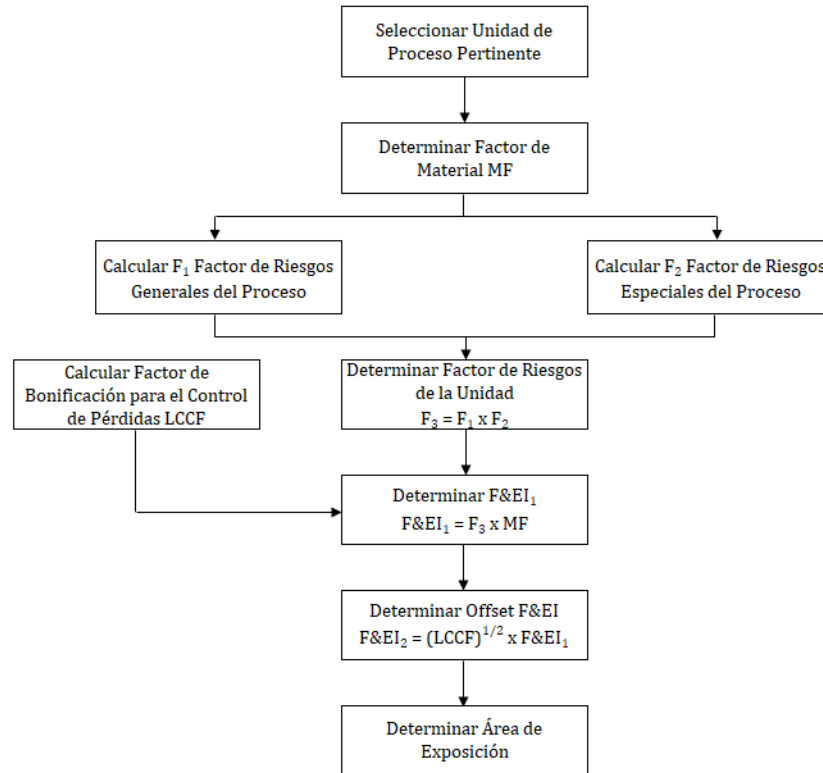


Figura 2.4: Procedimiento para calcular el Índice de Incendio y Explosión «Offset F&EI» que toma en cuenta los Factores de Bonificación para el Control de Pérdidas. Adaptado de [gupta].

1. Control de Proceso (C_1)

- a) Energía de emergencia
- b) Refrigeración
- c) Control de explosiones
- d) Paro de emergencia
- e) Control por computadora
- f) Gas inerte
- g) Instrucciones de operación
- h) Recopilación de reactividad química

- i) Otros análisis de seguridad de procesos
2. Aislamiento de Materiales (C_2)
- a) Válvulas con control remoto
 - b) Depósitos de descarga
 - c) Drenaje
 - d) Enclavamiento (*interlocks*)
3. Protección contra Incendios (C_3)
- a) Detección de fugas
 - b) Acero estructural
 - c) Suministro de agua contra incendios
 - d) Sistemas especiales
 - e) Sistemas de rociadores (*sprinklers*)
 - f) Cortinas de agua
 - g) Espuma
 - h) Extintores manuales. Monitores
 - i) Protección de cableado

Cada elemento en cada categoría tendrá un rango aplicable para el valor de la bonificación. En el caso de que la bonificación no aplique para la unidad que se esté evaluando, el factor a considerar es 1.00, contrario a lo que sucede con las penalizaciones (donde el valor de no aplicabilidad es 0.00). Finalmente, el Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas estará dado por la expresión:

$$LCCF = C_1 \times C_2 \times C_3 \quad (2.18)$$

Cálculo del F&EI para el almacenamiento de propelentes

En una planta de fabricación de aerosoles, los propelentes tipo gas licuado son almacenados en una granja de tanques a una presión que será al menos su presión de saturación con el fin de mantenerlos en estado líquido. Se procura que los tanques de almacenamiento estén ubicados en una zona lejana a donde ocurrirán las operaciones de proceso y llenado, de forma que el riesgo por el alto volumen de almacenamiento quede aislado de las zonas de mayor concentración de personal. En algunas plantas incluso los tanques pueden llegar a estar enterrados o parcialmente enterrados con el objetivo de tener menor superficie de exposición y proveer una barrera adicional a las paredes del tanque. El propelente es enviado a la nave donde ocurren las operaciones de llenado por medio de bombeo, y regresa al tanque de almacenamiento recorriendo un circuito completo.

Es claro que, debido al alto volumen de almacenamiento que existirá en una granja de tanques de propelentes respecto al volumen manejado en las operaciones de llenado e incluso en un almacén de producto terminado, esta zona es donde las consecuencias de un incendio y/o explosión pueden ser de mayor impacto en toda la planta e incluso en los alrededores. Será entonces en la unidad de almacenamiento de propelentes donde se hará el cálculo del Índice Dow de Incendio y Explosión para efectos del planteamiento de la optimización multiobjetivo de este trabajo. A manera de ejemplo, se desarrollará el cálculo para un solo compuesto propelente, considerando que los mismos principios serán válidos para el resto de compuestos de forma tal que cada uno tendrá su F&EI para la operación de almacenamiento, variando en la evaluación del F&EI únicamente los factores de material, propiedades físicas y cantidad almacenada.

Para este ejemplo se adaptó el formato estándar que tiene el Manual Dow para el registro del cálculo del F&EI. Se presenta para el caso del propano como compuesto propelente, almacenado en una granja de tanques al aire libre alejada de la nave principal de producción de aerosoles. Para este cálculo se consideró una presión de almacenamiento de 18 bar en condiciones de gas licuado, establecimiento de la presión de desfogue de las válvulas de seguridad a 25 bar, 30 m³ como volumen de almacenamiento y una temperatura máxima de 50°C. El Factor de Material para el propano, según el Manual Dow, es de 21.

ÍNDICE DE FUEGO Y EXPLOSIÓN

PROCESO:	Almacenamiento de materias primas						
MATERIAL:	PROPANO	Temperatura de Operación	50°C	Flash Point °C	-104°C	Densidad del líquido @ T, kg/m ³	448.23
Factor de Material							21
1. Riesgos Generales del Proceso							
Factor Base							1.00
A. Reacciones químicas exotérmicas							0.30 a 1.25
B. Procesos endotérmicos							0.20 a 0.40
C. Manejo y transferencia de materiales							0.25 a 1.05
D. Unidades de proceso-locales cerrados							0.25 a 0.90
E. Acceso							0.20 a 0.35
F. Drenajes y control de derrames							0.25 a 0.50
Factor de Riesgos Generales del Proceso (F₁)							2.00
2. Riesgos Especiales del Proceso							
Factor Base							1.00
A. Materiales tóxicos							0.20 a 0.80
B. Presión baja, inferior a la atmosférica (<500 mm Hg)							0.50
C. Operación en condiciones de inflamabilidad o cercanas a ella ____ Inerte ____ No Inerte							
1. Almacenamiento de líquidos inflamables en granja de tanques							0.50
2. Falla de instrumentos o equipos o falla de purgas							0.30
3. Siempre en rango de inflamabilidad							0.80
D. Explosión de polvo (ver Tabla 3)							0.25 a 2.00
E. Presión							
Presión de operación 18 bar							0.76
Ajuste de válvula de alivio 25 bar							0.97
F. Baja temperatura							0.20 a 0.30
G. Cantidad de material inflamable/inestable:							
Cantidad 30 m ³							
13447 kg							
Hc = 11946 kcal/kg							
1. Líquidos o gases en el proceso (ver Figura 3)							
2. Líquidos o gases en almacenamiento (ver Figura 4)							0.41
3. Sólidos combustibles en almacenamiento, polvo en el proceso (ver Figura 5)							
H. Corrosión y erosión							0.10 a 0.75
I. Fugas - uniones y empaquetaduras							0.10 a 1.50
J. Uso de calentadores con fuego directo (ver Figura 6)							0.00
K. Sistemas de intercambio térmico con aceite caliente (ver Tabla 5)							0.15 a 1.15
L. Equipos rotativos - bombas, compresores							0.50
Factor de Riesgos Especiales del Proceso (F₂)							3.00
Factor de Riesgos de la Unidad (F₁ x F₂)							6.01
Índice de Fuego y Explosión (F₃ x MF = F&EI)							126.17

Figura 2.5: Formato de registro del cálculo de Índice de Incendio y Explosión (F&EI) para una unidad de almacenamiento de 30 m³ de gas propano licuado a 18 bar de presión. Adaptado de [dow].

Las penalizaciones aplicadas para el caso particular (material, condiciones, proceso) aparecen en el formato de registro mostrado en la Figura 2.5. Aquellos ítems donde no aplicó la penalización fueron evaluados con valor 0.00 como sugiere el Manual Dow. El Factor de Riesgos Generales de Proceso F_1 evaluó como 2.00 considerando la penalización base de 1.00 más 0.50 en «manejo y transferencia de materiales» por tratarse de material tipo GLP o Clase I, más 0.50 en «drenajes y control de derrames» por considerarse que el tanque se encuentra en una zona plana con dique de contención pero sin posibilidad de direccionar algún derrame hacia una trinchera alejada una distancia suficiente de la zona de almacenamiento (escenario conservador). Para el Factor de Riesgos Especiales de Proceso F_2 se obtuvo un valor de 3.00 considerando la penalización base de 1.00 más 0.40 en el ítem de «materiales tóxicos» por grado de toxicidad (NFPA = 2); 0.30 en «operación en condiciones de inflamabilidad o cercanas a ella» por considerarse que se puede generar una atmósfera inflamable en el caso que fallen instrumentos o equipos; 0.59 como penalización por la presión de operación; 0.41 como penalización en «cantidad de material inflamable», y 0.30 en «fugas» considerando una falla en uniones y empaquetaduras como un escenario probable. El Factor de Riesgos de la Unidad será entonces el producto de $F_1 \times F_2$, $F_3 = 6.01$. Al ser menor a 8, se puede considerar que las penalizaciones fueron evaluadas correctamente. Finalmente, el F&EI se calcula como el producto de $F_3 \times MF = 126.17$. Este valor de F&EI ubica la unidad de proceso de almacenamiento de propano licuado a 18 bar de presión y temperatura máxima de 50°C aún en un rango de peligro «intermedio».

Como es sugerido por Gupta y col. se calculará el «Offset F&EI» considerando el Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas. Para esto, es necesario describir con mayor detalle la unidad de proceso así como las características de diseño que contribuyen a reducir los riesgos de incidentes de incendio y explosión. Continuando con el ejemplo del propano como propelente, a continuación se listan las consideraciones pertinentes para la unidad de almacenamiento del mismo en el contexto de los sistemas de seguridad que típicamente tiene una planta completa:

1. Tanque horizontal cilíndrico de acero al carbón con cubierta de pintura intumescente, a ser llenado máximo a 85 % de su capacidad nominal, montado por encima del nivel del suelo, sin enterrar, e instalado al aire libre.

2. Alrededor del tanque de almacenamiento existe un dique de contención de derrames calculado a una capacidad de 1.1 veces el volumen contenido en el tanque.
3. Las condiciones de almacenamiento y proceso son monitoreadas de forma constante por un Controlador Lógico Programable que procesa las señales de los instrumentos de campo, y cuenta con dispositivos redundantes, lógica de «fallo seguro» y respaldo de los sistemas de control.
4. La operación de descarga de pipas de propelente, y la operación de llenado del tanque de almacenamiento está documentada en manuales de procedimientos. Esto incluye los procedimientos de paro y arranque, operación rutinaria, mantenimiento, paro de emergencia, purgado, inertización y resolución de los principales problemas operativos.
5. La planta cuenta con un sistema robusto de control de cambios que establece revisiones profundas y por personal técnico competente para cualquier cambio en las instalaciones. Esto incluye un programa robusto de manejo de sustancias químicas en el cual los operadores reciben capacitación anual.
6. Se cuenta con análisis de seguridad de procesos y un programa de auditoría y certificación periódico que incluye: Análisis Cuantitativo de Riesgo (QRA), Análisis de Árbol de Fallas (FTA), Estudios de Peligro y Operabilidad (HAZOP), Análisis de Modos de Falla y Efectos (FMEA) y un sistema de Control de Cambios.
7. Las válvulas de cierre de emergencia son operadas de forma remota desde un cuarto de control y son de actuación inmediata en el caso de que por una emergencia se requiera aislar el tanque o las líneas de proceso.
8. El tanque cuenta con un sistema de venteo en caso de un evento de sobre-presión.
9. La lógica del proceso cuenta con *interlocks* de seguridad que evita la apertura errónea de válvulas y la operación equivocada de bombas y compresores.

10. Alrededor de la instalación se cuenta con detectores de humo, fuego y gas para alertar sobre cualquier evento de alta concentración de gas, vapores inflamables, o incendio.
11. La planta cuenta con una red de agua contra incendios que provee una presión de agua en el punto más lejano de 6 kg/cm^2 y la capacidad de almacenamiento y bombeo de agua está calculada para una demanda continua de 4 horas. La bomba contra incendios tiene un sistema de arranque de emergencia que funciona con un motor a diesel.
12. En la granja de tanques está instalado un sistema de diluvio que opera con rociadores, con el objetivo de enfriar el tanque en un evento de potencial incendio o explosión.

En la Figura 2.6 se presenta el resultado de *LCCF* (0.56) basado en las consideraciones anteriores. Finalmente, utilizando la ecuación 2.17 se obtiene el valor de 94.42 para $F\&EI_2$. El incorporar el Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas directamente en el Índice de Fuego y Explosión lo redujo en 25 % y llevó la clasificación de peligro en el proceso de «intermedio» a «moderado». En el rubro de Radio de Exposición, aplicando la ecuación 2.16, se reduce el radio de afectación de 38.5 m a 28.8 m, con un efecto aún más drástico en el Área de Exposición que pasa de $4,647 \text{ m}^2$ a $2,602 \text{ m}^2$, una reducción de 44 % en el área que podría ser afectada en caso de un incidente de incendio o explosión.

FACTORES DE BONIFICACIÓN PARA EL CONTROL DE PÉRDIDAS

1. Factor de Bonificación para Control de Proceso (C ₁)					
Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado	Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado
a. Energía de emergencia	0.98	1.00	f. Gas inerte	0.94 a 0.96	1.00
b. Refrigeración	0.97 a 0.99	1.00	g. Instrucciones de operación	0.91 a 0.99	0.91
c. Control de explosiones	0.84 a 0.98	1.00	h. Recopilación de reactividad química	0.91 a 0.98	0.91
d. Paro de emergencia	0.96 a 0.99	1.00	i. Otros análisis de seguridad de procesos	0.91 a 0.98	0.91
e. Control por computadora	0.93 a 0.99	0.93			
Valor C₁					
0.70					
2. Factor de Bonificación para Aislamiento de Materiales (C ₂)					
Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado	Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado
a. Válvulas con control remoto	0.96 a 0.98	0.98	c. Drenaje	0.91 a 0.97	1.00
b. Depósitos de descarga	0.96 a 0.98	1.00	d. Enclavamiento (interlocks)	0.98	0.98
Valor C₂					
0.96					
3. Factor de Bonificación para Protección contra Incendios (C ₃)					
Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado	Característica	Rango del Factor de Bonificación	Factor de Bonificación Utilizado
a. Detección de fugas	0.94 a 0.98	0.98	f. Cortinas de agua	0.97 a 0.98	1.00
b. Acero estructural	0.95 a 0.98	1.00	g. Espuma	0.92 a 0.97	1.00
c. Suministro de agua contra incendios	0.94 a 0.97	0.97	h. Extintores manuales. Monitores	0.93 a 0.98	1.00
d. Sistemas especiales	0.91	0.91	i. Protección de cableado	0.94 a 0.98	1.00
e. Sistemas de rociadores (sprinkler)	0.74 a 0.97	0.97			
Valor C₃					
0.84					

Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas = C₁ x C₂ x C₃ = 0.56

Figura 2.6: Formato de registro del cálculo del Factor de Bonificación para el Control de Pérdidas en el ejemplo de la unidad de almacenamiento de propano licuado para uso como propelente de sprays en aerosol. Adaptado de [dow].

2.4. Impacto ambiental de los propelentes

2.4.1. Potencial de calentamiento global

Uno de los principales impactos al ambiente que tienen muchos de los compuestos propelentes actuales es el relacionado con su potencial de calentamiento global. En primer lugar, este impacto está directamente relacionado con la concentración que estos compuestos tienen en la atmósfera, donde a mayor concentración se espera que sea mayor el efecto sobre la temperatura. Adicionalmente, como ya se mencionó en la Sección 1.3, el potencial que tendrá la sustancia de afectar la temperatura del planeta está relacionado con su capacidad de absorber y reflejar la radiación electromagnética que emite la superficie de la Tierra de vuelta al espacio. Para poder medir y comparar este efecto, se estableció un índice conocido como «potencial de calentamiento global» o GWP para cada sustancia, que mide el impacto que la sustancia tendrá en el calentamiento global referido a una cantidad equivalente de dióxido de carbono.

El índice GWP se calcula en función de un horizonte de tiempo determinado. Un gas que permanece mucho tiempo en la atmósfera tendrá un impacto mayor frente a uno que permanece menos tiempo. Así por ejemplo, el metano tiene un valor de GWP de 34 para un horizonte de 100 años, pero de 86 para 20 años; por otro lado, el hexafluoruro de azufre tiene un GWP de 22,800 en 100 años pero 16,300 en 20 años. Con el fin de estandarizar y poder comparar entre diferentes sustancias, normalmente se utilizan los valores de GWP para un horizonte de 100 años. La Tabla 2.6 muestra algunas sustancias actualmente utilizadas como propelentes y el valor de GWP a 100 años como fue reportado en IPCC Fifth Assessment Report: Climate Change 2013 [ipcc5], excepto para el éter dimetílico que toma el valor del cuarto reporte del IPCC (2007).

En términos de menor a mayor impacto, está en primer lugar el éter dimetílico con GWP de 1 seguido de las hidrofluoroolefinas (HFO) como el 1234ze(E) y 1234yf, compuestos nuevos desarrollados específicamente para tener un mínimo impacto al fenómeno de calentamiento global. Enseguida, pero ya 3 órdenes de magnitud por arriba en términos de impacto, están los hidrofluorocarbonos (HFCs), y en último lugar los hidroclorofluorocarbonos

Tabla 2.6: Valores de GWP_{100} para algunos compuestos propelentes comunes, tomados de [ipcc5]

Compuesto	Código de Identificación ANSI/ASHRAE 34-2019	Fórmula Química	Peso Molecular	GWP_{100}
1-cloro-1,1-difluoroetano	R-142b	CH_3CClF_2	100.490	1980
Clorodifluorometano	R-22	$CHClF_2$	86.469	1760
1,1,1,2-tetrafluoroetano	R-134a	CH_2FCF_3	102.03	1300
1,1-difluoroetano	R-152a	CH_3CHF_2	66.050	138
Éter dimetílico (metoximetano)	R-E170	CH_3OCH_3	46.069	1
Trans-1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno	R-1234ze(E)	$CF_3CH=CHF$	114.043	6
2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno	R-1234yf	$CF_3CF=CH_2$	114.043	4

(HCFCs). Los hidrocarburos saturados de cadena corta (de 3 a 5 carbonos) no tienen valores calculados de GWP_{100} debido a sus cortas vidas medias atmosféricas, sin embargo contribuyen de forma indirecta al efecto invernadero en el planeta.

2.4.2. Compuestos orgánicos volátiles y generación de ozono troposférico

Junto con el impacto que tienen algunos propelentes sobre el fenómeno de calentamiento global, existe una preocupación adicional relacionada con los «compuestos orgánicos volátiles», clasificación a la cual pertenecen algunas sustancias comúnmente usadas como propelentes, particularmente los hidrocarburos. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* o EPA) define los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como: «cualquier compuesto de carbono, excluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos metálicos o carbonatos y carbonato de amonio, que participe en reacciones fotoquímicas atmosféricas» [epavoc]. Enseguida, lista excepciones a la definición dentro de las cuales se consideran los siguientes compuestos propelentes que aparecen en la Tabla 2.6: clorodifluorometano; 1-cloro-1,1-difluoroetano; 1,1-difluoroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Los compuestos trans-1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno y 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno también fueron incluidos como excepciones según lo publicado en el Diario Oficial (*Federal Register*) del Gobierno de los Estados Unidos en 2012 y 2013 respectivamente [ze] [yf]. Como indica la definición de VOCs, la preocupación relacionada con la liberación

de estos compuestos a la atmósfera tiene que ver con reacciones fotoquímicas en las que éstos pueden participar. Ya se mostró en la Sección 1.2 la reacción fotoquímica que tienen los compuestos clorofluorocarbonados con el ozono atmosférico y cómo las reacciones que se desencadenan van agotando la capa de ozono atmosférico. También es claro que es deseable que exista una concentración adecuada de ozono atmosférico en la estratósfera que bloquee la radiación ultravioleta proveniente del Sol. Sin embargo, ese mismo ozono, si está presente a «nivel del suelo», resulta dañino para los cultivos vegetales y para los seres humanos, particularmente grupos vulnerables como niños, ancianos y personas que viven con enfermedades respiratorias como asma. La región de la atmósfera donde la presencia de ozono se considera dañina para la vida es la tropósfera, que abarca de la superficie de la Tierra hasta 10-18 km de altura, dependiendo de la latitud y estación del año. La capa por encima de la tropósfera es la estratósfera, donde como se mencionó, el ozono actúa como un filtro para la radiación ultravioleta.

Las reacciones en fase gas que se llevan a cabo en la atmósfera y que involucran el ozono han sido ampliamente estudiadas. Específicamente para VOCs, Atkinson [atkinson] presenta un estudio detallado de las reacciones químicas en las cuales se ven involucrados los compuestos orgánicos volátiles; aquellas reacciones que involucran la formación de ozono troposférico serán revisadas brevemente con el fin de ilustrar el efecto que pueden tener los compuestos propelentes que entran dentro de la categoría de VOCs.

De acuerdo con datos de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA), la concentración máxima de O_3 en la atmósfera terrestre se da en la estratósfera a una altitud de 20-25 km [noaa]. Por difusión turbulenta, existe transporte neto de O_3 desde la estratósfera hacia la tropósfera. Adicionalmente a este transporte, existe formación de O_3 en la tropósfera por medio de las reacciones fotoquímicas que se dan entre VOCs y óxidos de nitrógeno ($NO_x = NO + NO_2$) en presencia de luz solar. Estas fuentes de O_3 troposférico son balanceadas por medio de destrucción fotoquímica y deposición seca sobre la superficie de la Tierra [atkinson], ésta última dándose típicamente por reacciones del ozono con las superficies externas de la vegetación y el terreno, así como captura por las estomas de las plantas [royal]. Sin embargo, el efecto que tienen los VOCs en este equilibrio es determinante ya que provoca una generación neta de ozono a «nivel de suelo».

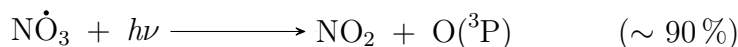
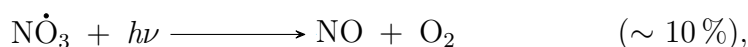
Dentro de los compuestos orgánicos volátiles que son emitidos hacia la atmósfera, es conveniente establecer una clasificación que tome en cuenta la magnitud de las emisiones. Así por ejemplo, el principal compuesto orgánico volátil es el metano, cuyas fuentes son tanto biogénicas (humedales) como antropogénicas (arrozales, ganado, rellenos sanitarios, quema de biomasa y emisiones relacionadas con la quema de combustibles fósiles). El último boletín de la Organización Mundial Meteorológica para los gases de efecto invernadero reporta la concentración total de metano en 1869 ppb, un nuevo récord [**wmm1**]. Por otro lado, existen emisiones de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles que no son metano (*non-methane volatile organic compounds* o NMVOC por sus siglas en inglés); entre los NMVOCs que son emitidos por la vegetación se encuentran el isopreno, una serie de monoterpenos $C_{10}H_{16}$, sesquiterpenos $C_{15}H_{24}$, y VOCs oxigenados (incluyendo metanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 6-metil-5-hepten-2-ona, *cis*-3-hexen-1-ol, *cis*-3-hexenilacetato, y linalool). Otros NMVOCs son emitidos por la actividad humana: fuentes de combustión, almacenamiento y transporte de combustibles, uso de solventes, emisiones provenientes de operaciones industriales, rellenos sanitarios e instalaciones de manejo de residuos peligrosos [**atkinson**]. Globalmente se estima que el promedio anual de emisiones biogénicas de NMVOCs es de 532×10^6 ton/año (datos de 2000-2017) [**nmocbio**], mientras que el estimado de emisiones NMVOC de fuentes antropogénicas para 2018 fue de 175×10^6 ton [**nmocant**], es decir cerca de 25% del total de NMOVCs emitidos tiene como origen la actividad humana. Los propelentes para aerosoles que son VOCs están incluidos dentro de esta última cifra.

Para entender el efecto que tienen los VOCs en la química troposférica del ozono, es necesario considerar el rol que juegan los óxidos de nitrógeno. Éstos son emitidos o producidos en la tropósfera. Las fuentes naturales de NO_x son la actividad microbiana en el terreno, incendios forestales iniciados de forma natural, y también son formados in-situ por los relámpagos; mientras que las fuentes antropogénicas son los procesos de combustión que involucran combustibles fósiles. La emisión de NO_x asociada con actividades humanas en 2018 fue de 78×10^6 ton [**nmocant**], y se estima que las fuentes naturales de NO_x aportan entre $10 - 60 \times 10^6$ ton/año [**royal**] aunque estos estimados tienen una incertidumbre muy grande y dependen de las fuentes de emisión que se incluyan. Sin embargo, una conclusión es que en los últimos años las fuentes antropogénicas de NO_x han dominado sobre las naturales, siendo aún más pronunciado este efecto en los grandes centros urbanos.

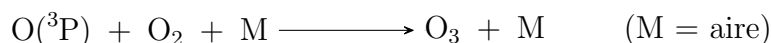
Las reacciones de los óxidos de nitrógeno, tanto de fuentes naturales como relacionadas con la actividad humana, con el ozono troposférico son:



El radical nitrato ($\text{N}\dot{\text{O}}_3$) es altamente fotoreactivo, por lo que se suceden las siguientes reacciones, descritas por Atkinson en [atkinson]:



donde la molécula $\text{O}({}^3\text{P})$ representa al alótropo de oxígeno atómico, altamente reactivo. Es relevante la más alta proporción de formación de NO_2 ya que intervendrá en la formación de ozono, nuevamente fotoquímicamente:



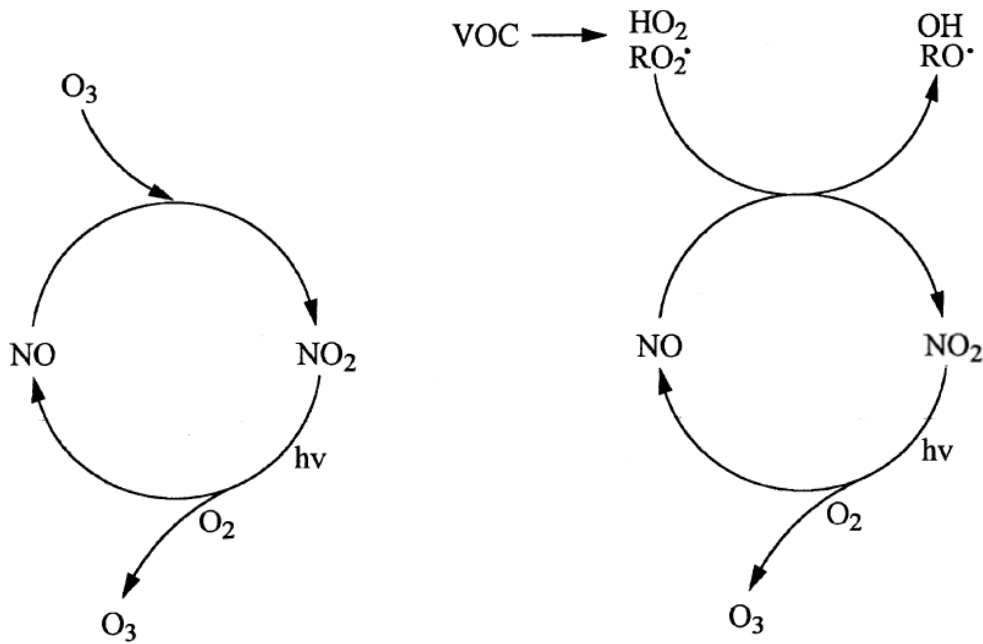
y como ya se vio, el O_3 reacciona con el NO rápidamente:



Estas tres últimas reacciones representan un equilibrio fotoquímico entre las especies NO , NO_2 y O_3 donde no existe formación o pérdida neta de O_3 . Sin embargo, en presencia de VOCs (tanto metano como NMVOCs) las reacciones de degradación de los VOCs llevan a la formación de las especies intermedias $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ y HO_2 . Estos radicales reaccionan con el NO , convirtiéndolo en NO_2 ,



el cual es descompuesto fotolíticamente a O_3 como ya se mostró, y es esta reacción de fotólisis del NO_2 la que, en presencia de VOCs, resulta en formación neta de O_3 . Atkinson muestra los dos posibles esquemas de reacción para el ozono troposférico involucrando ausencia y presencia de VOCs. La Figura 2.7 muestra estos dos esquemas con las reacciones que ocurren y las especies químicas involucradas.



(a) Sistema NO-NO₂-O₃ en ausencia de VOCs

(b) Sistema NO-NO₂-O₃ en presencia de VOCs

Figura 2.7: Esquemas de reacción que involucran la conversión de NO a NO₂ y formación de O₃. Tomado de [atkinson]

Sumarizando, el efecto negativo que tienen las emisiones provenientes de fuentes antropogénicas ocurre de forma sinérgica entre los NO_x, los VOCs y la luz solar para dar como resultado un ciclo de retroalimentación que genera un nuevo contaminante en la tropósfera que es el ozono. En ese sentido, es importante no solo buscar limitar la emisión de los óxidos de nitrógeno de fuentes relacionadas con la actividad humana, sino también limitar las

emisiones de VOCs para romper el ciclo de generación neta de ozono. El contar con compuestos propelentes que no alimenten este ciclo de reacciones es de importancia ambiental si se busca reducir la contaminación atmosférica.

En términos de indicadores que puedan ser útiles para medir el potencial de generación de ozono troposférico, Carter desarrolló una escala de reactividad basada en el concepto de *Reactividad Incremental*. Ésta se define como «la cantidad de O₃ que se forma por cantidad unitaria de VOC sumada a, o sustraída a, una mezcla urbana/rural de VOCs en una masa de aire dado» [atkinson]:

$$\text{Reactividad Incremental} = \frac{\Delta [\text{O}_3]}{\Delta [\text{VOC emitido}]} \quad (2.19)$$

donde $\Delta [\text{O}_3]$ es el cambio en la cantidad de ozono formado como resultado del cambio en la cantidad de VOCs emitida, $\Delta [\text{VOC}]$. Como ya se explicó, la formación de ozono troposférico dependerá de las reacciones donde participen óxidos de nitrógeno y VOCs. Tomando en cuenta esta relación, Carter propuso modificar el concepto de Reactividad Incremental, llegando así la *Reactividad Incremental Máxima* (MIR por sus siglas en inglés) la cual es la Reactividad Incremental a una razón de VOC/NO_x tal que resulta en la reactividad incremental máxima para una mezcla de VOC dada [carter]. La Tabla 2.7 muestra el valor de MIR como fue reportado por Carter para los principales compuestos propelentes que son considerados VOCs. Contar con una escala numérica que ordene los VOCs en función de cómo afectan sus emisiones a la formación de ozono troposférico es útil para seleccionar en la formulación de un producto en aerosol aquellos compuestos que contribuyan menos a la contaminación por este compuesto.

Hoy en día, existen regulaciones que limitan el uso de VOCs en productos de consumo masivo. Los Estados Unidos de América tienen una regulación a nivel federal contenida en el Código de Regulaciones Federales (*Code of Federal Regulations* o CFR): «Title 40—Chapter I—Subchapter C—Part 59—National Volatile Organic Compound Emission Standards for Consumer and Commercial Products»[ecfr]. En ella, se listan los valores máximos permisibles para VOCs en diferentes categorías de productos de consumo.

Tabla 2.7: Reactividades Incrementales en unidades de gramos de ozono formados por gramo de VOC emitido. Valores tomados de [carter].

Compuesto	MIR g O ₃ /g VOC
Propano	0.48
n-Butano	1.02
Isobutano	1.21
n-Pentano	1.04
Isopentano	1.38
Éter dimetílico (metoximetano)	0.77

Adicionalmente, el Código de Regulaciones Federales de los Estados Unidos de América incluye una subcategoría dentro de los compuestos orgánicos volátiles diferenciándolos en función de su presión de vapor: los HVOCs (*high-volatility organic compounds*) o compuestos orgánicos de alta volatilidad, aquellos cuya presión de vapor es mayor a 80 mmHg a 20°C; y los MVOCs (*medium-volatility organic compounds*) o compuestos orgánicos de volatilidad media con presión de vapor menor o igual a 80 mmHg a 20°C. En términos prácticos, todos los compuestos propelentes para productos en aerosol caen en la clasificación de HVOCs. Las Tablas 2.8 y 2.9 listan los niveles máximos permitidos, a nivel federal, en los Estados Unidos de América para VOCs y HVOCs en las categorías de producto listadas.

Tabla 2.8: Límites de contenido de HVOCs para desodorantes y antitranspirantes axilares. Información tomada de [ecfr]

Categoría de producto	Límite para HVOCs (% en peso)
Antitranspirantes—aerosol	60
Desodorantes—aerosol	20

Tabla 2.9: Límites de contenido para VOCs de acuerdo con la categoría de producto. Información tomada de [ecfr]

Categoría de producto	Límite para VOCs (% en peso)
Aromatizantes de ambiente:	
Una fase	70
Dos fases	30
Sprays líquidos	18
Sólidos/geles	3
Fluido limpiaparabrisas	35
Limpiadores para baños y azulejos:	
Aerosoles	7
Otras presentaciones	5
Limpiadores para carburador	75
Sprays de cocina—aerosol	18
Limpiadores de polvo:	
Aerosoles	35
Otras presentaciones	7
Desengrasante de motor	75
Protectores de telas	75
Ceras/pulidores para piso:	
Superficies flexibles/elásticas	7
Superficies no elásticas	10
Cera para pisos de madera	90
Aerosoles para muebles	25
Limpiadores de uso general	10
Limpiadores para vidrios:	
Aerosoles	12
Otras presentaciones	8
Sprays para el pelo	80
Mousses para el pelo	16
Geles para el pelo	6
Adhesivos caseros:	
Aerosoles	75
De contacto	80
Construcción y paneles	40

Tabla 2.9 continúa de la página anterior

Uso general	10
Impermeabilizante estructural	15
Insecticidas:	
Insectos rastreros	40
Pulgas y garrapatas	25
Insectos voladores	35
Nebulizadores	45
Casa y jardín	20
Quitamanchas de lavandería:	
Aerosoles/sólidos	22
Otras presentaciones	5
Productos de lavandería con almidón	5
Removedores de barniz de uñas	85
Limpiadores para hornos:	
Aerosoles/bombas	8
Líquidos	5
Cremas para afeitar	5

Las Tablas 2.8 y 2.9 son de cumplimiento mandatorio en todo el territorio de los Estados Unidos de América, y listan el contenido máximo permitido tanto de VOCs como HVOCs. Sin embargo, existen estados que han adoptado restricciones más severas como es el caso de California, donde por ejemplo desde 2001 se prohibió por completo en los antitranspirantes y desodorantes el uso de propelentes muy populares como el clorodifluorometano y el 1-cloro-1,1-difluoroetano. Adicionalmente, este mismo estado estableció límites máximos permisibles en % en peso para los antitranspirantes de 40 % HVOCs y 10 % MVOCs, mientras que para desodorantes es de 0 % HVOCs y 10 % MVOCs. Formular un producto en aerosol para ser vendido en el estado de California es todo un reto por las regulaciones existentes, y se prevé que éstas se endurezcan más en el futuro, con nuevas reducciones para más categorías de producto siendo revisadas en 2020 para ser implementadas a partir de 2023.

Aunque México no cuenta a la fecha (año 2020) con una regulación respecto al contenido de VOCs para productos de consumo, se espera que esto cambie y sean adoptadas medidas de reducción. En publicación del 20 de di-

ciembre de 2019, la Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME) presentó las *Medidas para mejorar la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México*, donde establece «14 medidas para mejorar la calidad del aire en la ZMVM y proteger la salud de la población, mediante la reducción de concentraciones de partículas (PM10 y PM2.5), así como del ozono y sus precursores compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno (VOC y NO_x)»[came]. Entre estas medidas se incluye la «reducción de compuestos orgánicos volátiles en recubrimientos y productos de uso doméstico», a través de la estrategia de regular el contenido de compuestos orgánicos volátiles. Los acuerdos listados en el documento de la CAME refieren que se trabajará en una propuesta de anteproyecto de Norma Oficial Mexicana durante 2020, para establecer límites de contenido de VOCs en artículos de limpieza de uso doméstico y cuidado personal. Es razonable pensar que se busquen adoptar límites al contenido de VOCs en productos de consumo que estén en línea con los que ha establecido Estados Unidos en su Código de Regulaciones Federales, ya que en el pasado México ha homologado regulaciones para facilitar el intercambio comercial con los Estados Unidos y con Canadá en el marco de los tratados internacionales.

Concluyendo, para tomar decisiones de diseño que reduzcan el impacto ambiental de los sprays en aerosol es necesario considerar tres factores: 1) el potencial de calentamiento global que tienen los compuestos propelentes cuantificado a través del valor GWP₁₀₀; 2) la capacidad que tienen algunas sustancias de generar ozono en la tropósfera, valorado en la escala de MIR; 3) las regulaciones vigentes en términos del contenido máximo de VOC permitidos por categoría de producto. El planteamiento del problema de optimización multiobjetivo debe buscar minimizar el impacto ambiental en términos de calentamiento global y generación de ozono troposférico.

Capítulo 3

Metodología

Este capítulo aborda el procedimiento a seguir para plantear y resolver el problema de optimización multiobjetivo, de forma que se pueda encontrar la mejor composición para la mezcla de propelentes considerando los factores económicos, de seguridad y ambientales. Se inicia con una breve revisión de lo que es la optimización multiobjetivo, y las estrategias existentes para resolver problemas de este tipo. El capítulo continúa con el planteamiento de las funciones objetivo para cada uno de los factores a optimizar, y cierra con la propuesta de solución del problema.

3.1. Optimización

La optimización es el procedimiento de encontrar y comparar soluciones factibles a un problema, hasta que no se pueda encontrar una mejor solución. Las soluciones que se encuentran en el proceso de optimización pueden considerarse buenas o malas en términos de un objetivo particular. El desarrollo teórico de los algoritmos de optimización parte del trabajo realizado por Neumann, Dantzig, Koopmans y otros matemáticos en la década de 1940 bajo el concepto de «programación lineal». La programación lineal (LP por sus siglas en inglés) se refiere al método desarrollado para encontrar el valor máximo (o mínimo) de una expresión algebraica de tipo lineal, sujeta a un

conjunto de restricciones también lineales. Primariamente fue utilizado por la Fuerza Aérea de los Estados Unidos para tratar problemas de asignación de recursos, sin embargo encontró aplicación en diversos campos donde es útil obtener soluciones óptimas a un problema [gerber]. Posteriormente, la teoría matemática de optimización fue desarrollándose para resolver problemas más complejos como aquellos que contienen funciones no lineales en su planteamiento, sea con variables discretas o continuas, o ambas. Se puede decir que el problema de optimización lineal es un caso particular del problema más general no lineal (*nonlinear programming* o NLP), por lo que esta sección se enfocará en este último método de optimización.

En términos generales, un problema de optimización puede ser representado de la siguiente forma:

$$\text{mín} \quad f(x) \quad (3.1a)$$

$$\text{sujeto a} \quad h(x) = 0 \quad (3.1b)$$

$$g(x) \leq 0 \quad (3.1c)$$

$$x \in \mathbb{R}^n \quad (3.1d)$$

donde $f(x)$ representa la función a optimizar o «función objetivo», $h(x) = 0$ es el conjunto de m ecuaciones en n variables x o «condiciones de igualdad», y $g(x) \leq 0$ es el conjunto de r restricciones de desigualdad. Normalmente, existirán más variables n que ecuaciones m , de forma que la diferencia ($n - m$) serán los grados de libertad del problema de optimización, o las variables a manipular para llegar a la solución óptima. Biegler, Grossman y Westerberg en su libro *Systematic Methods of Chemical Process Design* [biegler] presentan un repaso de la teoría y métodos de optimización; las siguientes definiciones y los métodos de optimización NLP presentados se basan en este repaso que aparece en el Apéndice A de la obra citada.

En un problema de optimización, existe una *región factible* (RF) para la solución, acotada por las relaciones de desigualdad y determinada por las relaciones de igualdad. Será en esta región donde se encontrará la solución óptima que se busca. La región factible para el problema de optimización dado en la ecuación 3.1 está dada por:

$$RF = \{x \mid h(x) = 0, g(x) \leq 0, x \in \mathbb{R}^n\} \quad (3.2)$$

Dentro de esta región factible, una función $f(x)$ que se busca minimizar tendrá un *mínimo local* en $\hat{x} \in RF$, *si* $\exists \delta > 0$, $f(x) \geq f(\hat{x})$ para $|x - \hat{x}| < \delta$, $x \in RF$. Y $f(x)$ tendrá un *mínimo global* en $\hat{x} \in RF$, *si* $f(x) \geq f(\hat{x}) \forall x \in RF$. Lógicamente, todo mínimo global será un mínimo local, pero no al revés. Los métodos de optimización no lineales buscan encontrar el mínimo local \hat{x} de $f(x)$ para una región factible definida por las funciones de restricción $h(x)$ y $g(x)$. Si esta región factible no está vacía y la función objetivo está acotada dentro de esta región factible, esta solución local existe. Por otro lado, una solución local que sea también un mínimo global solo lo será si se cumple con las siguientes condiciones:

- la solución es un mínimo local para el problema de programación no lineal
- $f(x)$ es una función *convexa*
- $g(x)$ son todas funciones *convexas*
- $h(x)$ son funciones *lineales*

Las últimas dos condiciones implican que la región factible es convexa, y en el contexto de optimización, cualquier problema que contenga relaciones de desigualdad que sean funciones no lineales y donde no exista mayor información respecto a si son convexas o no, no existe forma de garantizar que un mínimo local sea también un mínimo global. En otras palabras, la solución óptima será válida solo para la región factible acotada por el problema, sin forma de determinar si existe *otra* solución que sea «aún mejor» a menos que sea posible demostrar que se cumple con cada una de las condiciones listadas.

3.1.1. Condiciones de optimalidad

Si se considera el problema de optimización descrito en la ecuación 3.1, el cual contiene relaciones tanto de igualdad como de desigualdad, las condi-

ciones necesarias para un mínimo local en \hat{x} están dadas por las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker:

a. Dependencia lineal de los gradientes

$$\nabla f(x) + \sum_{j=1}^m \lambda_j \nabla h_j(x) + \sum_{j=1}^r \mu_j \nabla g_j(x) = 0 \quad (3.3)$$

b. Factibilidad de las restricciones

$$h_j(x) = 0 \quad j = 1, 2 \dots m \quad g_j(x) \leq 0 \quad j = 1, 2 \dots r \quad (3.4)$$

c. Condiciones de complementareidad

$$\mu_j g_j(x) = 0, \quad \mu_j \leq 0 \quad j = 1, 2 \dots r \quad (3.5)$$

donde λ_j son los multiplicadores de Lagrange para las relaciones de igualdad, y μ_j son los multiplicadores de Kuhn-Tucker que corresponden a las relaciones de desigualdad, y que están restringidos a valores de cero o positivos. Estos multiplicadores estarán dados por la relación:

$$\mu_j = - \left(\frac{\partial f}{\partial g_j} \right)_{\delta g_i=0, i=j} \quad (3.6)$$

Los multiplicadores de Kuhn-Tucker representan la disminución en la función objetivo para un incremento en la función de restricción, o viceversa.

3.1.2. Métodos de optimización no lineal

De acuerdo con Biegler y col., los métodos más eficientes para resolver problemas del tipo NLP se basan en encontrar un punto solución que satisfaga las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker (ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5). Dos de los métodos más utilizados en NLP son la programación cuadrática sucesiva (*successive quadratic programming* o SQP) y el método de gradiente reducido.

El método SQP se basa en usar el método de Newton para resolver un sistema de ecuaciones no lineales en las variables x , μ y λ generadas a partir de las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker. Como con cualquier método iterativo, es necesario proveer estimados iniciales para la variable x . La idea básica es resolver en cada iteración un subproblema cuadrático de la forma:

$$\text{mín} \quad \nabla f(x^k)^T d + \frac{1}{2} d^T B^k d \quad (3.7a)$$

$$\text{sujeto a} \quad h(x^k) + \nabla h(x^k)^T d = 0 \quad (3.7b)$$

$$g(x^k) + \nabla g(x^k)^T d \leq 0 \quad (3.7c)$$

donde x^k representa el punto actual en la iteración k , B^k es la estimación de la matriz Hessiana del Lagrangiano ($\nabla_{xx}L(x, \mu, \lambda)$), y d es la dirección de búsqueda de solución. La matriz B^k normalmente se estima utilizando la formulación Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), tomando $B^0 = I$, la matriz identidad para la primera iteración.

Por otro lado, el método de gradiente reducido se basa en la solución de una secuencia de problemas con restricciones linealizadas. Un ejemplo de este método es el paquete de software en Fortran desarrollado por Murtaugh y Sanders llamado MINOS (*Modular In-core Nonlinear Optimization System*) donde se reformula el problema NLP introduciendo variables de holgura para convertir las relaciones de desigualdad en relaciones de igualdad, de forma que el problema NLP se reduce a:

$$\text{mín} \quad f(x) \quad (3.8a)$$

$$\text{sujeto a} \quad r(x) = 0 \quad (3.8b)$$

Las aproximaciones lineales de las restricciones se incluyen a través de la función Lagrangiana aumentada para la función objetivo:

$$\text{mín} \quad \phi(x) = f(x) + (\lambda^k)^T [r(x) - r(x^k)] \quad (3.9a)$$

$$\text{sujeto a} \quad J(x^k)x = b \quad (3.9b)$$

en donde λ^k es el vector de multiplicadores de Lagrange, y $J(x^k)$ es la matriz jacobiana de $r(x)$ evaluada en x^k . Una de las ventajas del método de gradiente reducido sobre SQP es que es más adecuado para ser usado en problemas de gran escala. El método SQP es en general adecuado para usarse en problemas con pocas variables (menos de 50), ya que la matriz B^k , que es de dimensión $n \times n$, se vuelve más compleja en cada iteración. Aunque el gradiente reducido requerirá llevar a cabo más evaluaciones de funciones que SQP, el tiempo dedicado en cada ciclo iterativo será menor. Esto lo hace ser un algoritmo mucho más eficiente, y en el caso de que todas las funciones sean lineales, se simplifica al algoritmo de programación lineal más popular: el método *simplex*.

3.2. Optimización multiobjetivo

En la sección anterior se mostraron los principios de optimización para una sola función objetivo. Cuando un problema involucra más de una función objetivo (como muchos problemas reales), el procedimiento de encontrar la solución óptima se conoce como *optimización multiobjetivo*. A diferencia de la optimización con un solo objetivo, donde se busca una solución que es la mejor solución en términos de la función que se busca minimizar (o maximizar), en el caso de la optimización multiobjetivo como caso general no se puede hablar de la existencia de una solución única, sino de un *conjunto de soluciones*. Esto es porque normalmente las funciones objetivo tendrán óptimos que estarán en conflicto entre sí, por lo que una solución única que satisfaga minimizar (o maximizar) todas las funciones no es algo factible, sino que existirán soluciones óptimas para cada función a costa de las otras.

El punto anterior se ilustra más fácilmente considerando el ejemplo de una optimización para dos funciones f_1 y f_2 , donde para dos objetivos en conflicto, cada objetivo corresponde con una solución óptima distinta. En el caso extremo, la mejor solución para f_1 es la peor solución para f_2 , y viceversa. Entre ambas «mejores soluciones» existe un conjunto de soluciones que sacrifican la optimalidad del valor de una función para mejorar la otra; es por esto que en los problemas multiobjetivo donde existen objetivos en conflicto no existe una solución óptima, existe un número de soluciones que son *todas* óptimas. Sin embargo, aunque existan muchas soluciones óptimas,

en la práctica solo se necesita una única solución al problema. Entonces, para poder discriminar entre el conjunto de soluciones se deben tomar en cuenta los compromisos o *trade-offs* que quien toma la decisión está dispuesto a hacer; esto último involucra contar con la mayor cantidad de información posible por parte del tomador de decisión de forma que se puedan evaluar las ventajas y desventajas de cada posible solución. Si se cuenta *a priori* con el conjunto de soluciones se facilita este proceso, de modo que idealmente el esfuerzo se debe enfocar en encontrar el conjunto de soluciones considerando *todos* los objetivos como igualmente importantes. En este sentido, Deb [deb] establece que existen dos enfoques para abordar un problema de optimización multiobjetivo: ideal o basado en preferencias.

En el enfoque ideal, el primer paso es encontrar múltiples *soluciones compromiso* con un amplio rango de valores para los objetivos. Enseguida, se elige una de las soluciones utilizando información de mayor nivel por parte del tomador de decisión. En este enfoque, la optimización de un solo objetivo sería un caso particular de la optimización multiobjetivo. Cada solución compromiso corresponde a un orden específico de importancia de cada uno de los objetivos evaluados. En el ejemplo de las dos funciones f_1 y f_2 , donde la mejor solución de f_1 es la peor solución para f_2 , si se le asigna importancia absoluta al objetivo dado por f_1 se podría decir que existe un factor de preferencia de 1 para f_1 y de 0 para f_2 . Si este factor de preferencia se conoce de antemano, no hay necesidad de resolver el problema multiobjetivo buscando todas las posibles soluciones óptimas. Basta con desarrollar una función objetivo *compuesta* que sea la suma ponderada de los objetivos a optimizar, donde el peso que se le da a un objetivo sea proporcional al factor de preferencia asignado a ese objetivo. Este método convierte el problema multiobjetivo en uno de un solo objetivo, donde a menudo es posible encontrar una solución única. Este enfoque es más simple que el enfoque ideal, aunque se introduce un grado de subjetividad por el criterio de ponderación que se aplica a cada objetivo; éste es el enfoque basado en preferencias.

3.2.1. Principios de la optimización multiobjetivo

El desarrollo de esta sección y la siguiente se basa en conceptos y definiciones tratados por Deb en [deb]. El problema general de optimización

multiobjetivo puede ser descrito de la siguiente forma:

$$\text{mín} \quad f_m(\underline{x}), \quad m = 1, 2 \dots M \quad (3.10a)$$

$$\text{sujeto a} \quad g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2 \dots J \quad (3.10b)$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots K \quad (3.10c)$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.10d)$$

Se puede ver que el planteamiento es casi equivalente al de la optimización de un solo objetivo dado en la ecuación 3.1, con la diferencia que se consideran más de una función objetivo en más de una variable. Una solución a este problema multiobjetivo será un vector \underline{x} de n variables de decisión: $\underline{x} = (x_1, x_2 \dots x_n)^T$. El último conjunto de restricciones representado por la ecuación 3.10d son los límites de variables, y obliga a cada una de las variables de decisión x_i a adoptar un valor dentro de un rango acotado por x_i^L y x_i^U ; este rango constituye lo que se conoce como *espacio de decisión* \mathcal{D} . El problema multiobjetivo así descrito tendrá J y K restricciones de desigualdad y de igualdad, respectivamente. Una solución \underline{x} que no satisfaga cada una de las restricciones (J | K) y *todos* los $2n$ límites de variables será una *solución no factible*. Por otro lado, una solución \underline{x} que satisfaga todas las restricciones y límites de variables será una *solución factible*. Entonces, cuando están presentes restricciones, el espacio de decisión \mathcal{D} no necesariamente será un espacio factible. El conjunto de todas las posibles soluciones factibles será la *región factible* \mathcal{S} .

Una de las diferencias fundamentales entre la optimización de un solo objetivo y la optimización multiobjetivo es que en ésta última, las funciones objetivo constituyen un espacio multidimensional, en adición al espacio de decisión. Este espacio adicional se conoce como *espacio objetivo* o \mathcal{Z} . Para cada solución en el espacio de decisión existe un punto en el espacio objetivo, denotado por $f(\underline{x}) = \underline{z} = (z_1, z_2 \dots z_M)^T$. La representación o parametrización ocurre entre un vector solución de dimensión n y un vector objetivo de dimensión M . La Figura 3.1 ilustra estos dos espacios y el mapeo entre los dos.

Analizando el espacio objetivo en la Figura 3.1 en el contexto de la mejor solución para minimizar f_1 , vemos que es posible localizar un punto dentro del

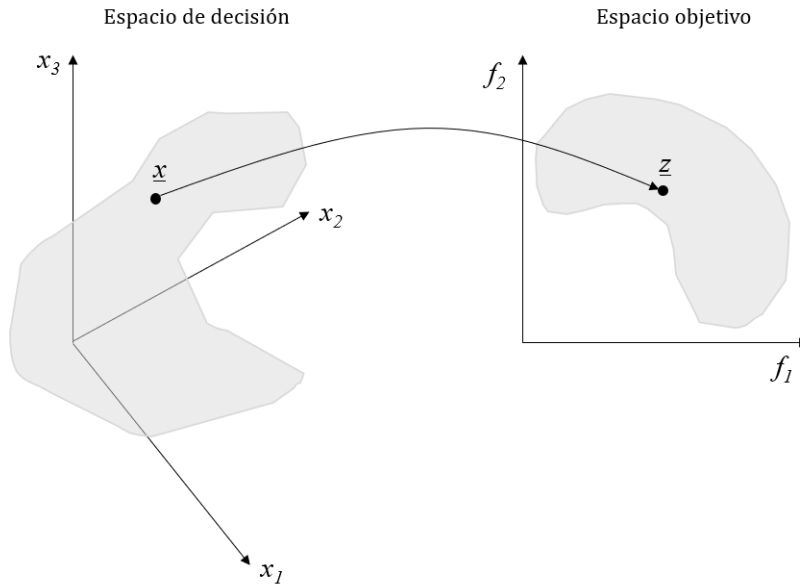


Figura 3.1: Representación gráfica del espacio de decisión y el espacio objetivo, considerando un vector solución \underline{x} y un vector objetivo \underline{z}

espacio objetivo tal que el valor de f_1 es mínimo. De igual forma, es posible encontrar un punto también dentro del espacio objetivo donde el valor de f_2 es mínimo, lo que representa la mejor solución para f_2 . La Figura 3.2 muestra estos dos puntos como f_1^{min} y f_2^{min} . Como ya se mencionó, en un problema multiobjetivo no existe una solución única que satisfaga a todas las funciones objetivo simultáneamente, sino que existe un conjunto de soluciones óptimas o soluciones compromiso. El punto \underline{z} donde f_1 es mínima es una solución al problema, pero a costa de no tener el mejor resultado para f_2 . El conjunto de soluciones óptimas para el problema consistirá en todos los puntos que se encuentren sobre la *frontera* del espacio objetivo \mathcal{Z} , acotado en el ejemplo de la Figura 3.2 por los puntos donde tanto f_1 como f_2 son mínimas. Este conjunto de soluciones se conoce como *frontera de Pareto*, o conjunto de soluciones óptimas de Pareto.

El espacio objetivo \mathcal{Z} contendrá soluciones óptimas de Pareto (en la llamada frontera de Pareto) pero también soluciones que no son óptimas. Todas las soluciones dentro del espacio objetivo que no formen parte del conjunto de soluciones en la frontera de Pareto serán soluciones no óptimas, y siem-

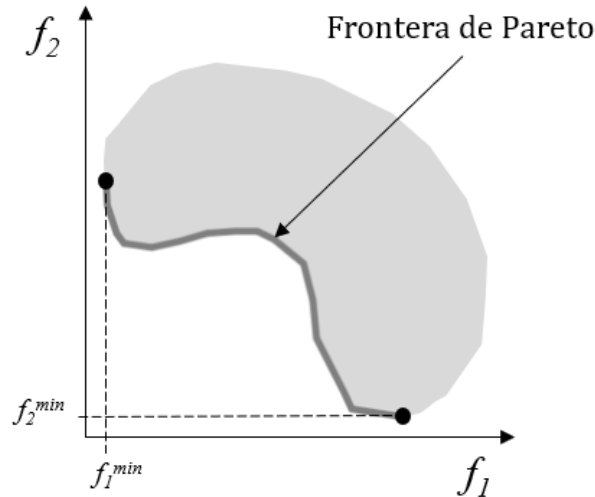


Figura 3.2: Representación de la Frontera de Pareto, el grupo de soluciones factibles dentro del espacio objetivo

pre será preferible una solución dentro del conjunto de soluciones de Pareto a cualquier otra dentro del espacio objetivo. En otras palabras, existirá al menos una solución óptima de Pareto que será mejor que cualquier solución que no sea un óptimo de Pareto. Este es el concepto de *dominancia*: se dice que una solución «domina» a otra si no es peor que ésta en todos los objetivos y además, es estrictamente mejor en al menos uno de los objetivos. Las soluciones en la frontera óptima de Pareto no son dominadas por ninguna otra solución dentro del espacio objetivo. Aunque el ejemplo que se ilustra es para una optimización en dos objetivos, la existencia de dos conjuntos de soluciones (óptimas de Pareto y no óptimas) se mantiene para problemas con más de dos objetivos. En el caso de problemas con objetivos en conflicto normalmente el conjunto de soluciones óptimas contendrá más de una solución, mientras que en el caso de objetivos que no estén en conflicto la cardinalidad del conjunto de soluciones es uno, y el conjunto de soluciones óptimas de Pareto solo contendrá una única solución óptima.

Al contar con un conjunto de soluciones óptimas, puede no ser tan fácil elegir una sobre todas las demás particularmente si no se cuenta con más información respecto al problema que permita discriminar entre ellas. En la ausencia de tal información, todas las soluciones en el conjunto de óptimos de

Pareto son importantes, por lo que considerando el enfoque ideal de optimización multiobjetivo, es necesario encontrar el mayor número de soluciones óptimas de Pareto posibles al resolver el problema de optimización. De aquí, se desprenden las dos metas principales al llevar a cabo una optimización multiobjetivo:

1. Encontrar un conjunto de soluciones que esté lo más cercano posible a la frontera de Pareto.
2. Encontrar un conjunto de soluciones que sea lo más diverso posible.

La primera meta representa una reinterpretación de la definición de optimización, llevado a una situación donde existen distintas soluciones óptimas. Sin embargo, la segunda meta representa una característica única de la optimización multiobjetivo, ya que solo llegando a un conjunto *diverso* de soluciones se podrá tener un conjunto adecuado y suficiente de soluciones compromiso entre las cuales elegir. Si por el contrario, el conjunto de soluciones no es lo suficientemente diverso, se corre el riesgo de tener un espacio objetivo \mathcal{Z} que no contemple suficientes soluciones óptimas. Como la optimización multiobjetivo contempla tanto el espacio de decisión \mathcal{D} como el espacio objetivo \mathcal{Z} , un conjunto diverso de soluciones podrá serlo en los dos espacios. La «diversidad» de una solución respecto a otra, dependerá que la distancia euclidiana entre ambas sea lo suficientemente grande; aunque normalmente una solución diversa en \mathcal{D} también lo será en \mathcal{Z} , existen casos donde no siempre es así, por lo que alcanzar una diversidad adecuada en el *espacio relevante* se convierte en una meta fundamental de la optimización multiobjetivo.

Antes de describir los métodos más frecuentemente utilizados para la optimización multiobjetivo, se presentan algunos conceptos necesarios para describir el funcionamiento de los algoritmos de solución.

Vector utopía

Para cada uno de los M objetivos en conflicto descritos por la ecuación 3.10a, existe una solución óptima distinta. El vector compuesto por cada

una de estas soluciones individuales se conoce como vector utopía o punto utopía. Generalmente, el vector utopía corresponde con una solución no factible y esto es porque la solución a la ecuación 3.10a para cada una de las funciones objetivo no es necesariamente la misma solución para cada una de ellas. El único caso en el que el vector utopía puede ser una solución factible será cuando la solución a cada función objetivo sea la misma y esto en realidad describe un problema multiobjetivo en donde los objetivos no están en conflicto entre sí y por lo tanto, existe una solución única. En el contexto de optimización multiobjetivo con objetivos en conflicto, el vector utopía es útil como una solución de referencia, ya que una solución eficiente al problema multiobjetivo será aquella que esté a la distancia menor entre el vector utopía y la frontera óptima de Pareto. El punto utopía también es útil para normalizar el valor de la función objetivo como se verá más adelante.

Vector nadir

El vector nadir representa el límite superior para cada objetivo en el conjunto óptimo de Pareto (pero no en el espacio de búsqueda). No debe confundirse con el «peor punto» que se encuentra si se sustituyen los peores valores factibles posibles para cada función objetivo. Una forma de obtener el vector nadir es dado por Miettinen [**miettinen**]: para dos objetivos que se minimizan, si $z^{*(1)} = (f_1(x^{*(1)}), f_2(x^{*(1)}))^T$ y $z^{*(2)} = (f_1(x^{*(2)}), f_2(x^{*(2)}))^T$ son las coordenadas de las soluciones mínimas para f_1 y f_2 respectivamente, en el espacio objetivo, el vector nadir se puede estimar como $z^{nad} = (f_1(x^{*(2)}), f_2(x^{*(1)}))^T$. El vector nadir puede representar una solución existente o no existente dependiendo de la convexidad y continuidad del conjunto óptimo de Pareto.

Para hacer las comparaciones entre objetivos más sencilla, es usual normalizar el valor de cada una de las funciones objetivo en el rango de la región óptima de Pareto. Para ello, se hace uso de los vectores utopía y nadir de la siguiente forma:

$$f_i^N = \frac{f_i - z_i^*}{z_i^{nad} - z_i^*} \quad (3.11)$$

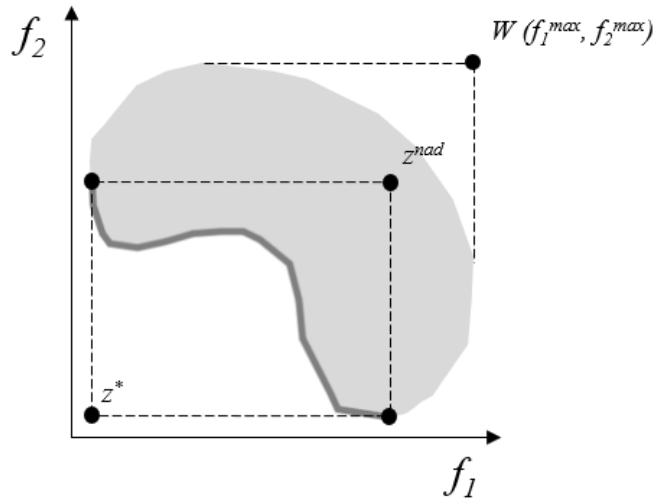


Figura 3.3: Vectores utopía, nadir y el peor punto para dos objetivos que se quieren minimizar

La Figura 3.3 muestra de forma gráfica la representación de los puntos utopía, nadir y «peor punto» (W).

3.2.2. Métodos para la optimización multiobjetivo

Los métodos más comúnmente utilizados para resolver problemas de optimización multiobjetivo se pueden dividir en métodos *clásicos* y métodos *evolutivos*. Los métodos clásicos han sido clasificados a su vez en los siguientes tipos [**miettinen**]:

- métodos sin preferencia;
- métodos a posteriori;
- métodos a priori;
- métodos interactivos.

La clasificación anterior se basa principalmente en la existencia de información respecto a la importancia relativa de cada uno de los objetivos que forman parte del problema de optimización. Así por ejemplo, los métodos sin preferencia suponen que no existe información respecto a la importancia de los objetivos, y se utilizan métodos heurísticos para encontrar una solución óptima. Los métodos a posteriori utilizan información disponible respecto a la importancia de cada objetivo y generan de forma iterativa un conjunto óptimo de Pareto de soluciones. Los métodos a priori, utilizarán aún más información respecto a qué objetivos tienen mayor importancia y con base en esta información generarán una solución óptima de Pareto. Por último, los métodos interactivos utilizarán la información de importancia de forma progresiva durante la optimización. Ordenando con base en la intensidad de uso de información respecto a la importancia de los objetivos, algunos de los métodos más utilizados se presentan a continuación.

Método de suma ponderada

Esta metodología asigna un peso a cada función objetivo, y convierte el problema multiobjetivo en un problema de un solo objetivo donde la función a optimizar será la suma ponderada de las funciones objetivo originales. La forma general del problema multiobjetivo utilizando el método de suma ponderada es:

$$\text{mín} \quad \sum_{m=1}^M w_m f_m(\underline{x}), \quad m = 1, 2 \dots M \quad (3.12a)$$

$$\text{sujeto a} \quad g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2 \dots J \quad (3.12b)$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots K \quad (3.12c)$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.12d)$$

$$\text{donde} \quad \sum_{m=1}^M w_m = 1 \quad (3.12e)$$

Corresponderá al diseñador que realiza la optimización asignar los pesos adecuados a los factores w_m con base en la información respecto a la importancia

relativa de cada objetivo. Adicionalmente, los valores de las funciones objetivo deben estar dentro del mismo orden de magnitud por lo que generalmente se *normalizan* para que sean igualmente importantes.

Dentro de las ventajas del método de suma ponderada, la principal es que es el método más simple de optimización multiobjetivo, y para problemas con una frontera de Pareto convexa logra encontrar soluciones en todo el conjunto óptimo de Pareto. Por otro lado, presenta desventajas importantes: los problemas mixtos (donde se minimiza una función mientras que se requiere maximizar otra) se deben convertir a problemas de un solo tipo, además de que seleccionar distintos factores de peso no garantiza encontrar distintas soluciones, limitando de esta forma la diversidad de soluciones que se pueden encontrar. Al convertir el problema multiobjetivo en un problema de optimización de un solo objetivo, si el algoritmo de optimización no logra encontrar todas las soluciones para un vector de peso dado, algunas soluciones del conjunto óptimo de Pareto no se encontrarán. Y la principal desventaja de este método es que no encontrará ciertas soluciones óptimas de Pareto en el caso de un espacio objetivo no convexo. Como en general es difícil saber si el espacio objetivo en la optimización será no convexo, el método de suma ponderada se recomienda para casos en los que se tiene la certeza que la búsqueda será en una frontera de Pareto convexa.

Método de ϵ -restringida

El método de ϵ -restringida fue desarrollado por Haimes y col. en 1971 [haimes] al reformular el problema multiobjetivo a través de mantener una sola función objetivo y convertir el resto de los objetivos en restricciones con valores definidos. El problema reformulado se convierte en:

$$\text{mín} \quad f_{\mu}(\underline{x}), \quad (3.13a)$$

$$\text{sujeto a} \quad f_m(\underline{x}) \leq \epsilon_m, \quad m = 1, 2 \dots M \text{ y } m \neq \mu \quad (3.13b)$$

$$g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2 \dots J \quad (3.13c)$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots K \quad (3.13d)$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.13e)$$

En este planteamiento, ϵ_m representa un límite superior para f_m . Una forma de obtener valores de ϵ_m adecuados, será resolver primero de forma individual $M - 1$ problemas de optimización de un solo objetivo, tanto para el valor mínimo de f_m como el máximo, de forma que se puedan seleccionar $M - 1$ valores de ϵ_m tal que $f_m^{min} \leq \epsilon_m \leq f_m^{max}$. La frontera óptima de Pareto se construye resolviendo el problema de optimización de forma iterativa para f_μ con $f_m \leq \epsilon_m$, variando el valor de ϵ_m en cada ciclo iterativo; esta variación de ϵ_m debe estar acotada por los valores mínimos y máximos de f_m y el número de ciclos iterativos normalmente estará limitado a un número entero tal que divida el intervalo $[f_m^{min}, f_m^{max}]$ en segmentos iguales.

Una de las ventajas del método ϵ -restringida es que simplemente variando los valores de ϵ_m se obtienen distintas soluciones óptimas de Pareto, sin importar que los espacios objetivos sean convexos o no convexos. La principal desventaja del método recae en la necesidad de elegir de antemano los valores de ϵ_m los cuales deben estar siempre entre los límites mínimo y máximo de la función objetivo f_m ; si el valor de ϵ_m no es adecuado se pueden encontrar soluciones no factibles o triviales. Adicionalmente, a medida que el problema multiobjetivo crece lo mismo sucede con el vector $\underline{\epsilon}$, requiriéndose más información para acotar su dominio de variación.

Método de Intersección de Frontera Normal

Este método es conocido como *Normal Boundary Intersection* o NBI. Fue desarrollado por Das y Dennis en 1998 [das] para resolver las deficiencias del método de suma ponderada. La formulación es la siguiente:

$$\text{máx} \quad \underline{t}, \tag{3.14a}$$

$$\text{sujeto a} \quad \underline{\Phi}\beta + \underline{t}\hat{n} = f_m(\underline{x}) - f_m(\underline{x}^*), \quad m = 1, 2 \dots M \tag{3.14b}$$

$$g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2 \dots J \tag{3.14c}$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots K \tag{3.14d}$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2 \dots n \tag{3.14e}$$

en donde $\underline{\Phi}$ es una *matriz de pagos* de dimensión $M \times M$ en la cual la m -ési-

ma columna está compuesta por el vector $\underline{f}(x_m^*) - f_m(\underline{x}^*)$, donde el término $\underline{f}(x_m^*)$ representa el vector de funciones objetivo evaluadas en el mínimo de la m -ésima función objetivo mientras que el término $f_m(\underline{x}^*)$ representa el vector utopía. Por lo tanto, los elementos diagonales de la matriz $\underline{\Phi}$ serán cero. El parámetro β es un vector de escalares tal que $\sum_{m=1}^M \beta_m = 1$ y $\beta \geq 0$. El elemento $\hat{n} = -\underline{\Phi}e$, donde $e \in \mathbb{R}^n$ es un vector columna en el espacio de decisión y cuyos elementos son 1. A medida que se varían los valores de β y se resuelve el problema de optimización se obtiene una distribución pareja de los puntos que forman la frontera de Pareto, incluso para conjuntos Pareto no convexos. Esta es la principal ventaja del método NBI, ya que permite obtener diversidad de soluciones óptimas de Pareto distribuidas equitativamente. Uno de los puntos débiles de este método es que en problemas altamente no lineales es difícil obtener soluciones óptimas dadas las restricciones que imponen las relaciones de igualdad.

Métodos de métrica ponderada

La idea principal detrás de estos métodos es elegir una alternativa a la suma ponderada para combinar distintas funciones objetivo en una sola. Métricas ponderadas como l_p y l_∞ , que se refieren a una distancia entre soluciones, son usadas en esta formulación donde para cualquier solución \underline{x} y una solución ideal \underline{z}^* se minimiza la distancia ponderada l_p :

$$\text{mín} \quad l_p(\underline{x}) = \left(\sum_{m=1}^M w_m |f_m(\underline{x}) - z_m^*|^p \right)^{\frac{1}{p}}, \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (3.15a)$$

$$\text{sujeto a} \quad g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (3.15b)$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (3.15c)$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.15d)$$

El parámetro p puede tomar cualquier valor en el intervalo $[1, +\infty)$. Nótese que, para el caso particular $p = 1$, el problema se simplifica al método de suma ponderada mientras que si $p = 2$, la distancia que se minimiza es la distancia euclidiana entre la solución ideal y cualquier punto en el espacio objetivo.

Si por otro lado se utiliza un valor muy grande de p , el problema se conoce como *ponderación de Tchebycheff* y consiste en minimizar la desviación más grande $|f_m(\underline{x}) - z_m^*|$:

$$\text{mín} \quad l_\infty(\underline{x}) = \max_{m=1}^M w_m |f_m(\underline{x}) - z_m^*|, \quad m = 1, 2 \dots M \quad (3.16a)$$

$$\text{sujeto a} \quad g_j(\underline{x}) \leq 0, \quad j = 1, 2 \dots J \quad (3.16b)$$

$$h_k(\underline{x}) = 0, \quad k = 1, 2 \dots K \quad (3.16c)$$

$$x_i^L \leq x_i \leq x_i^U, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (3.16d)$$

La ponderación de Tchebycheff garantiza encontrar cada una de las soluciones óptimas de Pareto cuando \underline{z}^* es un vector utopía. Para usar este método se recomienda normalizar las funciones objetivo, lo cual requiere necesariamente conocer los valores máximos y mínimos de cada una de las funciones. Adicionalmente, se requiere conocer la solución de cada uno de los M objetivos de forma independiente para contar con el vector utopía y poder usarlo en la solución. Y una desventaja considerable es que a medida que p crece, el problema se vuelve no diferenciable y los métodos basados en gradientes utilizados en la optimización de un solo objetivo no son aptos para resolverlo.

Métodos de Programación de Metas

El concepto principal en estos métodos consiste en encontrar soluciones que logran una meta predefinida para una o más funciones objetivo. Si no existiera solución que logre llegar a las metas preestablecidas entonces se buscarán soluciones que minimicen las desviaciones respecto a las metas. De forma general, para un objetivo de diseño $f(\underline{x})$ con un vector solución \underline{x} se busca un valor t que sea una solución factible. Se definen dos variables de desviación positivas n y p , donde p representa el valor por el cual el objetivo $f(\underline{x})$ ha sobrepasado la meta t , y n representa la cantidad por la cual el objetivo se queda corto de llegar a la meta t . Entonces, se puede replantear el objetivo en función de estas desviaciones como sigue:

$$f(\underline{x}) - p + n = t \quad (3.17)$$

En resumen, los métodos de programación de metas convierten cada una de las metas en una restricción de igualdad basada en la ecuación 3.17, y el objetivo de la optimización será minimizar las desviaciones representadas por p y n . Las diferencias en los distintos métodos de programación de metas consisten en la forma en la cual estas desviaciones son minimizadas: meta ponderada, programación lexicográfica, programación min-max.

Métodos Interactivos

Existen algunos métodos de tipo interactivo donde se requiere mínima información a priori para llevar a cabo la optimización. La característica principal de estos métodos es que en alguno o varios momentos durante el ejercicio de optimización se requerirá que el diseñador o tomador de decisiones proporcione algo de información para dirigir la búsqueda, ponderar objetivos, ubicar puntos de referencia y otros factores. Algunos de estos métodos se listan a continuación:

1. *Interactive surrogate worth trade-off* (ISWT).
2. Método de pasos.
3. Método de punto de referencia.
4. Método de estimación.
5. *Nondifferentiable interactive multi-objective bundle-based optimization system* (NIMBUS).
6. *Light Beam Search*.

Métodos Evolutivos

Los métodos o algoritmos evolutivos imitan los principios evolutivos de la naturaleza para orientar la búsqueda hacia una solución óptima a un pro-

blema de optimización. Una de las diferencias más importantes respecto a los métodos clásicos de optimización es que los algoritmos evolutivos utilizan en cada una de sus iteraciones una «población» de soluciones en lugar de una solución única. Esto trae como consecuencia que el producto que se obtiene en una iteración de un algoritmo evolutivo sea también una población de soluciones. Si un problema de optimización tiene un solo óptimo, todos los miembros de la población generada por un algoritmo evolutivo convergerán a esa solución. Sin embargo, si el problema tiene múltiples soluciones óptimas se puede utilizar un algoritmo evolutivo para que capture todas las soluciones óptimas en su población final. Esta última característica hace que los métodos evolutivos sean únicos en su forma de resolver una optimización multiobjetivo, logrando obtener un conjunto de soluciones con una sola iteración en contraste con los métodos clásicos que requieren N iteraciones para lograr obtener N soluciones óptimas de Pareto. En una forma general, los principios de los algoritmos evolutivos son:

1. Generar una población inicial de N individuos (soluciones) de forma aleatoria, que será la «primera generación».
2. Evaluar la *aptitud* de cada individuo contra una función de aptitud, dada por el contexto del problema de optimización.
3. Se revisa la aptitud contra un criterio de terminación que de ser satisfecho, termina el algoritmo y reporta la solución.
4. Si el criterio de terminación no se cumple, la población de individuos es *modificada* e idealmente *mejorada* por medio de tres operadores principales:
 - a) reproducción;
 - b) cruzamiento;
 - c) mutación.
5. El contador de generación crece en una unidad y se regresa al punto 2.

Al usar principios estocásticos en los operadores y no reglas determinísticas, los algoritmos evolutivos no presuponen que existe alguna estructura particular en un problema y por lo tanto son suficientemente flexibles para ser usados en una amplia variedad de problemas.

3.3. Planteamiento de las funciones objetivo

Habiendo hecho un repaso en las secciones previas de los conceptos de optimización, optimización multiobjetivo y de los métodos más comunes para resolver problemas de este tipo, esta sección desarrollará de forma particular las funciones objetivo necesarias para formular el problema de optimización de mezclas de propelentes para productos en aerosol. Como se busca considerar en la optimización los factores económicos, de seguridad y ambientales relacionados con la mezcla de propelentes, se desarrollarán tres funciones objetivo que evalúen cada uno de estos factores de forma independiente.

3.3.1. Función objetivo para factores económicos

Los propelentes son un componente fundamental en la formulación de sprays en aerosol, ya que proveen la fuerza impulsora para que el producto sea expulsado en forma de niebla hacia el exterior del recipiente. Según el tipo de producto, pueden llegar a ser hasta el 99.5 % en peso en formulaciones especializadas (aerosoles farmacéuticos de aplicación oral o nasal), o menos del 5 % (espumas industriales), y aunque típicamente no son el componente más caro en la formulación sí constituyen un elemento de costo de materia prima importante y por lo tanto una variable a ajustar para lograr maximizar la rentabilidad de un producto. Un fabricante buscará propelentes o mezclas de propelentes que otorguen la funcionalidad buscada al menor costo posible.

En el contexto de este trabajo, el factor económico que se propone optimizar es el costo de la mezcla propelente como materia prima. Considerando únicamente el precio de adquisición del material, es posible plantear una función simple de costo para una mezcla de n componentes:

$$F_{O_1} = C_M = \sum_{i=1}^n w_i C_{P_i} \quad (3.18)$$

en donde C_M es el costo de la mezcla, w_i es la fracción masa del componente i , y C_{P_i} es el costo del componente i expresado en unidad monetaria/unidad

de masa (por ejemplo, USD/kg). Este planteamiento es útil ya que únicamente toma en cuenta el costo de la mezcla propelente como una variable a optimizar. Dado que distintos productos pueden tener diferentes proporciones de propelente en la formulación, y diferentes composiciones de la «base», una función objetivo de costo que sólo considere el costo de la mezcla propelente puede ser utilizada para buscar mezclas óptimas independientemente del resto de los componentes que forman parte de la formulación. Salvo en raras excepciones, como bases que requieran propelentes específicos por cuestiones de solubilidad o compatibilidad, la ecuación 3.18 es lo suficientemente versátil y sobre todo simple para formar parte del problema de optimización.

3.3.2. Función objetivo para factores de seguridad

En la sección 2.3 se presentaron los riesgos de seguridad relacionados con el manejo de propelentes tipo gas licuado para productos en aerosol, siendo los principales aquellos relacionados con eventos de incendio y explosión. También se presentó el Índice Dow de Incendio y Explosión (F&EI) como un indicador que, en una forma simple, provee información relacionada con el riesgo relativo para los eventos específicos de incendio y explosión considerando los materiales involucrados y la naturaleza del proceso analizado.

El F&EI ofrece la ventaja de proporcionar información direccional apta para ser usada en las etapas tempranas de diseño de procesos y/o productos, de forma que permite establecer como criterio de decisión un elemento de riesgo para una mezcla dada de propelentes sin necesidad de realizar en estas etapas tempranas un ejercicio con un mayor nivel de detalle y que demanda una cantidad considerable de recursos como por ejemplo un Análisis Cuantitativo de Riesgo. Una vez seleccionada la mezcla óptima, se justificará entonces dedicar tiempo y recursos a realizar análisis más detallados para identificar riesgos e implementar medidas de mitigación, pero partiendo de un escenario donde en primera instancia ya se redujo el universo posible de mezclas a aquellas que representan un nivel bajo relativo para incendio y explosión.

El procedimiento mostrado en la sección 2.3.1 permite calcular el valor del F&EI para una cantidad conocida de un material dado, bajo condiciones

específicas de presión. Es decir, además del tipo de material y de las penalizaciones que aplican, el F&EI es una función de la presión y de la cantidad de material almacenada. Para un mismo material habrá un valor distinto de F&EI dependiendo de la cantidad almacenada y la presión a la cual se encuentra sometido. Para poder utilizar el F&EI en la formulación de una función objetivo de riesgo de incendio y explosión, es necesario llegar a una expresión matemática del Índice que permita calcular su valor fijando presión y cantidad del material. Adicionalmente, se requiere especificar en dónde será realizado el análisis de riesgo. En la sección 2.3.1 se identificó la granja de tanques de almacenamiento de propelentes como la unidad de proceso donde existe mayor riesgo que un evento de incendio y/o explosión tenga consecuencias de importancia dado el volumen de material que se almacena, por lo que para el planteamiento de la función objetivo de riesgo y el problema de optimización se seguirá considerando esta unidad de proceso.

Suardin y col. [suardin] proponen obtener una función $f(P, Q)$, donde P es la presión de almacenamiento y Q es la cantidad almacenada. Se considera que para el caso de un compuesto propelente tipo gas licuado éste se almacenará al menos a su presión de saturación P^{sat} , y Q será el volumen de líquido saturado a la temperatura de almacenamiento el cual se identificará como V . Para fijar una referencia de temperatura no solo para el cálculo del F&EI sino para cálculos posteriores, se propone una temperatura de almacenamiento de 50°C ; esto considerando que la presión máxima permitida en recipientes (latas) que contienen spray en aerosol se calcula a esta temperatura (en el caso europeo que es el más estricto), y que 50°C es un caso extremo hipotético para temperatura ambiente, mantener esta temperatura fija permitirá simplificar los cálculos de la optimización sin comprometer la validez de los resultados.

Para obtener la función $f(P^{\text{sat}}, V)$ se realiza un análisis de sensibilidad para cada compuesto propelente que se considerará en la optimización. Este análisis de sensibilidad consiste en obtener valores de F&EI variando la cantidad a almacenar y la presión de almacenamiento para obtener la respuesta que tendrá el Índice de Incendio y Explosión. Con los datos así generados se puede realizar un ajuste para encontrar la función que mejor describa la respuesta del F&EI en el rango de presión y cantidad almacenada elegidos. Para ilustrar cómo se obtiene la función de F&EI se muestra en la Figura 3.4 el resultado de la regresión por mínimos cuadrados realizada en Matlab[®]

por medio de la aplicación *Curve Fitting Tool* para el propano:

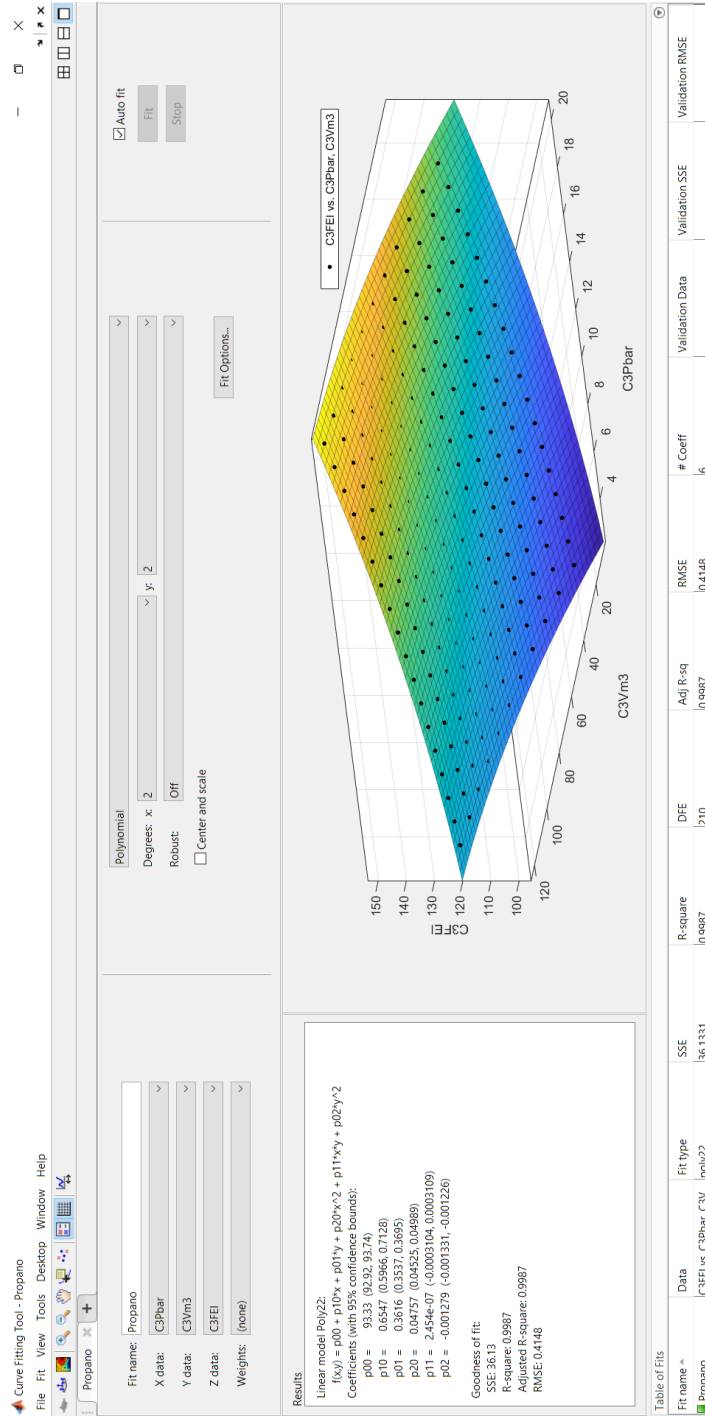


Figura 3.4: Ajuste por mínimos cuadrados para función de F&EI $f(P^{sat}, V)$

El análisis de sensibilidad se llevó a cabo en un rango de presión de 3 hasta 20 bar, y para volúmenes de almacenamiento de 10 hasta 120 m³. Se ajustaron los datos a polinomios, lográndose un ajuste razonable (suma del cuadrado de los errores de $SSE = 36.13$, coeficiente de determinación $R^2 = 0.9987$ y raíz del error cuadrático medio $RMSE = 0.4148$) y manteniendo al mínimo el número de coeficientes con un polinomio de grado 2. Se obtiene una función polinomial de tipo:

$$f(x, y) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2 \quad (3.19)$$

en donde x es la presión expresada en bar y y es el volumen almacenado expresado en m³. Este análisis se realiza para cada uno de los propelentes candidatos, de manera que cada propelente tendrá entonces una función para el F&EI en forma de la ecuación 3.19.

Una vez contando con las funciones individuales de F&EI para cada compuesto propelente, lo siguiente es obtener una función que permita evaluar el riesgo relativo de la mezcla utilizando el concepto de Índice de Incendio y Explosión. El manual Dow sugiere que en el caso que se requiera evaluar el Índice de Incendio y Explosión de una mezcla se utilice el valor de Índice que se obtenga para el material que tenga el Factor de Material más alto, o el valor de F&EI más alto. En otras palabras, y por el peso que tiene el Factor de Material en el cálculo del F&EI, de un conjunto con n valores válidos de F&EI se debe elegir el valor máximo como el F&EI de la mezcla. La razón de esto es porque en el caso de manejar distintos materiales para una misma unidad de proceso, ésta debe ser analizada considerando el estado de mayor riesgo que pueda presentar el cual se da cuando los materiales más peligrosos están presentes. El uso de una función objetivo tipo suma ponderada no es útil en este caso, ya que reducirá artificialmente el índice de riesgo al multiplicar los F&EI individuales por un factor de composición. El siguiente ejemplo lo ilustra:

Se considera una mezcla compuesta por 0.50 1,1-difluoroetano (R-152a), 0.25 isobutano y 0.25 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), las composiciones en fracciones volumétricas. La mezcla se encuentra almacenada en un tanque de 100 m³ bajo las condiciones descritas en la sección 2.3.1. Los Índices de Incendio y Explosión para cada material bajo estas condiciones: 116.87 para el 1,1-difluoroetano; 115.22 para el isobutano; 27.33 para el

1,1,1,2-tetrafluoroetano. Si se calcula el F&EI de la mezcla como la suma ponderada por las fracciones volumétricas el resultado es $F\&EI_{mezcla}=72.47$, en contraste con 116.87 si se considera el F&EI del 1,1-difluoroetano (el más alto). Usando la Tabla 2.5, el cálculo por medio de la suma ponderada indica un grado de peligro «moderado», mientras que el proceso estrictamente debería ser considerado de peligro «intermedio».

Esta subestimación del grado de peligro hace que el método de suma ponderada no sea adecuado para formular la función objetivo de riesgo utilizando el F&EI, por lo que es necesario plantear una formulación alterna. Partiendo de un conjunto \mathcal{F} con cardinalidad n , donde n es el número de compuestos propelentes: $\mathcal{F} = \{F\&EI_1, F\&EI_2, \dots, F\&EI_n\}$ la formulación obvia de la función objetivo de riesgo sería:

$$F_{O_2} = IR = \max(\mathcal{G}) \mapsto F\&EI_{max} = \max_{\mathcal{G} \subset \mathcal{F}} \{F\&EI \in \mathcal{F} | F\&EI \in \mathcal{G}\} \quad (3.20)$$

Sin embargo, la ecuación 3.20 presenta una desventaja si quiere ser utilizada en un problema de optimización: la función \max no es una función «suave» o *continuamente diferenciable*. Esta característica la hace prácticamente inutilizable ya que, como se expuso en la sección 3.1, los algoritmos de optimización no lineal requieren que se satisfagan las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker las cuales requieren a su vez que las funciones sean diferenciables. Para resolver este problema, se debe «suavizar» la función \max de forma que pueda ser diferenciable en cualquier punto.

Función \max suavizada

El planteamiento para suavizar la función \max es como sigue: si $f(x, y) = \max(x, y)$ existe una función $g(x, y)$ que es el «máximo suavizado» tal que cumple con las siguientes propiedades [**cook**]:

1. $g(x, y)$ es infinitamente diferenciable en cualquier punto;
2. $g(x, y)$ es una función convexa;
3. $\lim_{|x-y| \rightarrow \infty} g(x, y) = \max(x, y)$.

Se han planteado diversas aproximaciones a la función máx que cumplen con las propiedades listadas. En [lange] se presentan algunas funciones comúnmente usadas:

$$\mathcal{S}(\underline{x}) = \ln \left(\sum_{i=1}^n e^{x_i} \right) \quad (3.21)$$

$$\mathcal{S}_\alpha(\underline{x}) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i e^{\alpha x_i}}{\sum_{i=1}^n e^{\alpha x_i}} \quad (3.22)$$

$$\mathcal{Q}_\alpha(\underline{x}) = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\sum_{i=1}^n e^{\alpha x_i} \right) \quad (3.23)$$

en donde α es un parámetro positivo lo suficientemente grande. La ecuación 3.21 es la forma más simple de la función máx suavizada y solo dependerá del conjunto que contiene las variables ordenadas x_i ; se conoce como *LogSumExp* o *LSE* o simplemente *softmax*. La ecuación 3.22 se conoce como función α -*softmax*, mientras que la ecuación 3.23 es una propuesta de Cook [cook] conocida como α -*quasimax* y que puede verse como un caso especial de la *media cuasi-aritmética* o *media de Kolmogorov*. El parámetro α determina qué tan cerca estará el valor suavizado del máximo real, a valores más altos de α mejor será la aproximación.

Para reducir los problemas de punto flotante en el caso que se manejen valores muy grandes de x_i , Cook propone ajustar la ecuación 3.21 agregando una constante c que desplace los argumentos en la exponencial:

$$\mathcal{S}(\underline{x}) = c + \ln \left(\sum_{i=1}^n e^{(x_i - c)} \right) \quad (3.24)$$

Si se elige $c = \max\{x_1, \dots, x_n\}$ cuando se conoce el valor máximo en el conjunto (máximo sin «suavizar»), uno de los argumentos en los exponentiales de la 3.24 será cero (y su evaluación será 1) mientras que el resto serán

argumentos negativos por lo que no habrá desbordamientos en los cálculos de punto flotante.

Se han revisado tres formulaciones posibles (la ecuación 3.24 es un caso especial de la ecuación 3.21) para suavizar la función máx y que ésta pueda ser utilizada en la optimización multiobjetivo. Es deseable reducir al máximo la no-linealidad del problema sin sacrificar la precisión. De la Tabla 2.5 se sabe que valor del Índice de Incendio y Explosión para los compuestos propelentes estará en el intervalo $[1, 159]$. Aunque valores superiores a 159 son hipotéticamente posibles, es muy poco probable una combinación de materiales y procesos con ese nivel de riesgo. Considerando un conjunto $n = 20$ como los posibles compuestos propelentes a elegir, se simuló con un generador de números aleatorios los valores de Índice de Incendio y Explosión del conjunto $F\&EI_i \in [1, 159]$ y se comparó el desempeño de cada aproximación contra el valor máximo real en el conjunto. Para las ecuaciones 3.22 y 3.23 se eligió $\alpha = 4$. En la Tabla 3.1 se muestra el resultado del error relativo medio para cada función de aproximación, después de 50 iteraciones.

Tabla 3.1: Error relativo medio para la aproximación de la función máximo suave, después de 50 iteraciones. Valores de F&EI generados aleatoriamente para 20 compuestos.

Función <i>softmax</i>	Función α - <i>softmax</i>	Función α - <i>quasimax</i>
-0.089846 %	0.008276 %	-0.006761 %

El error relativo medio de cualquiera de las tres opciones es menor al 1 % en el rango estudiado, y aunque el de la función *softmax* es 1 orden de magnitud mayor que el de las aproximaciones que consideran el parámetro α esta diferencia es despreciable si se considera el intervalo en el cual variará el F&EI. Elegir la función *softmax* (o su variante la ecuación 3.24) sobre las otras dos aproximaciones para desarrollar la función objetivo de riesgo reduce la no-linealidad, lo cual es deseable al abordar un problema de optimización no lineal.

La función objetivo para el riesgo de seguridad por incendio y explosión se propone en términos de los Índices de Incendio y Explosión para cada compuesto propelente como sigue:

$$F_{O_2} = IR = \ln \left(\sum_{i=1}^n e^{F\&EI_i} \right) \quad (3.25)$$

en donde IR representa el *Índice de Riesgo* dado por el Índice Dow de Incendio y Explosión de la mezcla de propelentes, que a su vez será el valor máximo de F&EI en el conjunto de compuestos propelentes seleccionados (n componentes). El término $F\&EI_i$ se calcula para cada compuesto i usando la ecuación característica que se obtiene después de la regresión de datos, que será un polinomio de grado 2 del tipo de la ecuación 3.19:

$$F\&EI_i = a_{0_i} + a_{1_i}P_i^{\text{sat}} + a_{2_i}V_i + a_{3_i}P_i^{\text{sat}^2} + a_{4_i}P_i^{\text{sat}}V_i + a_{5_i}V_i^2 \quad (3.26)$$

P_i^{sat} es la presión de saturación del componente i a la temperatura de almacenamiento, V_i será el volumen almacenado del componente i . Los coeficientes del polinomio a_{0_i}, \dots, a_{5_i} son parámetros obtenidos de la regresión de datos, son únicos para cada componente y dependen a su vez de las unidades elegidas para presión y volumen.

3.3.3. Función objetivo para factores ambientales

Por el diseño de producto, uno de los principales impactos al ambiente que tendrán los sprays en aerosol será la liberación a la atmósfera de los vapores de los gases propelentes (y en menor grado, los vapores de la base). En la sección 2.4 se trató el impacto que tiene la liberación de estos gases en el fenómeno de calentamiento global, así como en la generación de ozono troposférico en el caso de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Se propone la función objetivo para impacto ambiental alrededor de los indicadores para calentamiento global (GWP) y la Reactividad Incremental Máxima (MIR) de cada compuesto propelente.

El cálculo de GWP para la mezcla de propelentes es simple, ya que consiste en la suma ponderada (por fracción másica) de los GWP individuales de cada compuesto:

$$\text{GWP}_{mezcla} = \sum_{i=1}^n w_i \text{GWP}_i \quad (3.27)$$

Para tomar en cuenta el potencial de formación de ozono troposférico de los compuestos orgánicos volátiles en el impacto al calentamiento global, considerando que el MIR está expresado en unidades g O₃/g VOC haciendo un análisis dimensional se puede obtener la contribución por la formación de O₃ al GWP de la mezcla como sigue:

$$w_i \times \text{MIR}_i \times \text{GWP}_{\text{O}_3} [=] \frac{\text{g VOC}_i}{\text{g mezcla}} \times \frac{\text{g O}_3}{\text{g VOC}_i} \times \frac{\text{g CO}_{2\text{eq}}}{\text{g O}_3} [=] \frac{\text{g CO}_{2\text{eq}}}{\text{g mezcla}} \quad (3.28)$$

El principal problema que presenta la ecuación 3.28 es obtener el dato de GWP para el O₃. Debido a su alta reactividad el ozono tiene una vida media en la atmósfera muy corta, por lo que usar la convención de GWP₁₀₀ para este gas no es adecuada; no existe GWP a 100 años para el O₃ y aunque se han reportado valores de entre 62 a 69 como GWP₂₀ la fuente no es verificable en la literatura. Una solución es propuesta por Collins y col. [collins] al sugerir calcular el valor de GWP₁₀₀ de los compuestos NMVOCs de forma indirecta considerando que el principal mecanismo de remoción de éstos en la atmósfera es a través de la oxidación por medio de radicales OH. Esta oxidación, como se vio en la sección 2.4, genera ozono y consume los radicales hidroxilo y peróxido de la atmósfera con la consecuencia adicional de reducir la oxidación del metano atmosférico, provocando que éste se acumule. El metano es un gas de efecto invernadero importante, con un valor GWP₁₀₀ de 28 según el quinto reporte del IPCC [ipcc5]. De forma que el método propuesto por Collins y col. para cuantificar el GWP de los compuestos orgánicos volátiles que no son metano (NMVOCs) involucra medir los cambios en las distribuciones troposféricas de metano y ozono y el impacto que tienen estos cambios en el fenómeno de calentamiento global.

Si se utilizan los valores reportados en [collins] para GWP₁₀₀ de NMVOCs es posible plantear la función objetivo para impacto ambiental (IA) prácticamente sin modificar la ecuación 3.27, considerando para todos los posibles compuestos propelentes (NMVOCs, HFOs, HCFCs, HFCs) el valor

correspondiente de GWP a 100 años y en donde en el caso de los NMVOCs ya se toman en cuenta los efectos de generación de ozono troposférico:

$$F_{O_3} = IA = \sum_{i=1}^n w_i \text{GWP}_i \quad (3.29)$$

3.4. Formulación del problema multiobjetivo

Una vez desarrolladas las funciones objetivo para los factores económicos, de seguridad y ambientales (ecuaciones 3.18 y 3.25, 3.29) es posible formular el problema multiobjetivo listando las restricciones de igualdad y de desigualdad necesarias para delimitar la región de búsqueda de la solución. Se define I como el conjunto que contiene los compuestos propelentes a ser considerados en la optimización y la cardinalidad de I será el número de componentes a considerar. Bajo esta premisa, pueden existir dos formas de abordar el problema multiobjetivo:

- sin restricción al número mínimo o máximo de componentes a elegir como solución;
- restringiendo el número mínimo y máximo de componentes que pueden formar parte de la mezcla solución.

La primera posibilidad corresponde a una formulación netamente NLP y aunque flexible, para un caso real es poco práctica. Se ilustra con un ejemplo donde $I = |20|$. Por un lado la mezcla óptima podría ser una mezcla de hasta 20 componentes; la complejidad de mezclado, las instalaciones físicas necesarias para almacenar 20 materiales y los costos asociados a ello hacen que soluciones como esta no sean de interés. Por otro lado, si no existe un mínimo al número de compuestos a elegir se puede llegar a soluciones triviales de un solo componente para cada objetivo, limitando la variedad de posibles soluciones. Por esto, conviene plantear el problema multiobjetivo limitando el número mínimo y máximo de componentes en la mezcla solución. Esto se logra introduciendo una variable binaria que represente la presencia o

ausencia del componente en la mezcla final. Esta variable binaria tomará el valor de 1 si el componente está presente y de 0 si no está presente.

Un problema de optimización que combine la presencia de variables continuas y discretas, y que además tenga relaciones no lineales entre las variables se conoce como Programación No Lineal Entero-Mixta o MINLP por sus siglas en inglés (*Mixed-Integer Non Linear Programming*). Aunque la diferencia frente a un problema NLP es la inclusión de una o más variables binarias, los problemas del tipo MINLP son de los más complejos de resolver debido a las no linealidades en las funciones así como a las combinaciones posibles entre valores que pueden tomar las variables discretas y las continuas. Entre los métodos más utilizados para resolver este tipo de problemas está el de Aproximaciones Exteriores, que resuelve en forma sucesiva subproblemas de tipo NLP y problemas maestros MILP (*Mixed-Integer Linear Programming*) en un ciclo iterativo. Los problemas NLP se generan a partir de una elección fija para la(s) variable(s) binaria(s) e involucra optimizar las variables continuas para obtener un límite superior para el problema MINLP. El problema maestro MILP por otro lado proveerá una aproximación lineal global para el problema MINLP en el cual la función objetivo se subestima y la región factible no lineal se sobreestima. En cada iteración, el problema maestro predecirá nuevos valores para las variables binarias y un límite inferior para la función objetivo; la búsqueda de solución terminará cuando no se pueda encontrar un límite inferior por debajo del mejor límite superior, lo que llevaría a un problema MINLP no factible. Otro método es el de Descomposición Generalizada de Benders, muy similar al de Aproximaciones Exteriores con la diferencia en la definición del problema maestro MILP que considera únicamente relaciones de desigualdad activas [biegler].

Una característica que busca tener el planteamiento del problema de optimización es que pueda ser resuelto en el contexto de un enfoque orientado a ecuaciones. Esto es particularmente importante para la solución del equilibrio líquido-vapor, de forma que se reduzca el esfuerzo computacional en la búsqueda de las soluciones a la ecuación de estado en la región factible de dos fases, y evitar ciclos iterativos como el mostrado en la Figura 2.2. El enfoque orientado a ecuaciones resuelve todas las ecuaciones de forma simultánea, sin necesidad de subrutinas. Sin embargo, es necesario especificar cada una de las relaciones entre variables.

La formulación multiobjetivo para la optimización de mezclas de propelentes para productos en aerosol considerando factores económicos, de seguridad y de impacto ambiental con un planteamiento entero-mixto es:

$\min_{\underline{x}, \underline{y}, \underline{n}, P}$

$$F_{O_1} = C_M = \sum_{i \in I} w_i C_{P_i} \quad (3.18)$$

$$F_{O_2} = IR = \ln \left(\sum_{i \in I} e^{F \& EI_i} \right) \quad (3.25)$$

$$F_{O_3} = IA = \sum_{i \in I} w_i GWP_i \quad (3.29)$$

sujeto a:

$$A_i = 0.457235 \left(\frac{T_{c_i}}{T} \right)^2 \left(\frac{P}{P_{c_i}} \right) \alpha_i, \quad \forall i \in I \quad (3.30)$$

$$B_i = 0.077796 \left(\frac{T_{c_i}}{T} \right) \left(\frac{P}{P_{c_i}} \right), \quad \forall i \in I \quad (3.31)$$

$$\alpha_i = \left[1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2, \quad \forall i \in I \quad (3.32)$$

$$\kappa_i = \kappa_{0_i} + \kappa_{1_i} \left[1 + \left(\frac{T}{T_{c_i}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left[0.7 - \frac{T}{T_{c_i}} \right], \quad \forall i \in I \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{0_i} &= 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 \\ &+ 0.0196554\omega_i^3, \quad \forall i \in I \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$A_{mix}^L = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} x_i x_j \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.35)$$

$$B_{mix}^L = \sum_{i \in I} x_i B_i \quad (3.36)$$

$$A_{mix}^V = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} y_i y_j \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.37)$$

$$B_{mix}^V = \sum_{i \in I} y_i B_i \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} (Z^L)^3 + (B_{mix}^L - 1) (Z^L)^2 + (A_{mix}^L - 3B_{mix}^{L^2} - 2B_{mix}^L) Z^L \\ + (B_{mix}^{L^3} + B_{mix}^{L^2} - A_{mix}^L B_{mix}^L) = 0 \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} (Z^V)^3 + (B_{mix}^V - 1) (Z^V)^2 + (A_{mix}^V - 3B_{mix}^{V^2} - 2B_{mix}^V) Z^V \\ + (B_{mix}^{V^3} + B_{mix}^{V^2} - A_{mix}^V B_{mix}^V) = 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i^L &= \frac{B_i}{B_{mix}^L} (Z^L - 1) - \ln (Z^L - B_{mix}^L) \\ &\quad - \frac{A_{mix}^L}{2\sqrt{2}B_{mix}^L} \left[\frac{2\sum_{j \in J} x_j A_{ij}}{A_{mix}^L} - \frac{B_i}{B_{mix}^L} \right] \\ &\quad \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2}) B_{mix}^L}{Z^L + (1 - \sqrt{2}) B_{mix}^L} \right], \quad \forall i \in I, \forall j \in J \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i^V &= \frac{B_i}{B_{mix}^V} (Z^V - 1) - \ln (Z^V - B_{mix}^V) \\ &\quad - \frac{A_{mix}^V}{2\sqrt{2}B_{mix}^V} \left[\frac{2\sum_{j \in J} y_j A_{ij}}{A_{mix}^V} - \frac{B_i}{B_{mix}^V} \right] \\ &\quad \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2}) B_{mix}^V}{Z^V + (1 - \sqrt{2}) B_{mix}^V} \right], \quad \forall i \in I, \forall j \in J \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}, \quad \forall i \in I \quad (3.43)$$

$$y_i = K_i x_i, \quad \forall i \in I \quad (3.44)$$

$$1 = \sum_{i \in I} x_i \quad (3.45)$$

$$0 = \sum_{i \in I} x_i - \sum_{i \in I} y_i \quad (3.46)$$

$$w_i = \frac{x_i \text{MW}_i}{\sum_{i \in I} x_i \text{MW}_i} \quad (3.47)$$

$$Z_{RA_i} = 0.29056 - 0.08775 \omega_i, \quad \forall i \in I \quad (3.48)$$

$$\hat{V}_i^{L,sat} = \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} Z_{RA_i} \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_{c_i}} \right)^{2/7} \right], \quad \forall i \in I \quad (3.49)$$

$$V_i = \frac{x_i \hat{V}_i^{L,sat}}{\sum_{i \in I} x_i \hat{V}_i^{L,sat}} V_T, \quad \forall i \in I \quad (3.50)$$

$$\log_{10} P_i^{sat} = \frac{C_i - D_i}{T + E_i}, \quad \forall i \in I \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \text{F\&EI}_i &= a_{0_i} + a_{1_i} P_i^{sat} + a_{2_i} V_i + a_{3_i} P_i^{sat^2} + a_{4_i} P_i^{sat} V_i \\ &+ a_{5_i} V_i^2, \quad \forall i \in I \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$Z^L \geq B_{mix}^L \quad (3.53)$$

$$Z^V \geq B_{mix}^V \quad (3.54)$$

$$0 \leq 3Z^{L^2} + 2(B_{mix}^L - 1)Z^L + A_{mix}^L - 3B_{mix}^{L^2} - 2B_{mix}^L \quad (3.55)$$

$$0 \geq 6Z^L + 2(B_{mix}^L - 1) \quad (3.56)$$

$$0 \leq 3Z^{V^2} + 2(B_{mix}^V - 1)Z^V + A_{mix}^V - 3B_{mix}^{V^2} - 2B_{mix}^V \quad (3.57)$$

$$0 \leq 6Z^V + 2(B_{mix}^V - 1) \quad (3.58)$$

$$\sum_{k \in K} w_k \leq \text{VOC}^{max}, \quad \forall k \in K, K \subseteq I \quad (3.59)$$

$$P^{min} \leq P \leq P^{max} \quad (3.60)$$

$$C_M \leq C_M^{max} \quad (3.61)$$

$$0 \leq x_i \leq 1, \quad \forall i \in I \quad (3.62)$$

$$0 \leq y_i \leq 1, \quad \forall i \in I \quad (3.63)$$

$$\sum_{i \in I} n_i \leq n_c^{max}, \quad n_c^{max} \in \mathbb{Z}^+ \quad (3.64)$$

$$\sum_{i \in I} n_i \geq n_c^{min}, \quad n_c^{min} \in \mathbb{Z}^+ \quad (3.65)$$

$$x_i \geq x_i^{LO} n_i, \quad \forall i \in I \quad (3.66)$$

$$x_i \leq x_i^{UP} n_i, \quad \forall i \in I \quad (3.67)$$

$$n_i = \{0, 1\}, \quad \forall i \in I \quad (3.68)$$

Las ecuaciones 3.30 a la 3.46 son las relaciones de equilibrio líquido-vapor utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera con la regla de mezclado clásica de Van der Waals, donde la composición está expresada en fracción molar siguiendo la convención de usar x para la fracción molar del líquido y y para la fracción molar del vapor. El conjunto que contiene los componentes i a considerar es el conjunto I , y J es un conjunto equivalente a I . La ecuación 3.47 es simplemente la expresión para calcular las fracciones másicas de cada componente en fase líquida. Las ecuaciones 3.48 y 3.49 son para el cálculo del volumen de líquido saturado de cada componente puro a la temperatura de almacenamiento, siguiendo la modificación propuesta por Yamada y Gunn a la ecuación de Rackett [gunn]. Se utiliza esta ecuación para calcular el volumen de líquido saturado en lugar de la solución de la ecuación de estado ya que es conocido el error que se obtiene para este parámetro cuando se utilizan ecuaciones cúbicas de estado [valderrama].

La ecuación 3.50 calcula el volumen almacenado del componente i en función del volumen total de mezcla (V_T) a almacenar. La ecuación 3.51 es la ecuación de Antoine para la presión de vapor de cada componente, mientras que la ecuación 3.52 calcula el Índice Dow de Incendio y Explosión del componente i almacenado a su presión de vapor y con un volumen almacenado V_i .

Las ecuaciones 3.53 y 3.54 son cotas al valor mínimo de B_{mix} para evitar

indeterminaciones en los cálculos de equilibrio, mientras que las ecuaciones 3.55 a 3.58 son expresiones necesarias para que la solución simultánea de las ecuaciones seleccione las raíces que corresponden al factor de compresibilidad del líquido y del vapor en la ecuación cúbica de estado. Se trata de desigualdades para la primera y segunda derivadas de la ecuación de estado, y fue demostrado por Kamath, Biegler y Grossmann que estas restricciones permiten aislar las raíces de la ecuación cúbica y seleccionar aquellas que corresponden al líquido y al vapor [**kamath**]. En la práctica, es común reemplazar la desigualdad a cero de las ecuaciones 3.55 y 3.57 por un valor muy pequeño pero mayor a cero para mejorar el desempeño del algoritmo de solución al condicionar mejor la matriz Jacobiana [**dowling**].

El marco regulatorio relativo al contenido de VOCs está representado en la ecuación 3.59, donde K es el conjunto de compuestos regulados como VOCs y es un subconjunto de I , mientras que VOC^{max} es la fracción másica máxima permitida para compuestos orgánicos volátiles y dependerá del tipo de producto (ver Tablas 2.8 y 2.9).

Los dominios válidos para las variables están dados por las ecuaciones 3.60 a 3.63. La presión que ejercerá la mezcla en el recipiente que la contiene está representada por la variable P , la cual estará acotada por un valor mínimo que dependerá de la funcionalidad del producto y un valor máximo dado por la clasificación del recipiente contenedor (ver Tabla 2.1). El costo de la mezcla se debe acotar a un valor máximo C_M^{max} en función de la rentabilidad que se busca en el producto. Las ecuaciones 3.62 y 3.63 establecen el dominio de variación para las composiciones expresadas como fracciones.

Finalmente, las ecuaciones 3.64 a 3.68 forman parte de la formulación entero-mixto del problema. El número máximo de componentes permitidos en la mezcla estará dado por n_c^{max} mientras que el número mínimo será n_c^{min} ; se debe cumplir que $n_c^{max} \leq |I|$, y tanto n_c^{max} como n_c^{min} deben ser números enteros positivos. Adicionalmente, se deben introducir límites inferior y superior para la variable x ya que la formulación entero-mixto define un dominio discontinuo para x tal que:

$$x_i = \begin{cases} 0 & \text{si } n_i = 0 \\ x_i^{LO} \leq x_i \leq x_i^{UP} & \text{si } n_i = 1 \end{cases} \quad (3.69)$$

Es claro que si $n_i = 1$, $x_i \neq 0$ por lo que el dominio de x se convierte en un dominio discontinuo y es necesario definir un límite inferior para x que sea diferente de cero; este valor mínimo puede ser muy pequeño de forma que en la práctica el componente se pueda considerar como no presente en la mezcla. El límite superior de x sí puede seguir definido en 1.

3.5. Estrategia de solución

El problema, además de combinar variables discretas con variables continuas contiene expresiones fuertemente no lineales, y con mucha probabilidad de ser un problema no convexo. Como se describe en la sección 3.1, si no se conoce si el problema es convexo o no, no existe forma de garantizar que algún mínimo local identificado sea también un mínimo global, y la solución óptima entonces dependerá de la región de búsqueda. Adicionalmente, debido a la alta no linealidad del problema, se requiere *inicializarlo* para que se busquen soluciones cerca de una región factible y se logre convergencia. Por ello es muy importante para el desempeño de los algoritmos de solución que se inicie la búsqueda del óptimo lo más cerca posible de una región donde sea muy probable que exista un mínimo en las cercanías. Para ello, se requiere contar con *vectores solución* de inicialización para cada una de las variables a manipular. En el caso del problema en estudio, los vectores solución corresponderán a valores iniciales para \underline{x} , \underline{y} , \underline{n} y P . Aunque es posible hacer una estimación para cada uno de los vectores de inicialización basado en la experiencia o el juicio del diseñador, es más conveniente sistematizar el cálculo de estos valores de arranque.

Dado que las mayores no linealidades en el problema se encuentran en las ecuaciones que describen el equilibrio líquido-vapor, se propone la siguiente secuencia de solución para el problema MINLP:

1. Resolver el problema NLP utilizando un modelo de equilibrio-líquido vapor con un planteamiento gas ideal-solución ideal. La solución obtenida serán los vectores \underline{x} y \underline{y} así como la presión de la mezcla P , cuyo valor estará comprendido dentro del rango de presión mínima y máximo definido por la expresión 3.60. De los componentes presentes

en \underline{x} se construye el vector solución \underline{n} .

2. Los vectores solución obtenidos en el punto anterior serán los valores de inicialización para el problema MINLP con un modelo de equilibrio ideal. La resolución de este nuevo problema dará como resultado los nuevos vectores \underline{x} y \underline{y} así como el vector \underline{n} y el valor de presión P .
3. Enseguida se aborda el problema con un modelo de equilibrio riguroso (ecuación de estado cúbica y formulación «phi-phi») en un planteamiento NLP (abierto para el número de componentes a seleccionar), utilizando los resultados del problema MINLP ideal como vectores de inicialización. Esto facilitará la búsqueda de solución partiendo de una región donde el equilibrio líquido-vapor es factible bajo las condiciones dadas, al menos en el modelo ideal.
4. La solución final al problema de optimización estará dada al resolver el problema MINLP con un modelo riguroso de equilibrio líquido-vapor, donde los valores iniciales estarán dados por la solución al problema NLP riguroso.
5. Se reportan los resultados de la solución óptima de Pareto para los tres objetivos en conflicto, utilizando un método adecuado de toma de decisión (por ejemplo, distancia mínima a vector utopía).
6. Por último, para verificar la validez de los resultados obtenidos en la optimización, es conveniente utilizar un simulador de procesos para comparar los valores de composición así como las condiciones PVT seleccionadas.

La Figura 3.5 ilustra la secuencia de pasos para resolver el problema de optimización no lineal entero-mixto siguiendo la estrategia descrita.

Para seguir la secuencia propuesta basta reformular el equilibrio líquido-vapor con un modelo gas ideal-solución ideal y sustituir las ecuaciones de equilibrio en el problema. Si se parte de la relación fundamental de equilibrio:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.11)$$

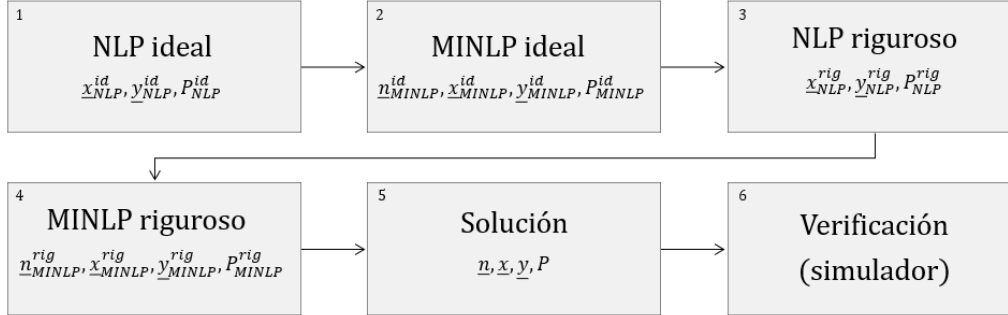


Figura 3.5: Secuencia de solución para el problema de optimización MINLP

La fugacidad de la fase líquida estará dada por la expresión $\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i f_i^L$, mientras que la fugacidad de la fase vapor se expresa como $\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P$. Para fluidos ideales, los coeficientes de fugacidad tanto del líquido como del vapor son la unidad por lo que las relaciones de equilibrio se simplifican a:

$$x_i f_i^L = y_i P \quad (3.70)$$

El término de la fugacidad de la especie pura en la fase líquida, f_i^L se reporta en textos clásicos de Termodinámica como [sandler] y [vanness] con la siguiente expresión:

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{\hat{V}_i^{L,sat} (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (3.71)$$

El término dentro de la exponencial es el factor de corrección de Poynting que a presiones bajas y moderadas (condiciones de idealidad) es casi la unidad por lo que en un planteamiento ideal puede despreciarse sin introducir un error significativo. Nuevamente aparece un término de coeficiente de fugacidad, en este caso para el componente puro en condiciones de saturación, que también tomará el valor de la unidad bajo condiciones de idealidad. De forma que, para el modelo de solución ideal la condición de equilibrio se simplifica a:

$$x_i P_i^{sat} = y_i P \quad (3.72)$$

La ecuación 3.72 representa la *ley de Raoult* y es el planteamiento más simple para el equilibrio líquido-vapor [**vanness**]. Si se define la constante de equilibrio para el caso ideal como:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (3.73)$$

se puede reemplazar la ecuación 3.43 por la ecuación 3.73 en la formulación del problema de optimización y eliminar las ecuaciones 3.30 a 3.42. Las relaciones de desigualdad 3.53 a 3.58 tampoco son necesarias en un planteamiento ideal. Aunque el problema sigue siendo no lineal, al considerar un modelo de equilibrio líquido-vapor ideal se simplifica de forma importante el planteamiento para NLP y también para MINLP lo que lo hace muy útil para obtener vectores de inicialización para el modelo riguroso.

Para finalizar esta sección, y dado que se está tratando con un problema multiobjetivo, se debe determinar el método a utilizar para trazar la frontera óptima de Pareto. Debido a su relativa simplicidad de implementación y a su capacidad de tratar problemas no convexos, el método ϵ -restringida es conveniente para este problema. Para aplicarlo se deberá resolver el esquema mostrado en la Figura 3.5 hasta el paso 5 para dos funciones objetivo en los dos sentidos: minimizando y maximizando. De esta forma, se obtendrá el dominio de variación para cada una de las ϵ_i que después se integrarán como restricciones para el esquema iterativo de optimización que resolverá cada uno de los puntos óptimos de Pareto al minimizar la tercera función.

3.6. Herramienta de solución

El enfoque adoptado de formular el problema de optimización como un conjunto de ecuaciones que pueden ser resueltas de forma simultánea establece que la solución del mismo puede ser abordada por medio de herramientas de cómputo, específicamente sistemas de modelamiento algebraico adecuados para modelos basados en ecuaciones.

Uno de los sistemas más populares y completos para formular y resolver

problemas de optimización es GAMS[®] (*General Algebraic Modeling System*), un sistema de modelamiento de alto nivel diseñado por GAMS Development Corporation. GAMS[®] permite desarrollar modelos de tipo LP, MILP, NLP y MINLP en una forma muy similar a su notación matemática, al mismo tiempo que guarda similitudes en su sintaxis con los lenguajes de programación más comunes lo que lo hace muy accesible. Otra ventaja que ofrece GAMS[®] es que mantiene independencia entre el modelo y la rutina de solución o *solver*. Es decir, se puede probar la solución de un mismo modelo utilizando distintos *solvers* sin necesidad de hacer cambios en el modelo mas que especificar el *solver* a utilizar, o cambiar de formulación activando o desactivando ecuaciones. Estas características en una herramienta de optimización son convenientes para aplicar la estrategia de solución elegida en la sección 3.5 ya que se estará resolviendo de forma secuencial un modelo NLP-MINLP, por lo que para la solución del problema de optimización en este trabajo se utilizará el software GAMS[®] con *solvers* NLP y MINLP.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la optimización multiobjetivo para obtener la mezcla óptima de propelentes que satisfagan las condiciones establecidas en las funciones objetivo y las relaciones de igualdad y desigualdad. Primero, se presenta el caso de estudio base para el problema con los datos iniciales necesarios para la definición de las ecuaciones del modelo. Segundo, se presentan los resultados de la optimización siguiendo la secuencia planteada en la Figura 3.5, identificando los vectores utopía y nadir para cada caso, así como el dominio de variación de cada ϵ_i a usarse en el método de optimización multiobjetivo por ϵ -restringida. Enseguida, se presenta la frontera óptima de Pareto y se elige una solución compromiso para el problema. Por último, se presenta la verificación de la solución en un simulador de procesos.

4.1. Caso de estudio

Se busca diseñar la mezcla óptima propelente para una planta de fabricación que deberá satisfacer el 50% de la demanda nacional del producto seleccionado para fines del año 2021. Se elige como tipo de producto desodorante para axilas base alcohol. El mecanismo para ejercer la acción desodorante es que el alcohol desestabiliza la membrana celular de las bacterias,

matándolas. En la Tabla 4.1 se muestran algunos ejemplos de formulaciones típicas cuya base es alcohol etílico; regularmente se agrega algún ingrediente bactericida específico además de humectantes, emolientes y fragancia. Fuera de la denominación «mezcla de propelentes», para los ingredientes se utiliza la nomenclatura INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) por ser la convención para listar ingredientes cosméticos en productos de cuidado personal.

Tabla 4.1: Ejemplos de formulaciones típicas para desodorantes en aerosol. A y B tomadas de [manualepa]; C tomada de [flick]

Ingrediente	Formulación A	Formulación B	Formulación C
	% w/w		
Triclosan		0.15	0.50
Benzethonium Chloride	0.20		
Propylene Glycol		1.50	
Dipropylene Glycol	1.05		
Cetearyl Octanoate			0.90
Isopropyl Myristate			
Parfum	0.25	0.35	0.30
Alcohol Denat.	68.50	58.00	
Alcohol			28.65
Mezcla propelente	30.00	40.00	70.00

Aunque cualquiera de las tres formulaciones es adecuada desde el punto de vista de funcionalidad, para el modelamiento se selecciona la formulación «B» formada por 40 % mezcla propelente y 60 % base, al ser la mediana en cuanto a contenido de mezcla propelente.

Conociendo la composición en masa de la formulación, es posible definir el consumo de la mezcla propelente para dimensionar las necesidades de almacenamiento en la planta de fabricación. De acuerdo con información del Instituto Mexicano del Aerosol, A.C. (IMAAC) y reportada en el sitio web «Spray Technology and Marketing» (www.spraytm.com) en 2018 se produjeron 406.15 millones de unidades de sprays en aerosol en productos para el cuidado personal [spraytm]. Si se considera que dentro de la categoría de productos de cuidado personal en aerosol los desodorantes, *body sprays* y an-

titranspirantes son la categoría de uso más grande con entre el 55 % y 60 % de la producción [fea] es razonable pensar que al menos una cuarta parte de la producción total puede ser desodorante: 101.5 millones de unidades. Partiendo de los datos para 2018, bajo un escenario conservador se puede suponer un crecimiento de 2 % para 2019, 0 % para 2020 y 1 % para 2021, llevando la proyección de producción en 2021 a 104.6 millones de unidades, y finalmente tomando el 50 % se cierra el número de unidades a producir en 52.3 millones.

Realizando una búsqueda en línea en sitios de venta al consumidor es posible hacer un muestreo de las presentaciones de desodorante en aerosol disponibles, encontrando que el tamaño más popular es la lata con contenido neto 150 mL con la media para el valor de masa neta en 91.5 g para este volumen. Con base en la formulación «B» de la Tabla 4.1, considerando las densidades a 20°C para los componentes líquidos (densidades para el propilenglicol y el alcohol etílico consultadas en <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> y para la fragancia en [djojoputro]) y despreciando la contribución al volumen total del triclosán se puede calcular por diferencia el volumen requerido de mezcla propelente, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.2: Composición volumétrica de una unidad de desodorante siguiendo la Formulación «B» de la Tabla 4.1.

Ingrediente	Densidad, g/mL @ 20°C	mL en unidad de 150 mL
Alcohol Denat.	0.7893	67.2368
Propylene Glycol	1.0361	1.3247
Parfum	0.8958	0.3575
Mezcla propelente		81.0810

Con los datos anteriores se puede proyectar el consumo anual de mezcla propelente para 52.3 millones de unidades, quedando éste en números redondos en 4,241 m³/año. A esto hay que sumarle un factor de merma por pérdidas durante el proceso de llenado, que de acuerdo con la *European Aerosol Federation* es de 1 mL por unidad producida [feamerma] lo cual lleva el consumo total anual de mezcla propelente a 4,293 m³/año.

La capacidad de almacenamiento de la fábrica estará en función del con-

sumo diario de la mezcla propelente y de la frecuencia de reabastecimiento. Una fábrica que opera 7 días a la semana por 24 horas normalmente parará únicamente durante días festivos e intervenciones mayores de mantenimiento planeado. Según el Artículo 74 en la Ley Federal del Trabajo, en México hay 8 días de descanso obligatorio en un año típico, más aquellos «que determinen las leyes federales y locales electorales, en el caso de elecciones ordinarias, para efectuar la jornada electoral». Los mantenimientos mayores normalmente se realizan en los días festivos y por cada día de paro de planta normalmente se consideran 12 horas de arranque de la misma donde no hay producción. Con las anteriores consideraciones, el tiempo efectivo disponible para producción en un año de 365 días será de 353 días. La demanda diaria de mezcla propelente será entonces de 12.2 m^3 y proyectada a demanda semanal serán 85.1 m^3 . Si se considera un inventario de seguridad equivalente a 3 días de producción (36.6 m^3) y una descarga de 40 m^3 cada cuarto día con una descarga doble al tocar el inventario de seguridad, la capacidad de almacenamiento necesaria en la fábrica será de 120 m^3 . Como margen de seguridad al manejo de gases licuados, se diseña considerando utilizar máximo 85 % de la capacidad de almacenamiento instalada, por lo que la capacidad instalada se lleva a 150 m^3 .

Las instalaciones necesarias para almacenar los propelentes son las descritas en la sección 2.3.1, y sus características se resumen en la Tabla 4.3. Conocerlas es necesario para poder calcular los Índices de Incendio y Explosión de cada compuesto propelente a ser considerado. Estas características definirán los Factores de Riesgos Generales del Proceso, Riesgos Especiales del Proceso y permitirán determinar el Factor de Riesgos de la Unidad (que será la granja de tanques de propelentes como unidad de almacenamiento) para el cálculo del F&EI.

4.1.1. Conjunto de propelentes

Con base en el tipo de producto, se propone un listado de compuestos propelentes a ser considerados en el problema de optimización. El conjunto de los componentes en este listado será el conjunto I a que se hace referencia en la formulación del problema, el cual tendrá un subconjunto K formado por aquellos compuestos considerados como Compuestos Orgánicos Volátiles

Tabla 4.3: Parámetros y características para almacenamiento de la mezcla propelente

Parámetro / Característica	Valor
Presión de vapor mezcla propelente, 50°C	15 bar
Presión de calibración válvula de alivio	20 bar
Presión máxima de diseño tanque de almacenamiento	25 bar
Volumen máximo a almacenar de mezcla propelente	120 m ³
Fase de mezcla propelente	Líquido saturado
Tipo de tanque de almacenamiento	Tanque cilíndrico horizontal
Localización en planta	Granja de tanques al aire libre, zona plana
Drenajes y control de derrames	Dique de contención, sin trinchera

(VOCs), y para el caso particular representan compuestos que por sus propiedades físicas mostrarían buen desempeño en una mezcla como la descrita en la Formulación «B».

En la Tabla 4.4 se enlistan estos compuestos, su denominación de acuerdo con el estándar ANSI/ASHRAE 34-2019 para refrigerantes, y su fórmula química semidesarrollada.

4.1.2. Datos para Equilibrio Líquido-Vapor

Las propiedades críticas y parámetros C , D y E de la ecuación de Antoine para la presión de vapor que serán utilizados en el cálculo del equilibrio líquido-vapor se listan en la Tabla 4.5; éstos son válidos en el rango de temperatura de interés (menor o igual a 50°C). Los datos de propiedades y los parámetros de la ecuación de Antoine son principalmente tomados de Reid, Prausnitz & Poling [**prausnitz**] y de la aplicación CoolProp [**coolprop**]. En algunos casos concretos de sustancias de especialidad, como por ejemplo los propelentes tipo hidrofluoroolefina R-1234ze(E) y R-1234yf la información

Tabla 4.4: Conjunto de propelentes a ser considerado en la formulación de un desodorante base alcohol.

Compuesto	Código de Identificación ANSI/ASHRAE 34-2019	Fórmula Química
Propano	R-290	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
n-butano	R-600	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
i-butano	R-600a	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$
n-pentano	R-601	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
i-pentano	R-601a	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
Éter dimetílico (metoximetano)	R-610	CH_3OCH_3
Clorodifluorometano	R-22	CHClF_2
1-cloro-1,1-difluoroetano	R-142b	CH_3CClF_2
1,1-difluoroetano	R-152a	CH_3CHF_2
1,1,1,2-tetrafluoroetano	R-134a	CH_2FCF_3
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	R-1234ze(E)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	R-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

de propiedades es tomada de los catálogos de los fabricantes, en este caso la compañía Honeywell [**honeywell2**] [**honeywell1**]. El factor acéntrico del R-1234ze(E) y del R-1234yf está tomado de [**tanaka1**] y [**tanaka2**] respectivamente.

Adicional a las propiedades críticas, para el cálculo del equilibrio líquido-vapor es necesario definir los parámetros de interacción binaria para cada par de componentes, datos necesarios en las reglas de mezclado. Para mezclas que contienen tanto hidrocarburos como HFCs, PFCs y HFOs, Zhang y col. [**zhang**] proponen un modelo simple para calcular los parámetros k_{ij} para la ecuación de estado de Peng-Robinson; una ventaja de este modelo es su independencia respecto a la temperatura. El modelo está basado en un valor asignado a la contribución constante del componente i al parámetro k_{ij} , y en otro valor para la contribución del componente j al mezclarse con el componente i tal que: $k_{ij} = z_j k_i + z_i k_j (i \neq j)$. En concreto, para los compuestos listados en la Tabla 4.4 los valores de $k_{i,j}$ y $z_{i,j}$ están reportados en [**zhang**] para los pares formados entre: propano, n-butano, i-butano, éter dimetílico, 1,1-difluoroetano, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Para el resto de pares posibles entre los compuestos listados en la Tabla 4.4, se utiliza la correlación para k_{ij} propuesta por Gao y col.

Tabla 4.5: Propiedades críticas y parámetros de la ecuación de Antoine para el conjunto de compuestos propelentes elegido. P_c en bar, T_c en K y los parámetros C , D y E de la ecuación 3.51 para T en K y P^{sat} en bar.

Compuesto	Masa molar	P_c	T_c	ω	C	D	E
Propano	44.096	42.5	369.7	0.153	4.537	1149.360	24.906
n-butano	58.123	37.6	425.6	0.199	4.356	1175.581	-2.071
i-butano	58.123	36.8	407.7	0.183	4.328	1132.108	0.918
n-pentano	72.150	33.6	470.0	0.251	3.989	1070.617	-40.454
i-pentano	72.150	33.4	461.1	0.227	3.972	1021.864	-43.231
Éter dimetílico (metoximetano)	46.069	53.3	400.1	0.200	4.115	894.669	-30.604
Clorodifluorometano	86.469	49.4	369.3	0.221	4.366	947.577	-14.964
1-cloro-1,1-difluoroetano	100.490	41.2	410.2	0.232	4.026	918.774	-35.516
1,1-difluoroetano	66.050	45.0	386.6	0.256	4.234	896.171	-34.714
1,1,1,2-tetrafluoroetano	102.030	40.6	374.1	0.327	4.173	874.648	-37.217
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	114.043	36.4	382.6	0.296	4.520	1115.580	-6.780
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	114.043	33.8	367.9	0.280	4.341	1013.068	-9.836

en [gao] que hace uso de la temperatura crítica y el factor de compresibilidad crítico ($Z_c = \frac{P_c \hat{V}_c}{RT_c}$), dada por la ecuación 4.1. Nuevamente, esta correlación es independiente de la temperatura del sistema. Los valores de los parámetros de interacción binaria así reportados o calculados se listan en la Tabla 4.6.

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2\sqrt{T_{c_i} T_{c_j}}}{T_{c_i} + T_{c_j}} \right]^{\frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2}} \quad (4.1)$$

Tabla 4.6: Parámetros de interacción binaria k_{ij} . Calculados a partir de correlaciones en [zhang] y [gao]

Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Propano		0.0038	-0.004	0.0019	0.0016	0.147	0.0000	0.0004	0.1267	0.1559	0.1062	0.0964
2 n-butano	0.0038		0.0213	0.0003	0.0002	0.1697	0.0007	0.0000	0.1287	0.1596	0.1107	0.1011
3 i-butano	-0.004	0.0213		0.0007	0.0005	0.1572	0.0003	0.0000	0.1237	0.1531	0.1056	0.0963
4 n-pentano	0.0019	0.0003	0.0007		0.0000	0.0009	0.0019	0.0006	0.0012	0.0017	0.0014	0.002
5 i-pentano	0.0016	0.0002	0.0005	0.0000		0.0007	0.0016	0.0005	0.0010	0.0014	0.0012	0.0017
6 Éter dimetílico (metoximetano)	0.1470	0.1697	0.1572	0.0009	0.0007		0.0002	0.0000	0.0911	0.1200	0.0942	0.0900
7 Clorodifluorometano	0.0000	0.0007	0.0003	0.0019	0.0016	0.0002		0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8 1-cloro-1,1-difluoroetano	0.0004	0.0000	0.0000	0.0006	0.0005	0.0000	0.0004		0.0001	0.0003	0.0002	0.0004
9 1,1-difluoroetano	0.1267	0.1287	0.1237	0.0012	0.0010	0.0911	0.0000	0.0001		-0.0040	0.0070	0.0099
10 1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.1559	0.1596	0.1531	0.0017	0.0014	0.1200	0.0000	0.0003	-0.0040		0.0139	0.0170
11 Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.1062	0.1107	0.1056	0.0014	0.0012	0.0942	0.0000	0.0002	0.0070	0.0139		0.0190
12 2,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0964	0.1011	0.0963	0.0020	0.0017	0.0900	0.0000	0.0004	0.0099	0.0170	0.0190	

Para el valor del parámetro κ_1 de la ecuación de estado PRSV se utilizan

los valores reportados por Proust y Vera en [vera1] y por Proust, Meyer y Vera en [vera2]. Para los compuestos donde no se tiene reportado un valor de κ_1 se utilizó la correlación reportada por Figueira y col. en [figueira] que utiliza el factor acéntrico y el factor de compresibilidad crítico del componente puro para la estimación de κ_1 .

4.1.3. Datos para Índice de Incendio y Explosión

Los datos necesarios para calcular el Índice Dow de Incendio y Explosión para cada compuesto se presentan en la Tabla 4.7. Los valores de la entalpía estándar de combustión son los reportados en [perry2], [honeywell1], [honeywell2] y [nist]. Las constantes de los polinomios resultan de la regresión por mínimos cuadrados para la función de F&EI de cada compuesto propelente, y son necesarios para evaluar la ecuación 3.52. La regresión fue realizada en Matlab[®] con la aplicación *Curve Fitting*. Se incluyen también los parámetros de regresión suma del cuadrado de los errores *SSE*, coeficiente de determinación R^2 y raíz del error cuadrático medio *RMSE*.

Tabla 4.7: Entalpías estándar de combustión, constantes para los polinomios de F&EI, y parámetros de regresión.

Compuesto	H_c , kcal/kg	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	<i>SSE</i>	R^2	<i>RMSE</i>
Propano	11945.95	93.330	0.655	0.362	0.048	2.454E-07	-1.279E-03	36.130	0.999	0.415
n-butano	11742.42	85.730	0.654	0.388	0.048	5.254E-07	-1.398E-03	44.460	0.999	0.460
i-butano	11715.28	85.500	0.655	0.381	0.048	-1.155E-06	-1.364E-03	41.960	0.999	0.447
n-pentano	11625.65	86.150	0.654	0.401	0.048	-1.083E-07	-1.458E-03	49.050	0.998	0.483
i-pentano	11608.75	86.320	0.654	0.406	0.048	-5.918E-07	-1.483E-03	50.980	0.998	0.493
Éter dimetilico (metoximetano)	7576.65	92.810	0.655	0.343	0.048	-7.794E-07	-1.197E-03	31.120	0.999	0.385
Clorodifluorometano	181.61	17.890	0.218	0.021	0.016	1.299E-06	-5.515E-05	0.058	1.000	0.017
1-cloro-1,1-difluoroetano	788.72	88.490	0.654	0.143	0.048	2.851E-07	-4.190E-04	3.262	1.000	0.125
1,1-difluoroetano	4414.64	83.440	0.655	0.306	0.048	-4.402E-07	-1.039E-03	22.720	0.999	0.329
1,1,1,2-tetrafluoroetano	4.54	20.440	0.218	0.002	0.016	1.443E-06	-5.428E-06	0.002	1.000	0.003
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	2437.86	5.446	0.062	0.025	0.005	9.310E-07	-8.142E-05	0.137	0.999	0.026
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	2270.55	46.840	0.375	0.139	0.027	-3.179E-06	-4.483E-04	4.168	1.000	0.141

4.1.4. Datos para Impacto Ambiental

En la Tabla 4.8 Se presentan los Potenciales de Calentamiento Global a 100 años, como aparecen en el último reporte del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático [ipcc5], junto con los GWP_{100} reportados por

Collins y col. para los hidrocarburos saturados de cadena corta [collins]. Se incluye también la identificación de cada compuesto como VOC según la clasificación de la *Environmental Protection Agency* dada en [epavoc], así como los valores de Reactividad Incremental Máxima como aparecen en los reportes de Carter [carter2] y [carter3], la primera siendo una revisión en los valores frente a su trabajo original, y la segunda el reporte que él mismo emitió a la compañía Honeywell para caracterización del compuesto HFO-1234yf.

Tabla 4.8: Parámetros ambientales de los compuestos propelentes seleccionados.

Compuesto	VOC	GWP ₁₀₀	MIR g O ₃ /g VOC
Propano	SI	3	0.49
n-butano	SI	4	1.15
i-butano	SI	3	1.23
n-pentano	SI	5	1.31
i-pentano	SI	5	1.45
Éter dimetílico (metoximetano)	SI	1	0.81
Clorodifluorometano	NO	1760	<0.1
1-cloro-1,1-difluoroetano	NO	1980	<0.1
1,1-difluoroetano	NO	138	0.0175
1,1,1,2-tetrafluoroetano	NO	1300	0.0007
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	NO	6	0.10
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	NO	4	0.273

4.1.5. Datos de Precio de Materiales

Las referencias en los precios de cada uno de los materiales están tomadas de diversas fuentes en línea. Para el caso del propano, n-butano y n-pentano el precio de referencia es el de Pemex. Para el resto de los compuestos, las fuentes del precio de referencia son sitios especializados en gases refrigerantes y/o materiales para la industria. Con el fin de tener una comparativa equivalente en los precios de los diferentes compuestos se toma el precio de referencia como *ExWorks*, o «entrega directa a la salida» en la fábrica del

proveedor; aunque esta simplificación elimina cualquier costo logístico relacionado con transporte del material desde las instalaciones del proveedor hasta las instalaciones del usuario, para el ejercicio de toma de decisión con base en los resultados de la optimización se partiría de la premisa de que todos los materiales tendrán un costo logístico muy similar. En el caso de químicos de especialidad, este no es necesariamente el caso y el costo logístico podría impactar de forma importante el precio final puesto en las instalaciones del usuario. Con el fin de presentar precios normalizados, se convierten las cotizaciones en pesos a dólares americanos tomando el tipo de cambio promedio en 2020, considerando el periodo que abarca del 1 de enero de 2020 al 15 de junio de 2020, siendo éste \$21.54 MXN/USD según datos de Banxico (www.banxico.org.mx). Los precios en dólares americanos por kilogramo de material se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Precios de referencia para compuestos propelentes.

Compuesto	USD/kg	Referencia
Propano	\$ 0.3301	[pemex]
n-butano	\$ 0.2891	[pemex]
i-butano	\$ 0.1868	[cmegroup]
n-pentano	\$ 0.3250	[pemex]
i-pentano	\$ 0.4850	[echemi]
Éter dimetílico (metoximetano)	\$ 0.4180	[echemi]
Clorodifluorometano	\$ 10.5842	[mercadolibre]
1-cloro-1,1-difluoroetano	\$ 1.4706	[en.made-in-china]
1,1-difluoroetano	\$ 3.6839	[mercadolibre]
1,1,1,2-tetrafluoroetano	\$ 2.2046	[alibaba]
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	\$ 6.6139	[en.made-in-china]
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	\$ 121.2543	[refrigerantdepot]

4.1.6. Marco financiero, funcional y regulatorio

Las ecuaciones 3.59, 3.60 y 3.61 requieren especificar valores para el contenido máximo de VOCs, presión mínima y máxima del recipiente, y costo máximo de materiales.

El contenido máximo de VOCs estará definido por la regulación existente,

y aunque en México aún no existe normatividad relacionada con el contenido de compuestos orgánicos volátiles en productos de consumo es muy probable que la Dirección General de Normas, a través de la revisión que está llevando a cabo este 2020, reaplique los límites que rigen en Estados Unidos de América de tal forma que para el caso específico de desodorantes axilares, no se permita más de 20 % en masa de compuestos considerados HVOCs, como lo indica la Tabla 2.8. Esto excluye al etanol, que aunque es considerado VOC, no entra dentro de la clasificación de HVOCs (compuestos con presión de vapor mayor a 80 mmHg a 20°C). En términos de la Formulación «B» seleccionada de la Tabla 4.1, los únicos compuestos que serían objeto de regulación serían directamente aquellos que conformen la mezcla propelente. Bajo estas consideraciones, se fija el valor para $VOC^{max} = 0.20$ en la ecuación 3.59.

El límite inferior para la presión en la lata tendrá que ver con las características de dosificación que se desean, específicamente el tamaño de partícula. En un desodorante axilar, se desea un tamaño de partícula que no sea tan pequeño ($<10 \mu\text{m}$) que quede suspendido en el aire, pero tampoco tan grande ($>100 \mu\text{m}$) que provoque una sensación de «mojar» al aplicarse. De hecho, en el diseño se busca que la mezcla propelente y el tamaño de partícula actúen en conjunto, provocando una sensación de frescura generada por la rápida evaporación de las pequeñas partículas líquidas de propelente que alcancen a depositarse en la axila. Entre los distintos factores que influyen el tamaño de partícula que sale de una lata de spray en aerosol están: la presión en la lata, las características de los propelentes utilizados, y el diseño de la válvula dosificadora. En general, los recipientes de spray desodorantes en aerosol estarán a una presión mínima de entre 3 a 4 bar a 25°C, lo que permite una ventana aceptable de funcionalidad aún a bajas temperaturas (al menos 2 bar a 10°C). Como la temperatura de referencia en la normatividad mundial para presión de la lata es 50°C (o 54.4°C en el caso estadounidense), es usual establecer la presión mínima en la lata en 6 ó 8 bar a 50°C. En cuanto a la presión máxima, la normatividad permite hasta 12 bar (12.41 bar en el caso estadounidense) a 50°C para mezclas que son inflamables a 20°C y 1.013 bar como caso general (ver Tabla 2.2). De forma que, para este trabajo se establecen los límites de presión para la ecuación 3.60 en el rango $8 \text{ bar} \leq P \leq 12 \text{ bar}$.

El costo máximo de la mezcla propelente estará en función de la utilidad

esperada para el producto. Si se establece como precio de venta al público \$45.00 MXN/unidad y siendo la unidad una lata de 91.5 gramos, el precio por unidad de medida será de \$0.4918 MXN/g. De acuerdo con el sitio Statista, el margen bruto promedio para productos de cuidado personal es de 58.14 % [statista], mientras que es usual que el margen mínimo para el mismo tipo de productos se sitúe en 30.00 %; aplicando estos márgenes el costo de fabricación y distribución del producto estará en un rango entre \$0.2059 MXN/g - \$0.3443 MXN/g. Para asegurar rentabilidad y al menos 30 % de margen, el costo de la mezcla propelente no debe ser mayor a 17 % del costo de fabricación y distribución del producto. El 83 % del costo restante está repartido en la base de producto (etanol e ingredientes menores), material de empaque (lata, válvula, actuador, tapa, cartón corrugado), mano de obra, servicios de planta, costos de almacenaje, logística y distribución además de los costos indirectos, de mercadeo, y ventas. De esta forma queda fijado el valor máximo para el costo de la mezcla propelente en \$0.05853 MXN/g. Convirtiendo a dólares americanos con el factor de conversión \$21.54 USD/MXN, se tiene que para la ecuación 3.61, el costo de la mezcla propelente debe cumplir con $C_M^{max} = \$2.7173$ USD/kg. Es recomendable que durante las corridas de optimización para cada función objetivo, así como para la generación de la frontera de Pareto, se coloque un valor mayor para C_M^{max} ; esto para ampliar el dominio de búsqueda, evitar que las soluciones repitan los mismos mínimos locales o incluso prevenir que no se encuentren soluciones factibles. Para la toma de decisión final, una vez teniendo construida la frontera de Pareto, se puede entonces limitar la selección a un rango de costo acotado por el máximo de $C_M^{max} = 2.7173$ en caso de ser necesario.

4.2. Reporte de resultados

Para la resolución del caso de estudio en los planteamientos MINLP, se restringió el número de componentes tal que $n_c^{max} = 4$ y $n_c^{min} = 2$ en las ecuaciones 3.64 y 3.65. Para los planteamientos NLP, no existe restricción al número mínimo o máximo de componentes a elegir dentro del conjunto I para la composición de la mezcla. En todos los casos, el costo máximo de la mezcla propelente se fijó en $C_M^{max} = 8.0000$ y no en 2.7173 para relajar la búsqueda de soluciones ampliando el dominio de búsqueda.

La obtención de resultados para cada uno de los casos será como sigue: En primer lugar, se resuelve el problema de optimización para cada función objetivo de forma independiente. La optimización se realiza en ambos sentidos: minimizar y maximizar, con el propósito de tener los vectores utopía y nadir e identificar el dominio de variación de cada ϵ_i para la optimización multiobjetivo. En segundo lugar, se lleva a cabo la optimización multiobjetivo utilizando el método de ϵ -restringida y se identifican los puntos de la frontera óptima de Pareto; para ello se elige minimizar la función objetivo F_{O_1} manteniendo como restricciones las funciones F_{O_2} y F_{O_3} . Por último, se elige la solución eficiente como aquella que se encuentre a menor distancia del punto utopía, utilizando la norma euclidiana para calcular la distancia entre puntos. Únicamente los resultados de las soluciones eficientes se reportan en este capítulo; los resultados de las minimizaciones y maximizaciones de cada función objetivo para construir los vectores utopía y nadir de cada caso se presentan en el Apéndice A.

Todos los modelos fueron resueltos en GAMS[®] (versión 29.1.0) utilizando el *solver* CONOPT (versión 3.17K) para los problemas NLP, y el *solver* SBB para los problemas MINLP, salvo en aquellos modelos donde se indique el uso de un *solver* distinto. Para la resolución de todos los casos se utilizó un procesador Intel[®] Core[™] i7-9750H CPU @ 2.60GHz.

4.2.1. Solución NLP modelo ideal

Los valores de las funciones objetivo para cada uno de los casos, las composiciones resultantes y la presión de la mezcla a 50°C se presentan en la Tabla A.1 para el caso del vector utopía (dirección minimizar) y en la Tabla A.2 para el caso del vector nadir (dirección maximizar). La optimización multiobjetivo se realizó con el método de ϵ -restringida sobre la función F_{O_1} manteniendo como restricciones las funciones F_{O_2} y F_{O_3} . El dominio de variación para ϵ_i está dado por los valores de cada función en sus puntos utopía y nadir, tal que: $8.3258 \leq \epsilon_2 \leq 131.2077$ y $4.9542 \leq \epsilon_3 \leq 1961.7978$. El número de puntos en la frontera de Pareto es $n_p = 100$ con un modelo que consiste en 46 ecuaciones y 66 variables, con 224 elementos en la matriz Jacobiana de los cuales 84 son no lineales. El tiempo de procesamiento para resolver los 100 puntos fue de 18.732 segundos utilizando el *solver* CONOPT.

La frontera de Pareto se presenta en la Figura 4.1, donde para un mejor escalamiento en las gráficas las funciones fueron normalizadas tomando como límite inferior el vector utopía, y límite superior el vector nadir. La solución eficiente reportada es el punto que representa la distancia euclidiana más corta entre el vector utopía y la frontera de Pareto. En este caso, la solución eficiente normalizada es $\underline{F}_O^{Nef} = (0.1549, 0.8389, 0.3400)^T$ y sin normalizar $\underline{F}_O^{ef} = (2.2725, 111.4187, 670.2810)^T$, como se muestra en la Tabla 4.10.

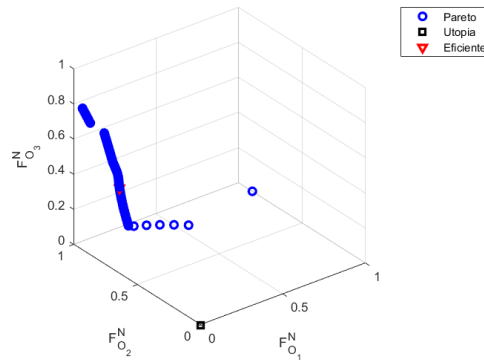


Figura 4.1: Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso NLP ideal.

Tabla 4.10: Solución eficiente a modelo NLP ideal.

Objetivo	Min F_{O_1} $F_{O_2} \leq \epsilon_2, F_{O_3} \leq \epsilon_3$		
Económico (F_{O_1})	2.2725		
Seguridad (F_{O_2})	111.4187		
Ambiental (F_{O_3})	670.2810		
Composición	x_i	y_i	w_i
Propano			
n-butano			
i-butano	0.2650	0.1572	0.2000
n-pentano			
i-pentano			
Éter dimetílico			
Clorodifluorometano			
1-cloro-1,1-difluoroetano			
1,1-difluoroetano	0.3716	0.4323	0.3187
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.3633	0.4105	0.4813
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno			
Presión @ 50°C, bar	11.5195		

4.2.2. Solución MINLP modelo ideal

Predeciblemente, el modelo MINLP arroja resultados que son muy parecidos a los del modelo NLP salvo aquellos casos donde el número de componentes excede n_c^{max} o está por debajo de n_c^{min} en la solución NLP. Las Tablas A.3 y A.4 contienen las soluciones para los vectores utopía y nadir: $\underline{F}_O^* = (1.2224, 92.7345, 5.0000)^T$, y $\underline{F}_O^{nad} = (8.0000, 128.6029, 1961.7978)^T$, a partir de los cuales se establece el dominio de variación de cada ϵ_i para la optimización multiobjetivo con $92.734536 \leq \epsilon_2 \leq 128.602887$ y $5.0000 \leq \epsilon_3 \leq 1961.7978$. La frontera de Pareto (Figura 4.2) se calculó con 100 puntos en 23.484 segundos usando el *solver* SBB para un modelo con 68 ecuaciones, 64 variables, y 268 elementos en la matriz Jacobiana de los cuales 72 son no lineales. La solución eficiente (Tabla 4.11) está dada por los vectores $\underline{F}_O^{Nef} = (0.1182, 0.3986, 0.4399)^T$ y $\underline{F}_O^{ef} = (2.0234, 107.0328, 865.9654)^T$.

Tabla 4.11: Solución eficiente a modelo MINLP ideal.

Objetivo	Min F_{O_1}		
	$F_{O_2} \leq \epsilon_2, F_{O_3} \leq \epsilon_3$		
Económico (F_{O_1})	2.0234		
Seguridad (F_{O_2})	107.0328		
Ambiental (F_{O_3})	865.9654		
Composición	x_i	y_i	w_i
Propano			
n-butano			
i-butano	0.2848	0.1718	0.2000
n-pentano			
i-pentano			
Éter dimetílico			
Clorodifluorometano			
1-cloro-1,1-difluoroetano			
1,1-difluoroetano	0.1883	0.2227	0.1503
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.5270	0.6055	0.6497
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno			
Presión @ 50°C, bar	11.3273		

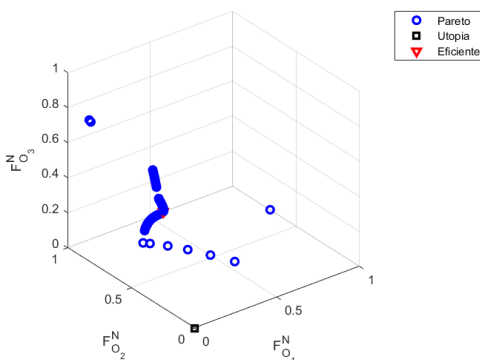


Figura 4.2: Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso MINLP ideal.

4.2.3. Solución NLP modelo riguroso

Se utilizó la solución eficiente del modelo MINLP ideal para inicializar el modelo NLP con equilibrio líquido-vapor riguroso. La solución eficiente al modelo MINLP ideal ofrece un buen punto de partida para la búsqueda de soluciones óptimas para casi todos los casos de optimización en ambas direcciones para cada función objetivo. Se registró un solo caso (máx F_{O_2}) en donde un vector de inicialización distinto a la solución eficiente con el modelo ideal reportó una solución más óptima. En las Tablas A.5 y A.6 se presentan las soluciones a cada caso de optimización, indicando el vector de inicialización y el *solver* utilizado. Los vectores utopía y nadir: $\underline{F}_O^* = (1.2222, 8.3258, 5.1665)^T$, y $\underline{F}_O^{nad} = (8.0000, 130.7548, 1961.1960)^T$.

De forma similar a los casos NLP ideal y MINLP ideal, la optimización multiobjetivo se realizó para 100 ciclos iterativos minimizando F_{O_1} . El dominio de variación de cada ϵ_i se sitúa en los rangos $8.325753 \leq \epsilon_2 \leq 130.754755$ y $5.166534 \leq \epsilon_3 \leq 1961.195952$, y se obtuvo la frontera óptima de Pareto mostrada en la Figura 4.3. El modelo consiste en 122 ecuaciones, 136 variables con 1087 elementos en la matriz Jacobiana de los cuales 822 son no lineales. Se resolvieron los puntos para la frontera óptima de Pareto en 13.757 segundos con el *solver* CONOPT. La solución eficiente está reportada junto con la composición y la presión de la mezcla en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12: Solución eficiente a modelo NLP riguroso.

Objetivo	Min F_{O_1}		
	$F_{O_2} \leq \epsilon_2$		
	$F_{O_3} \leq \epsilon_3$		
Económico (F_{O_1})	1.8159		
Seguridad (F_{O_2})	99.1739		
Ambiental (F_{O_3})	1041.8621		
Composición	x_i	y_i	w_i
Propano			
n-butano			
i-butano	0.1334	0.1620	0.0845
n-pentano	0.1469	0.0272	0.1155
i-pentano			
Éter dimetílico			
Clorodifluorometano			
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.0014	0.0008	0.0015
1,1-difluoroetano			
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.7183	0.8100	0.7985
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno			
Presión @ 50°C, bar	12.0000		

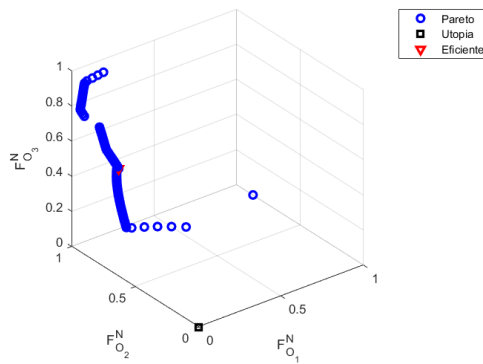


Figura 4.3: Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso NLP riguroso.

4.2.4. Solución MINLP modelo riguroso

La solución al modelo MINLP con el cálculo riguroso del equilibrio líquido-vapor representa la solución final al caso de estudio de acuerdo a la secuencia propuesta en la Figura 3.5. Se propone que el vector de inicialización sean las composiciones y la presión de la mezcla reportadas en la Tabla 4.12. Se intuye que las soluciones al modelo MINLP riguroso estarán muy cercanas a las encontradas en el modelo NLP riguroso, debido a que en ninguna solución se reportaron composiciones donde el número de componentes estuviera fuera de los límites fijados para $n_c^{max} = 4$ y $n_c^{min} = 2$. Sin embargo, la respuesta del modelo MINLP riguroso es mucho más sensible al vector de inicialización, llegándose en algunos casos a no alcanzar los valores mínimos de las funciones si se utiliza la solución eficiente, ya que el algoritmo de búsqueda convergerá en una región cercana al vector inicial. Por lo anterior, no en todos los casos se utiliza la solución eficiente NLP rigurosa para inicializar el problema MINLP riguroso, sino que se utiliza la solución de cada uno de los casos del modelo NLP riguroso de forma que sea posible encontrar la solución factible que sea mínima (o máxima) en el espacio de decisión. Las Tablas A.7 y A.8 contienen las soluciones a cada función objetivo para este modelo.

La frontera de Pareto y la solución eficiente se presentan en la Figura 4.4 y la Tabla 4.13 respectivamente. El modelo consistió en 148 ecuaciones, 148 variables (de las cuales 12 son variables discretas) con 1159 elementos en la matriz Jacobiana de los cuales 822 son no lineales. Los grados de libertad del problema están dados por la diferencia entre número de variables y número de relaciones de igualdad: $148 - 113 = 35$. La generación de la frontera de Pareto con 100 puntos se llevó a cabo en 22.024 segundos utilizando el *solver* SBB. Los vectores solución: $\underline{F}_O^{N_{ef}} = (0.0880, 0.7571, 0.5300)^T$ y $\underline{F}_O^{ef} = (1.8188, 99.1003, 1041.9719)^T$.

Tabla 4.13: Solución eficiente a modelo MINLP riguroso.

Objetivo	Min F_{O_1}		
	$F_{O_2} \leq \epsilon_2$		
	$F_{O_3} \leq \epsilon_3$		
Económico (F_{O_1})	1.8188		
Seguridad (F_{O_2})	99.1003		
Ambiental (F_{O_3})	1041.9719		
Composición	x_i	y_i	w_i
Propano			
n-butano			
i-butano	0.1317	0.1604	0.0833
n-pentano	0.1474	0.0273	0.1158
i-pentano			
Éter dimetílico			
Clorodifluorometano			
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.7209	0.8123	0.8009
1,1-difluoroetano			
1,1,1,2-tetrafluoroetano			
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno			
Presión @ 50°C, bar	12.0000		

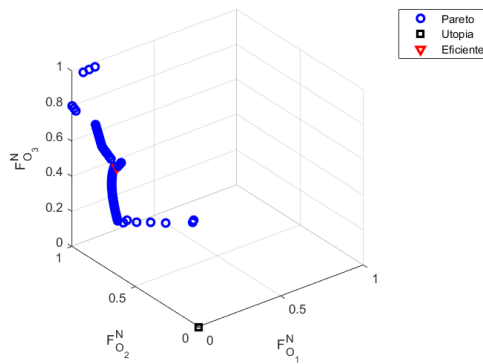


Figura 4.4: Frontera de Pareto, funciones objetivo normalizadas. Caso MINLP riguroso.

4.2.5. Selección de solución conveniente

La solución eficiente para el caso de estudio consiste en una mezcla de gases licuados con composición en masa 8.33 % isobutano, 11.58 % n-pentano y 80.09 % 1-cloro-1,1-difluoroetano, y que ejerce 12.00 bar de presión a 50°C. Por la forma en que se eligió plantear la optimización multiobjetivo, esta solución se obtiene al minimizar la función objetivo económica F_{O_1} con F_{O_2} y F_{O_3} como restricciones y aunque se trata de una solución óptima por ser un punto en la frontera de Pareto, castiga particularmente el factor ambiental. Claramente, una mezcla con un valor GWP_{100} en el orden de los millares es una mezcla con un alto impacto al fenómeno de calentamiento global si se compara con el valor mínimo posible para F_{O_3} que está dos órdenes de magnitud por debajo. El conjunto de soluciones óptimas de Pareto ofrece más soluciones que también son «óptimas» en el contexto del problema, y el marco financiero definido en la sección 4.1.6 permite flexibilidad para ajustar la solución eficiente a una solución «conveniente» que sea un mejor compromiso entre los tres objetivos.

A diferencia de una solución eficiente (que es un punto óptimo situado a la menor distancia del vector utopía), una solución conveniente es elegida por el tomador de decisión y no necesariamente es la que representa la menor distancia respecto al punto utopía, pero sí debe ser una solución óptima en el conjunto de Pareto. Para este caso, si el valor máximo de costo de mezcla propelente es $C_M^{max} = 2.7172$ USD/kg, este valor normalizado para F_{O_1} será $\frac{C_M^{max} - F_{O_1}^*}{F_{O_1}^{nad} - F_{O_1}^*}$. La búsqueda entonces de la solución conveniente debe ser en la región donde F_{O_1} tiene valores iguales o menores a este valor de C_M^{max} normalizado. Para cumplir con todas las restricciones impuestas al modelo, incluyendo el número mínimo y máximo de componentes, la búsqueda debe hacerse en la frontera de Pareto del modelo MINLP riguroso, para cuyo caso el valor límite buscado es $F_{O_1}^N \leq 0.2206$. En la Figura 4.5 se indica en color verde el punto más próximo a $F_{O_1}^N \leq 0.2206$ en la frontera de Pareto con la leyenda *Costo máximo*. Los puntos situados entre el punto marcado como *Eficiente* y el punto marcado como *Costo máximo* representan un conjunto de soluciones compromiso entre los tres objetivos en conflicto y que tienen la propiedad de además ser soluciones óptimas. Este conjunto de soluciones cumple con $0.0880 \leq F_{O_1}^N \leq 0.2206$.

Con base en lo anterior, se propone elegir una solución que ofrezca una mejor alternativa desde el punto de vista ambiental que la solución eficiente reportada en la Tabla 4.13. Si se examina la frontera de Pareto entre los dos puntos $A = (0.2190, 0.9465, 0.1700)$ y $B = (0.0880, 0.7571, 0.5300)$, la respuesta más sensible a cambios en F_{O_1} la tiene justamente F_{O_3} , creciendo en 795 unidades de GWP_{100} por cada unidad de F_{O_1} que se avance en la dirección \overrightarrow{AB} ; en contraste, la respuesta de F_{O_2} es débil en comparación, reduciendo 16 unidades de F&EI por unidad de costo de mezcla en la misma dirección. Adicionalmente, todos los valores de F&EI posibles dentro del intervalo $[A, B]$ caen en la clasificación de riesgo «intermedio» de acuerdo con la Tabla 2.5, por lo que en este contexto el valor de F_{O_2} puede considerarse poco relevante para la toma de decisión. A falta de más información respecto a objetivos específicos de margen de utilidad bruto, y habiendo establecido en la sección 4.1.6 el costo máximo aceptable para mantener la rentabilidad, se recomienda como solución conveniente el punto en la frontera de Pareto dado por $F_{O}^{Nc} = (0.2190, 0.9465, 0.1700)^T$ y $F_{O}^c = (2.7067, 116.8333, 337.8853)^T$ donde el superíndice c indica «conveniente». La Tabla 4.14 presenta la composición y presión de la mezcla.

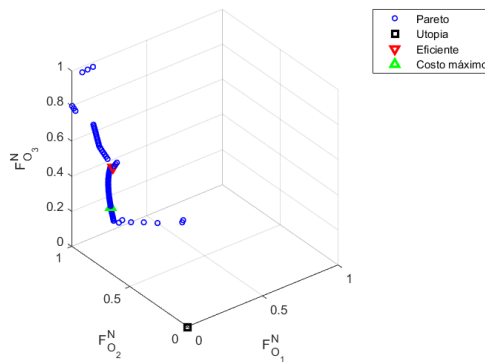


Figura 4.5: Región de solución conveniente en la frontera de Pareto para el caso de estudio

Tabla 4.14: Solución conveniente.

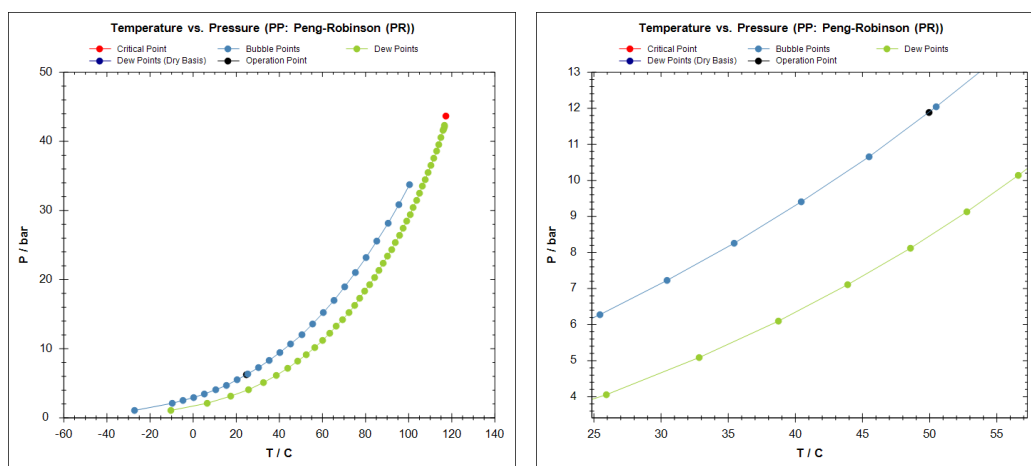
Objetivo	Solución Conveniente		
Económico (F_{O_1})	2.7067		
Seguridad (F_{O_2})	116.8333		
Ambiental (F_{O_3})	337.8853		
Composición	x_i	y_i	w_i
Propano			
n-butano			
i-butano	0.1461	0.1726	0.1210
n-pentano	0.0769	0.0137	0.0790
i-pentano			
Éter dimetílico			
Clorodifluorometano			
1-cloro-1,1-difluoroetano			
1,1-difluoroetano	0.6428	0.6618	0.6049
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.1342	0.1518	0.1951
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno			
Presión @ 50°C, bar	12.0000		

4.3. Verificación

La solución conveniente fue verificada utilizando un simulador de procesos. Como un primer punto se verificó la mezcla propelente, generando el diagrama $P - T$ de la mezcla con el fin de identificar la región de dos fases y que ésta fuera consistente con los resultados reportados de presión a 50°C con el modelo riguroso desarrollado en este trabajo. La segunda verificación está relacionada con la funcionalidad del producto seleccionado (desodorante); para ésto, se simuló el accionamiento de una lata de producto a través de una unidad FLASH considerando como alimentación una corriente que consiste en una mezcla equivalente a la Formulación «B» de la Tabla 4.1 excepto por el contenido de triclosan y fragancia, los cuales no se consideraron y en su lugar se incrementó el contenido de alcohol. La composición de la mezcla propelente es la reportada como solución conveniente.

Para la verificación del comportamiento $P - T$ de la mezcla a través de la construcción de la envoltente se utilizó el simulador de procesos DW-

SIM versión 6.0, un simulador de código abierto disponible para descarga en <https://sourceforge.net/projects/dwsim/>. Se utilizó la librería de datos del simulador para las propiedades de los compuestos puros, y la ecuación de estado de Peng-Robinson para el cálculo del equilibrio líquido-vapor utilizando los datos de composición reportados en la Tabla 4.14. La envolvente, así como un acercamiento a la región de interés se muestra en la Figura 4.6. El valor de presión de burbuja calculado por el simulador para 50°C es 11.89 bar (líquido saturado), mientras que la presión de rocío calculada es 8.46 bar (vapor saturado). La presión de burbuja del modelo de optimización desarrollado en este trabajo difiere, en términos absolutos, en 0.11 bar frente al valor calculado por el simulador. Esto representa un error relativo de 0.92 %, y un error cuadrático medio de 0.01. Con estos resultados, y a falta de datos experimentales de ELV para la composición de la solución conveniente, se considera aceptable el desempeño del modelo de optimización para predecir el equilibrio líquido-vapor de la mezcla propilente.



(a) Curva $P - T$ de la mezcla solución conveniente (b) Acercamiento a región 25-55°C de envolvente $P - T$

Figura 4.6: Curva envolvente $P - T$ para mezcla solución, calculada en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson

La simulación de la lata de desodorante también se llevó a cabo en el simulador DWSIM versión 6.0, seleccionando la ecuación de Peng-Robinson para calcular el tanque Flash. Para simular el accionamiento de una lata de desodorante en aerosol, se definió la corriente de entrada al Flash con

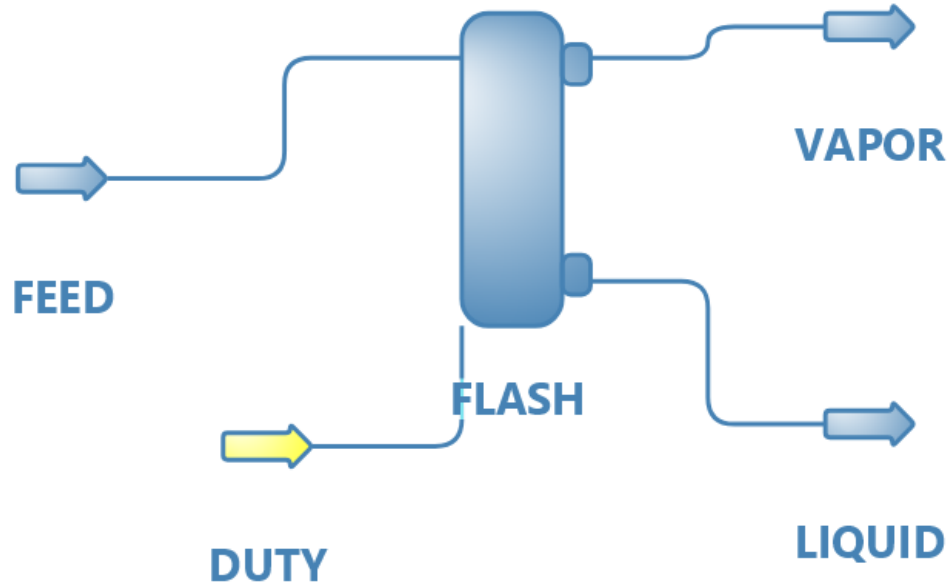


Figura 4.7: Diagrama de flujo para la simulación de una lata de aerosol desodorante utilizando el módulo de tanque flash en DWSIM 6.0

la composición de la mezcla desodorante ajustada (eliminando triclosán y fragancia y compensando con alcohol etílico), a temperatura de 25°C y como líquido saturado. La expansión (simulación de accionamiento de la válvula dosificadora) ocurre a 25°C y a presión de 1.0132 bar. El flujo a través del tanque flash se definió de forma que represente el flujo típico a través de una válvula de desodorante: 25 g/min. La Figura 4.7 es el diagrama de flujo ingresado al simulador, con una unidad de separación gas-líquido tipo tanque flash isotérmico. Un resumen de los resultados reportados por el simulador para este diagrama de flujo se presentan en la Tabla 4.15. En esta simulación se debe interpretar la corriente de alimentación como el producto dentro de la lata, y las dos corrientes que salen del tanque flash como la mezcla a dos fases que se expulsa al accionar la válvula dosificadora.

La Tabla 4.15 presenta resultados interesantes: un primer dato es que la presión dentro de la lata es menor a la que ejercería sola la mezcla propelente a la misma temperatura, esto debido a la presencia de etanol y propilenglicol. Este efecto es esperado y permite tener un margen de seguridad para llevar

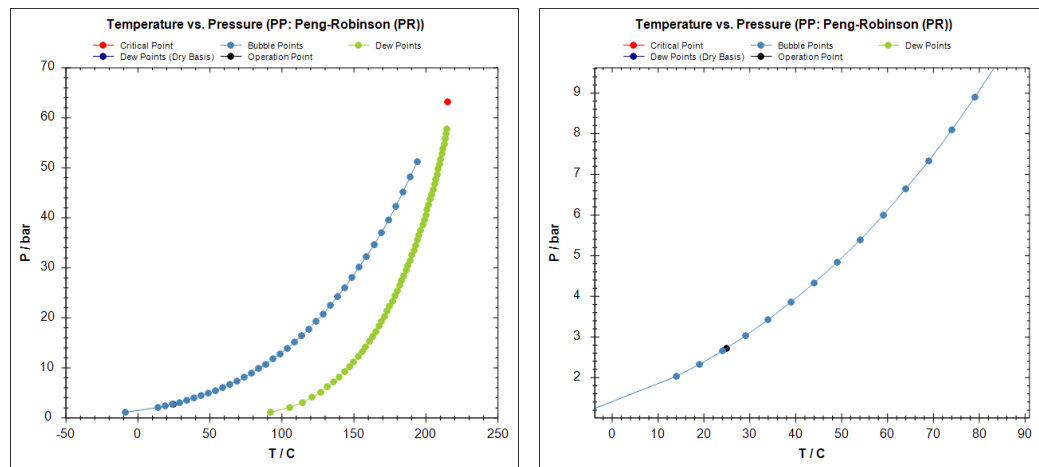
Tabla 4.15: Simulación de accionamiento de lata de desodorante utilizando el módulo de tanque flash en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Corrientes tanque flash	Feed	Liquid	Vapor
Temperatura, °C	25.0000	25.0000	25.0000
Presión, bar	2.6742	1.0132	1.0132
Flujo másico, kg/h	1.5000	0.5086	0.9914
Calor transferido, kW		0.0390	
Composición molar	z_i	x_i	y_i
i-butano	0.0448	0.0099	0.1410
n-pentano	0.0236	0.0151	0.0469
1,1-difluoroetano (R-152a)	0.1970	0.0495	0.6041
1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a)	0.0411	0.0074	0.1341
Etanol	0.6829	0.9036	0.0738
1,2-propanodiol (propilenglicol)	0.0106	0.0144	1.8E-06

la presión dentro de la lata por encima de la presión de burbuja de la mezcla base/propelente y asegurar que la mezcla permanece como líquido. Segundo, la composición de la corriente de líquido es rica en etanol y propilenglicol mientras que la composición de la corriente de vapor es rica en los componentes que conforman la mezcla propelente. Esto es deseado, ya que se busca que los componentes base del producto se depositen en la axila para ejercer la acción desodorante y humectante, mientras que se busca que los propelentes se evaporen de forma instantánea al accionar la válvula ya que su función es únicamente proveer la fuerza impulsora. Adicionalmente, en esta formulación de propelente en particular hay otro efecto que es atractivo: el n-pentano al ser un compuesto relativamente poco volátil frente al resto de los componentes de la mezcla propelente conforma alrededor del 1.5 % de la composición de la corriente líquida; esto significa que parte del n-pentano llegará a la superficie de la axila y se evaporará de forma instantánea al equilibrarse con la temperatura del cuerpo (37°C) ejerciendo una acción «enfriadora». Aunque el 1,1-difluoroetano está presente en mayor concentración en la corriente líquida, su alta volatilidad hará que se evapore por completo antes de poder ejercer este efecto de enfriamiento. En general, la energía total que toma el sistema de sus alrededores para evaporarse instantáneamente corresponde a

esta capacidad de «enfriamiento» y está dada por el calor transferido calculado en la simulación, 0.0390 kW. Por último, resulta también interesante observar cómo se distribuye la masa que contiene la lata cuando se acciona la válvula: 34 % del contenido neto que se dispensa será el que cumpla la función del producto, mientras que el 66 % restante se evaporará sin participar del efecto funcional que se busca (acción desodorante).

Como complemento a los resultados, se generó la curva envolvente de la mezcla desodorante para observar el comportamiento de la mezcla en el rango de la temperatura típica de uso. La Figura 4.8 muestra el diagrama $P - T$ y el detalle de la curva en la zona de interés para el uso de producto. La figura 4.8b provee información adicional del comportamiento del producto: a temperaturas que pueden considerarse «normales» en la mayor parte del mundo, al menos para usar un desodorante en aerosol, la mezcla se puede mantener en condiciones de líquido saturado que garantizan un funcionamiento adecuado del spray. Aunque en general no se recomienda utilizar ecuaciones cúbicas de estado para modelar mezclas que contengan compuestos altamente polares como el alcohol etílico, esta simulación permite ver al menos conceptualmente el comportamiento de estas mezclas en las condiciones de uso.



(a) Curva $P - T$ de la mezcla desodorante (b) Acercamiento al rango típico de temperatura de uso de un desodorante

Figura 4.8: Curva envolvente $P - T$ para mezcla desodorante, calculada en el simulador de procesos DWSIM 6.0 con la ecuación de estado de Peng-Robinson

Capítulo 5

Discusión y conclusiones

En este último capítulo se lleva a cabo una discusión sobre los resultados obtenidos, la validez del modelo desarrollado y su utilidad dentro del contexto de diseño de productos y procesos. Posteriormente, se identifica el potencial trabajo futuro a desarrollar sobre esta misma línea, y el campo de aplicación. Por último, se concluye sobre los objetivos planteados para este trabajo de Tesis y la consecución de los mismos.

5.1. Discusión

La solución encontrada representa el mejor compromiso entre los tres objetivos: económico, de seguridad y de impacto ambiental. Debido a que el caso de estudio se realizó para un producto de consumo masivo como es un desodorante en spray, el objetivo económico tiene un peso específico alto debido a que es necesario asegurar rentabilidad del producto para que éste sea factible de ser comercializado. Esta realidad impacta en el planteamiento de la optimización multiobjetivo y la metodología utilizada que es ϵ -restringida, al elegir minimizar la función objetivo económica mientras se declaran como restricciones las funciones de seguridad y de impacto ambiental. No obstante, la metodología de optimización multiobjetivo seleccionada es flexible, y permite elegir cualquiera de las funciones objetivo como función

a minimizar para otorgarle el peso específico que requiera el tomador de decisión. Aunque existen alternativas de métodos de optimización multiobjetivo que pueden también utilizarse para resolver el problema planteado, una de las características que se deben buscar al seleccionar el método de solución es el de máxima eficiencia y en ese sentido, para este problema el método ϵ -restringida cumple con generar el conjunto óptimo de soluciones diversas requiriendo una cantidad mínima de información y esfuerzo computacional frente a otros métodos.

En términos del planteamiento del problema de optimización, el enfoque adoptado basado en ecuaciones presenta tres características principales:

1. Es general para mezclas propelentes de productos en aerosol, de forma que puede utilizarse para problemas de optimización multiobjetivo no solo de desodorantes como en el caso de estudio desarrollado, sino para cualquier producto que use una mezcla de gases licuados como mezcla propelente. Esta característica de generalidad está dada principalmente por el uso de una ecuación de estado cúbica para el equilibrio líquido-vapor de forma que si se conocen las propiedades críticas de los compuestos es posible hacer uso del modelo para encontrar la composición óptima. De igual forma, las funciones objetivo requieren datos que pueden ser variados en función de los compuestos elegidos: precio del material, factor de material según la guía Dow o en su defecto la clasificación de NFPA, y el potencial de calentamiento global. De forma que lo único que se requiere variar serán los elementos de conjunto I y las restricciones impuestas a través de las relaciones de desigualdad (presión, contenido de VOCs, número mínimo y máximo de componentes de la mezcla, costo máximo de mezcla). Incluso, se pueden variar completamente las funciones objetivo y el modelo termodinámico seguirá siendo válido para calcular las propiedades de la mezcla.
2. El problema se resuelve evolutivamente. Esta característica es de especial importancia en problemas NLP. Para que las rutinas de solución trabajen en la cercanía de la región factible, requieren de buenos vectores de inicialización lo que significa que se requiere un punto inicial que esté en las vecindades de la región donde se encuentran los óptimos buscados. Una mala inicialización puede evitar que se llegue a soluciones factibles, o que éstas no sean lo suficientemente variadas. El proble-

ma de encontrar un buen vector de inicialización se resuelve de forma simple variando las ecuaciones de equilibrio, iniciando con un modelo ideal que evoluciona hacia el problema MINLP con equilibrio riguroso a través de únicamente cambiar las ecuaciones.

3. El planteamiento es computacionalmente eficiente. Las relaciones entre variables están necesariamente definidas por las ecuaciones en el modelo, lo que hace posible que herramientas como GAMS[®] sean idóneas para resolver simultáneamente todas las ecuaciones sin necesidad de agregar ciclos iterativos para la solución del equilibrio termodinámico, con la consecuencia de que el código que se requiere desarrollar es significativamente menor a lo que sería si se utiliza un enfoque secuencial modular. Adicionalmente, los distintos *solvers* disponibles en la librería de GAMS[®] ofrecen variedad de métodos tanto NLP como MINLP. Variando únicamente una línea en el código se puede evaluar el desempeño de algoritmos tipo gradiente reducido generalizado (MINOS, CONOPT) o puntos interiores (IPOPT, KNITRO) y elegir el que tenga el mejor desempeño.

La posibilidad de comparar los resultados obtenidos con los resultados que se obtienen utilizando un simulador de procesos permite validar la robustez del planteamiento, dentro de las limitaciones que los mismos simuladores de procesos tienen. En ese sentido, y a falta de datos experimentales para la(s) mezcla(s) solución, es útil poder establecer que el modelo planteado reproduce con un nivel de precisión adecuado los resultados que se obtendrían en un simulador de procesos. El modelo presentado puede usarse como fue planteado, es decir como optimización multiobjetivo, o con un solo objetivo; el único requisito es que la variable a manipular sea la composición de la mezcla.

Desde un punto de vista de uso práctico del modelo de optimización, éste puede utilizarse para toma de decisiones relacionadas con formulación de producto y/o infraestructura productiva. De acuerdo con el concepto de *front-end loading* usado en la administración de proyectos, los cambios que se llevan a cabo en las etapas tempranas de un proyecto son los más efectivos para influenciar la rentabilidad y son mucho menos complejos (y menos costosos) de implementar que aquellos cambios que ocurren en las fases finales. Por esto, resulta práctico contar con una herramienta que permita establecer

las características buscadas en la mezcla final y a su vez encontrar soluciones óptimas de composición sin necesidad de incurrir prematuramente en gastos de infraestructura y operación para llevar a cabo pruebas y validaciones que pueden hacerse a través de un modelo. A su vez, la información proporcionada por el modelo servirá para tomar decisiones como: capacidad de almacenamiento de materiales, equipos y sistemas de seguridad, ubicación de instalaciones, selección de proveedores, características y beneficios del producto (*claims* relacionados con beneficios, por ejemplo ambientales), diseño de materiales de empaque, etc. que influenciarán el diseño básico y preliminar. Claramente, es una ventaja para el tomador de decisión el que el diseño parta de una mezcla óptima de propelentes.

5.2. Trabajo futuro

El planteamiento realizado en este trabajo puede extenderse a la formulación completa del producto, incluyendo la base y los ingredientes menores. Para esto, es necesario considerar que el modelamiento del equilibrio líquido-vapor con ecuaciones cúbicas de estado ya no es adecuado para describir de forma precisa el comportamiento del producto, particularmente la fase líquida y más aún si están presentes componentes polares y/o electrolitos. Es necesario introducir al menos un planteamiento ELV de solución real para la fase líquida utilizando coeficientes de actividad de forma que la relación de equilibrio sea $y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i f_i^L$, con la fugacidad de la fase líquida calculada con la ecuación 3.71. Los coeficientes de actividad γ_i de los componentes de la mezcla se pueden calcular usando modelos como NRTL o el método UNIFAC de contribución de grupos [**vanness**].

En el caso de que se busque evitar la formación de dos fases líquidas, es posible introducir criterios de estabilidad de fases como el sugerido por Conte, Gani y Ming en [**gani**] el cual se basa en la energía libre de Gibbs de mezclado. Para lograr una mezcla que tenga una sola fase líquida estable, ΔG^{mix} y su primera y segunda derivadas deben ser una función continua de x_i y la segunda derivada debe además ser positiva a las condiciones de presión y temperatura del sistema. Este planteamiento permite también identificar miscibilidad parcial entre componentes, en cuyo caso será necesario plantear además el equilibrio líquido-líquido-vapor.

En cuanto a la función de seguridad, es posible replantear la función objetivo de forma que considere el riesgo individual de cada posible incidente dentro de la planta y a través de un modelamiento de consecuencias se pueda establecer la probabilidad y severidad del daño (por ejemplo, fatalidades) para diferentes combinaciones de incidentes y composiciones de mezclas. Con este planteamiento se puede extender el modelamiento a liberación de gases tóxicos además de los eventos de incendio y explosión ya descritos. Este modelamiento para el riesgo de seguridad es más complejo pero cuantitativamente más riguroso que el planteado en este trabajo con el Índice Dow de Incendio y Explosión.

En el frente de impacto ambiental es posible introducir como objetivos a optimizar, además del potencial de calentamiento global de cada componente de la mezcla, las emisiones equivalentes de CO_2 relacionadas con los procesos de fabricación del producto donde la composición es determinante como: huella de carbono del material, intensidad de transporte, requerimientos energéticos para compresión y descompresión, etc.

Por último, el factor económico y su función objetivo pueden ir más allá de solo el costo de la mezcla propelente. Por ejemplo, con la información que proporciona el modelo, es posible desarrollar una función objetivo económica que considere además el costo de la lata en función de los componentes seleccionados para la formulación discriminando entre aluminio, latón o plástico en función de la compatibilidad química y el precio. Adicionalmente, con el dato de presión máxima de la mezcla se puede establecer una restricción al espesor mínimo y máximo de pared del recipiente de forma que se tengan distintas variables que influyan el costo de material de envasado.

5.3. Conclusiones

Al inicio de este trabajo se definió como objetivo general desarrollar un modelo que permitiera elegir dentro de un conjunto de compuestos seleccionables como propelentes, aquellos que como mezcla representaran la mejor combinación para minimizar impactos negativos en seguridad, medio ambiente y al mismo tiempo que minimizaran el costo de producto. Todo lo anterior, cumpliendo con criterios de funcionalidad para un spray en aerosol. Durante

el desarrollo del trabajo, se pudieron definir las relaciones existentes entre el comportamiento termodinámico de la mezcla, su composición y los objetivos a optimizar. Estas relaciones resultaron en un planteamiento no lineal, y en primera instancia en un problema de tipo NLP el cual se redefinió con variables discretas para finalmente tener un problema de tipo MINLP.

Los objetivos particulares se fueron alcanzando en la medida que avanzó el desarrollo del trabajo: se modeló el equilibrio líquido-vapor multicomponente utilizando una ecuación de estado cúbica, se identificaron los riesgos principales asociados con el manejo de propelentes y se modeló el indicador de seguridad de una forma práctica utilizando un índice ampliamente usado en la industria. Se repasó el impacto ambiental que tienen los compuestos propelentes desde una perspectiva de agotamiento de la capa de ozono, potencial de calentamiento global y generación de ozono troposférico y se diseñó la función objetivo ambiental tomando en cuenta estos impactos.

El planteamiento completo, con las restricciones impuestas, se pudo resolver exitosamente utilizando el software GAMS[®] y aplicando la metodología de ϵ -restringida para la optimización multiobjetivo. Los resultados obtenidos son físicamente factibles, económicamente viables dentro del marco financiero descrito, y el conjunto de soluciones óptimas de Pareto ofrece al tomador de decisión la información necesaria para seleccionar la composición de mezcla propelente que sea óptima para los fines que se buscan. Este modelo es flexible y su base termodinámica permite que se pueda modelar más allá de la mezcla propelente incorporando más ingredientes del producto, teniendo cuidado que no se rebase la capacidad que tiene un modelo matemático de describir de forma adecuada los fenómenos físicos.

Apéndice A

Soluciones a Funciones Objetivo

Tabla A.1: Solución NLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.

Objetivo	Min F_{O_1}			Min F_{O_2}			Min F_{O_3}		
Económico (F_{O_1})	1.2224			6.6139			8.0000		
Seguridad (F_{O_2})	122.4517			8.3258			118.0451		
Ambiental (F_{O_3})	1584.6000			6.0000			4.9542		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.1158	0.2484	0.0599						
n-butano									
i-butano	0.2055	0.1756	0.1401						
n-pentano									
i-pentano									
Éter dimetílico							0.3823	0.4147	0.2000
Clorodifluorometano									
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.6787	0.5761	0.8000						
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				1.0000	1.0000	1.0000	0.6000	0.5634	0.7771
2,3,3,3-tetrafluoropropeno							0.0177	0.0218	0.0229
Presión @ 50°C, bar	8.0000			9.8585			10.4989		

Apéndice A. Soluciones a Funciones Objetivo

Tabla A.2: Solución NLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.

Objetivo	Max F_{O_1}			Max F_{O_2}			Max F_{O_3}		
Económico (F_{O_1})	8.0000			4.0525			2.2246		
Seguridad (F_{O_2})	127.7083			131.2077			105.8801		
Ambiental (F_{O_3})	1305.1855			506.1079			1961.7978		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.2533	0.3622	0.1277	0.3827	0.5474	0.2000			
n-butano									
i-butano									
n-pentano									
i-pentano									
Éter dimetílico									
1 Clorodifluorometano							0.0949	0.2318	0.0827
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.3265	0.1848	0.3752	0.2130	0.1205	0.2537	0.9051	0.7682	0.9173
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.3703	0.4016	0.4320						
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0096	0.0079	0.0125	0.4043	0.3321	0.5463			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0403	0.0435	0.0525						
Presión @ 50°C, bar	12.0000			12.0000			8.0000		

Tabla A.3: Solución MINLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.

Objetivo	Min F_{O_1}			Min F_{O_2}			Min F_{O_3}		
Económico (F_{O_1})	1.2224			6.5810			5.3747		
Seguridad (F_{O_2})	122.4517			92.7345			118.0432		
Ambiental (F_{O_3})	1584.6000			5.9846			5.0000		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.1158	0.2484	0.0599						
n-butano									
i-butano	0.2055	0.1756	0.1401	0.0100	0.0070	0.0051			
n-pentano									
i-pentano									
Éter dimetílico							0.3823	0.4169	0.2000
Clorodifluorometano									
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.6787	0.5761	0.8000						
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				0.9900	0.9930	0.9949	0.6177	0.5831	0.8000
2,3,3,3-tetrafluoropropeno									
Presión @ 50°C, bar	8.0000			9.8283			10.4441		

Apéndice A. Soluciones a Funciones Objetivo

Tabla A.4: Solución MINLP con modelo ideal para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.

Objetivo	Max F_{O_1}			Max F_{O_2}			Max F_{O_3}		
Económico (F_{O_1})	8.0000			5.7452			2.2246		
Seguridad (F_{O_2})	125.8812			128.6029			105.8801		
Ambiental (F_{O_3})	18.9778			5.5853			1961.7978		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.2085	0.3122	0.0926	0.2932	0.4194	0.1382			
n-butano									
i-butano									
n-pentano									
i-pentano									
Éter dimetílico									
Clorodifluorometano							0.0949	0.2318	0.0827
1-cloro-1,1-difluoroetano							0.9051	0.7682	0.9173
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano	0.0100	0.0114	0.0103						
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.7662	0.6591	0.8796	0.7068	0.5806	0.8618			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0153	0.0173	0.0176						
Presión @ 50°C, bar	11.4602			12.0000			8.0000		

Tabla A.5: Solución NLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.

Objetivo	Min F_{O_1}			Min F_{O_2}			Min F_{O_3}		
x_0, y_0	Eficiente MINLP ideal			Eficiente MINLP ideal			Eficiente MINLP ideal		
<i>Solver</i> NLP	CONOPT			CONOPT			CONOPT		
Económico (F_{O_1})	1.2222			6.6139			8.0000		
Seguridad (F_{O_2})	118.5756			8.3258			106.4400		
Ambiental (F_{O_3})	1584.6000			6.0000			5.1665		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.1132	0.2084	0.0585						
n-butano									
i-butano	0.2077	0.1860	0.1415						
n-pentano							0.0673	0.0123	0.0531
i-pentano									
Éter dimetílico							0.2915	0.3835	0.1469
Clorodifluorometano									
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.6791	0.6057	0.8000						
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				1.0000	1.0000	1.0000	0.6229	0.5816	0.7771
2,3,3,3-tetrafluoropropeno							0.0184	0.0226	0.0229
Presión @ 50°C, bar	8.0000			10.1449			12.0000		

Apéndice A. Soluciones a Funciones Objetivo

Tabla A.6: Solución NLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.

Objetivo	Max F_{O_1}			Max F_{O_2}			Max F_{O_3}		
x_0, y_0 Solver NLP	Eficiente MINLP ideal CONOPT			Máx F_{O_2} NLP ideal CONOPT4			Eficiente MINLP ideal CONOPT		
Económico (F_{O_1})	8.0000			2.4938			2.2496		
Seguridad (F_{O_2})	106.5434			130.7548			95.1253		
Ambiental (F_{O_3})	105.7167			1104.3508			1961.1960		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano				0.3715	0.5240	0.2000			
n-butano									
i-butano									
n-pentano	0.1897	0.0422	0.2000						
i-pentano									
Éter dimetílico									
Clorodifluorometano							0.0980	0.1976	0.0855
1-cloro-1,1-difluoroetano				0.4538	0.2887	0.5567	0.9020	0.8024	0.9145
1,1-difluoroetano	0.7849	0.9221	0.7576						
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				0.1747	0.1873	0.2433			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0255	0.0358	0.0424						
Presión @ 50°C, bar	9.7716			12.0000			8.0000		

Tabla A.7: Solución MINLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Minimizar. Resultado: Vector Utopía.

Objetivo	Min F_{O_1}			Min F_{O_2}			Min F_{O_3}		
x_0, y_0 Solver NLP	Solución eficiente NLP riguroso SBB			Min F_{O_2} NLP riguroso SBB			Solución eficiente NLP riguroso SBB		
Económico (F_{O_1})	1.2222			6.6440			5.3285		
Seguridad (F_{O_2})	118.5756			28.2288			105.7506		
Ambiental (F_{O_3})	1584.6000			19.3313			5.4000		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano	0.1132	0.2084	0.0585						
n-butano									
i-butano	0.2077	0.1860	0.1415				0.3291	0.3177	0.2000
n-pentano									
i-pentano									
Éter dimetílico									
Clorodifluorometano				0.0100	0.0162	0.0076			
1-cloro-1,1-difluoroetano	0.6791	0.6057	0.8000						
1,1-difluoroetano									
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				0.9900	0.9838	0.9924	0.6709	0.6823	0.8000
2,3,3,3-tetrafluoropropeno									
Presión @ 50°C, bar	8.0000			10.2300			11.0169		

Apéndice A. Soluciones a Funciones Objetivo

Tabla A.8: Solución MINLP con modelo riguroso para cada función objetivo de forma independiente. Dirección: Maximizar. Resultado: Vector Nadir.

Objetivo	Max F_{O_1}			Max F_{O_2}			Max F_{O_3}		
x_0, y_0 <i>Solver</i> NLP	Max F_{O_1} NLP riguroso SBB			Max F_{O_2} NLP riguroso SBB			Solución eficiente NLP riguroso SBB		
Económico (F_{O_1})	8.0000			6.3805			2.2496		
Seguridad (F_{O_2})	102.6939			121.8398			95.1253		
Ambiental (F_{O_3})	105.5367			5.8886			1961.1960		
Composición	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i	x_i	y_i	w_i
Propano				0.0907	0.1930	0.0371			
n-butano	0.1987	0.1727	0.1756						
i-butano									
n-pentano									
i-pentano	0.0223	0.0045	0.0244						
Éter dimetílico									
Clorodifluorometano							0.0980	0.1976	0.0855
1-cloro-1,1-difluoroetano							0.9020	0.8024	0.9145
1,1-difluoroetano	0.7545	0.7944	0.7576						
1,1,1,2-tetrafluoroetano									
Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno				0.9093	0.8070	0.9629			
2,3,3,3-tetrafluoropropeno	0.0245	0.0284	0.0424						
Presión @ 50°C, bar	12.0000			12.0000			8.0000		