

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE LOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE CLORACIÓN DEL ÁCIDO ESTEÁRICO

Aldo Francisco Guillade Valle*

Facultad en Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Universidad Politécnica del Litoral (ESPOL). Ecuador.
E-mail: aldoguillade531@gmail.com

*Autor para la correspondencia: aldoguillade531@gmail.com

Recibido: 23-10-2020 / Aceptado: 21-10-2021 / Publicación: 31-12-2021

Editor Académico: Yolanda Marina Vargas Rodríguez

RESUMEN

Se llevó a cabo la aplicación del método de los Multiplicadores de Lagrange en la optimización de la cinética de cloración con conversión al 60% de la reacción entre el ácido esteárico y el cloro en presencia del peróxido de benzoilo, con la finalidad de obtener un valor máximo de la reacción, que pueda optimizar los recursos del laboratorista, al realizar el experimento. Esto se realizó gracias a la obtención de una ecuación de regresión no lineal del tipo exponencial, mediante el método de los mínimos cuadrados. Luego se procedió a calcular una función que encierre los valores experimentales, que en este caso fue una ecuación elíptica y luego aplicar el método de los Multiplicadores de Lagrange, con una restricción, para determinar el valor extremo local. Posteriormente se calcula la derivada direccional en el punto extremo obtenido, para demostrar que corresponde a un máximo local. El método de los Multiplicadores de Lagrange sirve para determinar puntos máximos o mínimos de funciones multivariables, como las que se observan en la cinética química.

Palabras clave: acido, cloración, química, estudio, ecuación.

IMPLEMENTATION OF THE METHOD OF LAGRANGE MULTIPLIERS TO OBTAIN OPTIMUM CONDITIONS FOR THE CHLORINATION OF STEARIC ACID

ABSTRACT

The method of Lagrange Multipliers was applied in the optimization of chlorination kinetics with a 60% conversion in the reaction of stearic acid with chlorine in the presence of benzoyl peroxide in order to obtain a maximum reaction value that would optimize the lab technician's resources at the time of conducting the experiment. This was achieved by obtaining a multivariate, exponential, nonlinear regression equation by the method of least squares. Afterward, a function that enclosed the experimental values was calculated, which resulted in an elliptic equation. Later, the Lagrange multipliers method was applied with a restriction to determine the local extreme value. Subsequently, the directional derivative was calculated in the obtained extreme point to show that it corresponds to a local maximum. The Lagrange multiplier method is used to determine the maximum and minimum points of multivariate functions, such as those found in chemical kinetics.

Keywords: acid, chlorination, chemical, study, equation.

IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE MULTIPLICADORES DE LAGRANGE PARA OBTENÇÃO DE CONDIÇÕES ÓTIMAS DE CLORAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO

RESUMO

Efetuuou-se a aplicação do método dos Multiplicadores de Lagrange na otimização da cinética de cloração com conversão a 60% da reação entre o ácido esteárico e o cloro na presença de peróxido de benzoílo, com a finalidade de obter um valor máximo da reação que possa otimizar os recursos do laboratorista ao realizar o experimento. Isso foi realizado graças à obtenção de uma equação de regressão não linear do tipo exponencial multivariável, mediante o método dos mínimos quadrados. Em seguida, procedeu-se a calcular uma função que encerrasse os valores experimentais, que neste caso foi uma equação elíptica, à qual se seguiu a aplicação do método dos Multiplicadores de Lagrange, com uma restrição, para determinar o valor extremo local. Posteriormente, calculou-se a derivada direcional no ponto extremo obtido, para demonstrar que corresponde a um máximo local. O método dos Multiplicadores de Lagrange serve para determinar pontos máximos ou mínimos de funções multivariáveis, como aquelas observadas na cinética química, para otimizar processos que minimizem os recursos.

Palavras chave: ácido, cloração, química, estudo, equação.

1. INTRODUCCIÓN

A partir de los datos experimentales de cinética y mecanismo de la cloración del ácido esteárico en presencia del peróxido de benzoilo como iniciador (Massaldi, 1970). Se realiza un análisis de regresión múltiple de la cinética de conversión al 60%, para aplicar el método de los Multiplicadores de Lagrange con una sola restricción y encontrar el valor óptimo de la velocidad de reacción, entre los reactivos en los puntos críticos de la función estudiada. La cinética de cloración del ácido esteárico es una reacción entre un ácido graso y un compuesto inorgánico el cloro en fase gaseosa, que ocurre en un medio no polar el tetracloruro de carbono, (Massaldi, 1970) se determinó que este solvente no reaccionaria con los reactantes como el cloro, para que no se produzcan alteraciones en los resultados, lo considera como el más idóneo de entre los medios no polares. Utiliza un sistema tipo batch, en donde introdujo en una primera instancia el cloro gaseoso en la solución de tetracloruro de carbono, hasta llegar a la saturación. Luego en otro recipiente mezcla la solución del peróxido de benzoilo y la del ácido esteárico, el cual se encontraba disuelto. Realiza 16 determinaciones, para cada corrida experimental y hacerla reproducible, tomando en cuenta una diferencia entre las concentraciones del 2%, luego fue sometida la mezcla a un baño termostático para controlar la temperatura de reacción de los componentes. La cual se encontraba en recipientes pyrex, la reacción fue llevada a cabo a 60°C, son colocados los tubos en un recipiente con hielo, para un descenso de la temperatura, y realizar las determinaciones de concentración de cloro. El peróxido de benzoilo, es un iniciador de la reacción primeramente ocurre una ruptura homolítica para luego actuar como un iniciador de la reacción al captar un ion hidronio del ácido esteárico y posteriormente el ion esteárico reaccione con el cloro disuelto en la solución. Luego el radical cloro, es decir un átomo que no tiene electrones apareados, o no tiene un electrón con spin opuesto (Morrison, 1998) reacciona con el ion hidronio y forma ácido clorhídrico, el ácido esteárico reacciona con el oxígeno para dar una reacción de terminación. Se pueden generar radicales libres por ruptura homolítica (Pine, Hendrickson, Cram, & Hammond, 1992). El peróxido de benzoilo es utilizado en reacciones con grupos alquenos (etileno) para generar polimerización sintética (Pine, Hendrickson, Cram, & Hammond, 1992).

La base del experimento (Massaldi, 1970), está relacionada con la cloración de hidrocarburos de cadena larga. La ecuación obtenida de la cinética de cloración del ácido esteárico de las corridas experimentales muestran una variabilidad en la constante de la velocidad de reacción (Massaldi, 1970). El producto obtenido de la cloración del ácido esteárico es utilizado como un retardante de llama, incorporándose a las parafinas y para disminuir el tiempo de combustión, además como lubricante.

El método de los Multiplicadores de Lagrange fue creado por el físico, matemático y astrónomo italiano, nacido en Turín, Joshep Louis Lagrange (1736-1813) uno de los matemáticos más conocidos de fines del siglo XVIII, a raíz de una de las soluciones del problema isoperimétrico. A los 19 años de edad envió una carta a Euler en la que estaba la solución al problema, el cual indica que es un método muy importante para resolver ciertos tipos de problemas con restricciones, Euler se dio cuenta que obtuvo el mismo resultado solo que oculta su trabajo para el reconocimiento de Lagrange. Cabe mencionar que el método de los Multiplicadores de Lagrange obtuvo su nombre inicialmente como el multiplicador indeterminado. El primer registro del método de los Multiplicadores de Lagrange consta en el libro *Mecánica Analítica*, elaborado por Joseph Louis Lagrange. También se lo reconoce como el fundador del nuevo cálculo multivariable y fue situado en la élite de los matemáticos. En 1756, gracias a Euler fue admitido en la Academia de Berlín con un ensayo titulado “Un nuevo método para determinar máximos y mínimos de las integrales definidas”.

El método de los Multiplicadores de Lagrange tiene aplicaciones en el área de la química cuántica, como en la minimización del funcional de la energía en nano estructuras de molibdeno (Magali, 2013), el cual es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Además, en el cálculo del ajuste del potencial electrostático, al encontrar los valores de las cargas a las distancias adecuadas (Fernández Galván, 2004). También en la reactividad de superficies aminofosfolípídicas mecanismos de reacciones relacionadas con la generalización de productos de glicación avanzada, como los productos de carboximetil-PE, al determinar también la minimización del funcional de energía (Solís Calero, 2013). Además, en la obtención de valores óptimos de combustión de oleo pirolítico de neumáticos, al minimizar la energía libre de Gibbs, debido a que es la energía disponible para una reacción química, al tomar en cuenta la ecuación que relaciona la entalpía y entropía, y utilizar restricciones como el balance molar de los reactivos de la reacción (Rodríguez Gamboa, 2016).

La actual investigación tiene como objetivo la aplicación del método de los Multiplicadores de Lagrange al área de la química industrial, para obtener los máximos o mínimos locales de una función multivariable estudiada, sujeta a restricciones, cuando no pueden ser obtenidos por otros métodos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La parte experimental, fue tomada de los datos de la cinética y mecanismo de la cloración de ácido esteárico con peróxido de benzoilo como indicador con conversión al 60% (Massaldi ,1970). En el presente estudio solo se calculó el punto óptimo para las condiciones experimentales, al aplicar el método de los Multiplicadores de Lagrange.

2.1. Simbología utilizada en el texto

A_0 : factor preexponencial

K: grados Kelvin

mol/l: moles/litro

mol/l h: moles/litro hora

r_a : cinética de reacción

C_a : concentración del reactivo a

a,b,d,n: reactivos

Z: velocidad de reacción

X: concentración del peróxido de benzoilo mol/l

Y: concentración del cloro mol/l

O: concentración de oxígeno mol/l

k: constante de la cinética de reacción

log: logaritmo en base decimal

R^2 : números reales en dos dimensiones

S: corresponde a la desviación estándar,

CR: Coeficiente de correlación

p: estadístico p

GL: grados de libertad,

SC: suma de los cuadrados,

MC: media cuadrática,

F_i : estadístico de prueba Fisher.

$\partial Z/\partial X$: derivada parcial de la función Z con respecto a X

$\partial Z/\partial Y$: derivada parcial de la función Z con respecto a Y

D: dominio de la función

$\Delta F(X_0)$: gradiente de la función F en el punto X_0

$G(X, Y)$: gradiente de la función G

P_0 : punto crítico

λ : constante de los Multiplicadores de Lagrange

$F(P_0)$: función F evaluada en P_0

\geq : mayor o igual

$F(P)$: función F evaluada en un punto P

\neq : diferente

α, β : constantes

i, j : ejes de coordenadas del vector unitario

\in : incluido

$L(X_0, Y_0, t)$: recta parametrizada expresada en las coordenadas X,Y,t

U: vector unitario.

2.2. Reactantes y compuestos que influyen en la velocidad de reacción

La cloración del ácido esteárico en presencia del peróxido de benzoilo es una reacción de *racemización* lo que corresponde a una serie de reacciones previas en donde se trasladan iones para obtener el producto clorado. El ácido esteárico es un ácido graso de cadena larga de 18 átomos de carbono (Autino, 2013) constituido por un grupo carboxílico; por su naturaleza es poco reactivo, pero en las condiciones del experimento se logra la reacción de cloración, por estar en un medio en ausencia de luz y con un solvente no polar como el tetracloruro de carbono y por la presencia de un iniciador como el peróxido de benzoilo, que por ruptura homolítica inicia el mecanismo para la reacción.

2.3. Obtención de la ecuación de regresión

Asimismo, en el presente estudio se ha evaluado los datos para la velocidad de reacción al 60% de conversión entre el cloro y el ácido esteárico en presencia del peróxido de benzoilo, (Massaldi, 1970). La velocidad de reacción es una magnitud intensiva que mide la desaparición de las especies (Castro,

2020) en la reacción de cloración. Los valores se muestran en la **Tabla 1**, a una temperatura de 333,2 °K.

Tabla 1.-Datos de la velocidad de reacción a conversión al 60%.

CORRIDA	X (mol/l)	Y (mol/l)	Z(mol/l h)
1	0,00329	0,021	0,00186
2	0,00658	0,0242	0,00394
3	0,01237	0,027	0,0072
4	0,01972	0,0316	0,01293
5	0,02475	0,0268	0,01458
6	0,0395	0,0269	0,02143
7	0,01317	0,0958	0,0202
8	0,01317	0,0134	0,0042
9	0,0395	0,1165	0,0693
10	0,01237	0,0265	0,00246

Fuente: Recuperado de la Tesis doctoral del Dr. Hugo Alberto Massaldi de 1970.

Según la ley de velocidad de una reacción química ecuación 1, se puede indicar que debe seguir el siguiente modelo (Levenspiel, 1987):

$$r = Ca^a Cb^b \dots Cd^d, \quad \text{ecuación 1}$$

La cual expresa que los reactivos que intervienen en la reacción elevados a un coeficiente son multiplicados para obtener la cinética de reacción. En el caso estudiado en el presente artículo se puede definir la ecuación 2, para la reacción química entre la concentración de cloro y el ácido esteárico, en presencia del peróxido de benzoilo:

$$Z=k X^a Y^b \quad \text{ecuación 2}$$

Los valores de a, b y k; son determinados mediante el método de los mínimos cuadrados.

Se utilizó el programa Minitab 19, para obtener la función que relaciona la variable Z en función de X, Y. La ecuación 2, es una función exponencial con dos variables independientes, fue llevada a una función lineal logarítmica expresada en la ecuación 3, para aplicar una regresión múltiple, con el siguiente modelo:

$$\log Z=k+ a \log (X) + b \log (Y) \quad \text{ecuación 3}$$

Al ejecutar el programa Minitab 19, indica que los puntos 8, 9,10; presentan residuales grandes, como para ser tomados en cuenta en la regresión. Debido a que los valores obtenidos experimentalmente de la velocidad de reacción son muy pequeños en comparación con los que deberían resultar.

Los datos de la velocidad de reacción fueron modificados ligeramente para obtener un mejor ajuste y obtener valores más cercanos a la función normal y obtener la ecuación 4:

$$\log Z = 0,763 + 0,9133 \log X + 0,73 \log Y; \quad \text{ecuación 4}$$

Al aplicar el antilogaritmo de base 10 a la ecuación 4, se obtiene ecuación de la cinética de reacción ecuación 5:

$$Z = 5,794*(X)^{0,9133} (Y)^{0,73} \quad \text{ecuación 5}$$

El orden de la reacción corresponde a la suma de los coeficientes de las variables independientes, que en este caso es de 1,4433.

En un análisis de regresión múltiple una de las formas de determinar si el modelo obtenido es aceptable, es aplicando el coeficiente de determinación múltiple o CR, el cual es un estimador positivamente sesgado (Díaz Mata, 2013), es una medida estadística de la fuerza del modelo de regresión (Mendenhall, Beaver Robert, & Beaver Bárbara, 2010), también es una medida de la relación lineal entre las variables Z, X y Y, sirve para interpretar la eficiencia del modelo de los mínimos cuadrados, (Rodríguez Ojeda, 2007) en la **Tabla 2**, se muestra los datos del estadístico CR obtenido en el modelo de regresión el cual fue de 99,95%.

Tabla 2. Coeficiente de correlación de la ecuación 4.

S	CR
0,0066313	99,95%

Fuente: Elaboración propia.

El análisis de varianza del modelo se observa en la **Tabla 3**, en donde se evidencia que el valor de p que es de cero para la ecuación de regresión y con respecto a las variables X, Y. El valor de p, es la probabilidad de que la variable aleatoria F_i , sea mayor que los valores obtenidos (Wackerly et al., 2010), en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Análisis de Varianza de la ecuación de regresión.

Fuente	GL	SC Sec.	MC sec.	Valor Fi	Valor p
Regresión	2	0,786786	0,393393	8945,97	0,000
LOGX 2	1	0,783031	0,783031	17806,52	0,000
LOG Y2	1	0,003756	0,003756	85,41	0,003
Error	3	0,000132	0,000044		
Total	5	0,786918			

Fuente: Elaboración propia.

2.4. Extremos relativos de la ecuación 5

Para obtener los puntos críticos de la ecuación 5, se debe cumplir con la condición que: $\partial Z/\partial X$ en $P(X, Y)$ y $\partial Z/\partial Y P(X;Y)$, sean iguales a cero (Sáenz, 2013), en $P(X;Y)$ como un punto crítico.

Se procede a calcular las derivadas parciales con respecto a la variable X, ecuación 6 y a la de las ordenadas en Y, ecuación 7.

$$\partial Z/\partial X=5,291 X-0,0867 Y \quad \text{ecuación 6}$$

$$\partial Z/\partial Y=4,229 Y-0,27 X \quad \text{ecuación 7}$$

Las derivadas parciales no son continuas, no se puede aplicar los métodos para la determinación de los extremos globales, de la misma forma no cumplen con la condición necesaria para aplicar la Matriz Hessiana, que las segundas derivadas parciales deben ser continuas (Pita Ruiz, 1995).

Al igualar a cero las derivadas parciales de la ecuación 5, e igualarlas se obtiene la ecuación de una recta que significa que existen infinitos puntos que satisfacen esa condición. De donde se obtiene un valor extremo en $Y=0$ y $X=0$. Al aplicar el criterio de la segunda derivada para extremos locales (Thomas,2005), en el punto (0,0), el criterio no es concluyente y se deben tomar otras formas para determinar si la función en ese punto tiene un máximo o mínimo, cabe indicar que en las condiciones del experimento significa que es el momento cuando no se ha iniciado la reacción, por ello se optó por utilizar otra técnica para determinar los valores máximos o mínimos en el experimento, considerando que se encuentren en la frontera (Bruzual & Domínguez, 2016). El cálculo de los extremos condicionados consiste en la determinación de un máximo o mínimo en una región subconjunto del dominio de una función escalar, a partir de una condición que puede ser una línea o

un conjunto cerrado (Malakhaltsev, 2013), es la base para aplicar el método de los Multiplicadores de Lagrange.

Para calcular los valores extremos de la ecuación 5 sujeta a una restricción, nos basamos en el método de los Multiplicadores de Lagrange, en términos generales este método indica que el gradiente de la función $F(X, Y)$ es igual al gradiente de la función $G(X, Y)$, ecuación 8 y 9 donde existe un λ que es la constante de Lagrange, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta F(X, Y) = \lambda G(X, Y) \quad \text{ecuación 8}$$

$$G(X, Y) = \alpha \quad \text{ecuación 9}$$

Una de las propiedades del gradiente es que es ortogonal a las superficies de nivel que generan a partir de la función $F(X, Y)$, lo cual se utiliza en el cálculo de los Multiplicadores de Lagrange, este método establece que los gradientes de las ecuaciones $F(X, Y)$ y $G(X, Y)$ son paralelos; y debe existir un λ ; es decir un valor escalar (Fulks, 1991), como una condición necesaria para que la función $F(X, Y)$ obtenga valores críticos. Si el extremo restringido se lo representa como $P(X, Y)$, la curva de nivel $F(X, Y) = \beta$, y la restricción deben ser tangentes en ese punto (Hinestroza & Hoyos, 2015). Geométricamente significa que las pendientes de la función $F(X, Y)$ y $G(X, Y)$, deben ser iguales, debido a que se ha encontrado la curva de nivel más alta $F(X, Y) = \beta$, que corta a la curva de restricción $G(X, Y) = \alpha$ (Hoffman et al., 2006). Suponga que P_0 es un punto que satisface la restricción $G(X, Y) = \alpha$, la función $F(X, Y)$ tiene un máximo local en P_0 , sujeta a la restricción, si $F(P_0) \geq F(P)$, para todos los puntos de P cerca de P_0 que satisfacen la condición (Hughes-Hallett et al., 2004), es decir si $F(X, Y)$ es un campo escalar $D \subset \mathbb{R}^n$ en \mathbb{R} , deben existir $n-1$ condiciones en un campo escalar $G(X, Y)$ con $D \subset \mathbb{R}^n$, en donde D es el dominio, existen puntos máximos o mínimos de F en G están en la solución del sistema. (Kassir, 2009). El método de los Multiplicadores de Lagrange satisface al Teorema de Lagrange, el cual indica que si en $F(X, Y)$ y $G(X, Y)$ las primeras derivadas parciales son continuas, y tales que en $F(X, Y)$ existe un extremo en (X_0, Y_0) sobre la curva suave de restricción $G(X, Y) = \alpha$, si el $\nabla G(X_0, Y_0) \neq 0$, para que exista un número real λ (Larson & Edwards, 2010). Si la función de $G(X, Y)$ se la representa como una función vectorial $U = \alpha(t) i + \beta(t) j$, el producto punto entre el gradiente y la derivada de U debe ser de cero, $\nabla F(X_0; Y_0) \cdot U'(t_0) = 0$, esto significa que son ortogonales, y que $\nabla F(X_0; Y_0)$ es paralelo a $\nabla G(X_0; Y_0)$ (Leithold, 1998).

Las derivadas parciales en $F(X, Y)$ y $G(X, Y)$, deben ser proporcionales, para encontrar el punto $P(X, Y)$, y con ello resolver las ecuaciones simultáneas, correspondiente a las derivadas parciales en las variables X, Y , (Marsden & Tromba, 2004).

Las funciones deben ser suaves es decir diferenciables, y que el gradiente de la función restricción debe ser distinto de cero, es decir diferente del vector nulo. Si un punto $P(X_0, Y_0)$, está incluido en $F(X; Y)$, entonces el ∇F se puede expresar como una combinación lineal de las restricciones $\nabla G_1, \nabla G_2$, (Páez Cárdenas, 2014).

Además, una condición necesaria para la aplicación del método de los Multiplicadores de Lagrange es que el número de condiciones es decir las restricciones debe ser menor al número de variables (Apóstol, 2001). La constante λ , permite aproximar el valor óptimo en la función objetivo $F(X; Y)$, al modificar ligeramente la constante α , de la función restricción $G(X; Y)$ (Malaspina, 1994), en el caso particular que se está analizando podemos indicar que este valor corresponde a la multiplicación entre los límites entre las variables X y Y por 1, que corresponde a la función elíptica.

La función de restricción fue calculada a partir de los valores dentro del rango del experimento (Massaldi, 1970). Los cuales se encuentran redactados en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Rangos de las variables, concentración de cloro y peróxido de benzoilo.

Variables	Máximo	Mínimo
Concentración de cloro (mol/l)	0,295	0,0334
Concentración de peróxido de benzoilo (mol/l)	0,0395	0,00329

Fuente: Elaboración propia.

Se elaboró una elipse, ecuación 10 que encierra los datos de las concentraciones experimentales a la velocidad de conversión al 60%, es decir es una curva cerrada y acotada (Aranda & Pedregal, 2004); que por el teorema de los valores extremos $F(X, Y)$ alcanza extremos absolutos (Franco Leis et al., 2012), que además es un conjunto compacto y considerando a la función a optimizar ecuación 5, como continua en el intervalo de la función elíptica, debe existir un máximo y mínimo. Se dice que es un espacio topológico en X es compacto si todo recubrimiento en X abierto admite un subrecubrimiento en un conjunto finito, como en la ecuación 10, en donde $(X, Y) \in \mathbb{R}^2$, la cual es una función continua no se observan indeterminaciones.

$$X^2 / (0,03621)^2 + Y^2 / (0,2616)^2 = 1 \quad \text{ecuación 10}$$

Esta ecuación corresponde a la función de restricción. Al calcular las derivadas parciales de la velocidad de reacción de la ecuación 5, se obtienen las ecuaciones 6 y 7. Luego se calculan las derivadas parciales de la ecuación 10; que corresponden a las ecuaciones 11 y 12,

$$\partial G / \partial X = 2 * X / (0,03621)^2 \quad \text{ecuación 11}$$

$$\partial G/\partial Y=2*Y/(0,2616)^2 \quad \text{ecuación 12}$$

Se igualan las ecuaciones 6 y 11 para las derivadas parciales en la variable X, ecuación 13 y las ecuaciones 7 y 12 para las derivadas parciales en Y, ecuación 15, de las cuales se obtienen las ecuaciones 14 y 16:

$$5,291 X^{-0,0867} Y^{0,73} = 2\lambda X/(0,03621)^2 \quad \text{ecuación 13}$$

$$\lambda=0,003468 X^{-1,0867} Y^{0,73} \quad \text{ecuación 14}$$

$$4,229 Y^{-0,27} X^{0,9133} = 2\lambda Y/(0,2616)^2 \quad \text{ecuación 15}$$

$$\lambda=0,144704 X^{0,9133} Y^{-1,27} \quad \text{ecuación 16}$$

Después se igualan las ecuaciones con la constante lambda, ecuación 14 y 16, se obtiene la ecuación 17;

$$Y=6,459 X \quad \text{ecuación 17}$$

Esta ecuación; se reemplaza en la función de restricción la ecuación 10, se obtiene la ecuación 18 para determinar los valores críticos en X, Y:

$$X^2/(0,03621)^2 + (6,459*X)^2/(0,2616)^2 =1 \quad \text{ecuación 18.}$$

2.5. Derivada direccional en el punto obtenido

La derivada direccional corresponde a la pendiente de la recta tangente de intersección a la superficie $Z=F(X, Y)$ con el plano que contiene a la recta $L(X_0, Y_0, t)= (X_0, Y_0, 0)+t(X_0, Y_0, 0)$, en un punto $P(X_0, Y_0)$, (Mitacc Meza, 2011). La pendiente de la recta tangente de la curva Z en el punto $P(X_0, Y_0)$ es la tasa de cambio de la función $F(X, Y)$, en la dirección del vector unitario, (Mora, 2019). Su demostración se hace a través de dos métodos uno de ellos es a partir del límite de la función en X, Y cuando el incremento tiende a cero, el segundo es a través de la regla de la cadena, sea $F(X, Y)$ una función derivable en X; Y, y un vector unitario U (Zill & Wright, 2011). La derivada direccional se representa con la ecuación 19:

$$\nabla \rightarrow F.U \quad \text{ecuación 19.}$$

La ecuación 19 representa la derivada direccional en dirección del vector unitario como la proyección escalar del vector gradiente en U (Stewart, 2012). Primero se debe obtener el gradiente ∇F a partir de la función escalar $F(X, Y)$, en la dirección del vector U, (Spiegel, 2009). Se realiza la operación que corresponde al producto punto entre los dos vectores. Se calcula primero el gradiente de la ecuación

5, que consta en las derivadas parciales con respecto a las variables independientes X y Y, ecuaciones 6 y 7; en el punto (0,02699; 0,1743), que la expresamos en forma de un vector unitario ecuación 20; lo cual se muestra a continuación:

$$\nabla \rightarrow F \{2,0210i + 0,245j\} \quad \text{ecuación 20}$$

Luego se obtiene el vector posición ecuación 20 trazado desde el origen al punto máximo. El cual corresponde a un plano que corta a la gráfica.

$$U = (0,154i + 0,988j) \quad \text{ecuación 21}$$

Se realiza el producto escalar con las ecuaciones 20 y 21.

Las variables X, Y tienen unidades de mol/l, y de la función Z en mol/l h, la derivada direccional es la tasa de cambio con respecto a las variables que tienen las mismas unidades, en este caso (mol/l h) / (mol/l), lo que resulta h-1. La derivada direccional es la tasa de variación por cambio unitario de U en el punto P(X, Y) (Rogawski, 2012).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados

La **figura 1**, corresponde a la representación gráfica de la ecuación 5, la cual se muestra a continuación:

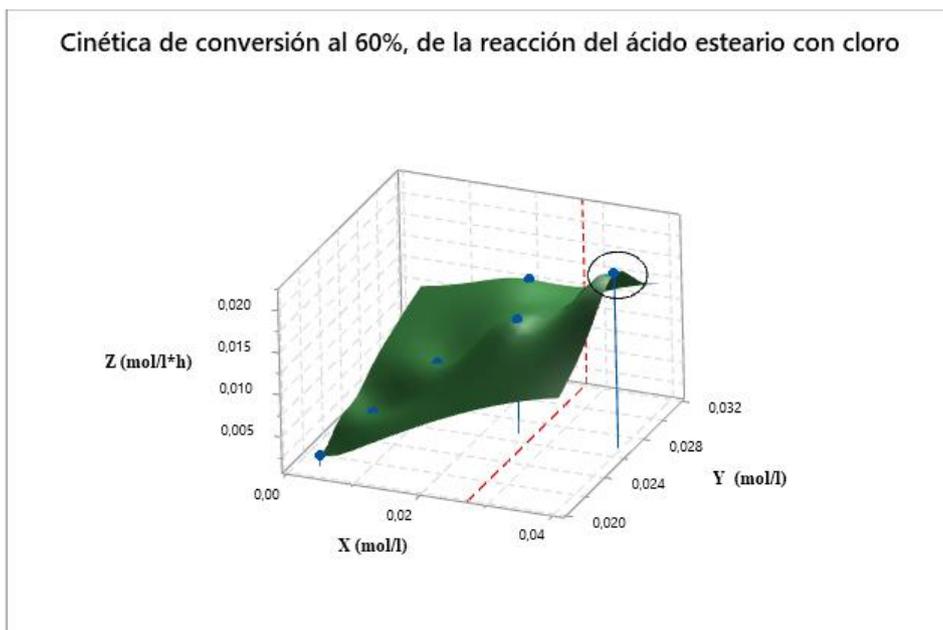


Figura 1. Ploteo de la velocidad de reacción a conversión al 60%, en forma de malla.

Fuente: valores de Z (mol/l) obtenidos en la regresión múltiple en el programa Minitab 19.

La **figura 1**, muestra los valores de la velocidad de conversión al 60% de la reacción entre el ácido esteárico y el cloro en presencia del peróxido de benzoilo, según el método de regresión múltiple en los intervalos correspondientes a las observaciones de la velocidad de reacción con conversión al 60%. Es una curva de nivel, una función exponencial. En una elipse se encierra el valor de 0,02699 correspondiente al máximo en la concentración del peróxido de benzoilo obtenido por el método de los Multiplicadores de Lagrange.

En la **figura 2**, se muestra la distribución normal de los residuos obtenidos mediante la diferencia entre los valores ajustados en el experimento y el modelo de la regresión, esta es una de las gráficas recomendadas por los expertos para determinar si se ha realizado un buen ajuste (Devore, 2008). Se observa que los residuos siguen una distribución de probabilidad normal, debido a su linealidad (Mendenhall, Beaver Robert, & Beaver Bárbara, 2010).

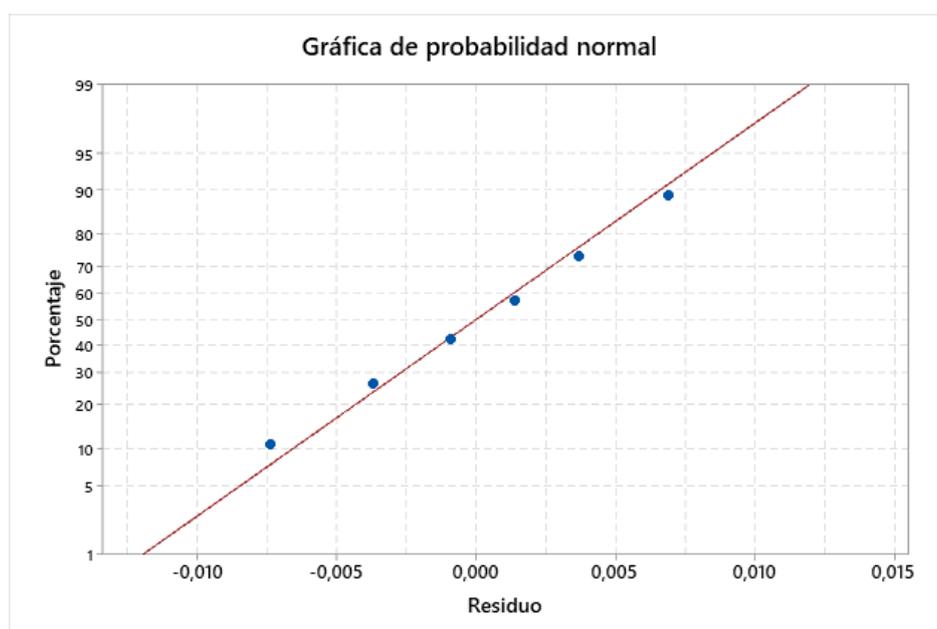


Figura 2: Gráfica de probabilidad normal de los residuales.

Fuente: Elaboración propia.

La ecuación 5; es un campo escalar, con las variables independientes en R^2 ; cuando es constante la variable Z , es decir la velocidad de reacción. Se trazan curvas de nivel en donde una de ellas es tangente a la función de restricción cuando estas son paralelas.

La función de la cinética de reacción, ecuación 5 posee un máximo local en el punto (0,0269; 0,1745); cuando está sujeta a la restricción, ecuación 10; el valor resultante para la velocidad de reacción es de 0,06038 mol/l h. El cual fue obtenido mediante el programa WolframAlpha. Este corresponde al óptimo bajo las condiciones del experimento.

La aplicación del método de los Multiplicadores de Lagrange indica que al trazar curvas de nivel de la función objetivo es decir al igualar a una constante la ecuación 5 debe ser tangente a la restricción

en un punto en el cual se obtiene un extremo. Las curvas de nivel se las llama isocuantas, o en este caso son curvas a una velocidad de reacción constante, en donde el vector gradiente es normal al plano tangente en el punto evaluado. La interpretación geométrica del método de los Multiplicadores de Lagrange, indica que los gradientes de la función objetivo y restricción son paralelos y con ello existe un punto donde se cortan y tienen una tangente.

La pendiente de la curva nivel más alta obtenida para que se cruce con la restricción es la constante lambda (λ), es decir es la derivada parcial de la función objetivo con respecto a la derivada parcial de la función restricción.

La ecuación de restricción es una elipse, que corresponde a una curva cerrada y acotada, debido a que no tiene intervalos donde no esté definida por una desigualdad dentro del dominio y puede estar contenida en una región.

Para demostrar que el punto en las coordenadas (X, Y) corresponde a un máximo se obtuvo el gradiente de la ecuación 4 en el punto óptimo, que es un vector expresado en forma unitaria que corresponde a un punto máximo.

La derivada direccional corresponde a la mayor tasa de variación con respecto a un punto. Se multiplicó los dos vectores unitarios para obtener el valor escalar de 0,5532 que corresponde a la pendiente de la tangente de la curva en el punto obtenido. El valor de 0,5532 corresponde a un valor positivo se demuestra que la función $F(X, Y)$, está en crecimiento y es un máximo entre el intervalo de las variables X, Y estudiadas. La función restricción, ecuación 10 provee un dominio, en donde se encontró el extremo local de la ecuación 5; la elipse es una región acotada, con lo cual se pudo encontrar de forma adecuada los valores extremos.

3.2. Discusión

En la optimización de procesos químicos, se puede utilizar la resolución de sistemas de ecuaciones: en derivadas parciales o de ecuaciones diferenciales ordinarias, utilizando programas computacionales, como en la optimización del reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno (Francesconi,2008), en el presente estudio se utilizó un sistema de dos ecuaciones procedentes de las derivadas parciales con respecto a las variables independientes X, Y con una sola restricción, por medio del método de los Multiplicadores de Lagrange. La optimización de la cinética de reacción entre el cloro y el ácido esteárico en presencia del peróxido de benzoilo puede ser utilizada para la elaboración de retardantes de llama, es decir compuestos químicos que disminuyen la flamabilidad de ciertas sustancias.

La velocidad inicial de reacción (Massaldi, 1970), con conversión al 60% es expresada de la siguiente manera.

$$Z=A_0 e^{-30.99/RT} X^{0.84} Y^{0.839} O^{-6.77} \quad \text{ecuación 22}$$

La ecuación 5 obtenida de la regresión múltiple tiene un CR de 99,95%, mientras que la ecuación 22 obtenida de los parámetros cinéticos con conversión al 60% (Massaldi, 1970), tiene un CR de 95,08%. Cabe mencionar que la ecuación 22 tomó en consideración los efectos de inhibición de la concentración de oxígeno y la energía de activación. Una explicación para la diferencia que existe entre los CR es que se eliminó 3 datos experimentales que presentaban mayor desviación estándar y se ajustó ligeramente los datos restantes a los del modelo.

La ecuación 4 es un caso especial de la cinética de la reacción, con conversión al 60%. En términos matemáticos se puede describir a la variable Z, como $\frac{dY}{dt}$. La cinética de reacción (dY/dt); está en función de la desaparición de los compuestos de la reacción. En este caso es la concentración de cloro (mol/l).

$$- dY/ dt =5,794 X^{0,9133} Y^{0,73} \quad \text{ecuación 23}$$

Esta ecuación diferencial se la puede resolver mediante otra ecuación diferencial en donde se relacionen las variables X o Y en función del tiempo y se multiplique por la ecuación 23.

El método de los Multiplicadores de Lagrange se puede utilizar para la optimización, en diversas reacciones como la inhibición de la serin proteasas en tratamiento del SARS Covid-2, debido a que se conoce los componentes que forman el complejo, sin embargo se requiere la parte experimental para la determinación de la ecuación que representa la cinética de reacción (Fuel Herrera Marco, Canguí Panchi Sandra, 2020).

4. CONCLUSIONES

Al estudiar el experimento de la velocidad de reacción entre el peróxido de benzoilo y el cloro, con conversión al 60%; (Massaldi, 1970); se obtiene un máximo local aplicando el método de los Multiplicadores de Lagrange; con una concentración de 0,02699 mol/l de peróxido de benzoilo y 0,1743 mol/l de cloro; obteniéndose una cinética de cloración máxima de 0,06038 mol/l*s. A partir de una función de restricción, ecuación 10.

Al revisar la **tabla 1** (Massaldi, 1970), se observa que a medida que reaccionan los reactantes el peróxido de benzoilo y el cloro, la cinética de la reacción aumenta, debido a que está representada por la ecuación 5, que es una función exponencial y llega a su límite en el máximo local calculado.

La única forma de obtener un valor óptimo a partir de la ecuación 5, entre los límites de las concentraciones del cloro y del peróxido de benzoilo, fue gracias al método de los Multiplicadores de Lagrange, por las características de la ecuación 5, que es una función exponencial. Se demuestra que este método se puede aplicar a reacciones químicas de dos variables, cuando existe una restricción. A medida que aumenten las variables deberán también incrementarse las restricciones para obtener los valores extremos locales.

5. REFERENCIAS

- Apóstol, T. M. (2001). Aplicaciones del cálculo diferencial en *Calculus Cálculo de funciones de Varias Variables y Álgebra Lineal, con aplicaciones a las Ecuaciones Diferenciales y Probabilidades* (2^{da} edición, Volumen II, pp. 384-388). Editorial Reverte.
- Aranda, E., & Pedregal, P. (2004). *Problemas de Cálculo Vectorial*. Ediciones Septem.
- Autino, J. C., Romanelli, G. P., & Ruiz, D. M. (2013). *Introducción a la Química Orgánica*. La Plata, Argentina: Editorial Universidad de la Plata.
- Bruzual, R., & Domínguez, M. (2016). *Cálculo Diferencial en Varias Variables (Segunda revisión)*. Fondo Editorial de la Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Carrión, S. M. (2013). *Estudio teórico de las propiedades estructurales, y de la reactividad química de nanoestructuras de molibdeno* [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata]. <https://doi.org/10.35537/10915/26728>
- Castro, A., de Miguel, S., Garetto, T., & Sad, M. (2020). *Reactores Químicos: Curso Introductorio*. Editorial Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina. <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/5528/reactoresquimicos.pdf>
- Devore, J. L. (2008). *Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias (7^{ma} edición)*. Editorial Cengage Learning.
- Díaz Mata, A. (2013). *Estadística aplicada a la Administración y a la Economía*. Editorial Mc Graw Hill.
- Escuela Superior Politécnica del Litoral, (2009). *Folleto en Varias Variables*. [Folleto]
- Fernández Galván, I. (2004). Cálculo de las derivadas de la energía libre en disolución empleando un método *Quantum Mechanics / Molecular Mechanics* (QM/MM) y la aproximación del campo medio [Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura. España].
- Francesconi, J. A. (2008). *Modelado, síntesis y optimización del proceso de reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno grado PEM* [Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral].
- Franco Leis, D., Gil Cid, E., & Ruiz Virumbrales, L. M. (2012). *Problemas resueltos de Cálculo para Ingenieros*. Editorial Sanz y Torres S. L.
- Fuel Herrera Marco, Cangui Panchi Sandra, (2020). Potencial uso terapéutico de las plantas medicinales y sus derivados frente a los coronavirus. 5 (3), 4. https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.2507
- Fulks, W. (1991). *Cálculo Avanzado (7^{ma} reimpresión)*. Editorial Limusa.

- Hinestroza, D., & Hoyos, D. L. (2015). *Notas de Clase de Cálculo III*. Universidad del Valle.
- Hoffman, L., Bradley, G. L., & Rosen, K. H. (2006). *Cálculo aplicado para Administración y Ciencias Sociales (8^{va} edición)*. Mc Graw Hill Interamericana.
- Hughes-Hallett, D., Gleason, A. M., Frazer Lock, P., Flath, D. E., Gordon, S. P., Lomen, D. O., Lovelock, D., McCallum, W. G., Osgood, B. G., Quinney, D., Pasquale, A., Rhea, K., Tecosky-Feldman, J., Trash, J. B., & Tucker, T. W. (2004). *Cálculo Aplicado (2^{da} edición)*. Editorial Continental.
- Kassir, E.E. (2009). *Cálculo Vectorial*. Universidad Nacional de Colombia.
- Larson, R., & Edwards, B. H. (2010). *Cálculo de una Variable (9^{na} edición)*. Editorial: Mc Graw Hill.
- Leithold, L. (1998). *El Cálculo (7^{ma} edición)*. Editorial Oxford University Press.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ediciones Repla S. A.
- Malakhaltsev, M., & Arteaga Bejarano, J. (2013). *Cálculo vectorial*. Cengage Learning.
- Malaspina, U. (1994). *Matemáticas para el Análisis Económico*. Fondo Editorial Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Marsden, J. E., & Tromba, A. J. (2004). *Cálculo Vectorial (5^{ta} edición)*. Editorial Pearson Addison Wesley.
- Massaldi, H. A. (1970) *Cinética y mecanismo de la cloración del ácido esteárico con peróxido de benzoilo como iniciador* [Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales]. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/tesis/document/tesis_n1352_Massaldi
- Mendenhall William; Beaver Robert J.; Beaver Barbara M. (13^{ta} edición). (2010). *Introducción a la Probabilidad y Estadística*. Editorial: Cenage Learning.
- Mitacc Meza, M. (2011). *Cálculo III (5^{ta} edición)*. Editorial Thales S. R. L.
- Mora, W. (2019). *Cálculo en varias Variables (2^{da} edición)*. Revista Digital Matemáticas, Educación e Internet.
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1998). *Química Orgánica (5^{ta} edición)*. Editorial Pearson.
- Páez Cárdenas, J. (2014). *Cálculo de varias variables (2^{da} edición)*. Editorial Las Prensas de Ciencias - UNAM.
- Pine, S., Hendrickson, J., Cram, D., & Hammond, G. (1992). *Química Orgánica (4^{ta} edición)*. México D.F., México: Editorial Mc Graw Hill Interamericana.
- Pita Ruiz, C. (1995). *Cálculo Vectorial*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A.
- Rodríguez Gamboa, A. A. (2016). *Cálculo de los productos combustión de óleo pirolítico de neumáticos, utilizando el método de minimización de energía libre de Gibbs* [Tesis de Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional de Trujillo. Perú]. <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/9281>
- Rodríguez Ojeda, L. (2007). *Probabilidad y Estadística Básica para Ingenieros*. Instituto de Ciencias Matemáticas, Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
- Rogawski, J. (2012). *Cálculo Varias Variables (2^{da} edición digital)*. Editorial Reverte.
- Sáenz, J. (2013). *Cálculo Vectorial (1^{era} Edición)*. Editorial Hipotenusa.

- Solís Calero, C. (2013). *Estudio de la reactividad sobre superficies aminofosfolipídicas, mecanismo de reacciones relacionadas con la generación de productos de glicación avanzada (AGEs)*. [Tesis Doctoral, Universitat de les Illes Balears. Departament de Química]
- Spiegel, M. R., Lipschutz, S., & Spellman, D. (2009). *Análisis Vectorial (2^{da} edición)*. Editorial: Mc Graw Hill.
- Stewart, J. (2012). *Cálculo de varias variables Trascendentes Tempranas (7^{ma} edición)*. Cengage Learning Editores S. A.
- Thomas, G. B. (2005). *Cálculo Varias Variables (Undécima edición)*. Editorial Pearson.
- Wackerly, D., Mendenhall, W., & Scheaffer, R. (2010). *Estadística Matemática con Aplicaciones*. Editorial: Cengage Learning.
- Zill, D. G., & Wright, W. S. (2011). *Cálculo de varias variables (4^a edición)*. Editorial Mc Graw Hill.

Contribución de Autores

Autor	Contribución
Aldo Francisco Guillade Valle	Concepción y diseño del artículo, metodología, revisión, búsqueda bibliográfica, búsqueda de información

Citación sugerida: Guillade, A. (2021). Implementación del método de los multiplicadores de Lagrange para la obtención de las condiciones óptimas de cloración del ácido esteárico. *Revista Bases de la Ciencia*, 6(3), 1-19. DOI: https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v%vi%i.2820 Recuperado de: <https://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/article/view/2820>