

APLICACIÓN DE MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS PARA ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES DE BIOMOLÉCULAS DE IMPORTANCIA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

Autores: José M. Reynoso, Romina Beltrán, Vanina Monesterolo.

Tutor: Mg. Luis A. Toselli.

*Facultad Regional Villa María, Universidad Tecnológica Nacional, Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química, GISIQ, Av. Universidad 450, X5900HLR Villa María, Córdoba, Argentina, tel. 0353-4537500.
ingiosereynoso@yahoo.com.ar*

RESUMEN

Dada la importancia que ha alcanzado la simulación como herramienta básica para el ingeniero de procesos, resulta necesario respaldarla con buenos datos acerca de las propiedades de los componentes puros utilizados y sus mezclas. Dicha información se encuentra disponible para un amplio número de compuestos de aplicación en industrias químicas o petroquímicas y, en menor medida, para aquellos utilizados en la producción de alimentos.

Debido a que su determinación experimental, en general, es más costosa resulta de permanente interés el explorar nuevos métodos para correlacionar y estimar buenos valores de tales propiedades.

En éste trabajo se presenta una comparación de los métodos de contribución de grupos (MCG) y se evalúa su aplicabilidad asociada con la producción de alimentos. Su interés radica en que, aún cuando éstos no han sido desarrollados para tal fin, se consideran suficientemente adecuados para lograr buenas estimaciones.

La revisión de los principales métodos desarrollada, permite evaluar las ventajas que presentarían en cada caso. Se plantean ejemplos de cálculo con el método más simple aplicado a moléculas de pequeño y mediano tamaño y se compara su error frente a datos existentes, reafirmando la conveniencia de utilizar otros más sofisticados como Marrero-Gani.

INTRODUCCION

Uno de los procedimientos para estimar propiedades críticas son los llamados métodos de contribución de grupos - MCG. En estos las mismas se relacionan, para una dada sustancia, con su estructura molecular que tiene especial influencia en el valor de las propiedades termodinámicas. Así, cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos convenientemente predeterminados. A cada uno de ellos se les asigna un determinado valor como contribución o aporte a dicha propiedad y se supone que es la misma en todo compuesto donde esté presente. De esta manera, proporcionan la ventaja de rápidas estimaciones sin demasiados requerimientos computacionales. Dichos métodos han demostrado poseer un valor significativo, sin embargo su aplicación para la estimación de propiedades de macromoléculas ha sido muy limitada y de escaso uso en relación con los alimentos.

MÉTODOS

En el presente trabajo se realiza una revisión y comparación de métodos a efectos de evaluar la posibilidad de aplicación para la industria de alimento en general. Los métodos evaluados fueron:

- A) *Lydersen*: éste considera 43 grupos químicos definidos y ha sido usualmente aplicado a la predicción de las propiedades críticas de hidrocarburos.

- B) *Joback-Reid*: utiliza la información estructural básica de una molécula como una lista de grupos funcionales simples, agrega parámetros a estos grupos y calcula las propiedades de transporte y termofísicas como una función de la suma de los parámetros de dichos grupos. Asume que no hay interacción entre los grupos por lo que sólo usa las contribuciones y no contribuciones aditivas. Considera 41 grupos químicos definidos y ha sido ampliamente usado en la predicción de las propiedades críticas de varios tipos de sustancias.
- C) *Lydersen-Joback Reid Modificado*: para desarrollarlo, se definieron 39 grupos estructurales y nuevos valores de los parámetros ajustables para los métodos de Lydersen y de Joback-Reid, obteniendo Lydersen modificado (Lydersen-m) y Joback-Reid modificado (Joback-Reid-m), respectivamente. Este desarrollo tiene por objeto predecir con menos desviación las propiedades críticas (Alvarez – Valderrama, 2008).
- D) *Marrero-Gani*: se considera que la estructura molecular está compuesta por un conjunto de tres tipos de grupos: de primer, segundo y tercer orden. Además, es capaz de tratar con clases de compuestos que no puede ser contemplado por otros métodos utilizados. Se fundamenta en que, en comparación con otros, se ha utilizado un conjunto significativamente mayor de datos en el desarrollo de la nueva modalidad, así como un mayor y más amplio conjunto de grupos (Marrero, Gani- 2001).
- E) *Constantinou-Gani*: Una de las aplicaciones directas de este método es la estimación de propiedades dependientes de la temperatura. Su predicción está basada en la teoría retículo-fluido. La teoría NRHB (enlace hidrógeno no aleatorio) es una teoría reciente basada en la estimación de la distribución no aleatoria del volumen libre en un sistema. (Gani, Constantinou – 1996).

EVALUACIÓN DE LOS METODOS CONSIDERADOS

Actualmente, hay numerosos métodos de contribución de grupo para predecir las propiedades críticas de muchos compuestos. No obstante, algunos no están diseñados para trabajar con estructuras químicas complejas o con isómeros.

En el caso de Marrero-Gani, la aplicación de tres niveles diferentes de grupos funcionales, uno para la aproximación de primer orden y dos para las sucesivas a fin de perfeccionar los compuestos heterocíclicos, grandes y complejos ha conducido a un nuevo método para la estimación de importantes propiedades físicas y termodinámicas. En comparación con otros, este exhibe una mayor precisión y un rango considerablemente más amplio de aplicabilidad para tratar con compuestos químicos y bioquímicos. Incluso en compuestos orgánicos de bajo peso molecular, los grupos de primer orden proveen no sólo un rango amplio de aplicación sino también una mayor precisión.

El método Constantinou-Gani es simple y relativamente preciso comparado con los existentes.

Las propiedades dependientes de la temperatura predichas tienen una significación importante para el diseño de productos alimenticios. La principal desventaja de éste nuevo método está basada exclusivamente en la estructura molecular de cada compuesto orgánico.

Este tipo de métodos resulta de importancia para el diseño de nuevos productos por cuanto pueden ser aplicados aun cuando se carezca completamente de datos experimentales.

En el método de Lydersen-Joback Reid modificado se presentan las siguientes ventajas.

- i) muestra desviaciones menores al método de Lydersen,
- ii) todos los métodos estudiados presentan desviaciones menores al 6% para T_c ,

iii) el Lydersen modificado disminuye las desviaciones para la P_c y V_c ,
 iv) el de Joback modificado disminuye las desviaciones para T_c ;
 v) el llamado método Modificado de Lydersen-Joback-Reid está formado por el de Joback-Reid modificado para estimar la T_c y el de Lydersen modificado para estimar P_c y V_c ;

vi) el método de corrección para isómeros del método modificado Lydersen-Joback-Reid mejora las predicciones de P_c y V_c .

La gran ventaja de Joback-Reid es que al usar grupos simples se necesitan pocos parámetros. Esto permite también, que lo puedan usar personas con conocimientos químicos básicos.

No obstante, los desarrollos más recientes han demostrado que la calidad del mismo es limitada ya que el listado de grupos no cubre suficientemente las moléculas más comunes y, especialmente, los compuestos aromáticos no se diferencian de los componentes cíclicos normales y esto es un problema grave ya que difieren fuertemente en sus propiedades.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS METODOS PLANTEADOS EN EL CÁLCULO DE PROPIEDADES

Se revisó la aplicación de los métodos originales de Lydersen, de Joback-Reid, Lydersen-m, Joback-Reid-m y Marrero-Gani para estimación de propiedades críticas de un compuesto, a efectos de compararlas con datos existentes en la bibliografía.

En la tabla N° 1 se presenta un resumen de los valores obtenidos para el Volumen crítico, V_c , y pueden observarse de manera comparativa las diferencias porcentuales existentes entre los distintos métodos considerados y el valor real.

En principio puede considerarse que, para el ejemplo citado, la magnitud del error para calcular V_c es aceptable en todos los casos y se destaca de manera particular el obtenido aplicando Marrero-Gani.

Tabla N° 1: Comparación de V_c calculados respecto a los existentes en la bibliografía.

Método	Valores de CHEMCAD™ (cm ³ /mol)	Valor Obtenido (cm ³ /mol)	Diferencia (%)
LYDERSEN	1.055	1.035	1.93
JOBACK-REID		1.047,50	0.716
LYD-J/R MODIF		1.061,54	0.62
MARRERO-GANI		1.053,31	0.16

Del mismo modo se procede a calcular las propiedades críticas restantes, además de la temperatura normal de ebullición, T_b . Los valores de propiedades V_c , T_c y P_c resulta de estricto interés, por cuanto permiten la estimación de otras propiedades físico-químicas. Se dispone en la literatura científica de correlaciones para determinar presiones de vapor, (Rudkin, 1961), tal como:

$$\text{Log} P^s = A - \frac{B}{T - C} \quad \text{Ec. 1}$$

En donde los valores de A, B y C son:

$$\text{Log} P^s = A - \frac{B}{T - 43} \quad \text{Ec. 2}$$

$$A = \frac{\text{Log}(P_c) \cdot (T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \quad \text{Ec. 3}$$

$$B = \frac{\text{Log}(P_c).(T_c - 43).(T_b - 43)}{(T_c - T_b)} \quad \text{Ec. 4}$$

En un trabajo presentado por Valderrama (2008), se proponen otras correlaciones de interés, de manera particular, para estimación de la densidad, se plantea:

$$\psi = \left[\frac{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7}}{\left(1 - \frac{T_b}{T_c}\right)} \right] \quad \text{Ec. 5}$$

$$\rho L = \left(0.01256 + \frac{0.9533M}{V_c}\right) \left[\left(\frac{0.0039}{M} + \frac{0.2987}{V_c} \right) V_c^{1.033} \right]^{(-\psi)} \quad \text{Ec. 6}$$

Pudiendo observarse que resulta finalmente una expresión general dependiente de la temperatura (es válido recordar que para éste tipo de ecuaciones es donde, a priori, podría esperarse una mejor aplicación de los MCG).

Considerando que el método de Lydersen resulta más comúnmente aplicado y a efectos de simplicidad en el cálculo se procedió a su evaluación para el ácido acético, cuyo tamaño de molécula puede considerarse pequeño, calculándose sus propiedades críticas y temperatura de ebullición. Una vez determinadas estas, se estimaron sus valores de presión de vapor a diferentes temperaturas de trabajo.

La tabla N° 2 muestra comparativamente los valores calculados respecto a los existentes en la bibliografía (Perry, 2008). Se observa que en el rango de temperaturas considerado se aproximan a los reales con un 6 % de error promedio y éste resulta decreciente en la medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzarse la ebullición.

De la misma manera se trabajó con el ácido oleico, a efectos de constatar el comportamiento del mismo método, ahora aplicado a la estimación de propiedades de moléculas de tamaño medio, determinándose para éste sus densidades, utilizando la expresión antes citada. Los datos obtenidos se muestran en la tabla N° 3, en donde se comparan con los que predicen otros modelos disponibles en un simulador comercial como CHEMCAD™.

Tabla N° 2: Comparación de valores calculados de Pv vs. valores reales disponibles para ácido acético.

Temperatura (°C)	Ps calculada (atm)	Valores de Perry (atm)*	Diferencia (%)
50	0,0689	0,079	12,75
63	0,1185	0,1316	9,97
80	0,2486	0,2632	5,53
99	0,52	0,5263	1,21
118.1	1,0066	1	0,66

Tabla N° 3: Comparación de valores calculados de densidad vs. valores reales disponibles para ácido oleico.

Temperatura (°C)	Valores calculados $\rho(\text{g/cm}^3)$	Valores de CHEMCAD™ $\rho(\text{g/cm}^3)$	Diferencia (%)
0	0,98	0,90287	8,54
5	0,977	0,89987	8,57
10	0,973	0,89686	8,49
15	0,97	0,89394	8,51
20	0,967	0,89081	8,55
30	0,96	0,88471	8,51
35	0,957	0,88165	8,55
40	0,953	0,87857	8,47
45	0,95	0,87548	8,51

CONCLUSIONES:

De lo expuesto anteriormente, se concluye que:

Aún cuando se han tratado algunos pocos y sencillos ejemplos, se ha podido verificar que el Método de Lydersen, aún cuando presenta una considerable sencillez para su estimación de valores de propiedades críticas. Sin embargo, su aplicación posterior para la determinación de otras propiedades presenta un error considerable, lo cual limitaría su uso para productos de alto PM.

Se recomienda el uso del método de CG de Marrero-Gani para la predicción de propiedades críticas y de la temperatura normal de ebullición para compuestos aromáticos.

En el caso en que Marrero-Gani arroje resultados insuficientes, se debe recurrir al método de Constantinou-Gani, aunque se debería primero verificar que todos los grupos químicos de los compuestos seleccionados, estén disponibles para el cálculo.

Si los métodos mencionados no pueden aportar datos eficaces o no están disponibles los grupos químicos para reproducir la configuración química, se recomienda usar el método de Joback-Reid.

No obstante, y pese algunas dificultades intrínsecas de los métodos, se entiende que su utilización en el área de alimentos, aún no está lo suficientemente explorada y se presentan como opciones alternativas que merecen ser consideradas.

Este trabajo constituye solo una primera aproximación a dicha temática, evaluándose a futuro la posibilidad de profundizar la investigación sobre los métodos en cuestión.

Se prevé una revisión más amplia, y aún la reformulación de las expresiones propuestas, para una mejor adaptación al tratamiento de biomoléculas, trabajo que se evalúa a futuro como alternativo para el desarrollo de la Tesis para acceder al Título de Magister en Tecnología de los Alimentos.

Se considera valiosa su adaptación para el tratamiento de aceites vegetales, por ejemplo, aplicados a la predicción del comportamiento de equilibrios líquido-vapor, presiones de vapor, entre otros; de interés particular en simulación de procesos.

REFERENCIAS

Chemstations Inc, The User Guide Chemcad 5.3. Houston, Texas 77042, U.S.A. 2005.

Emmanuel Stefanis, Leonidas Constantinou, Costas Panayiotou. *Group-Contribution Method for Predicting Properties of Biochemical and Safety Interest and Temperature-Dependent Properties of Pure Components*. Prepared for Presentation at AIChE 2004 Annual Meeting/November 7-12, Austin Convention Center, Austin, TX / Poster Sesión: Thermodynamic and Transport Properties. 2004

Joback, Reid. *Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions*. Chem. Eng. Commun., 57, 233-243, (1987).

Jorge Marrero, Rafiqul Gani. *Group Contribution Based Estimation of Pure Component Properties*. Fluid Phase Equilibria 183-184 (2001) 183-208.

Perry's *Chemical Engineers Handbook*. 8th edition. 2008.

Rafiqul Gani, Leonidas Constantinou. *Molecular Structure Based Estimation of Properties for Process Design*. Fluid Phase Equilibria 116 (1996) 75-86.

Rudkin, J.; *Equation Predicts Vapor Pressures*. Chem. Eng.: April 17, 202-203 (1961).

Víctor H. Alvarez, José O. Valderrama. *Método Modificado Lydersen-Joback-Reid Para Estimar Propiedades Críticas de Biomoléculas*. Alimentaria, junio 04-55 (2008).