



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



---

# MODELADO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLAS BINARIAS NO IDEALES

---

## **T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS**  
EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

**Ing. Daniela Méndez Díaz**

Director:

Dr. Ricardo Macías Salinas.

Ciudad de México, Junio 2017.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 12 del mes de Junio del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

**“Modelado de la Tensión Superficial de mezclas binarias no ideales”**

Presentada por el alumno:

MELENDEZ

DÍAZ

DANIELA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	5	0	2	7	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. ABEL ZÚÑIGA MORENO

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

M. EN E. DANTE REAL MIRANDA  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DIRECCIÓN





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 15 del mes de junio del año 2017, la que suscribe Daniela Méndez Díaz alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro B150277, adscrita a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Ricardo Macías Salinas y cede los derechos del trabajo titulado Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas Binarias no ideales, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones de correo electrónico daniela\_mendez.d@hotmail.com y rms@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

\_\_\_\_\_  
Daniela Méndez Díaz

## *Agradecimientos*

*Ante todo agradecida estoy con mis Padres, que me enseñaron que los sueños sólo se logran a base de esfuerzo y dedicación. Ellos, que han confiado en mí a cada paso que doy, su apoyo incondicional y motivación a seguir hoy me tienen aquí, les debo todo lo que soy.*

*Mis hermanos, mis compañeros de vida, que con sus “enjundiosos apoyos” me hacen sentir invencible, gracias por existir.*

*A mi Diego, mi amado Diego, mi compañero de aventuras y amor de mi vida que con su paciencia, y cariño me ha enseñado que nada es imposible, éste logro también es tuyo, te amo.*

*Mis amigos y compañeros del posgrado, aquellos que se volvieron una familia a lo largo de ésta travesía, me llevo las mejores lecciones de vida, las más grandes carcajadas incluso las mejores sesiones de estrés, gracias por compartirlas conmigo.*

*Al Dr. Macias, un gran investigador y ser humano. Con su paciencia, conocimiento y apoyo fué ésto posible, muchas gracias.*

*Por último, a la SEPI ESIQIE, al IPN y a toda su comunidad, por abrirme las puertas de ésta casa de estudios, por compartir sus conocimientos y brindarme, sin duda, la mayor enseñanza de vida.*

*Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas Binarias No Ideales*

*Daniela Méndez Díaz*

## Resumen

El propósito del presente estudio fue el desarrollo de un modelo termodinámico para el cálculo de la tensión superficial de mezclas binarias acuosas y no acuosas que presenten desviaciones apreciables a la ley de Raoult. El modelo resultante fue probado a temperaturas moderadas y sus respectivas presiones de saturación; está basado en la ecuación de adsorción de Gibbs ya que ésta presenta una estrategia de modelado relativamente simple y de características semi-empíricas. A diferencia de los modelos de tensión superficial previamente desarrollados bajo el mismo formalismo y que hacen un uso extensivo de modelos basados en coeficientes de actividad, el presente modelo, incorpora el uso de coeficientes de fugacidad que a su vez fueron calculados mediante el uso de una ecuación de estado cúbica la cual fue, la versión de Stryjek Vera de la ecuación de estado de Peng Robinson. La aplicación de ésta ecuación de estado a las mezclas no ideales se hizo mediante la incorporación de reglas de mezclado modernas del tipo Wong-Sandler con el objetivo de introducir una dependencia adecuada en los parámetros de atracción y repulsión de la mezcla, de igual manera buscar una relación adecuada de la tensión superficial con respecto a la presión.

## **Abstract**

The purpose of the present study was the development of a thermodynamic model for the calculation of the surface tension of aqueous and non-aqueous binary mixtures that show appreciable deviations to Raoult's law. The resulting model was tested at moderate temperatures and their respective saturation pressures; is based on the Gibbs adsorption equation as presents a relatively simple model strategy and semi-empirical characteristics. A difference of the surface tension models developed under the same formalism and making extensive use of models based on activity coefficients, the present model, incorporates the use of fugacity coefficients that are calculated by the use of an Cubic State Equation, Stryjek Vera's version of Peng Robinson's state equation. The application of this state equation of non-ideal mixtures was made by incorporating modern mixing rules of the Wong Sandler type by to introduce an adaptive dependence on the parameters of attraction and repulsion of the mixture, In the same way, it seeks a convenient relation of surface tension with respect to pressure.

# Índice General

<i>Introducción</i>	13
<b>Capítulo 1. Generalidades</b>	15
<hr/>	
1.1 La Tensión Superficial en los Procesos de la Industria Química	15
1.1.1 Procesos de Separación	15
1.1.2 Procesos de Contacto	17
1.1.3 Sistemas de Reacción	18
1.2 Aplicaciones Específicas de la Tensión Superficial en la Industria.	21
1.2.1 Industria Petrolera	21
1.2.2 Industria Aeronáutica y Automotriz	23
1.3 Tensión Superficial	23
<b>Capítulo 2. Antecedentes: Medición y Modelos de Cálculo de la Tensión Superficial</b>	25
<hr/>	
2.1 Fenomenología	25
2.1.1 Interfaz	25
2.1.2 Fundamento	26
2.1.3 Propiedades	27
2.2 Medición Experimental de la Tensión Superficial	29
2.2.1 Métodos basados en la Medición de Fuerza	29
2.2.1.1 Método de Placa	30
2.2.1.2 Método de Anillo	32
2.2.1.3 Otros Métodos	33
2.2.2 Métodos basados en la Medición de Presión	34
2.2.2.1 Ascenso Capilar	35

2.2.2.2 Presión de Burbuja	36
2.2.3 Métodos basados en la Deformación	37
2.2.3.1 Elementos de la Teoría General	37
2.3 Modelado de la Tensión Superficial	40
2.3.1 Modelado de la Tensión Superficial de Líquidos Puros	40
2.3.2 Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas	42
2.3.2.1 Modelos Empíricos	42
2.3.2.2 Modelos Teóricos	44
2.3.2.3 Estado del arte sobre el modelado de la Tensión Superficial de Mezclas	47
<b>Capítulo 3. Descripción del Modelo Desarrollado</b>	<b>49</b>
3.1 Desarrollo de código en Lenguaje Fortran	54
<b>Capítulo 4. Validación del Modelo y Discusión de Resultados</b>	<b>57</b>
4.1 Variaciones al Modelo Propuesto	62
4.2 Sistema Ácido Acético + Agua	64
4.3 Sistema 2-Propanol + Agua	70
4.4 Sistema 1-Propanol + Agua	78
4.5 Sistema Metanol + Agua	83
4.6 Sistema Etanol + Agua	90
4.7 Sistema Tolueno + Metanol	97
4.8 Análisis y Discusión de resultados	103
<i>Conclusiones y Recomendaciones</i>	107
<i>Referencias</i>	112
<i>Anexos</i>	112

# Índice de Tablas

	Nombre	No. Página
Tabla 2-1	Factores de Zao y Stenby	41
Tabla 4-1	Base de Datos de Tensión Superficial	57
Tabla 4-2	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial Ácido Acético (1) + Agua	65
Tabla 4-3	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial 2-Propanol (1) + Agua	73
Tabla 4-4	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial 1-Propanol (1) + Agua	79
Tabla 4-5	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial Metanol (1) + Agua	84
Tabla 4-6	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial Etanol (1) + Agua	93
Tabla 4-7	Datos alimentados para el cálculo de tensión superficial Metanol (1) + Tolueno	99
Tabla 4-8	Comparación entre las variaciones del modelo y la referencia	104
Tabla 4-9	Áreas del agua calculadas con la variación 3	104

# Índice de Figuras

	Nombre	No. Página
Figura 1-1	Etapas de una Reacción Catalítica	19
Figura 1-2	Inyección de productos para recuperación terciaria	22
Figura 1-3	Insecto Zapatero ( <i>Gerris lacustris</i> )	24
Figura 2-1	Variación de las propiedades en la interfaz	25
Figura 2-2	Diagrama de fuerzas entre moléculas de un líquido	26
Figura 2-3	Clasificación de los métodos de medición de la tensión superficial	30
Figura 2-4	Método de placa Wilhelmy	30
Figura 2-5	Balance de fuerzas (Placa)	31
Figura 2-6	(a) Tensiometro de duNouy (b) Detalles del anillo	33
Figura 2-7	Ascenso capilar en el caso de mojabilidad ideal	36
Figura 2-8	Presión de burbuja- Problemas de geometría	37
Figura 2-9	Principio de los métodos basados en la deformación	37
Figura 2-10	Geometría de la medición de la curvatura	39
Figura 2-11	Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas	43
Figura 2-12	Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas Binarias	48
Figura 3-1	Desarrollo del algoritmo de cálculo	56
Figura 4-1	Variaciones del modelo Propuesto	63
Figura 4-2	Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (Variación 1)	65
Figura 4-3	Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 1)	67
Figura 4-4	Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (Variación 2)	67
Figura 4-5	Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 2)	68

Figura 4-6	Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 3)	69
Figura 4-7	Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (30° C)	70
Figura 4-8	Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (30 °C)	71
Figura 4-9	Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (Variación 1)	72
Figura 4-10	Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 1)	74
Figura 4-11	Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (Variación 2)	75
Figura 4-12	Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 2)	75
Figura 4-13	Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 3)	76
Figura 4-14	Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (25° C)	77
Figura 4-15	Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (25° C)	78
Figura 4-16	Equilibrio Agua (1) + 1-Propanol (Variación 1)	79
Figura 4-17	Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua (Variación 1)	81
Figura 4-18	Equilibrio Agua (1) + 1-Propanol (Variación 2)	82
Figura 4-19	Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua (Variación 2)	82
Figura 4-20	Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua (Variación 3)	83
Figura 4-21	Equilibrio Metanol (1) + Agua (Variación 1)	86
Figura 4-22	Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 1)	86
Figura 4-23	Equilibrio Metanol (1) + Agua (Variación 2)	87
Figura 4-24	Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 2)	87
Figura 4-25	Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 3)	88
Figura 4-26	Equilibrio Metanol (1) + Agua (24.99° C)	89
Figura 4-27	Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (24.99° C)	90
Figura 4-28	Equilibrio Etanol (1) + Agua (Variación 1)	92
Figura 4-29	Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 1)	92
Figura 4-30	Equilibrio Etanol (1) + Agua (Variación 2)	94
Figura 4-31	Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 2)	95

Figura 4-32	Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 3)	95
Figura 4-33	Equilibrio Etanol (1) + Agua (25° C)	96
Figura 4-34	Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (25° C)	97
Figura 4-35	Equilibrio Metanol (1) + Tolueno (Variación 1)	99
Figura 4-36	Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 1)	100
Figura 4-37	Equilibrio Metanol (1) + Tolueno (Variación 2)	101
Figura 4-38	Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 2)	102
Figura 4-39	Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 3)	103

# Nomenclatura

$\sigma$	(sigma) Tensión Superficial N/m, J/m ó dina/cm
$x_i^b$	Fracción Molar del componente i en el bulto
$x_i^\sigma$	Fracción Molar del componente i en la superficie
$\gamma_i^b$	Coefficiente de Actividad del componente i en el bulto
$\gamma_i^\sigma$	Coefficiente de Actividad del componente i en la superficie
$\phi_i^b$	Coefficiente de Fugacidad del componente i en el bulto
$\phi_i^\sigma$	Coefficiente de Fugacidad del componente i en la superficie
$A_i$	Área molar del componente i
$\bar{A}_i$	Área parcial molar del componente i
$[P]$	Parámetro <i>Paracoro</i>
$T$	Temperatura (K, °C)
$T_c$	Temperatura Crítica (K)
$P_c$	Presión Crítica (bar)
$\kappa$	Kappa (modificación en $\alpha$ de Stryjek Vera)
$k_{ij}$	Parámetro de interacción binaria (Reglas de Mezclado Wong Sandler)
$U_{12}, U_{21}$	Parámetros de UNIQUAC (Promedios de interacción entre especies, cal/gmol)

# Introducción

El conocimiento certero de propiedades termodinámicas y termofísicas muchas veces se vuelve imprescindible para el diseño, simulación y puesta en marcha de procesos y equipos dentro del ámbito ingenieril. Aunque ciertamente la experimentación precisa datos de gran utilidad, el desarrollo de modelos termodinámicos ha facilitado la obtención de estos sin la necesidad de la compra de equipos de experimentación y la capacitación de personal para los mismos, sin embargo el desarrollo de estos modelos deben cumplir primordialmente con el requisito de generar datos muy cercanos a los datos experimentales, siendo de ésta manera uno complemento del otro.

La tensión superficial es una de las propiedades físicas más importantes que exhibe cualquier líquido, ya que es un parámetro altamente considerado durante el diseño y en análisis de cualquier proceso en ingeniería química debido a que permite captar de manera cuantitativa los fenómenos de superficie presentes en la interfaz derivada de un equilibrio líquido-gas o líquido-vapor. Algunos procesos de separación son los que en mayor medida requieren el conocimiento de dicha propiedad como lo son: la destilación, la extracción y la absorción; incluso, de igual manera las reacciones catalíticas y electrocatalíticas en las cuales cómo es ampliamente conocido, la etapa de superficie generalmente es la dominante; las membranas biológicas así como otros procesos de superficie hacen importante uso extenso de ésta propiedad. Cabe mencionar también algunos procesos de contacto, en los cuales la tensión superficial cumple un importante rol como lo son: corrosión, adherencia, detergencia, flotación y lubricación <sup>[1]</sup>.

Dos grandes ejemplos de éstas aplicaciones son la industria aeroespacial y automotriz específicamente en el área de pinturas, ya que es necesario conocer la relación interfacial entre el aire y el recubrimiento, y con ellos generar pinturas que faciliten el movimiento; por otro lado está la industria petrolera, específicamente la extracción del crudo pesado (actualmente y desde hace unos años en auge por la reducción de yacimientos de crudo ligero) en la cual el conocer la tensión superficial no solo permite identificar sus propiedades capilares y con ello la posibilidad de

extracción sino también permite predecir qué variación de las propiedades de superficie puede favorecer dicho proceso.

En general existen varios modelos desarrollados de orden empírico para el cálculo de tensiones superficiales de mezclas binarias, válidos en su mayoría para mezclas de hidrocarburos y con diversos surfactantes. En el caso de mezclas no ideales, modelos con un desarrollo más laborioso basados principalmente en la mecánica estadística, específicamente en la teoría de gradiente; y aunque sus aproximaciones son muy buenas, la aplicación de éste tipo de modelos se vuelve complicada debido al tedioso procedimiento de obtener el perfil de concentraciones de cada especie a través de la interfaz a partir de la resolución de un conjunto de ecuaciones diferenciales cuya complejidad aumenta con el número de compuestos [7].

Se planteó el desarrollo de un modelo basado en la ecuación de adsorción de Gibbs aplicado a mezclas binarias no ideales, dicho formalismo presenta aún características semiempíricas que generan un cálculo más ligero que otros modelados, con buenas aproximaciones a pesar de la complejidad de las mezclas a tratar.

## Estructura de la tesis

El resto de la tesis se ha dividido en 4 capítulos. En el capítulo 1 se abunda en la importancia de los procesos y las aplicaciones dentro de la ingeniería química en los que interviene la tensión superficial. En el capítulo 2 se mencionan conceptos de la tensión superficial, obtención experimental de ésta propiedad y antecedentes de modelado. En el capítulo 3 se describe detalladamente el modelo matemático propuesto, cada una de las nuevas funcionalidades propuestas así como cada una de las ecuaciones involucradas en el proceso. En el capítulo 4 se proporciona la aplicación y validación del método para las mezclas binarias y las comparaciones pertinentes. El capítulo 5 expone la discusión y análisis de resultados. Finalmente se concluye y se proporcionan recomendaciones a partir del trabajo realizado.

# Capítulo 1

## Generalidades

La ingeniería química ha sido a través del tiempo uno de los principales pilares dentro del diseño ingenieril, innovándose en medida que la tecnología lo requiere, adquiriendo nuevos mecanismos, procedimientos y parámetros de diseño con las exigencias de las nuevas tendencias productivas y económicas; pero cierto es que las bases siguen siendo las mismas, por el simple hecho de que se rigen bajo las mismas reglas: la termodinámica, fenómenos de transporte y de superficie.

La tensión superficial es una propiedad termofísica con grandes aplicaciones dentro de la industria como se mencionó anteriormente, existiendo la posibilidad de dividir dichas aplicaciones de la siguiente manera:

- Procesos de separación: destilación, extracción y absorción <sup>[1]</sup>.
- Procesos de contacto: corrosión, adherencia, detergencia, flotación y lubricación <sup>[1]</sup>.
- Procesos con sistemas de reacción: reacciones catalíticas y electrocatalíticas <sup>[1]</sup>.
- Aplicaciones específicas: Industria petrolera (extracción mejorada) y la pintura aeroespacial y automotriz <sup>[2]</sup>.

### 1.1 La Tensión Superficial en los Procesos de la Industria Química.

#### 1.1.1 Procesos de Separación.

Existe una infinidad de procesos de separación dentro de la industria química, utilizando diferentes sistemas de equilibrio de fases; dicha variedad permite tener una gama amplia de selección que permita escoger un proceso económicamente viable para la separación deseada. Por mencionar algunos se tienen procesos de separación que utilizan energía para la separación de la mezcla específicamente calor siendo los más conocidos la destilación, el secado y la evaporación; haciendo uso de un agente externo para generar la separación como lo son la absorción, la adsorción y la extracción en cada una de sus modalidades: lixiviación, extracción

líquido-líquido y extracción en fase sólida; haciendo uso de fuerzas motrices como el caso de la centrifugación, cromatografía y tamizado así como el aprovechamiento de las propiedades magnéticas de algunos materiales con la separación magnética; considerando las propiedades conductivas de algunos de los componentes para la utilización de electroforesis y electrólisis; de igual forma teniendo en cuenta el tamaño de partícula, las estructuras cristalinas entre ellas y/o la diferencia de densidades de mezclas generalmente heterogéneas se pueden mencionar los procesos de separación: cristalización, recristalización, decantación, filtración, precipitación, sedimentación y su subdivisión la separación gravítica; y por último es posible mencionar aquellos que implican un cambio de fase como lo es: la separación por sublimación y la fusión por zonas.

Para el caso de la tensión superficial dentro de los procesos de separación en ingeniería química, el conocer su magnitud es de gran importancia ya que es un parámetro de diseño en equipos que tienen interacción de fases, se pueden mencionar tres operaciones que la utilizan ampliamente, siendo además los más utilizados industrialmente: absorción, extracción y destilación.

La absorción es la operación unitaria que consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de un solvente líquido con el cual forma una solución, de ésta manera uno de los solutos o varios de la mezcla pasan a formar parte del solvente . Este proceso implica una difusión molecular turbulenta o una transferencia de masa del soluto a través del gas alimentado, que no se difunde y está en reposo, hacia un líquido absorbedor, también en reposo. Un ejemplo es la absorción de amoníaco del aire por medio de agua líquida. Al proceso inverso de la absorción se le llama desorción. Los procesos de transferencia de masa que rigen este proceso requieren tener en cuenta la interfaz de los componentes para con ellos hacer posible el proceso de arrastre, el conocer la tensión que ofrece el liquido a la penetración del gas, a la transferencia de masa, es una variable que posibilita o no el proceso <sup>[34]</sup>.

La extracción es un procedimiento de separación de una mezcla en una sola fase miscible, que puede separarse en dos disolventes no miscibles entre sí, con distinto grado de solubilidad y que están en contacto a través de una interfaz, en éste caso el generarla es lo importante, porque permite con ello poder separar los

componentes de la mezcla, ésto se logra con ayuda de un agente externo soluble en uno e inmiscible en el otro, de ésta manera se generan las ambas fases que posteriormente se procede a una separación física. La relación de las concentraciones de dicha sustancia en cada uno de los disolventes, a una temperatura determinada, es constante <sup>[34]</sup>.

Y por último, la destilación es el proceso de separar las distintas sustancias que componen una mezcla líquida mediante vaporización y condensación selectivas. Dichas sustancias, que pueden ser componentes líquidos, sólidos disueltos en líquidos o gases licuados, se separan aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de ellas, ya que el punto de ebullición es una propiedad intensiva de cada sustancia, es decir, no varía en función de la masa o el volumen, aunque sí en función de la presión. Éste, sin duda es el proceso de separación más utilizado y que por ende ha desarrollado un gama considerable de formas distintas de destilar, entre las que se pueden mencionar: destilación simple, destilación fraccionada, destilación al vacío, destilación azeotrópica, destilación por arrastre de vapor, destilación mejorada y destilación seca. Ciertamente es que la destilación es el proceso que permite observar de mejor manera la función y la importancia de la tensión superficial en los procesos químicos ya que una molécula dentro del seno del fluido debe romper la fuerza de cohesión de las moléculas para ascender, romper la fuerza que opone la tensión superficial y de ésta manera poder liberarse en fase vapor <sup>[34]</sup>.

### 1.1.2 Procesos de Contacto.

Cuando se hace referencia a procesos de contacto se habla estrictamente de al menos dos fases que interactúan en una superficie, el conocer la interacción y características de ésta, determina la importancia del análisis de la tensión superficial dentro de dichos procesos.

Entre los procesos de contacto conocidos se tiene la corrosión, que es el deterioro de un material en consecuencia a un ataque químico provocado por su entorno, ésto es debido a que los materiales buscan formas más estables o de menor energía interna, generalmente estas formas son óxidos. La adherencia por

su parte, es la propiedad de la materia por la cual se juntan dos superficies de sustancias iguales o diferentes cuando entran en contacto, manteniéndose unidas por fuerzas intermoleculares. El proceso promueve la interacción entre las superficies de distintos cuerpos, provocando con ello la aplicación de un recubrimiento o incluso únicamente provocando el frenado de algún flujo de ser necesario; la detergencia, industrialmente se refiere al proceso de limpieza de una superficie sólida o de una estructura fibrosa mediante un baño líquido, en el cual la acción limpiadora del solvente está considerablemente aumentada por procesos físico-químicos atribuible al surfactante y demás componentes del detergente; cuando se habla de flotación se hace referencia a un proceso fisicoquímico de tres fases (sólido-líquido-vapor) que tiene por objetivo la separación de especies minerales mediante la adhesión selectiva de partículas a burbujas de aire, químicamente es una mezcla heterogénea, que no reacciona entre sí; por último se tiene la lubricación que es el proceso o técnica empleada para reducir el rozamiento entre dos superficies que se encuentran próximas y en movimiento una respecto de la otra, interponiendo para ello una sustancia entre ambas denominada lubricante que soporta o ayuda a soportar la carga entre las superficies enfrentadas. La película de lubricante interpuesta puede ser un sólido, un líquido (aceite) o excepcionalmente un gas.

### 1.1.3 Sistemas de Reacción.

Una reacción química, es todo proceso termodinámico en el cual una o más sustancias (llamadas reactantes o reactivos), se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias, llamadas productos; Industrialmente esta operación es llevada a cabo en un aparato conocido como reactor químico.

Existiendo varias clasificaciones en los tipos de reacciones existentes, se hará referencia a aquellas que necesitan un precursor ajeno para llevarse a cabo específicamente las reacciones catalíticas y electrocatalíticas.

Las reacciones catalíticas utilizan como precursor un catalizador con la finalidad de aumentar la velocidad de reacción. En general, industrialmente la mayoría de los

productos que se obtienen químicamente hacen uso de un catalizador para hacer económicamente viable su proceso.

Existen varios tipos de catalizadores entre los que es posible mencionar <sup>[35]</sup>:

- Catalizadores Homogéneos: Normalmente disueltos en un solvente dentro de los sustratos.
- Catalizadores Heterogéneos: Los catalizadores heterogéneos son aquellos que actúan en una fase diferente que los reactivos. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos que actúan sobre sustratos en una mezcla de reacción líquida o gaseosa. Se conocen diversos mecanismos para las reacciones en superficies, dependiendo de cómo se lleva a cabo la adsorción.
- Electrocatalizadores: En el contexto de la electroquímica, que contienen varios metales los catalizadores se utilizan para mejorar las velocidades de las semirreacciones.

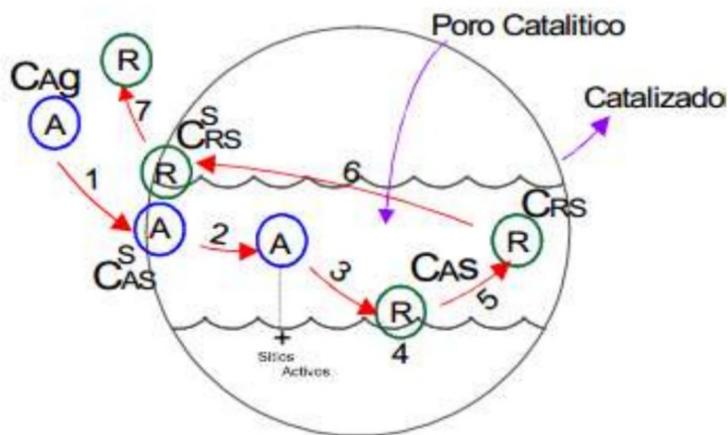


Figura 1-1. Etapas de una Reacción Catalítica <sup>[35]</sup>.

- Organocatálisis: Algunas moléculas orgánicas que no poseen metales pueden poseer propiedades catalíticas, aunque es conocido que los catalizadores basados en metales poseen mayor carga, aquellos que están basados en metales de transición están en gran abundancia lo que ayuda reducir sus costos. Las reacciones enzimáticas operan a través de los principios de la catálisis orgánica.

- Nanocatálisis: El principio de la nanocatálisis se basa en la premisa de que los materiales catalíticos aplicados en la nanoescala tienen mejores propiedades, en comparación con lo que exhiben en una macroescala.

Se abunda un poco más en la catálisis heterogénea y la electrocatálisis, esta última requiere hacer pasar una corriente de cierta magnitud para excitar los electrones del catalizador y favorecer la reacción, aclarando que puede ser utilizada para sólo ciertos materiales que tienen propiedades acordes a las necesidades de la reacción y del producto. En éste tipo de reacciones es donde es posible caracterizar la importancia de la tensión superficial dentro del proceso, como se muestra en la Figura 1-1 toda reacción catalítica cuenta con un mecanismo de reacción siendo el siguiente:

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido- sólido a la corriente de fluido global.

En los cuales los pasos 3 y 5 son etapas de superficie, que pueden en muchas ocasiones no solo delimitar la tardanza del proceso, en ocasiones imposibilitarlo, he ahí donde radica la importancia de conocer y tomar en cuenta los efectos de la propiedad del fluido tratado y su interacción con el catalizador propuesto.

## 1.2 Aplicaciones Específicas de la Tensión Superficial en la Industria.

Entre las aplicaciones más conocidas de la tensión superficial tanto industrialmente cómo la que ha reportado mayores aportes en la investigación está sin duda la industria petrolera enfocándose principalmente a la extracción mejorada de yacimientos maduros que cuentan con reservas de crudo pesado, ésto en respuesta a la disminución paulatina de la reservas de crudo ligero; otra aplicación menos conocida e investigada o al menos repotada es en la industria aeronáutica y automotriz para el recubrimiento de la naves.

### 1.2.1 Industria petrolera.

Es conocido que únicamente un 30% del total de un yacimiento puede extraerse a través de métodos tradicionales, lo que implica que quedan grandes cantidades atrapadas, las cuales por falta de infraestructura o estudio quedan abandonadas o en espera de una solución a dicho inconveniente.

Existen tecnologías, procesos o mecanismos conocidos como: recuperación terciaria o mejorada de petróleo (EOR por sus siglas en inglés “Enhanced Oil Recovery”), que tienen como principal objetivos aumentar la recuperación final de un yacimiento con referencia a su recuperación inicial.

Para la extracción o recuperación del petróleo existen tres mecanismos básicos llamados simplemente: primario, secundario y terciario; la recuperación es primaria generalmente al iniciar la producción, aquí la presión de los fluidos al interior del yacimiento es suficiente para forzar la salida natural del petróleo a través del pozo, las fuerzas gravitacionales, viscosas y capilares con las que rigen al fluido<sup>[36]</sup>.

Durante la vida productiva del yacimiento la presión descenderá y es entonces cuando se requiere hacer recuperación secundaria, esta con el objetivo de reestablecer la energía del yacimiento mediante la inyección de fluidos como agua o gas o una combinación de ambos para compensar la pérdida de presión<sup>[36]</sup>.

La recuperación terciaria o mejorada es una opción cuando la inyección de fluidos deja de surtir efecto en la movilización de los aceites. Existen un conjunto de métodos probados, dividiéndose en tres grupos: Métodos térmicos: combustión in-situ, inyección continua de vapor, inyección alterna de vapor, segregación gravitacional asistida e inyección de agua caliente; Métodos de inyección de gases miscibles: inyección de gases (hidrocarburos), inyección de  $\text{CO}_2$  e inyección de  $\text{N}_2$ ; Métodos químicos: inyección micelar, inyección de alcalinos, inyección de surfactantes, inyección de ASP (álcali-surfactante-polímero) e inyección de polímeros; siendo los últimos de gran valor al tema ya que se han desarrollado un conjunto de investigaciones de diferentes crudos y su interacción con distintos surfactantes, siendo entre las propiedades más estudiadas la tensión superficial<sup>[36]</sup>.

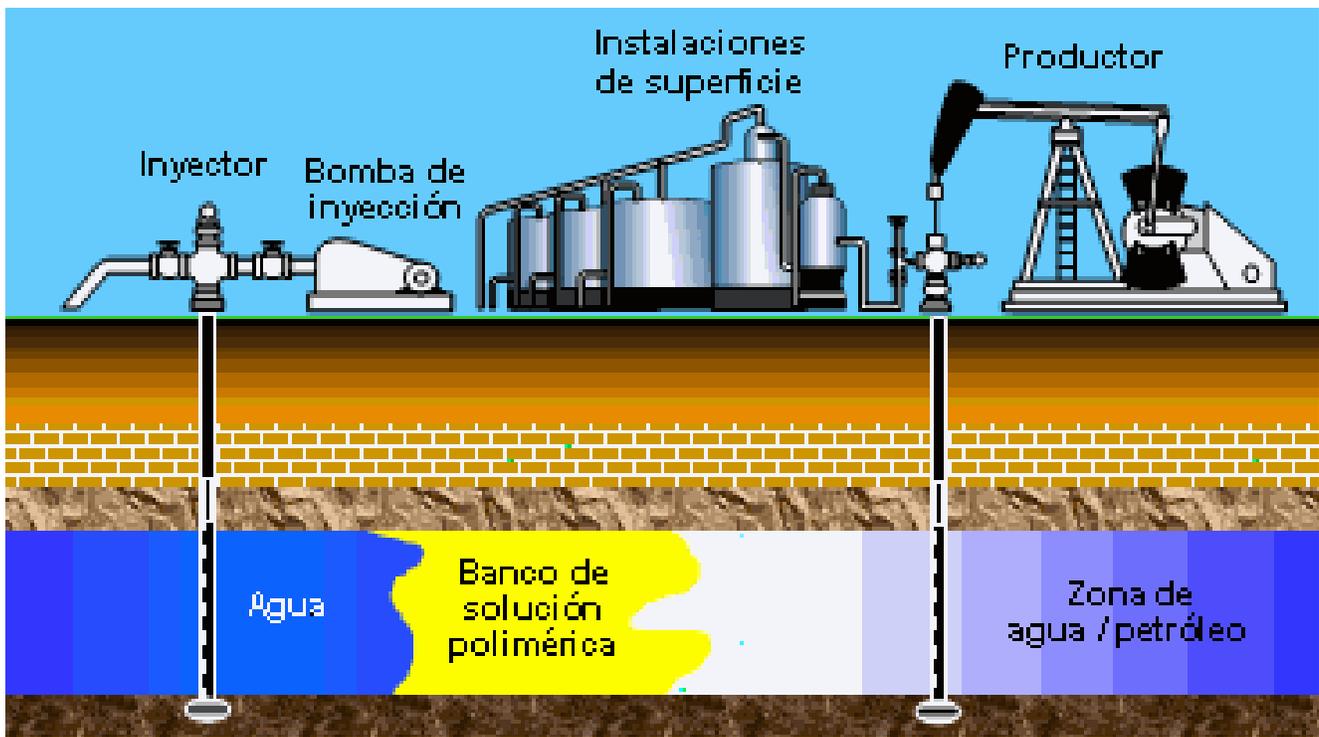


Figura 1-2. Inyección de Productos para Recuperación Terciaria <sup>[37]</sup>.

La Figura 1-2 muestra el sistema de inyección general en que los aditivos son suministrados al pozo. La finalidad de aplicar éstos químicos es mover ciertas propiedades del crudo con el objetivo de hacerlo fluir y con ello extraerlo. Entre las propiedades a modificar son la densidad, la viscosidad, la capilaridad y claramente la tensión superficial.

### 1.2.2 Industria Aeronáutica y Automotriz.

La aeronáutica es la disciplina que se dedica al estudio, diseño y manufactura de aparatos mecánicos capaces de elevarse en vuelo, así como el conjunto de las técnicas que permiten el control de aeronaves. La aeronáutica también engloba la aerodinámica, que estudia el movimiento y el comportamiento del aire cuando un objeto se desplaza en su interior, como sucede con los aviones. Estas dos ramas son parte de la física. Su desarrollo industrial de ocupa del diseño, fabricación, comercialización y mantenimiento de aeronaves, naves espaciales y cohetes, así como de equipos específicos asociados.

Por su parte la industria automotriz se encarga del diseño, desarrollo, fabricación, ensamblaje, comercialización y venta de automóviles. Es una gran generadora de empleo ya que además de la mano de obra directa que requiere, influye en toda una industria paralela de autopartes, por lo que la mano de obra indirecta es sumamente grande también.

Ambas industrias presentan una relación primordial con la propiedad en análisis y es el hecho que utilizan recubrimientos especiales que deben de minimizar la resistencia al viento y con con ello facilitar el movimiento. Grandes desarrollos se han logrado en la materia, principalmente cuando se habla de la industria aeroespacial con fines militares, siendo ésta la mejor financiada. La resistencia que opone independiente a la forma de los vehículos, es atribuida a una tensión generada entre el aire y la superficie de la pintura, misma que se requiere minimizar.

### 1.3 Tensión Superficial.

De manera general la propiedad es llamada Tensión Interfacial, siendo cuando se hace referencia a un sistema con dos fases inmiscibles, estando estas fases en cualquier estado de agregación, aunque es común encontrar, debido a su uso en la industria petrolera, éste termino para dos fases líquidas, mayormente. Cuando se habla de una fase líquida y una fase vapor la propiedad recibe el nombre de

**Tensión Superficial**, la cual es una superficie del líquido que permite soportar una fuerza externa, su efecto naturalmente es observable en como algunos insectos logran colocarse sobre la superficie del agua sin hundirse, algunos como el insecto zapatero mostrado en la Figura 1-3 puede desplazarse aprovechando dicha propiedad y su anatomía; esta misma tensión es la que debe romper cualquier clavadista al lanzarse al estanque, de ahí la posición que deben adquirir al entrar en posición vertical del todo el cuerpo con las manos generando una cuña para permitir así la entrada, de otra manera, un golpe directo sobre la superficie del agua podría resultar en una complicada lesión para el atleta debido a la gran tensión superficial que ofrece el líquido sumada a la aceleración que ya lleva el cuerpo en la caída libre<sup>[4]</sup>.

Se puede definir que: “La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento del área del líquido”<sup>[4]</sup>.



Figura 1-3. Insecto zapatero (*Gerris lacustris*)<sup>[39]</sup>

La importancia de la tensión superficial, independientemente como una propiedad termofísica cuantificable, radica en que es un indicador fiable de la composición de una mezcla, si una muestra se contamina o cambia súbitamente la concentración de sus componentes tendrá efectos significativos en esta propiedad<sup>[3]</sup>.

*Este capítulo aporta un panorama general de las aplicaciones industriales e implicaciones de la tensión superficial, para con ello particularizar en la importancia del tema de estudio, el cálculo de la propiedad a partir de un modelado.*

## Capítulo 2

# Antecedentes: Medición y Modelos de Cálculo de la Tensión Superficial

### 2.1 Fenomenología.

#### 2.1.1 Interfaz.

Termodinámicamente se define como fase a una región del espacio con propiedades intensivas, como  $P$ ,  $T$  y  $C$ , constantes. Si existen dos fases en contacto, estas deben diferenciarse en alguna de estas propiedades y por lo tanto debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde su valor en una fase hasta el valor que adquieren en otra.

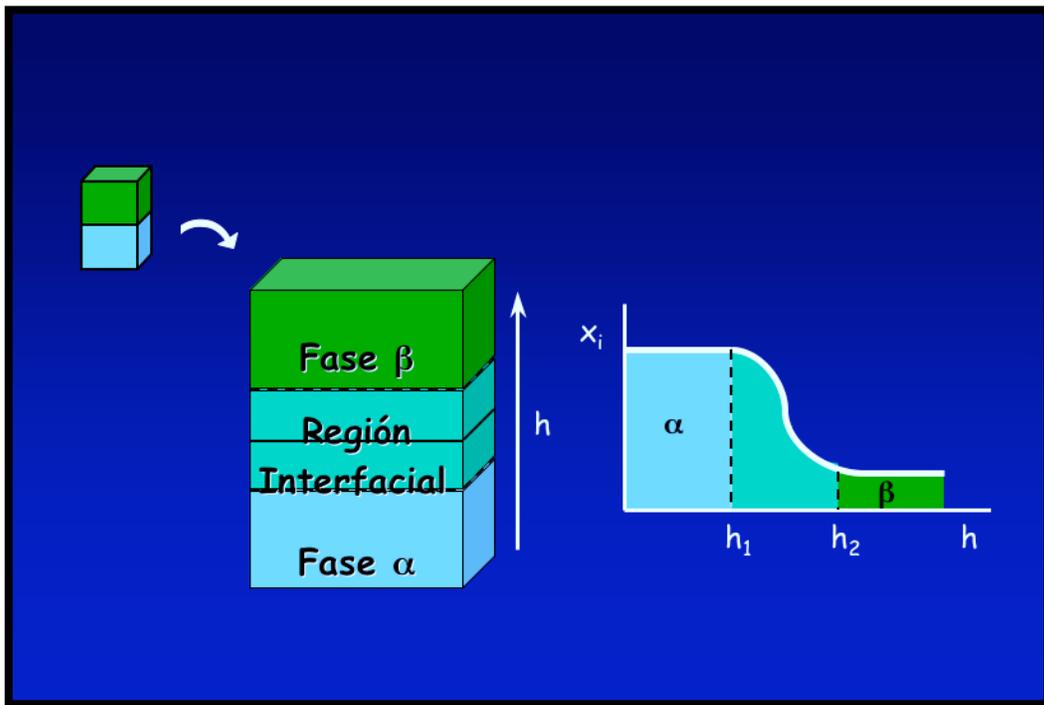


Figura 2-1. Variación de las propiedades en la interfaz <sup>[5]</sup>.

Se denomina interfaz a la región tridimensional de contacto entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en la que sus propiedades varían desde las correspondientes a la fase  $\alpha$  hasta

las de la fase  $\beta$ . Por ejemplo, si tenemos agua en contacto con su vapor, en equilibrio térmico y mecánico la propiedad concentración cambiará desde un valor alto en la fase líquida hasta un valor muy bajo en el vapor, observándose en la Figura 2-1. La interfaz es por tanto de una región no homogénea, cuyas propiedades intensivas cambian con la posición creando un perfil en medida que se avanza a través de ella<sup>[5]</sup>.

### 2.1.2 Fundamento.

La tensión superficial está causada por la atracción entre moléculas semejantes

y es la responsable de muchos de los comportamientos de los líquidos. Se llama *Fuerza de cohesión*.

Éstas fuerzas que afectan las moléculas son diferentes en el interior y en la superficie del líquido. De ésta manera en el seno del fluido cada molécula está sometida a una fuerza que en promedio se anulan, siendo así su energía bastante baja. Sin embargo en medida que la molécula se acerca a la superficie, las moléculas experimentan una fuerza atractiva hacia el interior del líquido, ya que básicamente son despreciables las interacciones del vapor. Las fuerzas intermoleculares quedan esquematizadas en la Figura 2-2<sup>[3,4]</sup>.

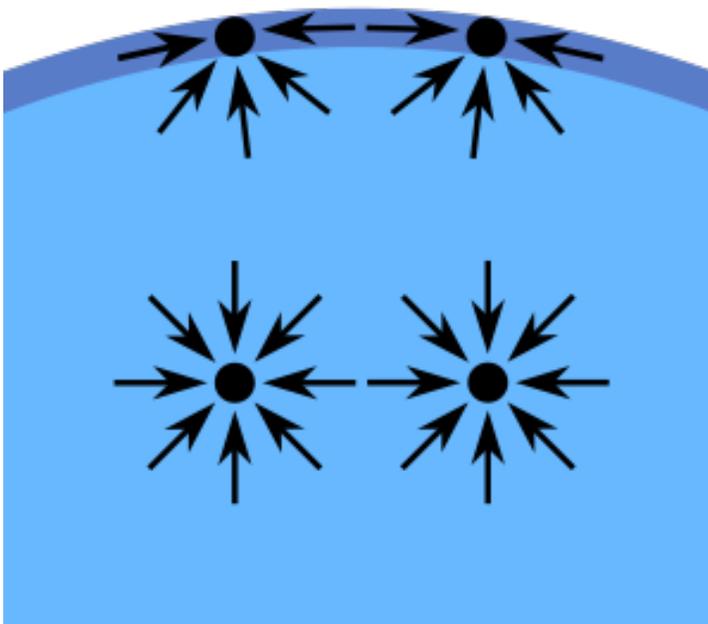


Figura 2-2. Diagrama de fuerzas entre moléculas de un líquido<sup>[38]</sup>.

Las fuerzas intermoleculares quedan esquematizadas en la Figura 2-2<sup>[3,4]</sup>.

Energéticamente, las moléculas localizadas en la superficie tiene una mayor energía promedio que las situadas en el bulto del líquido, por lo tanto la tendencia del sistema será disminuir la energía total, lo cual se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo

posible, por ello conocido que la interfaz esta constituida por apenas algunas capas de moléculas.

### 2.1.3 Propiedades.

La tensión superficial suele representarse mediante la letra griega  $\gamma$  (gamma); es común que en su uso termodinámico sea representada mediante  $\sigma$  (sigma) para evitar la confusión con los coeficientes de actividad. Sus dimensiones son expresadas en las unidades  $\frac{N}{m}$ ,  $\frac{J}{m^2}$  o  $\frac{dyna}{cm}$ , que es numéricamente igual a la razón de aumento de la energía libre de Gibbs superficial con el área.

Algunas propiedades conocidas de  $\sigma$  son <sup>[4,5]</sup>:

- Siempre cumplirá con la condición de ser  $\sigma > 0$ , ya que para aumentar el estado del líquido en contacto hace falta llevar más moléculas a la superficie, con lo cual disminuye la energía del sistema, de ésta manera queda explícito que  $\sigma$  es la cantidad de trabajo necesario para llevar una molécula a la superficie.
- $\sigma$  depende de la naturaleza de las fases puestas en contacto, así como de la temperatura y presión a la que esté sometida la mezcla. Cuando se habla de la tensión superficial de un líquido se hace referencia a un sistema compuesto por un líquido con su vapor. Teniendo en consideración que las interacciones con las moléculas de la fase gaseosa son despreciables debido a la diferencia de fuerzas cohesivas de ambas fase; normalmente, es común medirse la tensión superficial de cualquier líquido con respecto al aire o a cualquier otro gas inerte a baja presión de forma que la solubilidad del gas en el líquido sea despreciable y con ello  $\sigma$  no dependa de la fase gaseosa. El efecto de la presión suele ser muy pequeño ya que, en primera aproximación, es posible considerar las fases condensadas como incompresibles.
- El valor de  $\sigma$  depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en el seno del líquido. De esta forma, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión del líquido, mayor será su tensión superficial. Por ejemplo, considerando tres líquidos: hexano, agua y mercurio. En el caso del hexano, las fuerzas intermoleculares son de tipo fuerzas de Van der Waals. El agua, aparte de la de Van der Waals tiene interacciones de puente de hidrógeno, de mayor

intensidad, y el mercurio está sometido al enlace metálico, la más intensa de las tres. Así, la tensión superficial de cada líquido crece del hexano al mercurio.

- Para un líquido dado, el valor de la tensión superficial disminuye con la temperatura, debido al aumento de la agitación térmica, lo que redundaría en una menor intensidad efectiva de las fuerzas intermoleculares. El valor de  $\sigma$  tiende a cero conforme la temperatura se aproxima a la temperatura crítica  $T_c$  del compuesto. En este punto, se forma una fase continua donde no existe una interfaz definida entre ambos. Al existir solamente una fase,  $\sigma=0$ . Desde el punto de vista molecular, el aumento de la temperatura se traduce en una mayor energía cinética en las moléculas, lo que permite más fácilmente vencer las atracciones existentes entre ellas y pasar más fácilmente a la interfase.

En función a la gran importancia que representa la Temperatura en la propiedad se han desarrollado un conjunto de ecuaciones empíricas que ajustan bastante bien la medida de  $\sigma$  los líquidos puros a diferentes temperaturas:

i. Eötvös (1886): 
$$\sigma = \frac{k}{V_m^{2/3}}(T_c - T) ; V_m \text{ es el volumen molar del líquido,}$$
 para muchas sustancias  $k \approx 2.1 \text{ erg/K}$  ; para metales líquidos  $k \approx 0.5 \text{ erg/K}$  .

ii. Van der Waals (1894): 
$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n ; n \approx 11/9 \text{ (mayoría de los líquidos), } n \approx 0.8 \text{ para el agua y } n \approx 1 \text{ para metales líquidos.}$$

- La espontaneidad, desde el punto de vista termodinámico, como es conocido por el valor de la energía libre de Gibbs (G), en cuya determinación se deberá incorporar el trabajo  $\sigma dA$ . Para un sistema cerrado en el que no hay variación en el número de moléculas  $dA=0$ , se obtiene considerando la primera ley de la termodinámica, planteada:  $dU = dq + dw$ . La variación del calor se expresa en función de la entropía para un proceso reversible como  $dq = TdS$ . Considerando una relación de trabajo que implica únicamente presión y volumen debido al área superficial, se tiene:  $dw = -PdV + \sigma dA$ , sustituyendo cada una de las expresiones anteriores se obtiene una expresión global de la energía interna siendo:  $dU = TdS - PdV + \sigma dA$ .

Ahora con la definición de la Energía libre de Gibbs:  $G=H-TS=(U+PV)-TS$

Realizando la diferencial:  $dG=dU+PdV+VdP-TdS-SdT$

Sustituyendo la expresión global de energía interna en la anterior se obtiene:

$dG=VdP-SdT+\sigma dA$  , en caso de tener procesos a presión y temperatura constante, ambas diferenciales valen cero, lo que resulta en:  $dG=\sigma dA$  y por

lo tanto  $\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T} >0$  .

Dado que  $\sigma > 0$  , si  $dA < 0$  entonces  $dG < 0$  , es decir, las superficies interfaciales presentan una tendencia a contraerse de manera espontánea (proceso espontáneo). Es decir la energía libre de Gibbs aumenta en medida que aumenta la superficie y con ello la condición de equilibrio, a temperatura y presión constante, es que el sistema buscará reducir su área al mínimo, ya que  $G$  ha de hacerse mínima.

## 2.2 Medición de la Tensión Superficial

Existen numerosos métodos de medición de la tensión, los cuales se clasifican de acuerdo al principio que utilizan, mostrándose en la Figura 2-3.

### 2.2.1 Métodos basados en la medición en la Fuerza<sup>[4,6]</sup>.

Cómo es conocido la tensión es una fuerza por unidad de longitud, dichas experimentaciones tiene como principio medir la fuerza necesaria para “extender la película”, para provocar el arranque de la interfaz.

Los métodos basados en la fuerza tienen sus aplicación para las tres fases: un fluido (el cual puede ser un vapor o algún líquido), un líquido y un sólido.

Existen varios dispositivos que basan su medición en éste principio, siendo la placa de Whilhemmy y el anillo de duNouy.

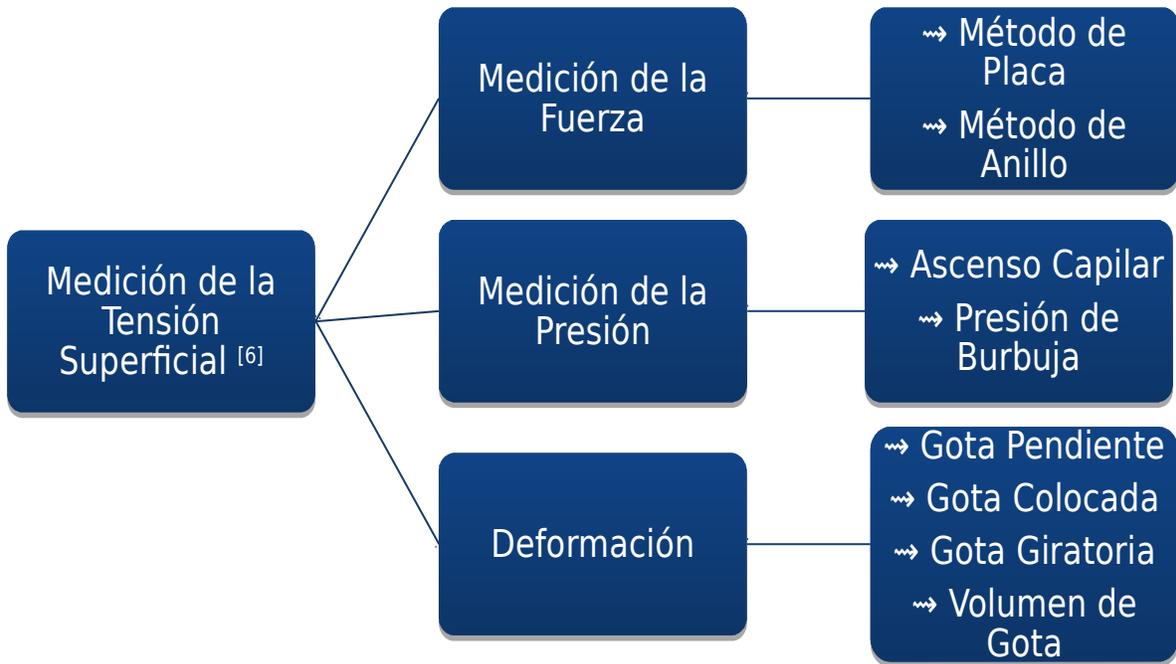


Figura 2-3. Clasificación de los Métodos de Medición de la Tensión Superficial.

#### 2.2.1.1 Método de Placa (Wilhelmy 1863)<sup>[4,6]</sup>.

Se utiliza una placa rectangular de dimensiones conocidas suspendida verticalmente en una balanza de precisión, se habla de una placa tan delgada como un cubreobjetos de microcopio. Uno de los lados de la placa se deja sumergir en el líquido líquido, como se observa en la Figura 2-4 (1) de manera que éste se moje (2), posteriormente se levanta poco a poco hasta que se forme una interfaz curva (3); por último se levanta por completo la placa hasta producir el arranque.

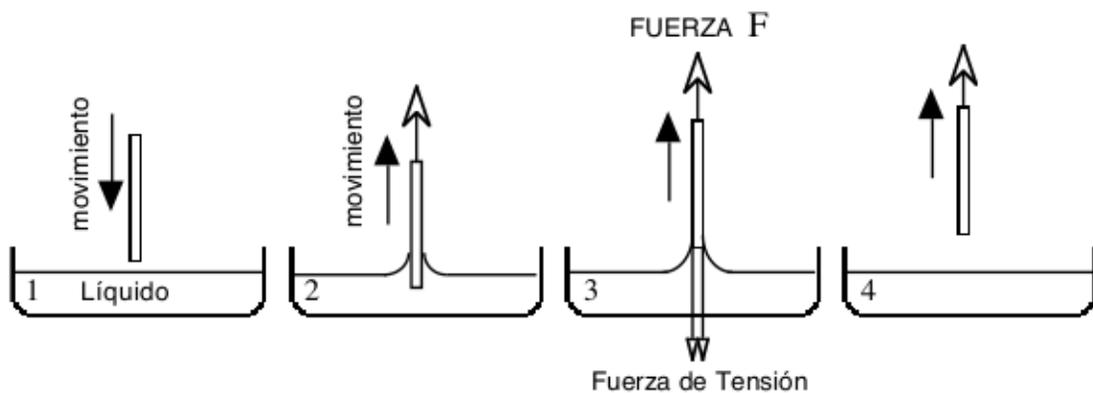


Figura 2-4. Método de placa de Wilhelmy<sup>[6]</sup>

La posición adecuada para medir la fuerza es justo antes del arranque, ahí se calcula el equilibrio de fuerzas, entre las fuerzas de tensión por dimensiones de la placa (por eso el factor 2) y la fuerza de levantamiento, mostrándose dicha esquematización en la Figura 2-5, correspondiendo al siguiente balance de fuerzas:

$$F = 2(L + e)\sigma \cos(\theta)$$

pero  $e \ll L$  y  $\theta = 0$

$$\sigma = \frac{F}{2L}$$

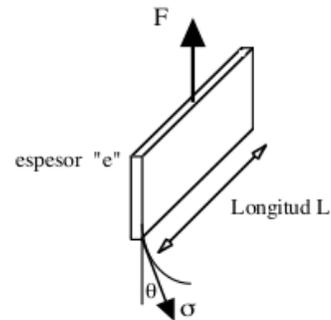


Figura 2-5. Balance de Fuerzas [6]

Como dato adicional es común que la placa se construya de platino levemente rugoso, con el fin de que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible y se pueda suponer igual a cero. La placa mide típicamente 29.9 mm de largo, y 0.1 mm de espesor en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm. La balanza en general es una balanza de torsión que el usuario manipula con una palanca. Ya existen modelos automáticos es los cuales el registrador monitorea la fuerza.

En si, la precisión de la medida está sólo limitada por el conocimiento de la geometría de la placa y la precisión de la balanza. Prácticamente la precisión máxima obtenida es de  $\pm 0.2 \text{ dinas/cm}$ , sólo con posibilidad de disminuirse si se trabaja en atmósfera inerte con precauciones extremas. Por lo tanto, en general la balanzas utilizadas son aparatos bastante económicos de 1500-2000 dólares americanos para un aparato manual; para un aparato automático o computarizado el costo es considerable a menos que se pretendan llevar a cabo demasiadas mediciones de mediciones al día.

Este tipo de medición es muy versátil ya que permite medir tensiones superficiales en un rango de  $70-30 \text{ dinas/cm}$  involucrando a soluciones acuosas,

siendo el agua pura su intervalo más alto y soluciones de detergentes el más bajo; su reproducibilidad es del 2%.

El método de placa de Wihelmy puede ser utilizado de igual forma para la interfases líquido-líquido.

#### 2.2.1.2 Método de Anillo (duNouy 1919) <sup>[4,6]</sup>.

El método del anillo de du Nouy es uno de los más conocidos y utilizados, además considerado por la literatura como de los más sencillos, en este caso se reemplaza la placa rectangular mencionada anteriormente por un anillo teórico suspendido horizontalmente, en forma perfectamente paralela con la interfaz del líquido a medir. El alambre circular de dimensiones conocidas, tiene un radio  $R$  y está hecho de un alambre de radio  $r$  resultante en un perímetro de  $L=4\pi R$ . Éste caso solo es válido si la diferencia de radios es significativa  $r \ll R$ , es decir cuando se habla de un alambre muy delgado.

La Figura 2-6 muestra un tensiometro de duNouy, el cuál como se observa consiste en la balanza de torsión que nos permitirá cuantificar la fuerza a la cual se incorpora como un aditamento el anillo (parte izquierda de la balanza), el líquido a estudiar se levanta en una plataforma hasta el anillo y se procede la medición.

El proceso es muy similar a la medición que por placa de Whilhelmy, tal cual se mostró en la Figura 2-4, sin embargo para éste caso la fuerza medida será la fuerza máxima que proporcione la balanza de torsión, ésta medición se hace cuando el anillo se haya liberado de la película.

La obtención de la tensión superficial se rige por:

$$F=4\pi R\sigma f \tag{2-1}$$

Donde  $F$  es la fuerza máxima obtenida de la balanza de torsión,  $R$  es el radio del anillo, mientras que  $f$  en un factor de corrección empírico utilizado para este método, este es posible encontrarlo en literatura, ya que existen extensas tablas de  $f$  en función de  $R$  y  $r$ . El uso de la relación 2-1 ha proporcionado buenos resultados a distintos experimentadores que han utilizado la técnica.

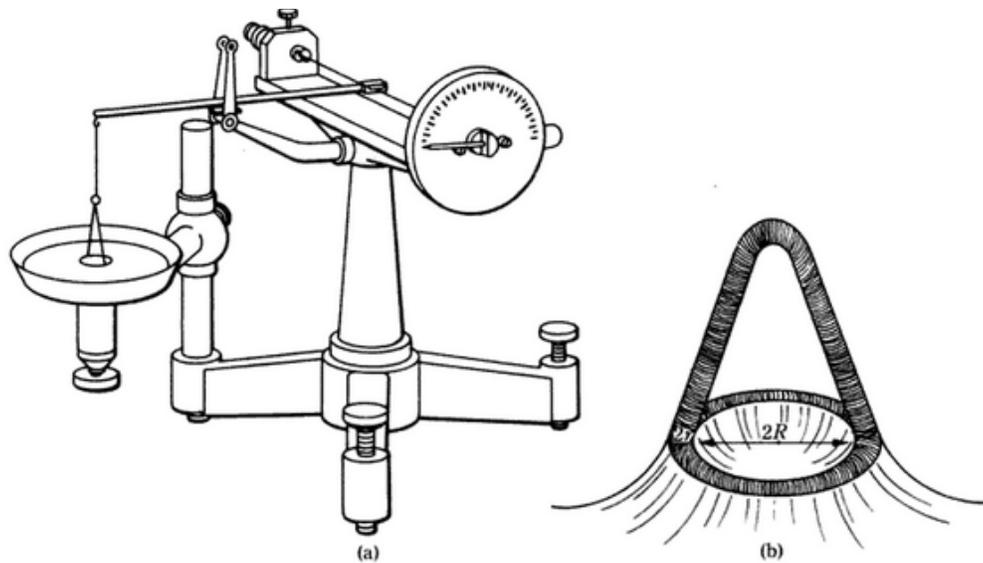


Figura 2-6. (a) Tensiometro de duNouy (b) Detalles del Anillo <sup>[4]</sup>

Cómo en el caso de la placa de Whilhelmy, se puede también medir tensiones interfaciales, aunque en éste caso se presenta un problema adicional, al saber el tiempo de equilibración, ésto debido a que se modifica la superficie al arrancar el anillo, particularmente en la parte donde se ejerce la tensión. En consecuencia, se propone una serie de mediciones de tensiones máximas hasta alcanzar el equilibrio.

### 2.2.1.3 Otros métodos <sup>[6]</sup>.

Se han propuesto un gran número de variantes a los métodos de la placa y del anillo.

El método del estribo consiste en medir la fuerza de contacto trifásico de un segmento de alambre de platino ubicado horizontalmente, cumple con la funcionalidad del método de la placa pero con el principio del método del anillo. Por cumplir el mismo principio que el anillo requiere de ciertas correcciones.

Se ha propuesto también el uso de la barra vertical de diámetro relativamente grande, la cual al levantarse genera un menisco al despegarse de la superficie. Éste método es prácticamente la parte externa del método del anillo, lo que representa

los mismo inconvenientes, con la desventaja de que la línea de contacto trifásica es aún menor, siendo en ocasiones difícil determinar el ángulo de contacto y el esfuerzo máximo..

Sin embargo éste aparato si tiene una utilidad, y es para medir la velocidad con la cual se desliza la frontera trifásica, algo directamente relacionado con las fuerza de adhesión del líquido sobre el sólido. Investigadores actualmente lo han llado burdamente “pegosímetro”.

Cierto es que la teoría de desplazamiento de un contacto trifásico esta todavía en sus primeros pasos, por ejemplo, el Prof. P de Gennes, premio Nobel de Física de 1992, publicó en 1985 los primeros trabajos sobre el cambio de ángulo de contacto con la velocidad de desplazamiento. En consecuencia ésta medida de pegosidad se mantiene aún en sus primeros desarrollos.

### 2.2.2 Métodos basados en la medición de la Presión<sup>[6]</sup>.

Los métodos basados en la medición de presión se basan en la aplicación de la ecuación de capilaridad de Laplace, la cual indica que existe una diferencia de presión además de una interfaz curva.

$$\Delta P = \sigma H \quad (2-2)$$

Donde  $H$  es la curvatura promedio de la interfase en el punto máximo o mínimo.

La curvatura promedio es obtenida como el promedio entre las dos curvaturas principales, nombradas  $R_1$  y  $R_2$  en el punto:

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2-3)$$

Si la curvatura es esférica, lo que puede considerarse si la gravedad no deforma la interfaz, es decir cuando el área de la curvatura es pequeña, entonces se puede asumir:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (2-4)$$

### 2.2.2.1 Ascenso Capilar <sup>[6]</sup>.

Si se coloca un tubo capilar mojable al líquido en estudio, se puede observar como el líquido asciende a través de él. El equilibrio, se puede describir con las ecuaciones conocidas como la ley de la hidrostática y la ley de Laplace.

La Figura 2-7 muestra el proceso básico de un ascenso capilar el cual se describe de la siguiente manera:

- Entre el punto A y el B, la diferencia de presión es cero por estar al mismo nivel (  $\Delta P=0$  ).
- Entre el punto B y el punto C, se considera una interfaz plana, es decir una interfaz plana por lo que el diferencial de presión es 0, (  $\Delta P=0$  ).
- Entre el punto C y el punto E, se considera un gas de densidad despreciable, se aplica la ley de la hidrostática,  $\Delta P=\rho gh=0$  , porque,  $\rho=0$  .
- Entre el punto D y el punto E situado en el exterior de la interfaz curva, se cumple la ecuación de Laplace la cual indica:

$$P_E - P_D = \Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2-5)$$

donde  $r$  es el radio de la curvatura de la interfaz, ya que se supone que por ser pequeño el menisco es esférico así como que el ángulo de contacto es 0.

Por la ley de de la hidrostática  $P_D = P_A - \rho gh$

Combinando estas ecuaciones se obtiene:

$$\rho gh = \frac{2\sigma}{r} \quad (2-6)$$

Así es posible relacionar el ascenso capilar  $h$  con la tensión interfacial  $\sigma$  .

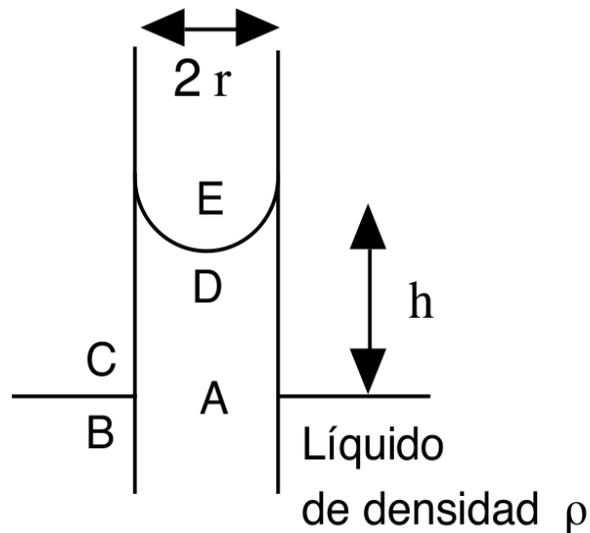


Figura 2-7. Ascenso Capilar en el caso de una mojabilidad Ideal <sup>[6]</sup>.

#### 2.2.2.2 Presión de Burbuja <sup>[4,6]</sup>.

Se conoce que al colocar un tubo dentro de un líquido y se inyecta un gas dentro del mismo será formada una burbuja, como se observa en la Figura 2-8 del lado izquierdo. Se demuestra que la presión ejercida pasa por un máximo cuando el diámetro de la burbuja iguala al del tubo capilar.

Así, si el diámetro excede éste valor, crece y se despeja del capilar, por ello la formación de se tiene que hacer de manera controlada. Un cálculo similar al del método de ascenso capilar rige este método, esto a la expresión de la presión máxima:

$$P = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad (2-7)$$

basicamente el gas para general la burbuja debe de vencer la presión capilar más la presión hidrostática.

Éste es un buen método para medición en una planta industrial, sin embargo no proporciona la precisión requerida para ser utilizado en un laboratorio.

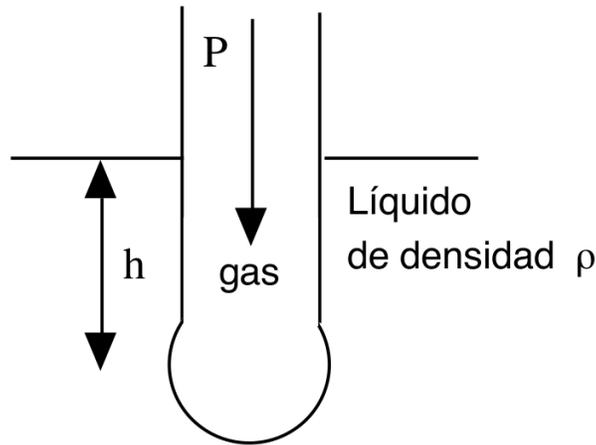


Figura 2-8. Presión de Burbuja <sup>[6]</sup>

### 2.2.3 Métodos basados en la Deformación <sup>[6]</sup>.

Estos metodos se basan en la deformación total o parcial de la interfaz a parir de fuerzas gravitatorias, considerando incluso el aumento o disminusión de esta.

Para que las fuerzas de gravedad, ya sea natural o artificial, tenga un efecto significativo para generar un cambio, se requiere que el término de presión hidrostática (  $\rho gh$  ) sea notable, lo que implica que ya sea que  $h$  o  $g$  sean representativos, independientemente de la densidad del fluido

#### 2.2.3.1 Elementos de la Teoría General.

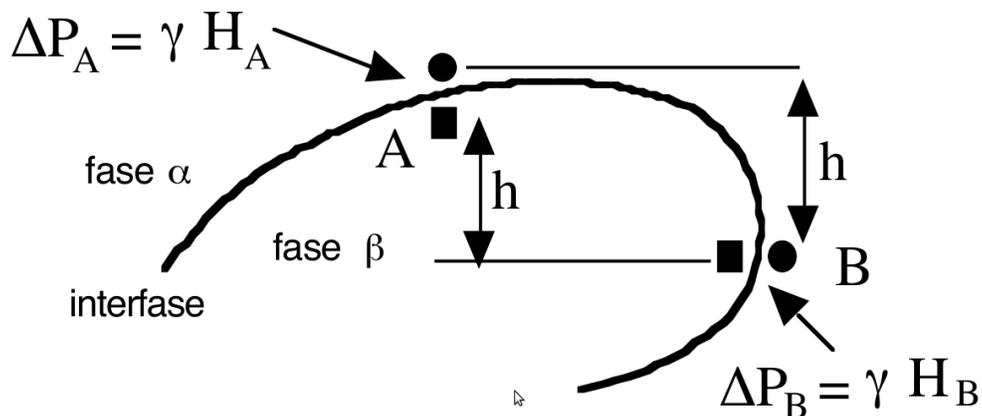


Figura 2-9. Principio de los métodos basados sobre la deformación <sup>[6]</sup>.

Se toman dos puntos A y B de la superficie en dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , por lo que se pueden escribir 4 ecuaciones usando la Figura 2-9 de la referencia 6.

- Ecuación de la hidrostática aplicada a cada una de las fases, es decir de un lado entre el punto A en la fase  $\alpha$  ( $A\alpha$ ) y el punto B en la fase  $\alpha$  ( $B\alpha$ ), y del otro lado entre el punto A en la fase  $\beta$  ( $A\beta$ ) y el punto B en la fase  $\beta$  ( $B\beta$ ),  $\rho_\alpha$  y  $\rho_\beta$  son las densidades de los fluidos, así como la altura es positiva o negativa según la dirección del vector.

$$P_{A\alpha} - P_{B\alpha} = \rho_\alpha g h \quad (2-8)$$

$$P_{A\beta} - P_{B\beta} = \rho_\beta g h \quad (2-9)$$

- Ecuación de Laplace al atravesar la interfase en el punto A y en el punto B.

$$\Delta P_A = P_{A\alpha} - P_{A\beta} = \sigma H_A \quad (2-10)$$

$$\Delta P_B = P_{B\alpha} - P_{B\beta} = \sigma H_B \quad (2-11)$$

•

El signo  $\Delta P$  es tal que la presión es mayor de lado concavo de la interfase.  $H_A$  y  $H_B$  son las curvaturas promedio de la interfase en los puntos A y B.

Conociendo las densidades, la aceleración de la gravedad, midiendo  $h$  y las curvaturas  $H_A$  y  $H_B$ , es posible deducir la tensión.

Sin embargo, existe un problema considerable en la medición de las curvaturas. Sí cada curvatura depende de la variación de la pendiente de la tangente de la curva correspondiente, hállese segunda derivada. Ya es complicado precisar la pendiente de la tangente de una curva, por lo que resulta muy impreciso estimar la variación de la pendiente de la tangente entre un punto y un punto vecino.

La Figura 2-10 indica la tangente y la normal a la curva en los puntos vecinos D y F. La intersección de ambas normales se hace en C. Cuando el punto F tiende al punto D la posición del punto C se llama centro de curvatura y la distancia DC es el radio de la curvatura. En la práctica encontrar el punto C es extremadamente difícil, llegando a ocurrir un error del 100%.

En la práctica existe un error experimental recurrente sobre las medidas de curvatura promedio  $H$ , ésto cuando se recuerda que se deben medir las dos

principales curvaturas de la superficie y calcular el promedio, es obvio que el método no puede basarse sólo en ésta medición, y que muchas veces la elección de las dos principales curvaturas no es la adecuada.

Aunque existen dos formas de resolver el problema:

- (1) Se buscan uno o dos puntos con interfases sencillas de medir, es decir que la interfase posea una forma plana, cilíndrica o esférica, en cuyo caso una medición de longitud permite hallar la curvatura.
- (2) Se deduce analítica o numéricamente la ecuación de la interfase en el caso dado, y se busca una propiedad característica, basada obviamente entre propiedades medibles, que permita deducir la tensión superficial.

En ambos casos se sustituye la situación de medir una curvatura por la medición de longitud, lo cual es mucho más fácil en la práctica.

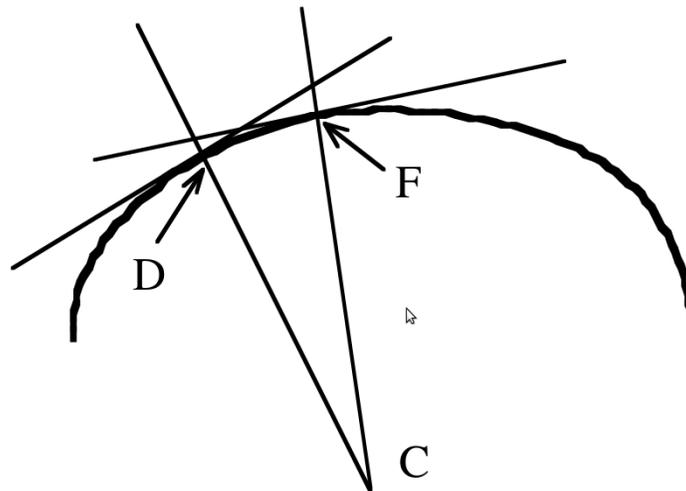


Figura 2-10. Geometría de la medición de la Curvatura<sup>[6]</sup>.

Los métodos basados en esta teoría son:

- Gota pendiente.
- Gota Colocada.
- Gota Giratoria.
- Volumen de gota.

## 2.3 Modelado de la Tensión Superficial

En ciencias aplicadas, un modelo termodinámico es uno de los tipos de modelos científicos que emplea algún tipo de formulismo matemático para expresar relaciones termodinámicas, proposiciones sustantivas de hechos, variables, parámetros, entidades y relaciones entre variables de las operaciones, para estudiar comportamientos de sistemas o fenómenos.

Particularmente la tensión superficial puede subdividirse su manejo en dos clases, cuando se trabaja para líquidos puros y para mezclas.

### 2.3.1 Modelado de la Tensión Superficial de Líquidos Puros<sup>[8]</sup>.

En el cálculo y modelado de la tensión superficial de los líquidos puros son conocidos métodos empíricos como la Correlación de Macleod Sugden o la correlación de Ley de Estados Correspondientes, que permiten buenas aproximaciones. También con la dependencia conocida de la tensión superficial de la temperatura, es posible basar una relación, de algunas sustancias, directamente proporcional una propiedad de la otra, básicamente una tendencia lineal, el desglose de fórmulas se hace a continuación.

- Correlación de Macleod-Sugden

Es una relación entre la densidad del líquido y la del vapor.

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho_L - \rho_V) \quad (2-12)$$

Hace uso del Parámetro "Paracoro" el cual es dependiente de la estructura de la molécula.

- Correlación de los Estados Correspondientes

Existe una serie de relaciones que permiten calcular la tensión superficial, la propuesta por Miller en 1963.

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (2-13)$$

Donde  $Q = 0.1196 \left[ 1 + \frac{\ln(p_c / 1.01325) T_{br}}{1 - T_{br}} \right]$  (2-14)

Considerando la temperatura en kelvins y la presión en bar.

Así, Pitzer, en función a lo anterior, dió una serie de relaciones para la tensión superficial en términos de  $P_c$  y  $T_c$  así como del factor acéntrico  $\omega$ .

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \frac{1.86 + 1.18\omega}{19.05} \left[ \frac{3.75 + 0.91\omega}{0.291 - 0.08\omega} \right]^{2/3} (1 - T_r)^{11/9} \quad (2-15)$$

Cómo segunda opción Zuo y Stenby calcularon la tensión superficial reducida a partir la  $T_c$  y el  $V_c$ , usando  $T_c$  y la  $P_c$  de acuerdo a partir de:

$$\sigma_r = \ln \left( 1 + \frac{\sigma}{T_c^{1/3} P_c^{2/3}} \right) \quad (2-16)$$

Por ultimo un tercer procedimiento es usado para líquidos no polares, por lo que no ofrece buenos resultados para compuestos que exhiben puentes de hidrógeno fuertes. La propuesta la hacen Sastri y Rao en 1995 con la siguiente ecuación:

$$\sigma = K P_c^x T_b^y T_c^z \left[ \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right]^m \quad (2-17)$$

donde los factores quedan definidos según los autores en la siguiente tabla.

Tabla 2-1. Factores ecuación 2-17

	K	x	y	z	m
Alcoholes	2.28	0.25	0.175	0	0.8
Acidos	0.125	0.50	-1.5	1.85	11/9
Otros	0.158	0.50	-1.5	1.85	11/9

- Variación con la temperatura

Teniendo una correspondencia directa de la Temperatura Reducida.

$$\sigma \propto (1 - T_r)^n \quad (2-18)$$

Donde  $n$  varia del 0.8 para alcoholes y de 1.22 a 11/9 para otros componentes.

Para el caso de valores de  $T_r$  entre 0.4 y 0.7 la diferencial de la tensión superficial con respecto a la temperatura es básicamente constante por lo que se puede hacer su representación lineal.

$$\sigma = a + bT \quad (2-19)$$

donde a y b depende de los materiales.

### 2.3.2 Modelado de la Tensión Superficial de Mezclas<sup>[7,8]</sup>.

La tensión superficial de una mezcla líquida no es una función tan simple como la de los líquidos puros, por el hecho de que la composición de la superficie es diferente a la concentración del bulto del líquido, lo que impide hacer correlaciones lineales muchas veces permisibles para puros.

Para el caso de las mezclas se conocen métodos que se pueden subdividir en dos clases, aquellos que tienen una deducción empírica y aquellos que pueden ser llamados como teóricos que están basados en relaciones termodinámicas que permiten correlacionar y así relacionar el cálculo de la propiedad. Un desglose general de los modelos de cálculo se pueden observar en el Figura 2-21.

#### 2.3.2.1 Modelos Empíricos

La correlación de Macleod-Sudgen<sup>[8]</sup> para mezclas tiene un formalismo similar al de compuestos puros sin embargo tiene que tomar en cuenta las fases y el cambio de concentración entre ellas, por lo que la deducción queda definida:

$$\sigma_m = \left[ [P_{Lm}] \rho_{Lm} - [P_{Vm}] \rho_{Vm} \right]^n \quad (2-20)$$

Donde  $\sigma_m$  = tensión superficial de la mezcla en dina/cm.

$[P_{Lm}]$  = Parámetro Paracoro de la fase líquida de la mezcla.

$[P_{Vm}]$  = Parámetro Paracoro de la fase Vapor de la mezcla.

$\rho_{Lm}$  = Densidad de la fase líquida de la mezcla, mol/cm<sup>3</sup>.

$\rho_{Vm}$  = Densidad de la fase vapor de la mezcla, mol/cm<sup>3</sup>.

Considerando que es una mezcla, Hugill y van Welsenes (1986) recomiendan, correlacionar el Parámetro Paracoro con todos los componentes que intervienen en la mezcla. Como se propone a continuación:

$$[P_{Lm}] = \sum_i \sum_j x_i x_j [P_{ij}] \quad (2-21)$$

$$[P_{Vm}] = \sum_i \sum_j y_i y_j [P_{ij}] \quad (2-22)$$

Donde el Parámetro Paracoro para un par binario es:

$$[P_{ij}] = \lambda_{ij} \frac{[P_i] + [P_j]}{2} \quad (2-23)$$

Donde  $[P_i]$  es el parámetro Paracoro del componente  $i$  y a su vez del componente  $j$ . En el caso de  $\lambda_{ij}$  éste se determina partir de datos experimentales y es característico para cada sistema a tratar. La  $n$  de la ecuación (2-24), por su parte es asignada directamente por la presión a la que está sometida el sistema, teniendo en general ya valores preestablecidos para sistemas que ya se han trabajado en ciertos rangos de presiones.

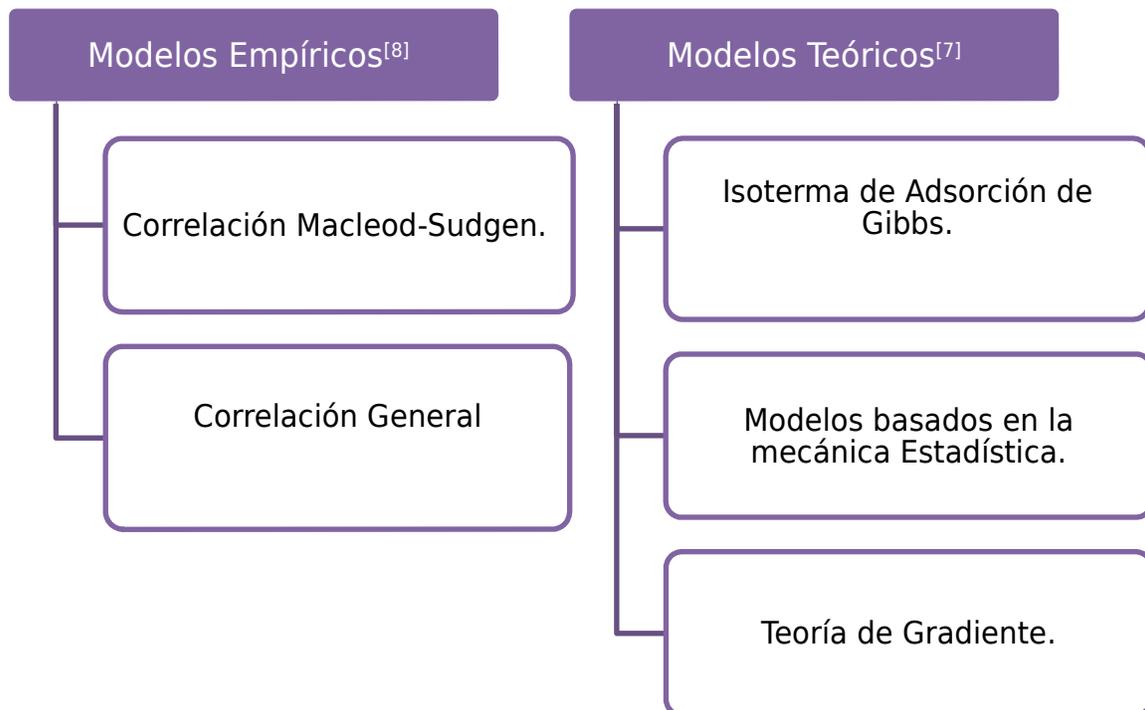


Figura 2-11. Modelado de la Tensión Superficial en Mezclas.

Otra buena estimación de tensión superficial es la proporcionada por Correlación General<sup>[8]</sup>, la cual consiste en una sumatoria con una corrección exponencial con la finalidad de principalmente obtener la curvatura de las mezclas no ideales, asumiéndose un valor para éste exponente según el sistema en uso, queda expresada de la siguiente manera:

$$\sigma_m^r = \sum_i^n x_i \sigma_i^r \quad (2-24)$$

Donde  $r=1$  para la mayoría de las mezclas de hidrocarburos, lo que predice un comportamiento lineal cuando se grafica la tensión superficial contra la composición. Para comportamientos no lineales  $r$  varía entre -1 y -3 dependiendo de la mezcla.

Dentro de la correlación general excluye las mezclas acuosas ya que en general, las mezclas no acuosas muestran un dependencia lineal de la composición, sin embargo las mezclas que contienen agua poseen características altamente no lineales, así Szyszkowski propuso una correlación mostrada a continuación:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_w} = 1 - (0.411) \log\left(1 + \frac{x}{a}\right) \quad (2-25)$$

Donde  $\sigma_w$  = Tensión Superficial del agua pura.  
 $x$  = Fracción molar del material orgánico.  
 $a$  = Constante característica del material orgánico.

Meissner y Michaels (1949) proporcionan un listado de valores de  $a$  para un conjunto de sustancias que pueden aplicarse para la ecuación (2-29).

### 2.3.2.2 Modelos Teóricos

Son modelos basados en relaciones termodinámicas, y teniendo en consideración el hecho que la concentración del bulto, el diferente a la de la interfaz, situación que el general lo métodos empíricos no toman cuenta.

En primera instancia tenemos la propuesta de Sprow y Prausnitz en 1966, la cual fue obtenida a partir de una integración desde las condiciones de bulto hasta las condiciones de la interfase de la Isoterma de Adsorción de Gibbs<sup>[8]</sup>, a su vez considerando una igualdad entre el área del componente puro y el área parcial molar del componente quedando descrita como a continuación:

$$\sigma_m = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^\sigma \gamma_i^\sigma}{x_i \gamma_i} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2-26)$$

$$\sum_i x_i^\sigma = 1 \quad (2-27)$$

Donde  $\sigma_m$  = Tensión Superficial de la Mezcla dina/cm.

$\sigma_i$  = Tensión superficial del componente puro i dina/cm.

$R$  = Constante Universal de los Gases.

$A_i$  = Área superficial del componente i, cm<sup>2</sup>/mol.

$T$  = Temperatura, K.

$x_i$  = Fracción mol del componente i en la fase bulto.

$x_i^\sigma$  = Fracción mol del componente i en la superficie.

$\gamma_i$  = Coeficiente de Actividad del componente i en la fase bulto

$\gamma_i^\sigma$  = Coeficiente de Actividad del componente i en la superficie.

En terminos generales el coeficiente de actividad, puede ser calculado por cada uno de los modelos solución conocidos, siendo UNIFAC el más utilizado. Para el área superficial por su parte se propone el procedimiento de Suarez (1989)<sup>[14]</sup>, el cual propone tres formas principales de calcular el área:

1. El método de UNIFAC, el cual fue derivado por Abraham y Prausnitz en 1975, generando valores en cm<sup>2</sup>/mol.

$$A_i = 2.5 \times 10^9 \sum_k v_{k,i} Q_k \quad (2-28)$$

Donde:  $v_{i,k}$  = Número de grupos de tipo k en las moléculas i.

$Q_k$  = Parámetro de área de UNIFAC de grupo k.

2. El método de Paquette (1982) por su parte, es un formalismo que hace uso de los volúmenes de bulto y crítico para la obtención de resultados. El uso de ésta es recomendable para mezclas no acuosas.

$$A_i = 1.021 \times 10^8 V_c^{6/15} V_b^{4/15} \quad (2-29)$$

3. El último es únicamente incorporar los valores propuestos por el mismo Suárez, los cuáles son obtenidos mediante ajustes a partir de los propios datos experimentales, menciona algunos compuestos de los cuales se puede hacer uso.

Dentro de los modelos más modernos de cálculo de la Tensión superficial tenemos aquellos basados en la mecánica estadística<sup>[7]</sup>, siendo quizá la más conocida la formulada por Escobedo y Mansoori, la cual involucra en la deducción el formulismo de la Ley de Estados Correspondientes, por su precisión siendo posible aplicar a mezclas polares y no polares. La descripción se muestra a continuación:

$$\sigma = [(1 - Tr)^{0.37} \exp\left(\frac{0.30066}{Tr} + 0.84442 Tr^9\right) x ([P]_L \rho_L - [P]_V \rho_V)]^4 \quad (2-30)$$

$$[P] = \left\{ \sum_i \sum_j [x_i x_j \left(\frac{P_{c,ij}}{T_{c,ij}}\right)^{7/3} [P]_i^2 [P]_j^2 (1 - m_{ij})] \right\}^{1/4} x \left\{ \sum_i \sum_j [x_i x_j \left(\frac{T_{c,ij}}{P_{c,ij}}\right)^{1/12}] \right\} \quad (2-31)$$

ó  $[P] = \sum_i x_i [P_i] \quad (2-32)$

$$T_c = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( \sqrt[3]{T_{c,ii}/P_{c,ii}} + \sqrt[3]{T_{c,ij}/P_{c,ij}} \right)^3 (1 - k_{ij}^{RM}) \sqrt{T_{c,ii} T_{c,ij}}}{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( \sqrt[3]{T_{c,ii}/P_{c,ii}} + \sqrt[3]{T_{c,ij}/P_{c,ij}} \right)^3} \quad (2-33)$$

$k_{ij}^{RM}$  es un parametro de interacción que depende del componente puro a la temperatura  $(T_{c,ii})$  y presión crítica  $(P_{c,ii})$ , siendo tambien dependiente del factor de compresibilidad. Los subíndices L y V denotan las fases líquido y vapor en cada una de las fórmulas.

Otro método muy utilizado es la Teoría de Gradiente<sup>[7]</sup> propuesta por Winterfeld et al. y retomado por Kirkwood-Buff's, que al igual que los métodos basados en la mecánica estadística poseen gran precisión por lo que es posible aplicarlo en soluciones polares y no polares incluyendo mezclas acuosas siendo las más difíciles de predecir su comportamiento; el error del método está por debajo del 3%. El método de la expresión queda descrito en la siguiente manera:

$$\sigma = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \Psi_{ij} \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (2-34)$$

Donde  $\phi_i$  es la fracción volumétrica del componente  $i$ .  $\Psi_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria calculada a partir de datos experimentales, aunque Perry y Green consideran este parámetro igual a uno en la expresión.

Cómo se mostró los modelados empíricos muestran gran facilidad de cálculo sin embargo sus aproximaciones teniendo muy buenos resultados para mezclas ideales lo que las descarta para las de interés, en el caso de los modelos teóricos se decide hacer uso de la ecuación de adsorción de Gibbs, debido a su facilidad de cálculo en comparación con los otros dos métodos, además es la que permite hacerle las modificaciones en cuestión.

#### 2.3.2.3 Estado del arte sobre el Modelado de Tensión Superficial de Mezclas.

A diferencia de otros temas de investigación, el modelado de la Tensión interfacial se ha visto limitado. La fuente Scopus reporta un total de 103 artículos correspondientes a la búsqueda de “Modelado de tensión superficial para mezclas binarias”, teniendo su mayor auge a partir del año 2000. La Figura 2-12 muestra estadísticamente el desarrollo de temas que involucran el tema.

Al indagar en los 103 artículos encontrados se encuentra que en su mayoría los materiales desarrollados involucran el estudio y modelado de la tensión interfacial de hidrocarburos y su interacción con algún surfactante así como hidrocarburos y su movilidad con gases inertes como  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ , una cantidad considerable de ellos trabajando el mismo formalismo de cálculo, aunque cierto es que cualquier hidrocarburo se comporta idealmente. Analizando esto, se justifica principalmente en que la industria petrolera y el estudio de mejoras en las extracción terciaria ha cobrado gran auge tanto en el país como en el mundo, cierto es que el investigar en dicha área seguirá siendo redituable por varios años más.

Suárez et al. <sup>[14]</sup>, es quien propone un modelo aplicable a soluciones no ideales bajo el formalismo de interés, publicado en 1989 titulado “*Prediction of surface tension of nonelectrolyte solutions*”, este no solo será la referencia del método sino también el punto de comparación de los resultados.

Modelado de Tensión superficial para Mezclas Binarias

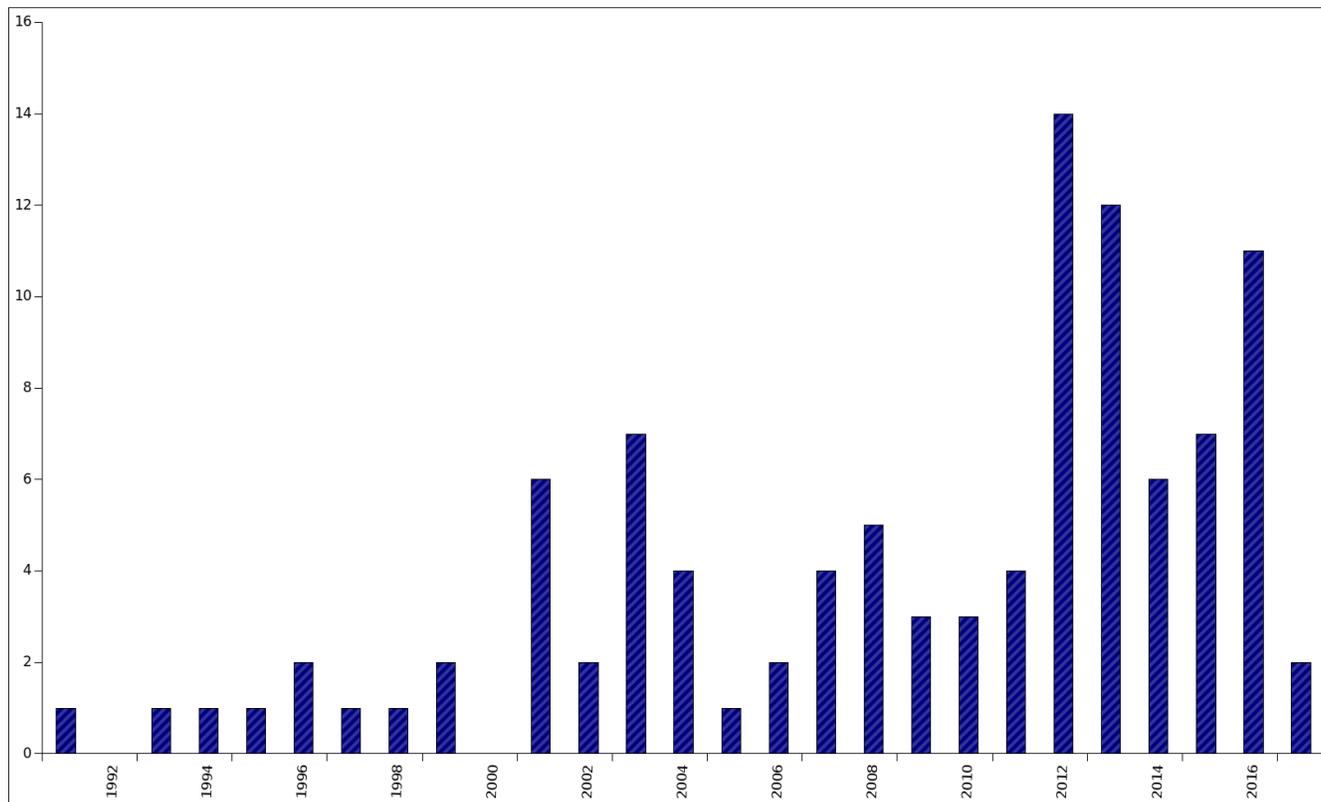


Figura 2-12. Modelado de la tensión superficial de mezclas binarias (1957-2017) <sup>[9]</sup>

## Capítulo 3

### Descripción del Modelo Desarrollado

El modelo desarrollado se planteó para soluciones no ideales, es decir que exhiben una desviación considerable de la ley de Raoult (tendencia Lineal). Debe ser válido en un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

La mayoría de los modelos disponibles para la tensión superficial de mezclas líquidas están basados en la ecuación de adsorción de Gibbs, la cual asume que la capa superficial puede ser tratada como una fase única localizada entre las fases globales del líquido y el vapor. Ésta es también la base del modelo propuesto, ya que ésta presenta una estrategia de modelado relativamente simple y de características semiempíricas.

Sprow y Prausnitz en 1966<sup>[8]</sup> proponen una expresión a partir de la termodinámica clásica para una mezcla multicomponente, deducida a partir de la Isoterma de adsorción de Gibbs integrada desde las condiciones de bulbo hasta las condiciones de superficie.

$$\sigma_m \bar{A}_i = \sigma_i A_i + RT \ln \frac{x_i^\sigma \gamma_i^\sigma}{x_i \gamma_i} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (3-1)$$

donde  $\sigma_i$  es la tensión superficial del compuesto puro  $i$ ,  $\bar{A}_i$  es el área superficial parcial molar del compuesto  $i$  en la mezcla,  $A_i$  es el área superficial molar del compuesto puro  $i$ ,  $T$  es la temperatura,  $x_i^\sigma$  y  $x_i$  son las fracciones molares del compuesto  $i$  en la superficie y en el líquido global, mientras que  $\gamma_i^\sigma$  y  $\gamma_i$  son los coeficientes de actividad del compuesto  $i$  en la superficie y en el líquido global, respectivamente.

Haciendo la consideración que hace Suárez y cada una de las referencias que utilizan este formalismo de modelado, incluso en mismo Prausnitz, la ecuación se simplifica haciendo la consideración de igualar el área parcial molar del componente puro al área del componente puro.

$$\bar{A}_i = A_i (i=1,2,\dots,N) \quad (3-2)$$

De esta simplificación, nace la ecuación de absorción de Gibbs, numerada anteriormente como (2-30), adicionalmente (2-31).

$$\sigma_m = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^\sigma \gamma_i^\sigma}{x_i \gamma_i} (i=1,2,\dots,N) \quad (2-26)$$

$$\sum_i x_i^\sigma = 1 \quad (2-27)$$

Donde  $\sigma_m$  = Tensión Superficial de la Mezcla dina/cm.

$\sigma_i$  = Tensión superficial del componente puro i dina/cm.

$R$  = Constante Universal de los Gases.

$A_i$  = Área superficial del componente i, cm<sup>2</sup>/mol.

$T$  = Temperatura, K.

$x_i$  = Fracción mol del componente i en la fase bulto.

$x_i^\sigma$  = Fracción mol del componente i en la superficie.

$\gamma_i$  = Coeficiente de Actividad del componente i en la fase bulto

$\gamma_i^\sigma$  = Coeficiente de Actividad del componente i en la superficie.

La aplicación de estas dos últimas ecuaciones requiere el conocimiento de  $\sigma_i$  las cuales pueden ser estimadas u obtenidas de datos experimentales a la temperatura de interés, y de  $\gamma_i$  los cuales a su vez pueden ser estimados a partir de modelos de solución tales como NRTL, UNIQUAC o UNIFAC a las composiciones ( $x_i^\sigma$  y  $x_i$ ) y temperatura de interés. Para una mezcla líquida de composición ( $x_i^\sigma$ ) y temperatura conocidas, las dos ecuaciones de arriba representan  $N+1$  ecuaciones con  $N+1$  incógnitas ( $\sigma$  y  $N$  valores de  $x_i^\sigma$ ). Dichas incógnitas serán resueltas mediante el uso de un procedimiento iterativo tal como NewtonRaphson, cabe resaltar que para el uso del método numérico fue necesario la generación de una sola ecuación a partir de las dos propuestas e inicializar de primera instancia con  $x_i^\sigma$ .

Se propone el uso de la fugacidad como determinante en el calculo de la tensión superficial. Ésto haciendo la igualdad termodinámica de los coeficientes de actividad y los de fugacidad, quedando descrita de la siguiente manera:

$$\frac{\gamma_i^\sigma}{\gamma_i} = \frac{\phi_i^\sigma}{\phi_i} \quad (3-3)$$

El motivo de proponer la igualdad (3-3) es que el coeficiente de actividad se considera altamente dependiente de la temperatura, sin embargo el coeficiente de fugacidad permite capturar cambios por presión que en algunas soluciones pueden influir considerablemente en la tensión superficial.

De ésta manera la ecuación de adsorción de Gibbs modificada, queda especificada así, incorporando los coeficientes de fugacidad y la consideración que es binaria la mezcla a tratar:

$$\sigma_m = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_i^\sigma \phi_i^\sigma}{x_i \phi_i}; i=1,2 \quad (3-4)$$

$$\sum_i x_i^\sigma = 1 \quad (3-5)$$

Donde unicamente quedan definidos los coeficientes de Fugacidad.

$\phi_i$  = Coeficiente de Fugacidad del componente i en la fase bulto

$\phi_i^\sigma$  = Coeficiente de Fugacidad del componente i en la superficie.

Considerando los dos componentes de la mezcla, se establece un sistema de ecuaciones no lineales, con dos incógnitas  $(\sigma_m, x_i^\sigma)$ , definidas de la siguiente manera:

$$\sigma_m = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_1^\sigma \phi_1^\sigma}{x_1 \phi_1} \quad (3-6)$$

$$\sigma_m = \sigma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \frac{(1-x_1^\sigma) \phi_2^\sigma}{x_2 \phi_2} \quad (3-7)$$

Las áreas del componente puro son calculadas como se propuso en la sección 2.3.2.2, con los métodos de UNIFAC, Paquette y Suárez.

Retomando la relación de coeficientes de fugacidad  $\left(\frac{\phi_i^\sigma}{\phi_i}\right)$  se sabe que a diferencia de los modelos de tensión superficial previamente desarrollados bajo el mismo formalismo y que hacen un uso extensivo de modelos basados en

coeficientes de actividad, la propuesta consiste en hacer uso de coeficientes de fugacidad que a su vez serán calculados mediante el uso de una ecuación de estado cúbica, la propuesta es Peng Robinson con la modificación de Stryjek Vera (PRSV)\*, esto por dos razones, la primera, es que cuando realizamos el cálculo a partir de una ecuación de estado se utilizan como intervalos de integración (hablando de líquidos) a partir de la presión de saturación lo que implicaría que el modelo captaría el equilibrio de fases de la mezcla. La segunda razón radica en que Peng Robinson y su aplicación ya conocida ha demostrado tener una desviación menor al momento de calcular propiedades en estado de agregación líquido, siendo ésta la debilidad de la mayoría de las ecuaciones de estado, además de que la modificación que hace Stryjek Vera a la ecuación de estado de Peng Robinson tiene la capacidad de captar de mejor manera las propiedades de los componentes puros, que son la base de la predicción.

El uso de ésta ecuación de estado aplicado a las mezclas no ideales se hará mediante la incorporación de reglas de mezclado conocidas como modernas con el fin de abatir los problema de no idealidad, Wong-Sandler<sup>[12]</sup>, dicha regla de mezclado hace una modificación en los parámetros de atracción y repulsión de la mezcla, en los factores  $a$  (parámetro de atracción molecular) y  $b$  (covolumen o volumen molecular efectivo), haciendo ésta dependientes de factores composicionales de cada uno, así como de una energía de Gibbs de exceso calculada a partir de un modelo solución, UNIQUAC el elegido debido a su comprobado buen funcionamiento para mezclas altamente polares y asociantes, esto con el fin principal de buscar una relación adecuada de la tensión superficial con respecto a la presión, particularmente en presiones cercanas a la región crítica de la mezcla de interés<sup>[13]</sup>. La incorporación de la regla de mezclado en la ecuación de estado queda descrito de la siguiente manera:

Ecuación Peng Robinson (Stryjek-Vera)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3-8)$$

Modificación a los factores parámetros  $a$  y  $b$  por la regla de Mezclado Wong Sandler

$$a_m = RT \cdot Q \frac{D}{1-D} \quad (3-9)$$

$$b_m = \frac{Q}{1-D} \quad (3-10)$$

Dentro de los  $a$  y  $b$  modificados los parámetros  $D$  y  $Q$  quedan descritos:

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{i,j} \quad (3-11)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G_y^{EX}}{CRT} \quad (3-12)$$

La relación numerada como (3-13) hace uso de los parámetros de atracción y repulsión de la mezcla y da la apertura a un parámetro importante de éste trabajo el parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$ , el cuál es optimizado para una mejor aproximación a los datos experimentales, éste es la variable del modelo.

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{i,j} = \frac{1}{2} \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] \cdot (1 - k_{ij}) \quad (3-13)$$

Los parámetros  $a$  y  $b$  aplicados en las ecuaciones (3-11), (3-12) y (3-13), son resueltas con las ya conocidas, aplicadas en la ecuación de estado.

$$a = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad (3-14)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3-15)$$

Hablando un poco de la modificación de Stryjek Vera a Peng Robinson ésta se realizó en la funcionalidad  $\alpha$  incorporando el factor  $\kappa$ , el cual es proporcionado por los autores ( Stryjek Vera<sup>[29]</sup>) para un conjunto de sustancias. Esta, como se mencionó anteriormente, es aplicada debido a su superioridad en la estimación de la presión de vapor de componentes puros particularmente a temperaturas resucidas menores a 0.7.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (3-16)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \left( 1 + \sqrt{T_r} \right) (0.7 - T_r) \quad (3-17)$$

C de la ecuación (34) es específica para ecuación de estado, es éste caso, para PRSV, esta descrita como:

$$C = \frac{-1}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}) \quad (3-18)$$

Por último la  $\frac{G_v^{EX}}{RT}$  es calculada con el Modelo Solución UNIQUAC.

### 3.1 Desarrollo de Código en Lenguaje Fortran

Con el fin de poder realizar una iteración acelerada del conjunto de cálculos propuestos para cada uno de los compuestos de interés, se desarrolla un código lo suficientemente práctico para realizar los cambios necesarios en la ecuación cada que se requiera realizarlo. El código fue elaborado en el editor libre Geany en lenguaje Fortran 77. El algoritmo de cálculo para dicho código se presenta en la Figura 3-1.

Primeramente se alimentan las propiedades críticas, factor acéntrico, tensión superficial, factores de UNIQUAC y kappa (propio de PRSV) del componente puro, así como datos de la mezcla: temperatura, tensión superficial experimental y fracciones molares de bulto experimentales a las que fueron medidas dichas tensiones superficiales. El segundo paso a seguir es calcular los factores  $a$  y  $b$  de la ecuación de EdEC.

Posteriormente se procede al cálculo del equilibrio, calculando la presión de saturación de la mezcla a la temperatura y concentraciones de bulto dadas, es decir las experimentales conocidas de literatura. Éste paso es muy importante dentro del proceso ya que es el que permite la optimización del parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$  presente en la ecuación 3-13. Este equilibrio se lleva acabo utilizando PRSV aplicándole la reglas de mezclado de Wong-Sandler en las cuales la  $G_{ex}$  será calculada con el modelo solución UNIQUAC (mismo formalismo que tensión superficial explicado anteriormente), dentro del proceso será optimizado  $k_{ij}$

a través de una minimización de Levenberg-Marquardt, buscando estos ajusten a los datos experimentales. El parámetro de interacción binaria obtenido en este paso será alimentado al cálculo de tensión superficial como una constante esperando este como parte de la regla de mezclado, cumpla con extrapolar en todo el rango de temperaturas.

El siguiente paso es considerar las área de Suárez y alimentarlas en el procedimiento de cálculo de tensión superficial, la referencia del autor da un total de 20 sustancias para las cuáles proporciona áreas específicas, se busca la requerida para el sistema y se alimenta automáticamente en la hoja de datos.

Se calcula el coeficiente de fugacidad del líquido a la temperatura, presión de saturación y fracciones molares dadas utilizando la ecuación de estado (PRSV) y la regla de mezclado Wong-Sandler. Se procede a la estimación de condiciones iniciales de la ecuaciones no lineales, es decir  $(\sigma_m, x_i^\sigma)$ . Con  $x_i^\sigma$  estimada se realiza el cálculo del coeficiente de fugacidad de la superficie usando también PRSV y Wong Sandler. Así con todos los datos se procede al cálculo iterativo de las ecuaciones no lineales hasta alcanzar convergencia, basándose en comparación de las  $\sigma_m, x_i^\sigma$  estimadas y las calculadas hasta el error considerado entre ellas. El método es Newton- Rapson, por lo que de las dos ecuaciones origen se llega una objetivo a la que se le aplica el método inicializándose con  $x_i^\sigma$ , para posterioremnte calcular  $\sigma_m$ , esto en cada una de las fracciones, a cada temperatura de cada mezcla.

De ésta manera se procede al cálculo de desviación estándar entre los valores obtenidos de  $\sigma_m$  y los experimentales.

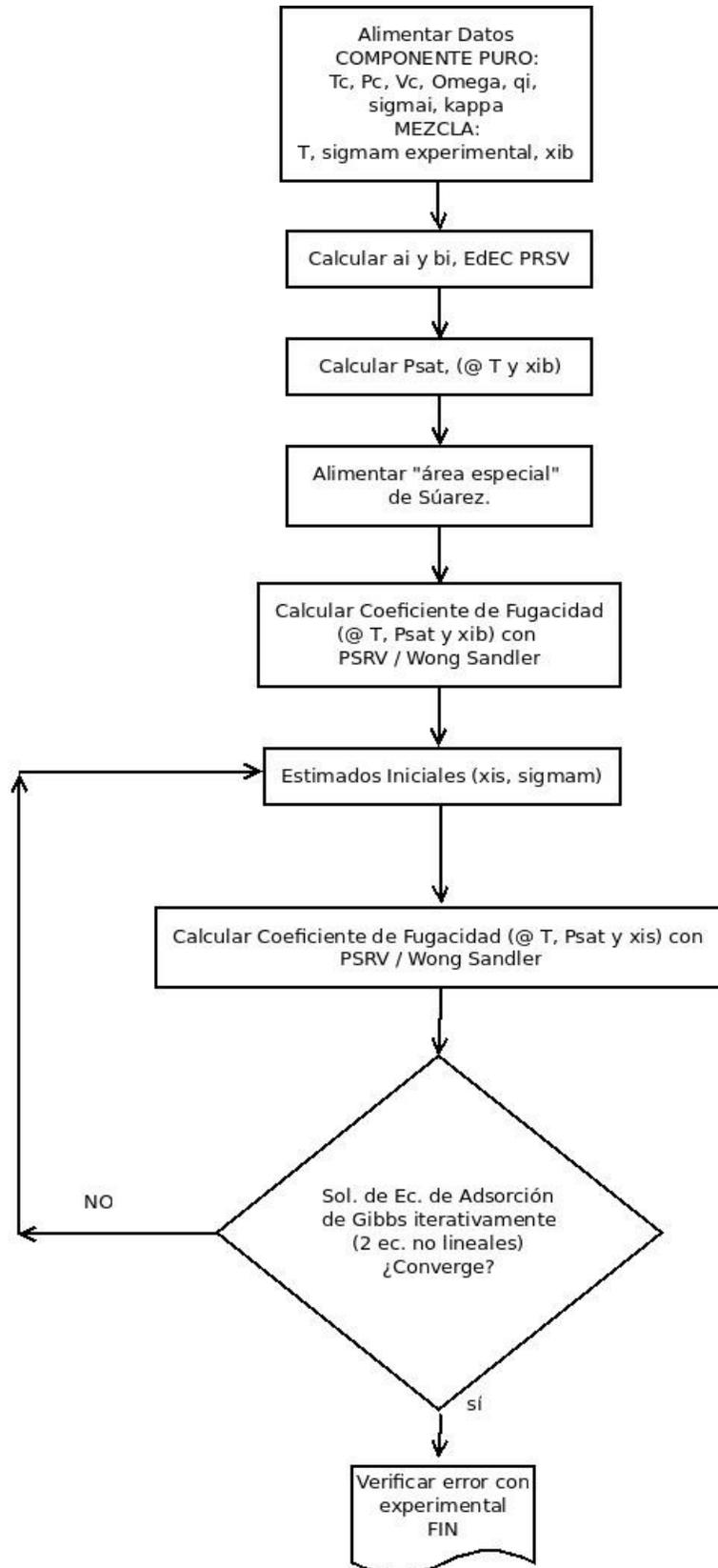


Figura 3-1. Desarrollo del Algoritmo de Cálculo.

# Capítulo 4

## Validación del Modelo y Discusión de Resultados

Cómo se mencionó anteriormente, el modelo planteado se propuso para soluciones no ideales, siendo específicamente las conformadas con compuestos como el agua, ácidos y solventes orgánicos que en general son altamente polares y asociantes.

Entre los datos reportados de tensión superficial para mezclas binarias reportadas fue posible obtener un conjunto de 48 sistemas entre mezclas acuosas y no acuosas a distintas temperaturas, mostrándose en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Base de Datos de Tensión Superficial

	<b>Autor</b>	<b>Sistema</b>	<b>Características</b>
1	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Ácido acético + Benceno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
2	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Fenol + Acetona	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
3	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Etanol + Benceno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
4	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Etanol + Cloroformo	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
5	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Ácido Acético + Cloroformo	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
6	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Ácido Acético + Tetracloruro de Carbono	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
7	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Etil acetato + Ácido Acético	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión

			de Burbuja
8	Meissner et al. <sup>[15]</sup>	Fenol + Benceno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
9	Giner et al. <sup>[16]</sup>	1-Clorobutano + 1-butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
10	Giner et al. <sup>[16]</sup>	1-Clorobutano + 2-butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
11	Giner et al. <sup>[16]</sup>	2-Clorobutano + 1-butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
12	Giner et al. <sup>[16]</sup>	2-Clorobutano + 2-butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
13	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + Metanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
14	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + Etanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
15	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + 1-Propanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
16	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + 2-Propanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
17	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + 1-Butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
18	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalona + 2-Butanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja

19	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalone + 1-Pentanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
20	Calvo et al. <sup>[17]</sup>	1,3-Dioxalone + 2-Pentanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
21	Calvo et al. <sup>[18]</sup>	1,4-Dioxalone + Hexanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
22	Calvo et al. <sup>[18]</sup>	1,4-Dioxalone + Heptanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
23	Calvo et al. <sup>[18]</sup>	1,4-Dioxalone + Octanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
24	Calvo et al. <sup>[18]</sup>	1,4-Dioxalone + Decanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
25	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-Propanol + m-xileno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
26	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-Propanol + o-xileno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
27	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-Propanol + p-xileno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
28	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-metil-2-Propanol + m-xileno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
29	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-metil-2-Propanol + o-xileno	Temperatura 298.15 K Método experimental: Presión de Burbuja
30	Ouyang et al. <sup>[19]</sup>	2-metil-2-Propanol +	Temperatura 298.15 K

		p-xileno	Método experimental: Presión de Burbuja
31	Muhammad et al. [20]	Glicerol + Metanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Método de Anillo
32	Muhammad et al. [20]	Glicerol + 1-propanol	Temperatura 298.15 K Método experimental: Método de Anillo
33	Muhammad et al. [20]	Glicerol + Ácido Acético	Temperatura 298.15 K Método experimental: Método de Anillo
24	Muhammad et al. [20]	Glicerol + Ácido Propiónico	Temperatura 298.15 K Método experimental: Método de Anillo
35	Azizian et al. [21]	Etanol + Etilenglicol	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Anillo
36	Jiménez et al. [22]	Etilenglicol + 1-Propanol	Isotermas (293.15 -308.15 K) cada 5 grados Método experimental: Presión de Burbuja
37	Jiménez et al. [22]	Etilenglicol + 1-Butanol	Isotermas (293.15 -308.15 K) cada 5 grados Método experimental: Presión de Burbuja
38	Lee et al. [23]	Agua + 1,3 Propanodiol	Isotermas (298.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Ascenso Capilar
39	Hoke et al. [24]	Propilenglicol + Agua	Isotermas (323.15-363.15K) cada 20 grados. Método Experimental: Ascenso Capilar

40	Álvarez et al. <sup>[25]</sup>	Ácido Fórmico + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
41	Álvarez et al. <sup>[25]</sup>	Ácido Acético + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
42	Álvarez et al. <sup>[25]</sup>	Ácido Propiónico + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
43	Stephan et al. <sup>[11]</sup>	2-Propanol + Agua	Isotermas (320 - 420 K) cada 20 grados
44	Vázquez et al. <sup>[26]</sup>	Metanol + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
45	Vázquez et al. <sup>[26]</sup>	Etanol + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
46	Vázquez et al. <sup>[26]</sup>	1-Propanol + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
47	Vázquez et al. <sup>[26]</sup>	2-Propanol + Agua	Isotermas (293.15 -323.15 K) cada 5 grados Método experimental: Método de Placa
48	Wanchoo et al. <sup>[31]</sup>	Metanol+Tolueno	Isotermas (293.15-318.15 K) 293.15/298.15/308.15/318.15 Método Experimental: Ascenso Capilar

De éste conjunto de mezclas se eligieron 6 sistemas de los cuales fue posible obtener datos de equilibrio y además estuvieron en posibilidad de comparar para verificar la funcionalidad del modelo, estos fueron los numerados como 41, 44, 45, 46, 47 y 48.

Hablando de la aplicación de las reglas de mezclado Wong Sandler (WS) según Ghosh et al <sup>[30]</sup>, tienen dos observaciones principalmente.

1. Parámetro de interacción Binaria  $k_{ij}$
2. La energía de libre de Helmholtz es menos dependiente de la presión que la de la Energía libre de Gibbs, haciendo referencia a la siguiente expresión.

$$A_{E_{es}}^E(T, P=\infty, x_i) = A^E(T, P=\infty, x_i) = A^E(T, lowP, x_i) \quad (4-1)$$

De ésta manera todas las expresiones de mezclado quedan derivadas en función de la presión infinita, por lo que el método es aplicable con poderes extrapolativos a presiones bajas y moderadas.

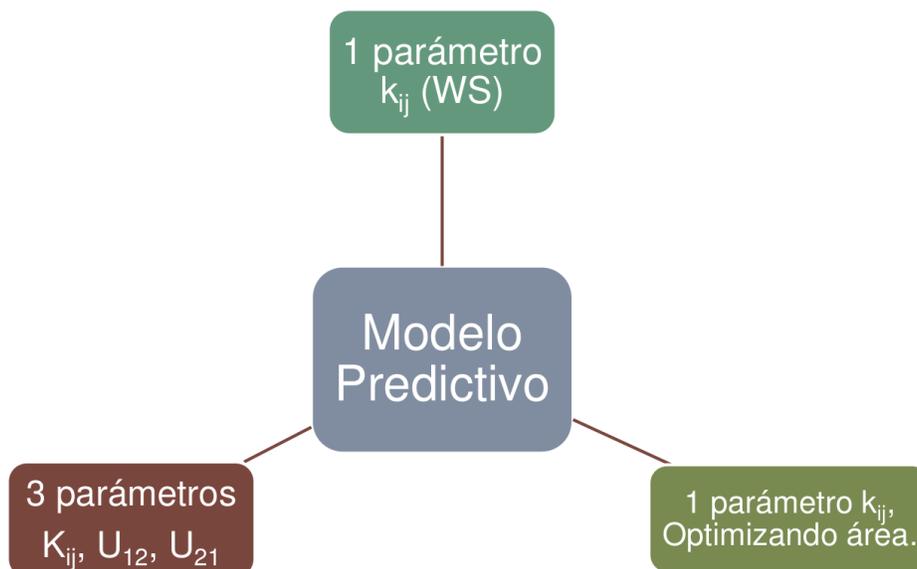
Ahora considerando, ésta referencia, se propone recopilar datos de equilibrio a condiciones atmosféricas (760.0 mmHg) y el parámetro de interacción binaria obtenido ( $k_{ij}$ , ya considerando la reglas de mezclado WS) será utilizado para obtener todos los datos de tensión superficial, esto posible, debido a que los datos de tensión superficial recopilados no manejan altas temperaturas y por consiguiente tampoco altas presiones de saturación.

## 4.1 Variaciones al Modelo Propuesto

El modelo propuesto en el *Capítulo 3* basó su algoritmo de cálculo en el de Suárez, el cual, la principal característica y quizá desventaja es que tiene una gran dependencia de las condiciones iniciales en la iteración de las ecuaciones no lineales; sin embargo en primera instancia se maneja ésta opción con tres variaciones posibles esquematizándose de manera general en la Figura 4-1.

La explicación de cada variación se da a continuación:

1. Utilizando únicamente el parámetro  $k_{ij}$ . En este caso se considera un solo parámetro de optimización, el cual es el de interacción binaria propio de las reglas de mezclado Wong Sandler, considerándolo diferente a 0.  
Para éste caso los parámetros de UNIQUAC, son alimentados directamente de los datos de equilibrio obtenidos de la literatura.
2. Tres parámetros,  $k_{ij}$ ,  $U_{12}$ ,  $U_{21}$ . Para ésta opción se considera el parámetro de interacción binaria y además los promedios de interacción entre especies o parámetros de UNIQUAC como fueron mencionados en el punto 1. Para el caso se realiza los tres ajustes directamente en el equilibrio para su posterior aplicación en el algoritmo de cálculo de la tensión superficial.
3. Parametro  $k_{ij}$  y optimización de las áreas. La ultima opción variación consiste en hacer uso del mismo parámetro de interacción binaria propia de las reglas de mezclado y realizar una minimización de Levenberg Marquardt (o tambien conocido como el método de mínimos cuadrados amortiguados) para cada una de las áreas propuestas por Suárez con el fin de optimizar dichos valores y con ello tener una mejor ajuste con respecto a los datos experimentales. El fin se usar dicho algoritmo de minimización es porque resuelve mínimos cuadrados no lineales, los cuales son muy recurrentes en el ajuste de curvas, las cuales están presentes en la tensión superficial de las mezclas no ideales las cuales se busca ajustar.



*Figura 4-1. Variaciones del Modelo Propuesto.*

## 4.2 Sistema Ácido Acético + Agua

El sistema propuesto es un sistema acuoso con un ácido orgánico proporcionado por Álvarez et al. [25]. Experimentalmente los datos fueron obtenidos en intervalos de 5° C entre 20° y 50° C usando un Estalagmometro *Traube* y un Tensiometro *ProLabo*, ambos aparatos fueron calibrados con agua destilada-desionizada. Todas las soluciones fueron termostarizadas con una precisión  $\pm 0.05$  K presentando una incertidumbre en las mediciones de  $\pm 0.05$  mN/m, el método utilizado como se mencionó en la tabla 4-1 fue el método de placa.

El anexo 1 muestra los datos proporcionados por el autor a cada una de las temperaturas mencionadas en mN/m o dinas/cm.

Siguiendo en algoritmo de la sección 3.1 se toman en cuenta condiciones críticas de la mezcla ( $T_C$ ,  $P_C$ ,  $\omega$  y  $\kappa$ ) de R. Stryjek y J.H. Vera [29], mientras los datos de equilibrio obtenido de DECHEMA citado ahí como datos experimentales de Chalov N.V. Aleksandrova O.A. *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st 10, 10 (1957)*, los cuáles como ya se mencionó son datos a una presión baja, es decir, una atmósfera, esto para hacer uso de las bondades de las Reglas de Mezclado Wong Sandler, esperando que éstas sean capaces de con dichos datos extrapolar todas las presiones de saturación de cada una de las isoterms a las que fueron medidas las tensiones superficiales y que se buscan aproximar.

Así se desarrollan cada una de las variaciones del modelo propuesto:

### 1. Parámetro $k_{ij}$

Los resultados obtenido de la evaluación del equilibrio para esta variación genera un parámetro de interacción binaria  $k_{12}=k_{21}=0.199543$ , con una desviación absoluta promedio en la temperatura 0.1294% y de 3.3284% en la fracción del vapor saturado. La Figura 4-2 muestra la visualización de los datos, los resultados arrojados, la comparación entre los datos experimentales y la obtención de datos de equilibrio haciendo uso de reglas de mezclado Wong Sandler optimizando el parámetro  $k_{ij}$ .

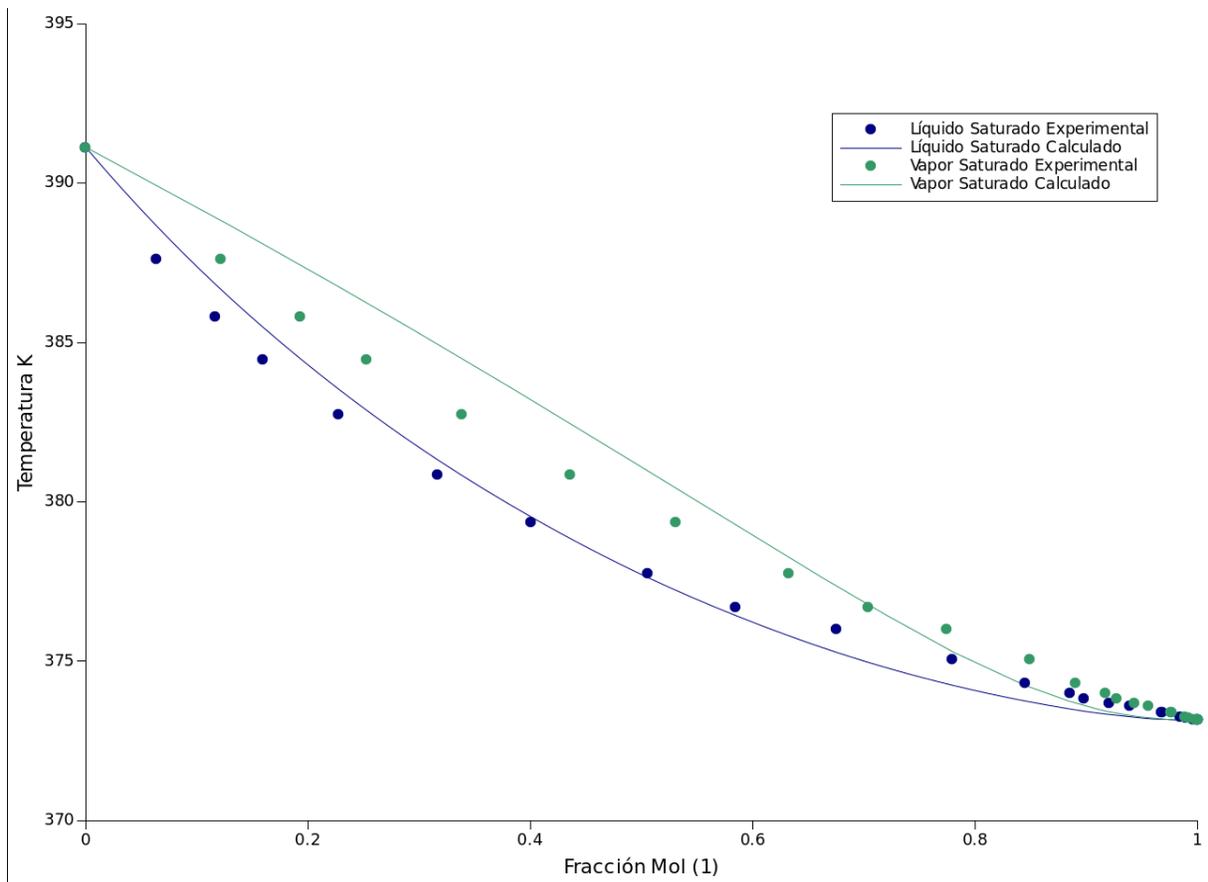


Figura 4-2. Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (Variación 1)

El parámetro  $k_{ij}$  obtenido es alimentado al cálculo de la tensión superficial, mientras que el resto de los datos alimentados se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial Ácido Acético + Agua

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (Ác. Acético)	592.71	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Ác. Acético)	57.86	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Ác. Acético)	171.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Ác. Acético)	0.4594	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Ác. Acético)	-0.19724	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Ác. Acético)	2.2024	DECHEMA
Q(Ác. Acético)	2.072	DECHEMA
Tc [K] (Agua)	647.286	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>

Pc [bar] (Agua)	220.8975	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Agua)	56.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.3438	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Agua)	-0.06635	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Agua)	0.92	DECHEMA
Q(Agua)	1.4	DECHEMA
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	-307.5882	DECHEMA
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	472.9282	DECHEMA
A <sub>(ac. Acético)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	6.433E8	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(agua)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	0.7225E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.200837	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Álvarez et al. <sup>[25]</sup>

Así se obtienen los resultados de tensión superficial siguiendo el algoritmo de cálculo mostrado en la sección 3.1, obteniendo una desviación absoluta promedio de 5.6909%, mostrándose los resultados en la Figura 4-3 para cada una de las isotermas del sistema.

Las mayores desviaciones se observan en la caída abrupta a bajas concentraciones.

## 2. Parámetros $k_{ij}$ , $U_{12}$ , y $U_{21}$ .

Para este caso los datos de equilibrio son sometidos de la misma manera sin embargo se busca la optimización de los tres parámetros mencionados, para buscar una mejor aproximación, así se obtiene valores optimizados de  $k_{12} = 0.0798612$ ,  $U_{12} = -366.957$  cal/gmol y  $U_{21} = 877.394$  cal/gmol, obteniendo desviaciones absoluta promedio de 0.0129% para la temperatura y 4.0829% para la fracción molar del vapor saturado, mostrándose una gan mejoría cuando se compara la Figura 4-4 con respecto a la 4-2.

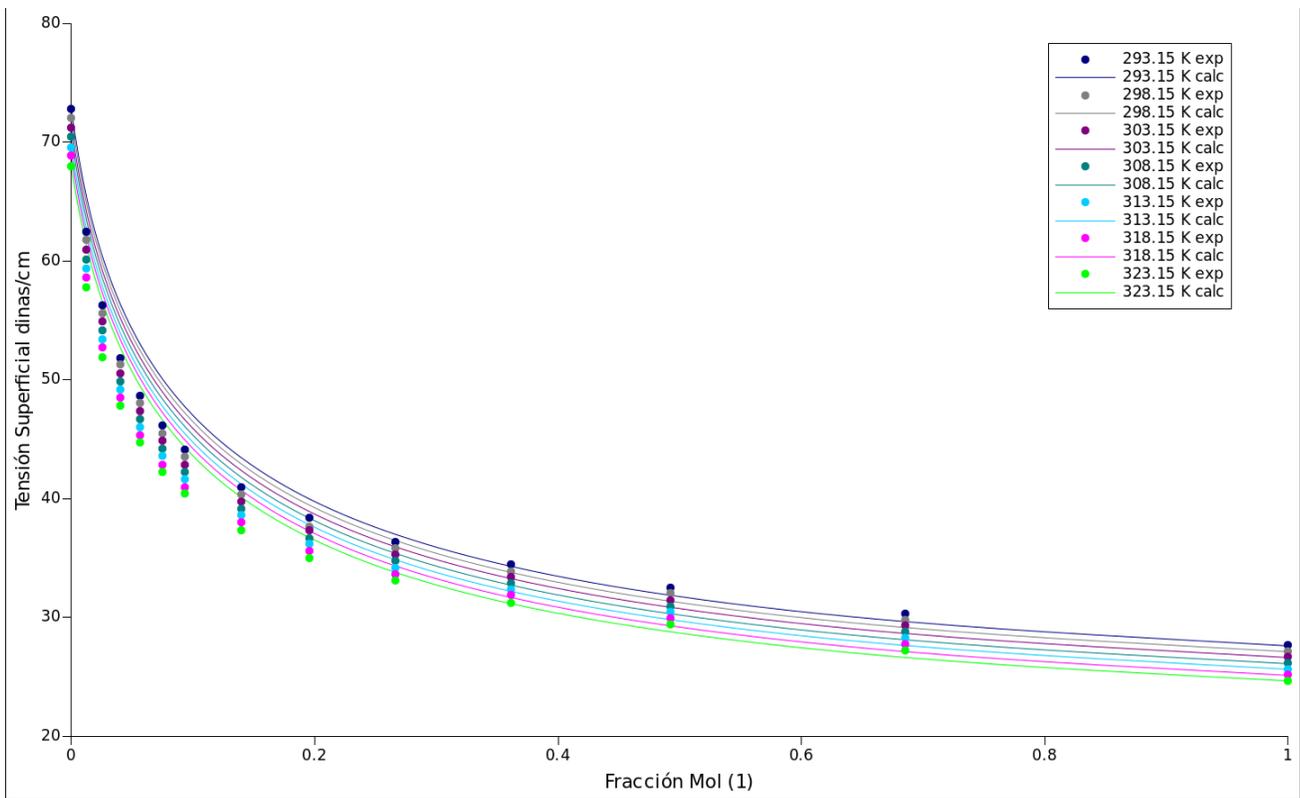


Figura 4-3. Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 1)

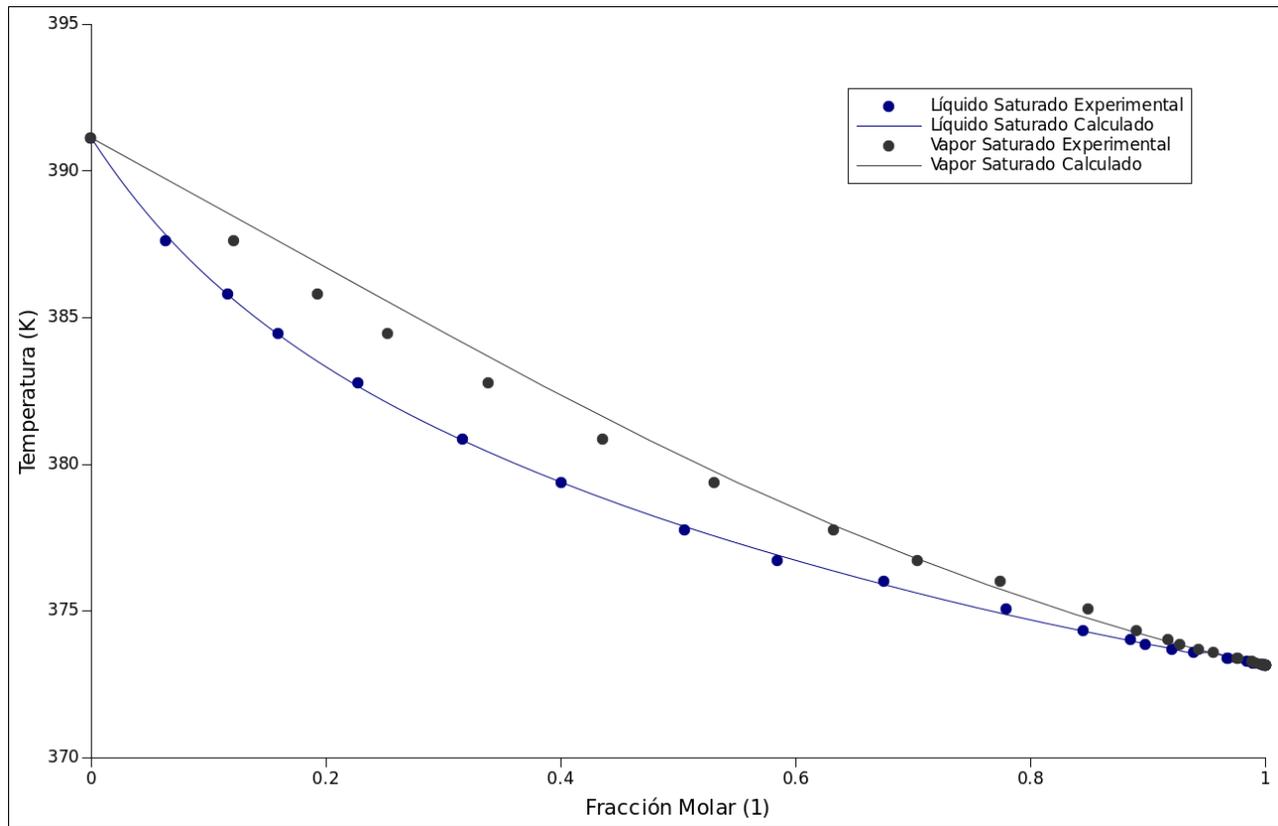
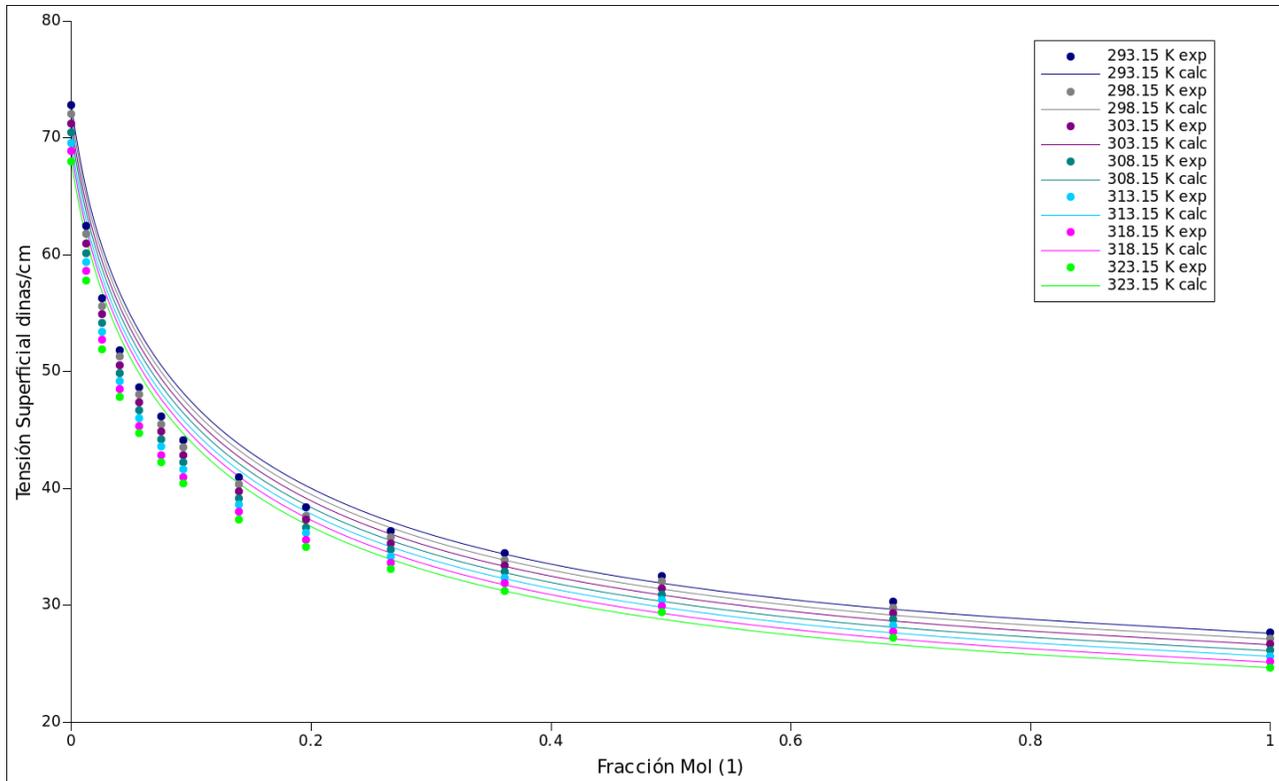


Figura 4-4. Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (Variación 2)

Los mismos datos mencionados en la Tabla 4-2 son utilizados para el cálculo de tensión superficial, exceptuando únicamente  $k_{ij}$ ,  $U_{12}$ , y  $U_{21}$ , antes mencionados.

La Figura 4-5 muestra los resultados de tensión superficial para la variación de tres parámetros la cual proporciona una desviación de 6.1633% siendo un tanto mayor en comparación a la variación uno del modelo.



*Figura 4-5 Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 2)*

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y optimización del área.

La variación tres del modelo, mantiene la misma obtención de equilibrio. Así se procede al cálculo de la tensión superficial con los datos presentes en la Tabla 4-2.

Para éste caso se obtiene una DAP de 1.5816%, mostrándose en la Figura 4-6, una mejor aproximación a la experimentación.

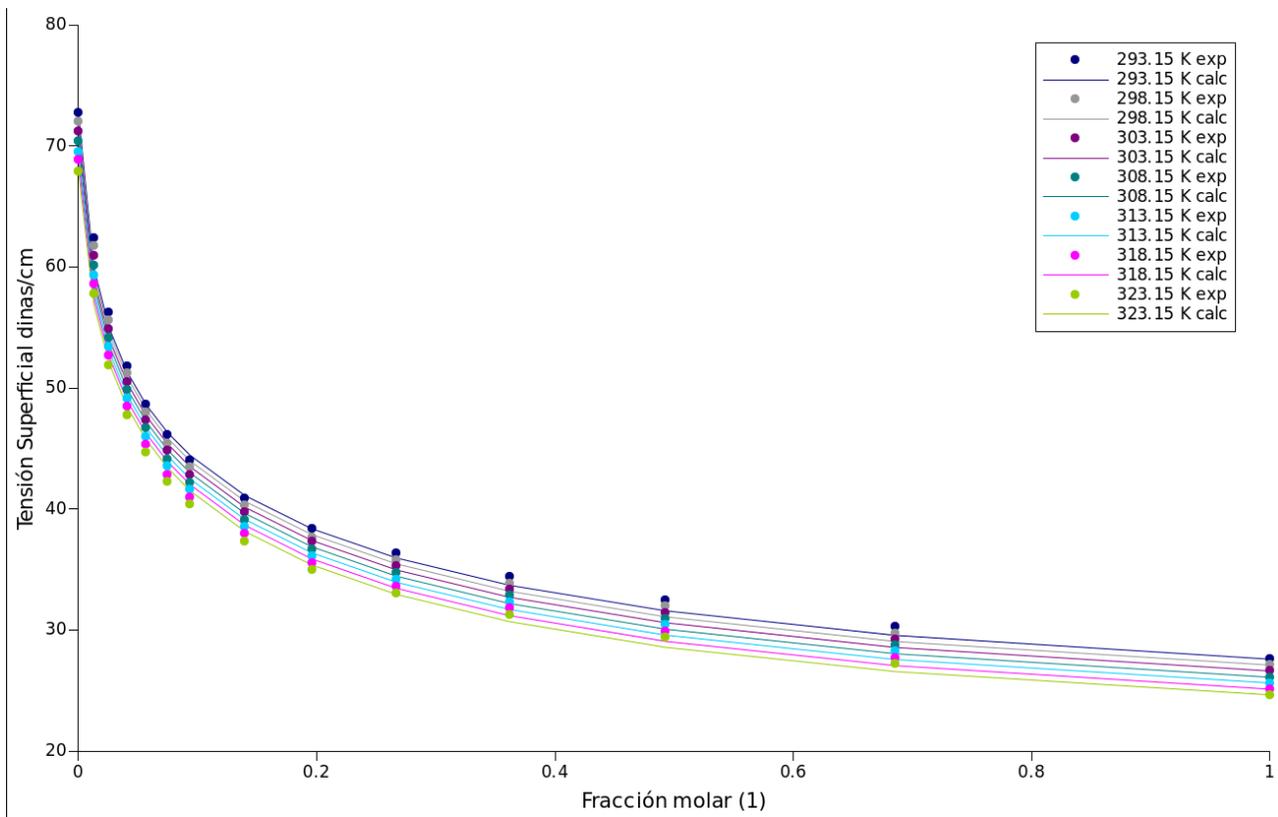


Figura 4-6. Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (Variación 3)

Al optimizar los valores del área se obtienen áreas de  $16.2712 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  y de  $2.00599 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  para el ácido acético y para el agua respectivamente, a diferencia de los  $6.433 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  y  $0.7225 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  que se habían introducido como “áreas especiales” de Suárez.

Por último con el fin de probar las propiedades extrapolativas de las reglas de mezclado se decide trabajar datos de equilibrio isotérmicos a una temperatura intermedia de los cálculos experimentales, en éste caso la elegida es a  $30^\circ\text{C}$  también obtenido de la serie DECHEMA referenciado de Naas H. Thests Aachen 1974.

El diagrama de fases resultante se muestra en la Figura 4-7, donde entre los datos obtenidos se tiene un parámetro de interacción binaria  $k_{ij}=0.120552$  con desviaciones absoluta promedio de 1.7339% para la presión y de 5.2914% para la fracción molar del vapor saturado. De igual forma haciendo uso de la Tabla 4-2 se

procede al cálculo de la tensión superficial utilizando el  $k_{ij}$  mencionado anteriormente.

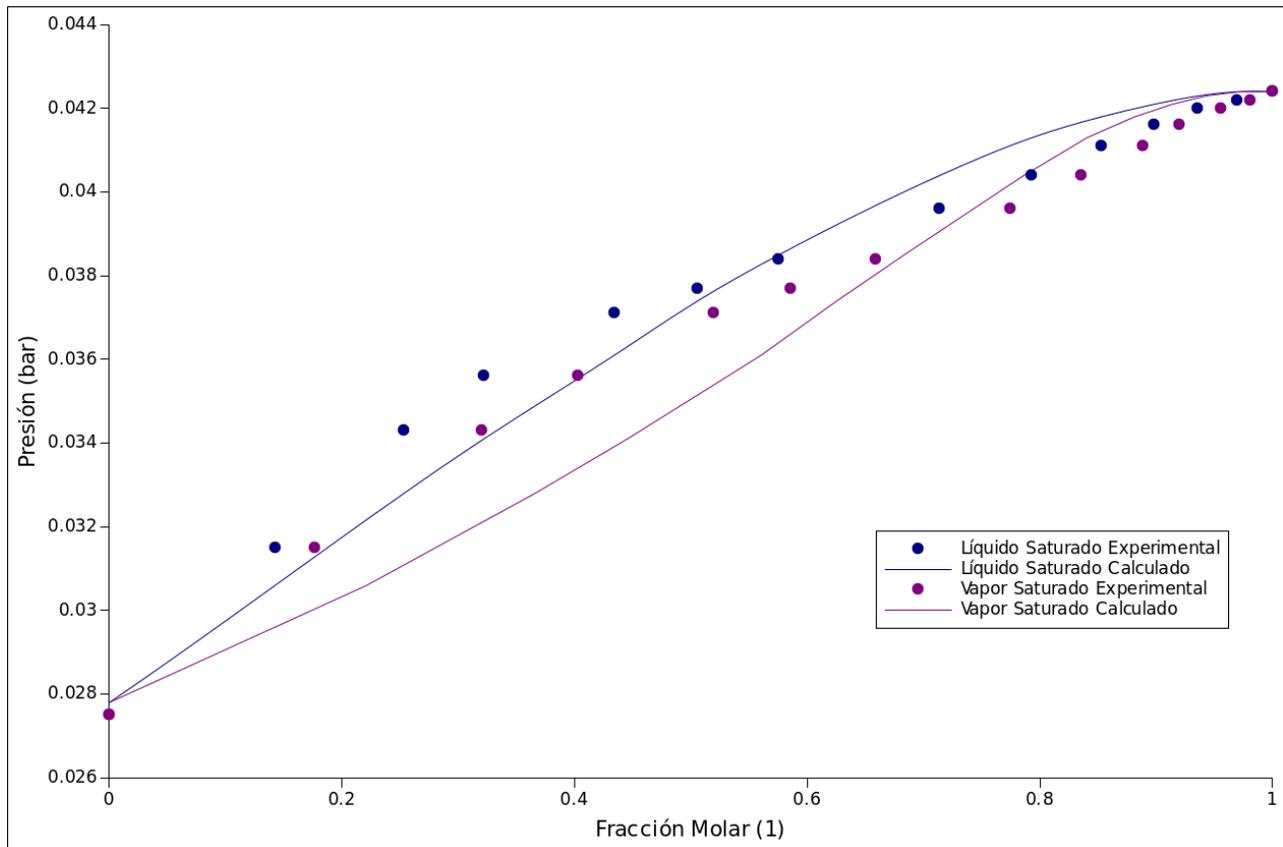


Figura 4-7. Equilibrio Agua (1) + Ácido Acético (30°C)

Así se puede observar la Figura 4-8, donde se hace la comparación de la tensión superficial calculada y los datos experimentales para ésta extrapolación, dando una desviación estándar absoluta promedio de 6.016%, similar a la obtenida en la variación uno del modelo.

### 4.3 Sistema 2-Propanol + Agua

El sistema consiste en un alcohol altamente asociante y polar en solución acuosa, reportado por Vázquez et al. [26]. Entre la información sobre la experimentación se tiene que las soluciones fueron preparados con error experimental estimada de cerca del 0.3%. Sobre la tensión superficial fue

determinada en intervalos de 5°C entre 20° y 50°C usando un tensiometro de placa *Prolabo*, termoregulado con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . La máximas desviaciones promedio proporcionadas por los experimentadores son del 4% en tensión superficial.

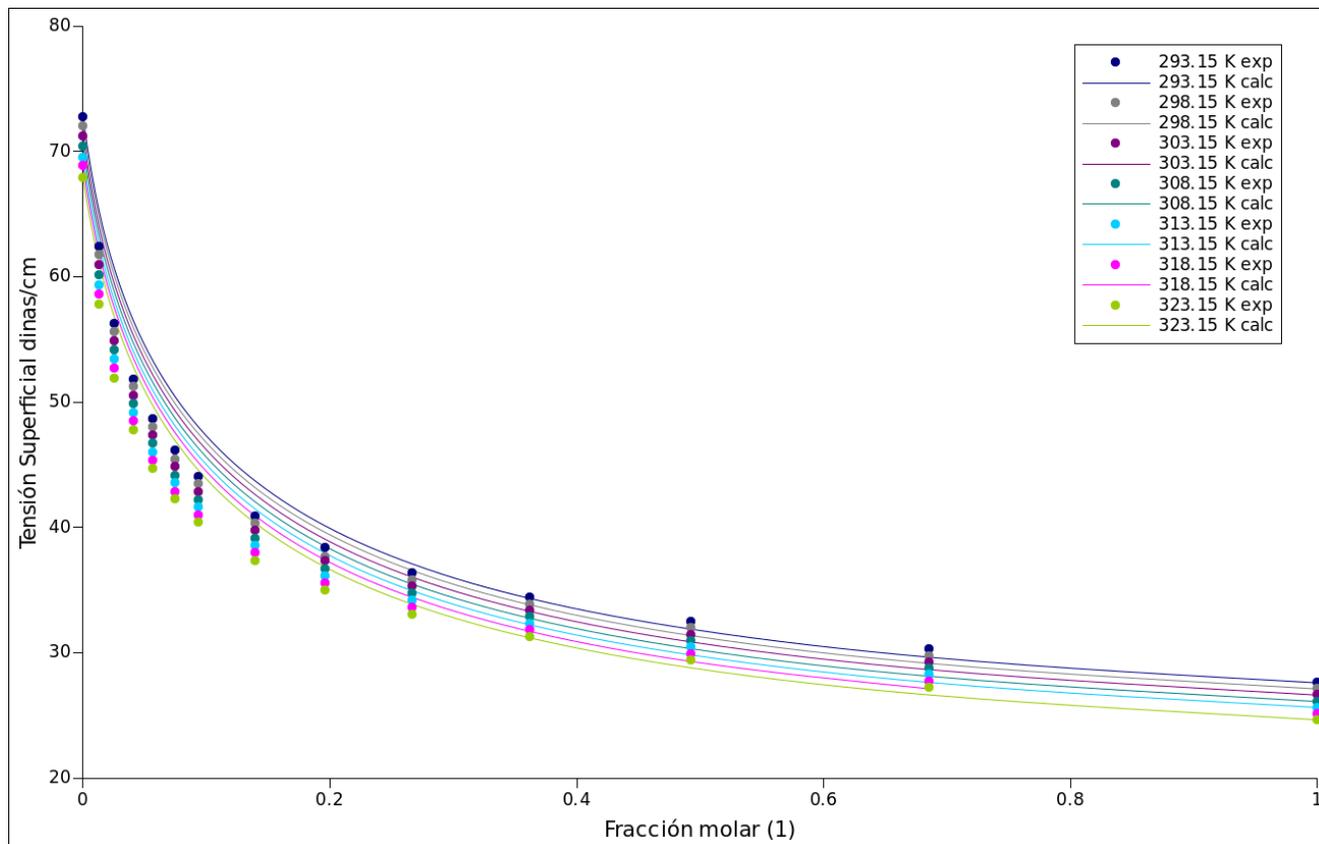


Figura 4-8. Tensión Superficial Ácido Acético (1) + Agua (30° C)

El anexo 2 muestra los datos experimentales para éste sistema, en cada una de sus isotermas de la mezcla.

Así toman en cuenta propiedades críticas de los compoennetes puros ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  y  $\kappa$ ) de R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>, mientras los datos de equilibrio a una atmósfera obtenido de DECHEMA específicamente de Chofe B. Asselineau L. Rev. Inst. Fr. Pet. 11, 948 (1956).

Se desarrollan cada una de las variaciones del modelo propuesto:

### 1. Parámetro kij

La primera variación genera un parámetro de interacción binaria  $k_{12}=k_{21}=0.33075$ , con una desviación absoluta promedio en la temperatura 0.1423% y de 3.8599% en la fracción del vapor saturado. En la Figura 4-9 se muestra el diagrama de fases de dichos resultados y su comparación con los datos experimentales.

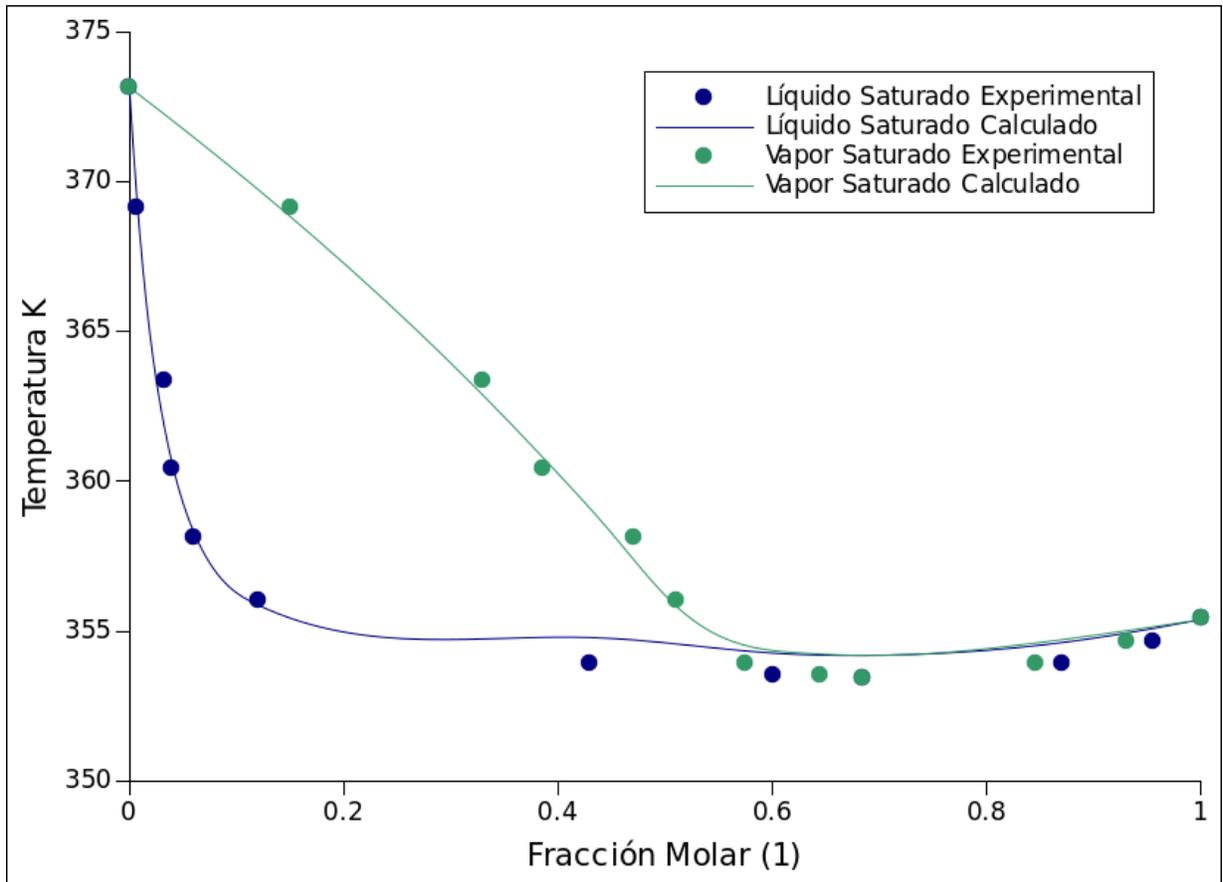


Figura 4-9. Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (Variación 1)

El parámetro de interacción binario obtenido es utilizado para el cálculo de tensión superficial y de manera similar. Utilizando el algoritmo de la Figura 3-1 con uso de los datos de la Tabla 4-3 se procede al cálculo de la propiedad.

Tabla 4-3. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial 2-Propanol + Agua

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (2-Propanol)	508.31	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (2-Propanol)	47.64	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (2-Propanol)	220.1	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (2-Propanol)	0.669	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (2-Propanol)	-0.23264	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (2-Propanol)	2.7791	DECHEMA
Q(2-Propanol)	2.508	DECHEMA
Tc [K] (Agua)	647.286	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Agua)	220.8975	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Agua)	56.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.3438	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Agua)	-0.06635	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Agua)	0.92	DECHEMA
Q(Agua)	1.4	DECHEMA
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	128.912	DECHEMA
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	279.157	DECHEMA
A <sub>(2-Propanol)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	20.68E8	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(agua)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	0.7225E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.33075	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Vázquez et al. <sup>[25]</sup>

Así se obtiene el conjunto de resultados de tensiones superficiales para cada una de las isotermas, mostradas en la Figura 4-10, dando una desviación absoluta promedio de 4.883%. Para éste caso existe subestimación de la propiedad a fracciones molares bajas mientras una sobrestimación a altas fracciones

moderadas estabilizándose en medida que también se estabiliza la curva de la Tensión.

## 2. Parámetro $k_{ij}$ , $U_{12}$ , y $U_{21}$

Se optimizan los tres parámetros obteniendo de  $k_{12} = -0.0602809$ ,  $U_{12} = 488.943$  cal/gmol y  $U_{21} = 579.069$  cal/gmol, obteniendo desviaciones estándar promedio de 0.0801% para la temperatura y 3.5364% para la fracción molar del vapor saturado.

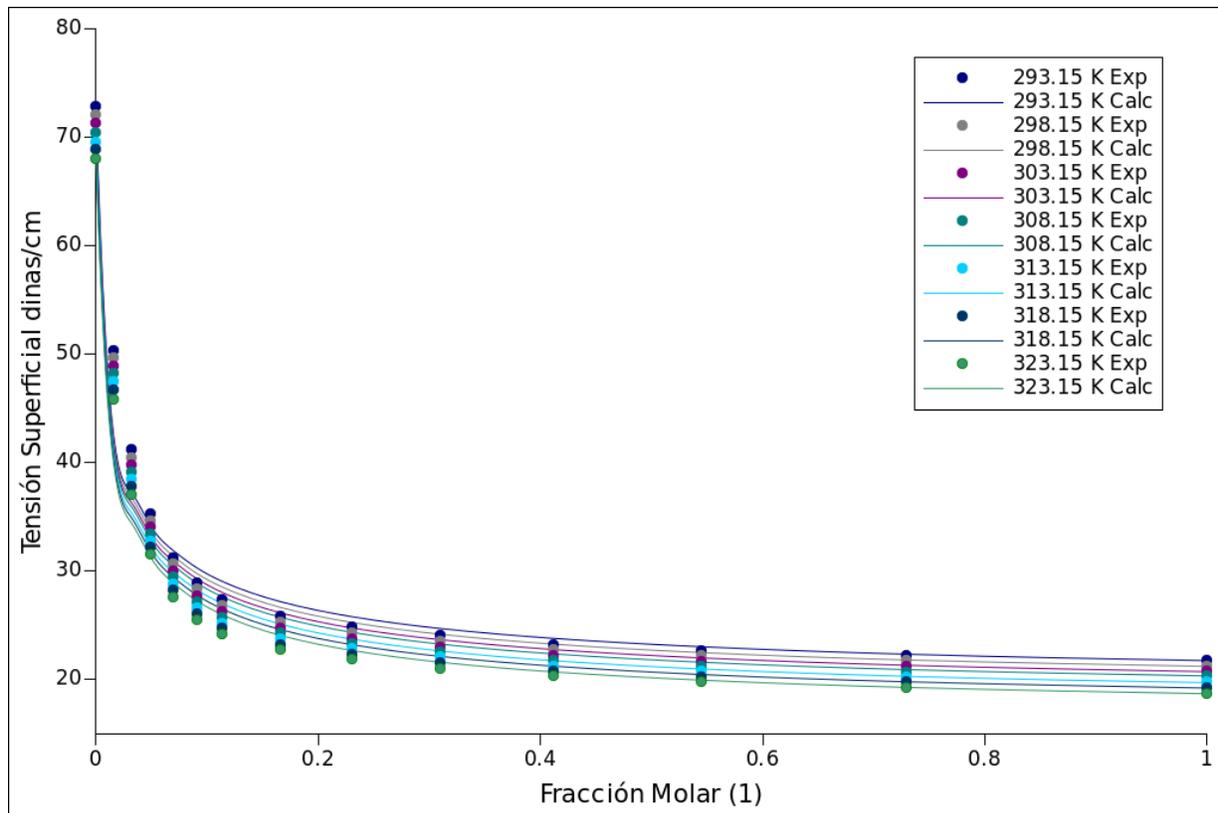


Figura 4-10. Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 1)

La Figura 4-11 muestra el diagrama de fases en equilibrio considerando la segunda variación del modelo (optimización de los tres parámetros); con los tres parámetros optimizados se procede al cálculo de la tensión superficial, el cual se concluye con una desviación de 6.7595%, mayor a la que únicamente implica un parámetro, incluso el equilibrio no mejora en gran medida con la optimización, por ello esta opción marca un cambio de error tan significativo. Sin embargo el comportamiento es muy similar a la opción anterior, la Figura 4-12 muestra los resultados de tensión superficial para esta variación.

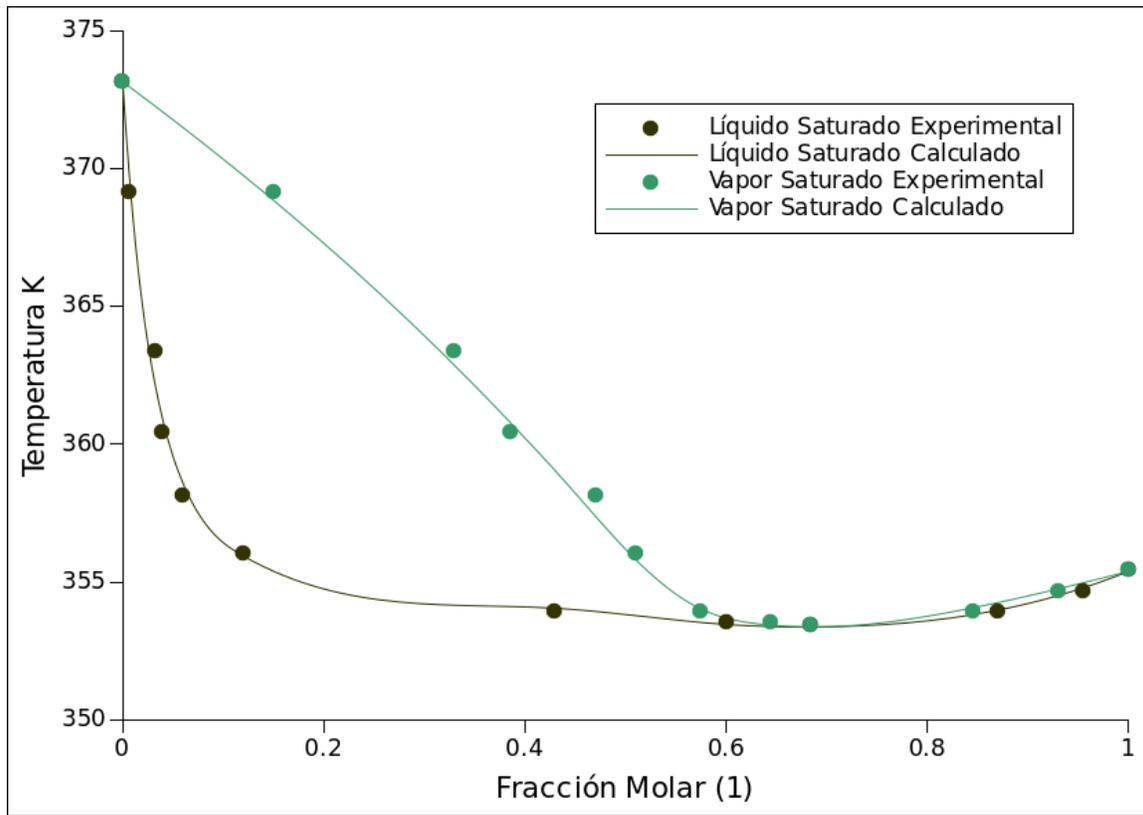


Figura 4-11. Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (Variación 2).

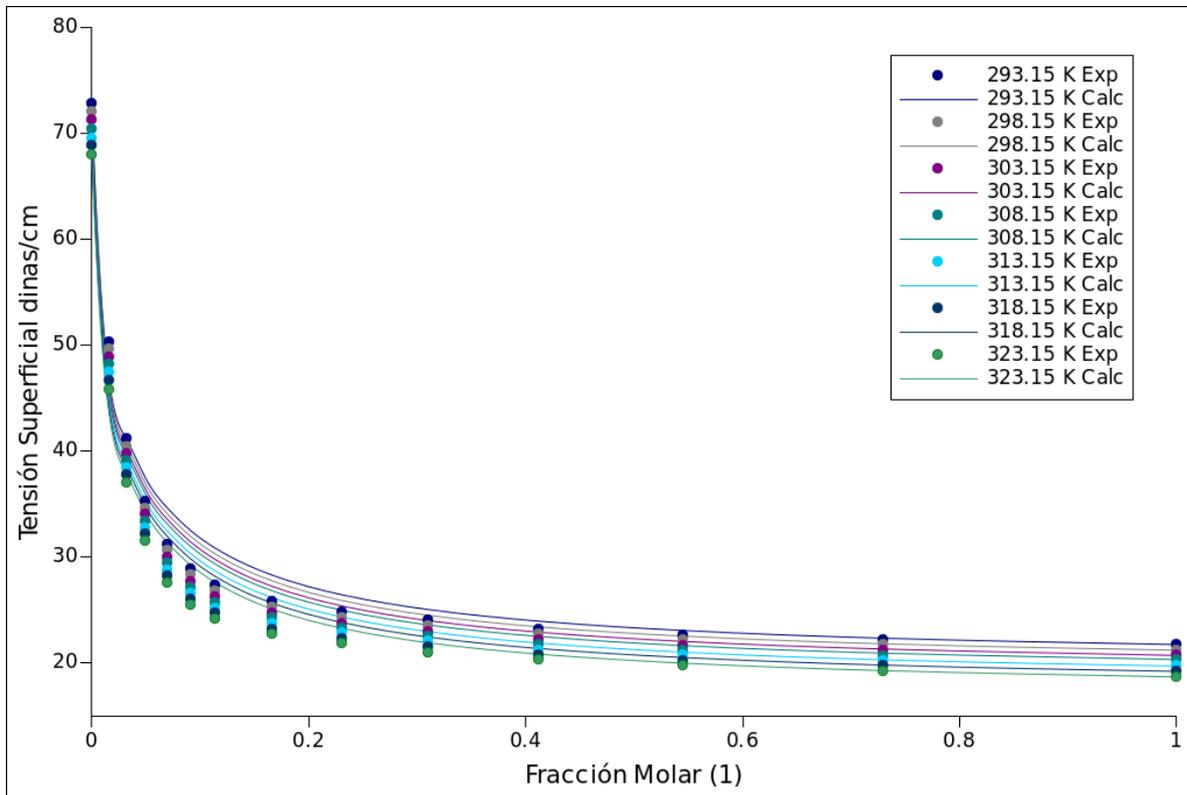


Figura 4-12. Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 2)

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y optimización del área

Esta variación al modelo mantiene el equilibrio de la variación uno, pero procede a la optimización del área mientras se calcula la tensión superficial con ayuda de la Tabla 4-3, mostrándose en la Figura 4-13 las isothermas de la propiedad.

La desviación obtenida es de 2.261%, ajustando mejor a los datos experimentales, obteniendo áreas de  $5.64173 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  para el 2-Propanol y del  $0.121819 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  para el Agua tras optimizar los valores de Suárez.

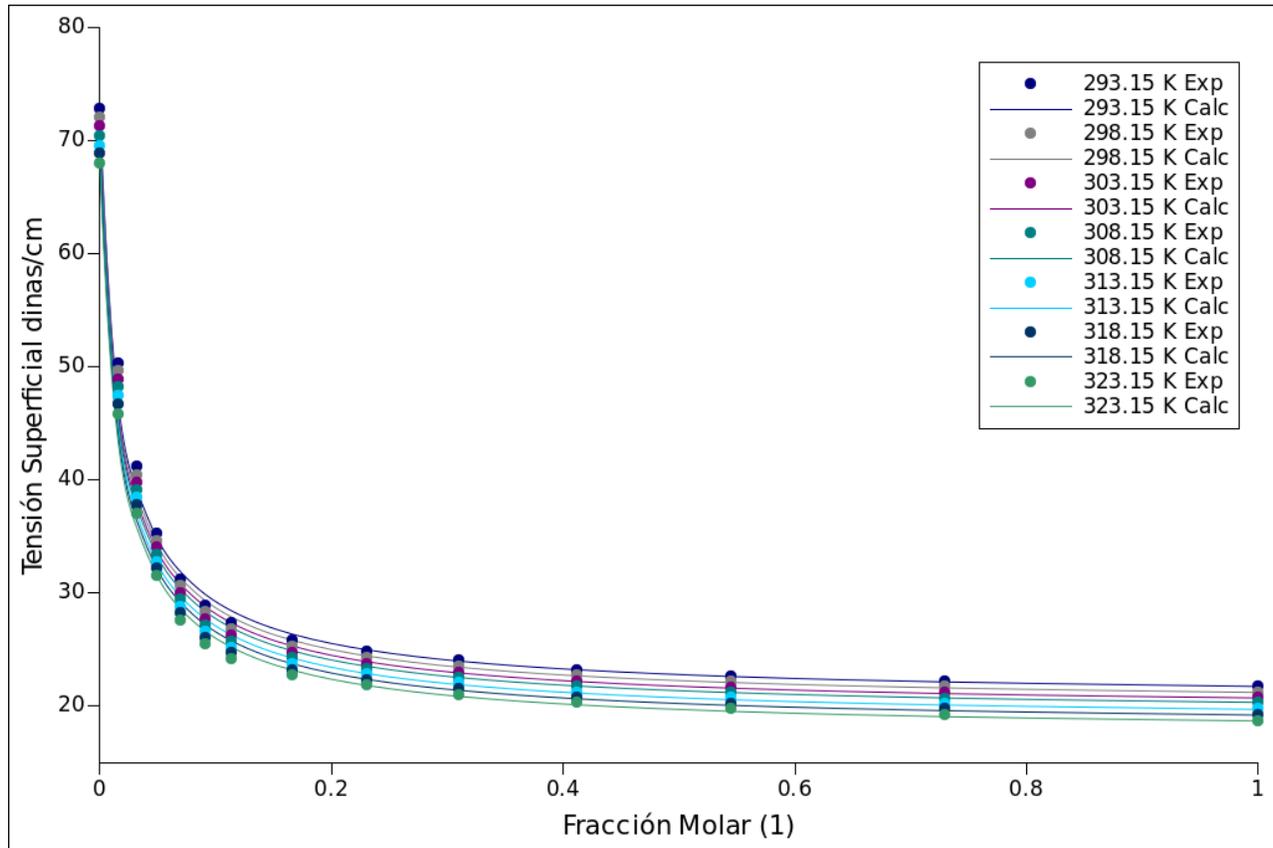


Figura 4-13. Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (Variación 3).

Al igual que con el sistema Ácido Acético + Agua, se propone probar las propiedades extrapolativas de las reglas de Mezclado Wong Sandler considerando una temperatura intermedia, se proponen datos de equilibrio a 25°C obtenidos de DECHEMA, específicamente de Sasanov V.P. Z.H. Prikl. Khim (Leningrad) 59, 1451 (1986) para obtener un parámetro de interacción binaria que permita capturar todas las isothermas.

Así se calcula el equilibrio, el diagrama de fases se presenta en la Figura 4-14. El cálculo genera una desviación absoluta promedio de 5.2232% en presión y de 3.684% en fracción molar del vapor saturado, proporcionando un parámetro de interacción binaria ( $k_{ij}$ ) de 0.355114.

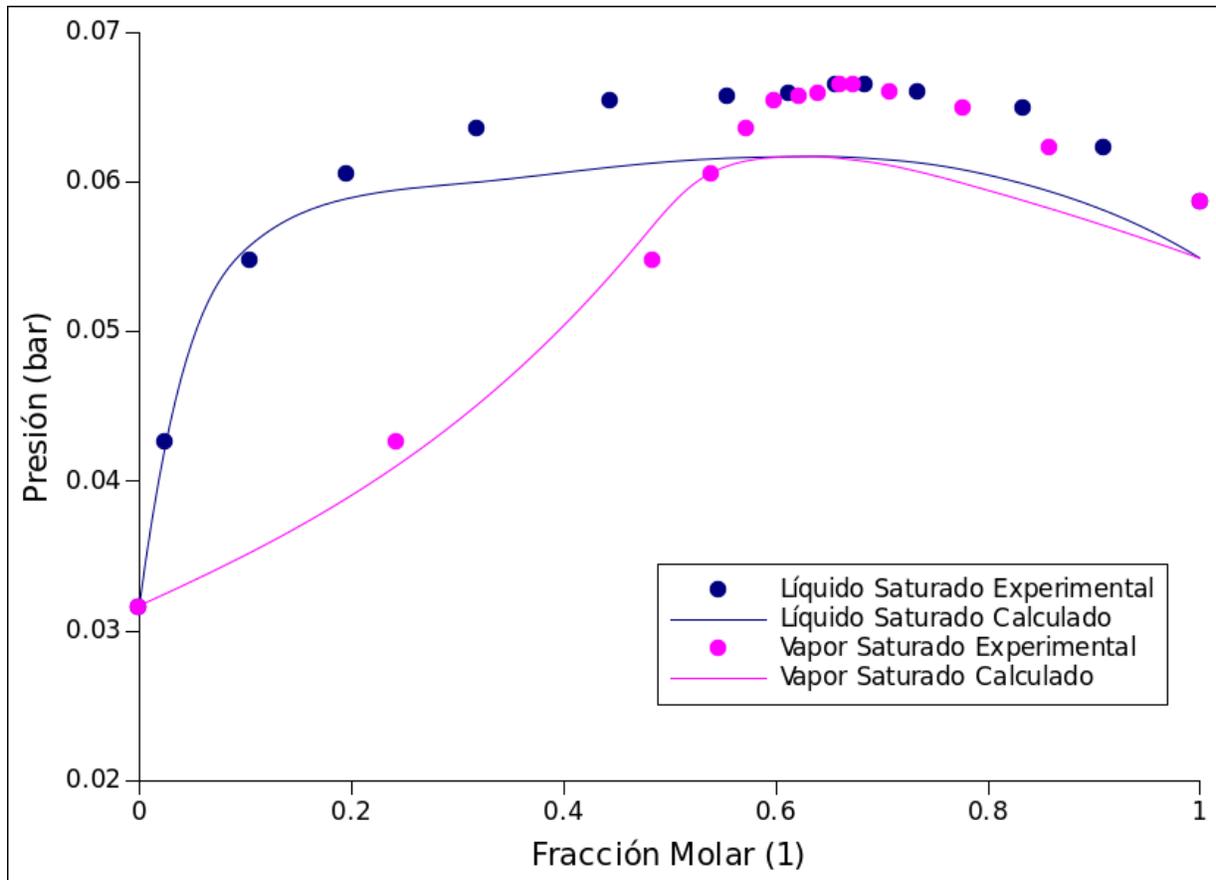


Figura 4-14. Equilibrio 2-Propanol (1) + Agua (25°C)

Así se procede al cálculo de la tensión superficial con la  $k_{ij}$  obtenida, con uso de los datos de la Tabla 4-3.

Entre los resultados obtenidos se tiene una similitud con la variación 1 del modelo, al igual que el sistema de la sección 4.2 independientemente de la temperatura de uso. De los resultados de tensión superficial para cada una de las isotermas se obtiene una desviación absoluta promedio de 4.7911%, mostrándose la tendencia en la Figura 4-15.

## 4.4 Sistema 1-Propanol + Agua

El sistema consiste en un alcohol, al igual que el sistema expuesto en la sección pasada es altamente asociante y polar en solución acuosa, reportado también por Vázquez et al. [26] experimentándose en las mismas condiciones; soluciones preparadas con error experimental estimada de cerca del 0.3%. Sobre la tensión superficial fue determinada en intervalos de 5°C entre 20° y 50°C usando un tensiometro de placa *Prolabo*, termoregulado con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . La máximas desviaciones promedio también son del 4% en  $\sigma$ .

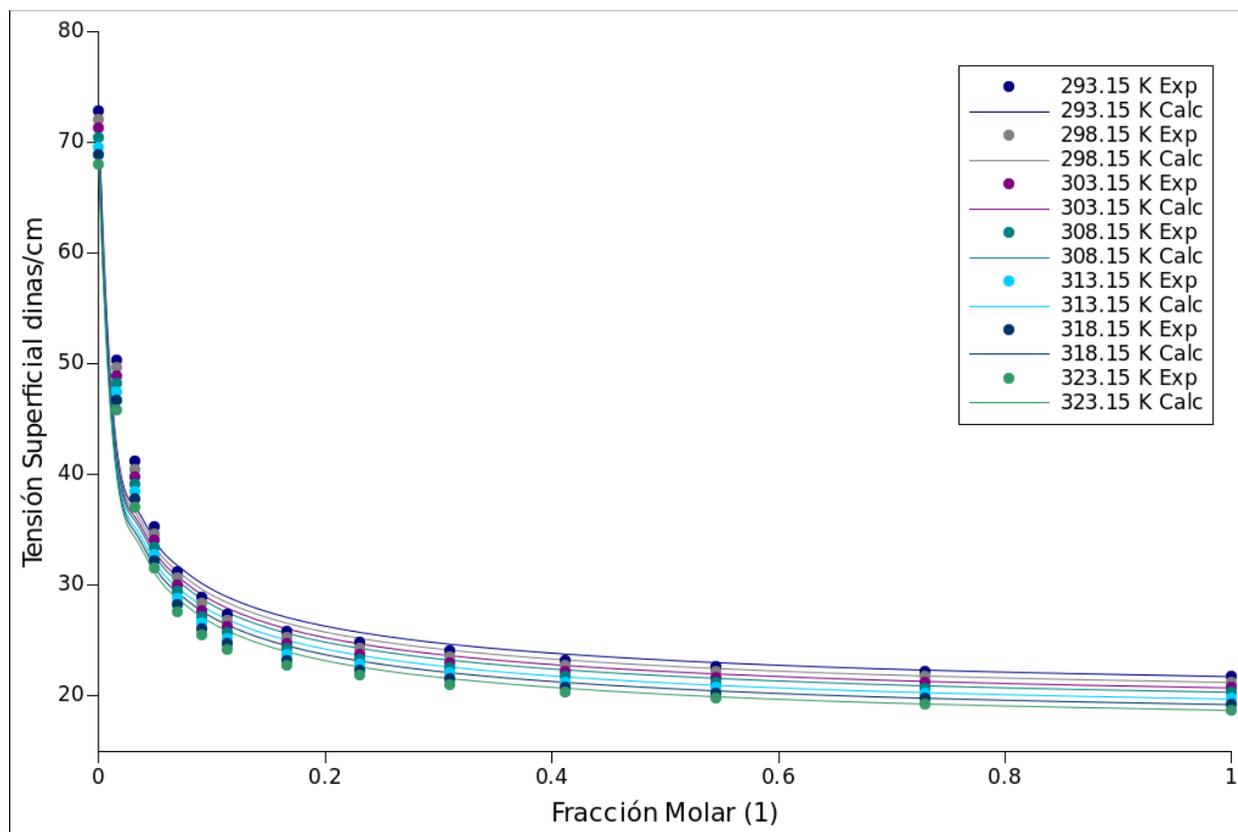


Figura 4-15. Tensión Superficial 2-Propanol (1) + Agua (25 °C)

El anexo 3 muestra los datos experimentales proporcionados por Vázquez et al [26], cada una de las isotermas a las fracciones molares medidas.

### 1. Parámetro $k_{ij}$

Se procede al cálculo del equilibrio con los datos de Gabaldón et al. [32], obteniéndose un parámetro de  $k_{ij}=0.403792$  con desviaciones en temperatura de 0.1764% y en fracción molar del vapor saturado de 4.38%, mostrándose la aproximación en la Figura 4-16; así se procede al cálculo de cada una de las variaciones de la Tensión Superficial.

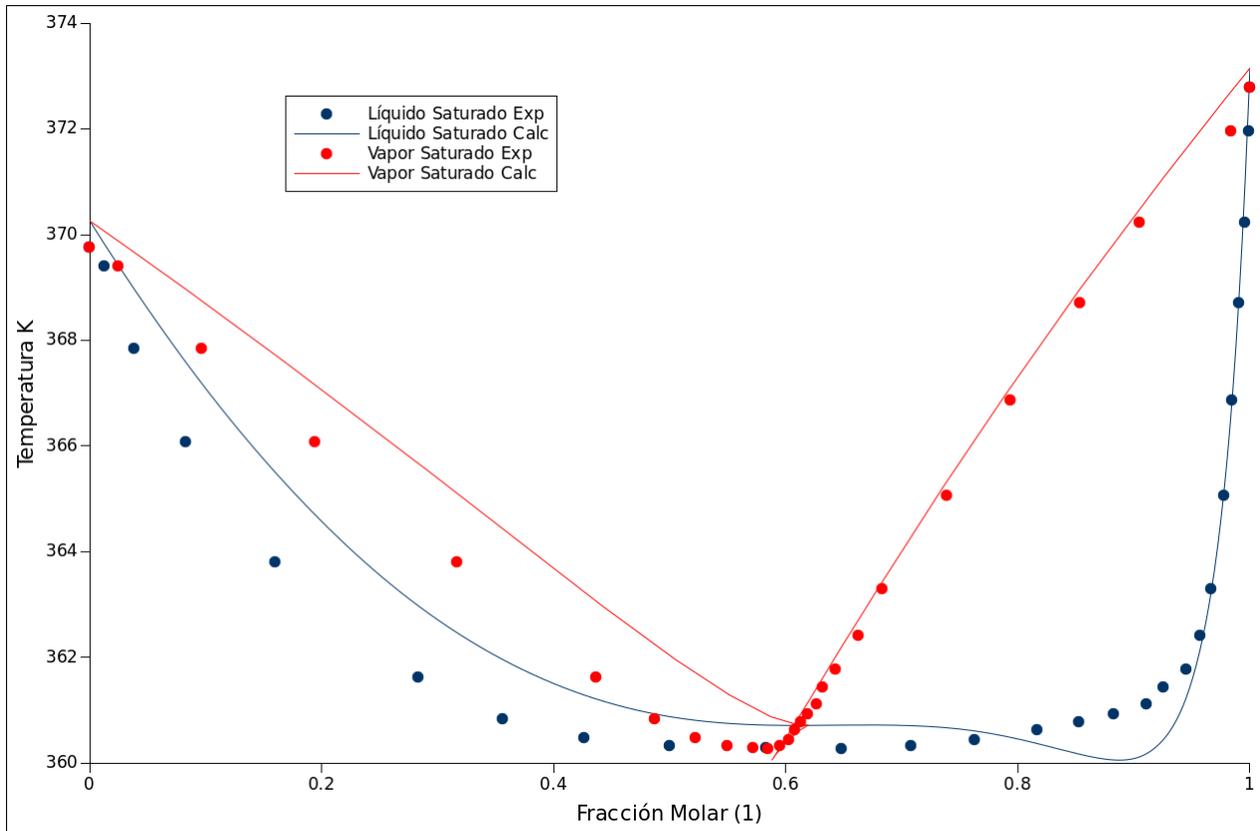


Figura 4-16. Equilibrio Agua (1) + 1-Propanol (Variación 1)

Siguiendo el algoritmo conocido se procede al cálculo para la variación 1, haciendo también uso de una tabla de datos de alimentación referenciados para el sistema, siendo para éste la Tabla 4-4.

Tabla 4-4. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial 1-Propanol + Agua

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (1-Propanol)	536.71	R. Stryjek y J.H. Vera [29]
Pc [bar] (1-Propanol)	51.6955	R. Stryjek y J.H. Vera [29]

Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (1-Propanol)	218.5	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (1-Propanol)	0.62013	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (1-Propanol)	0.21419	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (1-Propanol)	2.7799	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Q(1-Propanol)	2.512	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Tc [K] (Agua)	647.286	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Agua)	220.8975	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Agua)	56.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.3438	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Agua)	-0.06635	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Agua)	0.92	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Q(Agua)	1.4	DECHEMA <sup>[27]</sup>
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	9.0129063	Gabaldón et al. <sup>[32]</sup>
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	509.751434	Gabaldón et al. <sup>[32]</sup>
A <sub>(1-Propanol)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	17.41	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(agua)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	0.7225E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.403792	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Vázquez et al. <sup>[25]</sup>

Así se logran modelar cada una de las isotermas las cuales proporcionan un error absoluta promedio de 14.2238% para la primera variación, viéndose sus aproximaciones a los datos experimentales en la Figura 4-17.

## 2. Parámetro k<sub>ij</sub>, U<sub>12</sub>, y U<sub>21</sub>.

Al igual que en cada uno de los sistemas ya presentados, se optimizan los tres parámetros obteniendo de k<sub>ij</sub>=-0.364664, U<sub>12</sub>=809.083 cal/gmol y U<sub>21</sub>=1239.32 cal/gmol, obteniendo desviaciones absoluta promedio de 0.0406% para la temperatura y 3.864% para la fracción molar del vapor saturado, siendo realmente

muy similares a cuando únicamente se optimiza el parámetro  $k_{ij}$ . La Figura 4-18 muestra el diagrama de equilibrio de fases para esta opción.

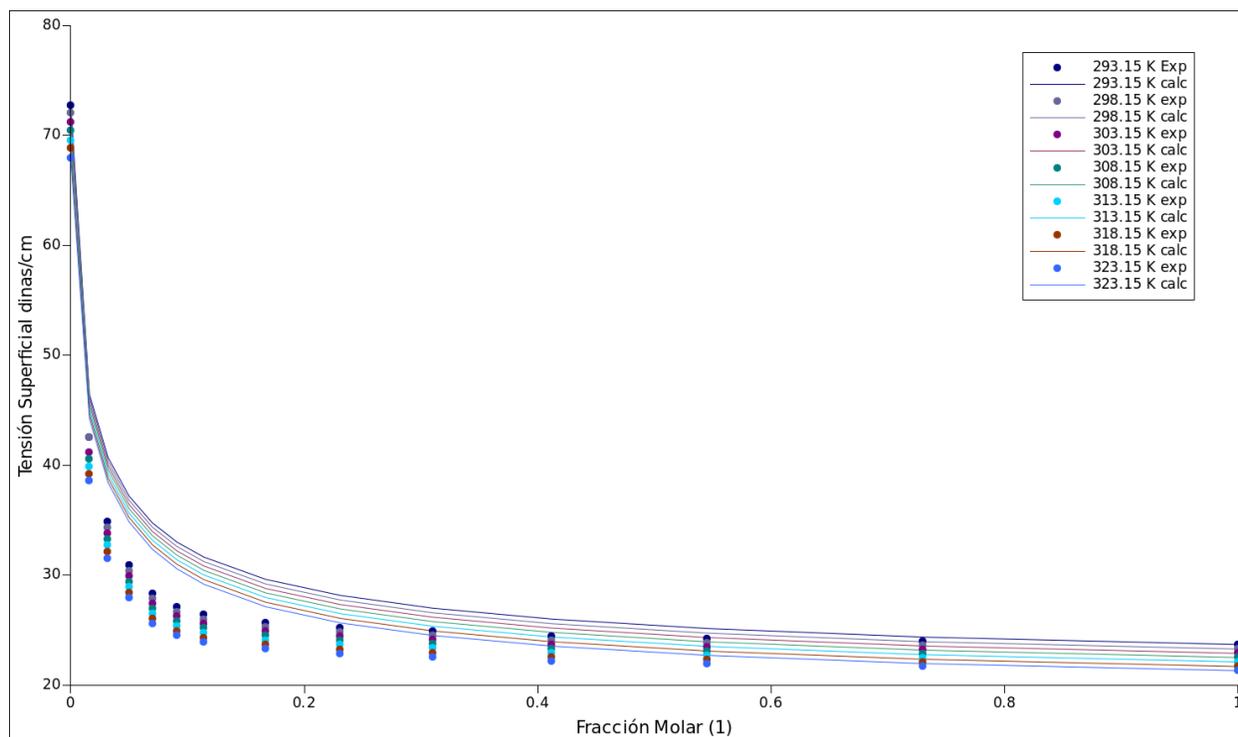


Figura 4-17. Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua ( Variación 1)

Con los parámetros optimizados y con uso de la Tabla 4-4 se calculan las tensiones superficiales para cada temperatura y fracción molar obteniéndose un error absoluto promedio de 19.6602%, viéndose las aproximaciones en la Figura 4-19.

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y optimización del área

Utilizando los mismo datos de equilibrio de la variación 1 así como el  $k_{ij}$  obtenido se procede al cálculo de la Tensión superficial considerando la optimización de las áreas alimentadas. Los resultados obtenidos reportan un área del  $9.64425 \times 10^8$  cm<sup>2</sup>/mol para el 1-Propanol y de  $0.107035 \times 10^8$  cm<sup>2</sup>/mol para el agua con una desviación absoluta promedio de 19613% mucho menor a cada una de las otras variaciones, observándose en la Figura 4-20 como el modelado tiene una mejor aproximación a los datos experimentales propuestos.

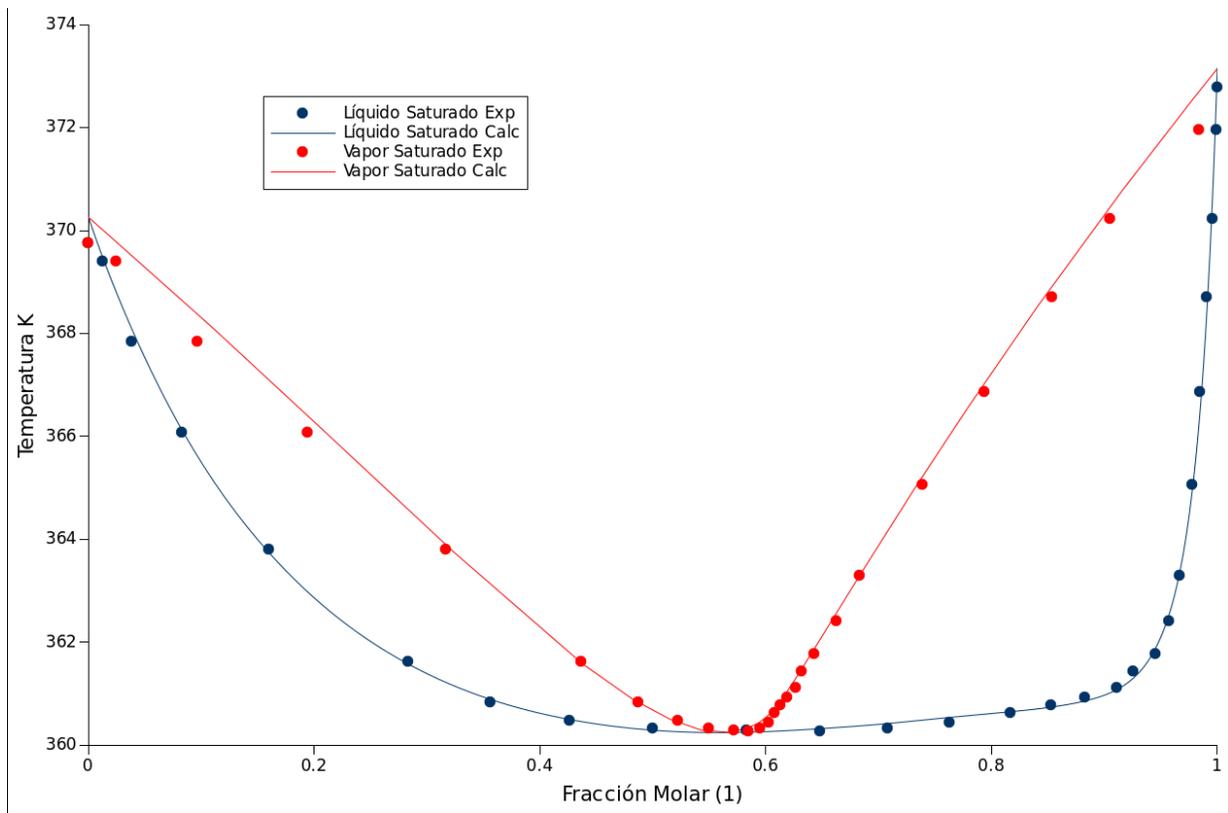


Figura 4-18. Equilibrio Agua (1)+ 1 Propanol (Variación 2)

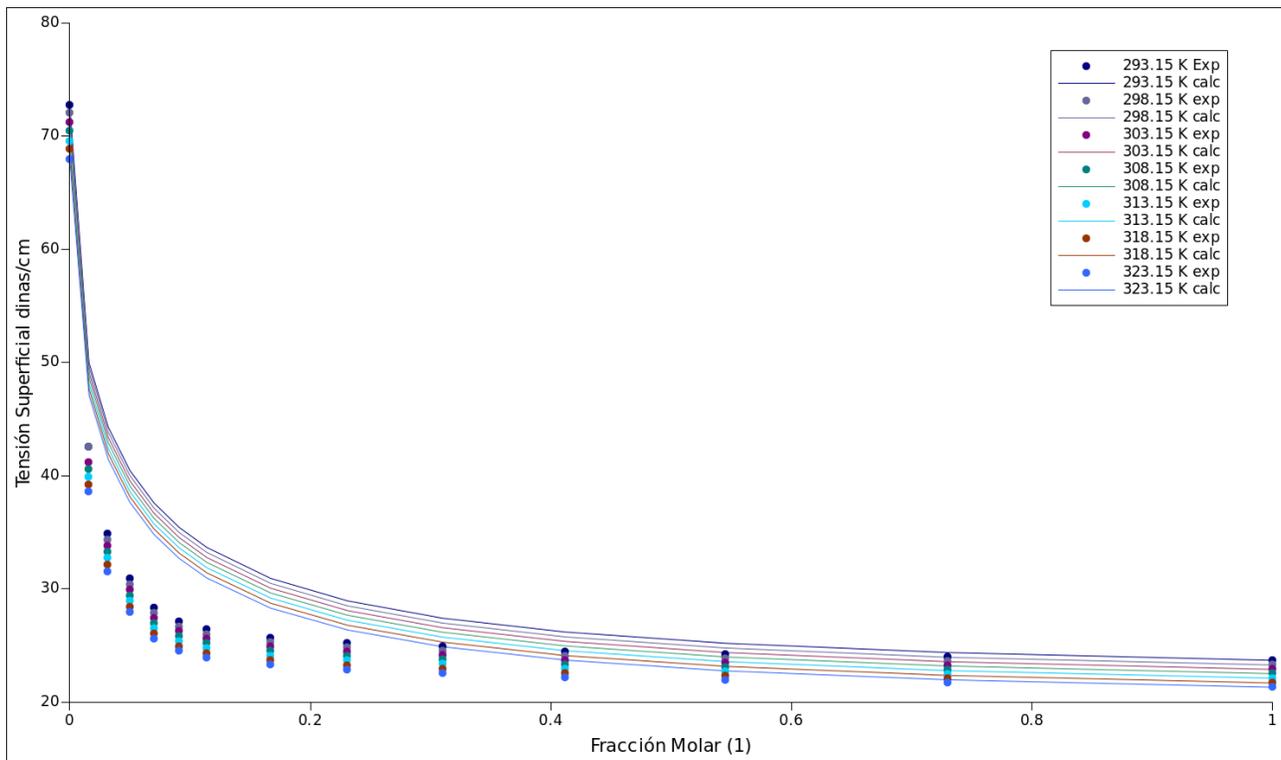


Figura 4-19. Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua (Variación 2)

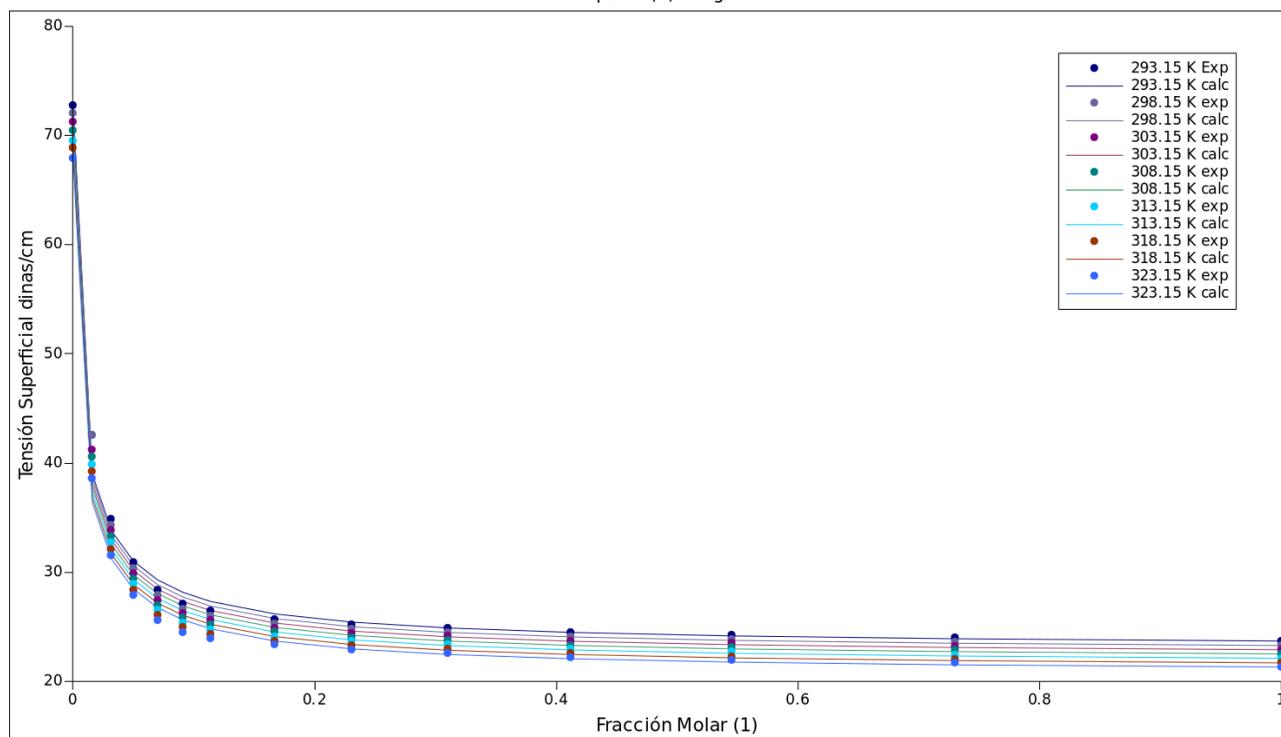


Figura 4-20. Tensión Superficial 1-Propanol (1) + Agua (Variación 3)

El sistema '1-Propanol + Agua' fue el que más problemas presentó en la recopilación de información, no se cuentan con datos de equilibrio isotérmicos a una temperatura intermedia que permitiera también probar para ésta mezcla las propiedades extrapolativas de las reglas de mezclado.

#### 4.5 Sistema Metanol + Agua

Al igual que los sistemas anteriores consiste en un alcohol asociante y polar en solución acuosa, reportado también por Vázquez et al. <sup>[26]</sup> experimentándose en las mismas condiciones; soluciones preparadas con error experimental estimada de cerca del 0.3%. Sobre la tensión superficial fue determinada en intervalos de 5°C entre 20° y 50°C usando un también tensiometro de placa Prolabo, termostarizado con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . La máximas desviaciones promedio también son del 4%.

El anexo 4 muestra los datos experimentales proporcionados por Vázquez et al. [26] para cada una de las isoterms.

Así se procede a la estimación del equilibrio tomando en cuenta propiedades críticas de los componentes puros ( $T_C$ ,  $P_C$ ,  $\omega$  y  $\kappa$ ) de R. Stryjek y J.H. Vera [29], mientras los datos de equilibrio experimentales a una atmósfera obtenido de DECHEMA [27] específicamente de Kharin S.E. Perelygin V.M., Smirnov V.S., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim, Tekhnol. 12, 1695 (1969).

Se desarrollan cada una de las variaciones del modelo propuesto:

### 1. Parámetro $k_{ij}$

El resultado del cálculo del equilibrio proporciona un  $k_{ij}=0.0839453$ , así como desviaciones en Temperatura de 0.1757% y de 1.944% en la fracción molar del líquido saturado, mostrándose la aproximación de los datos calculados a los datos experimentales propuestos por la literatura en la Figura 4-21.

Con el valor obtenido de  $k_{ij}$  se procede al cálculo de la tensión superficial haciendo uso de los datos de la Tabla 4-5 y del algoritmo conocido. Los resultados proporcionados muestran un error absoluto promedio para el conjunto de isoterms de 1.0016%, siendo quizá de los sistemas acuosos mejor ajustados. La aproximación de los datos de tensión superficial calculados con la variación 1 (Parámetro  $k_{ij}$ ) al modelo propuesto con respecto a los experimentales pueden ser observados en la Figura 4-22.

Tabla 4-5. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial Metanol + Agua

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (Metanol)	512.58	R. Stryjek y J.H. Vera [29]
Pc [bar] (Metanol)	80.9579	R. Stryjek y J.H. Vera [29]
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Metanol)	117.8	L. Yaws Car [28]
$\omega$ (Metanol)	0.56533	R. Stryjek y J.H. Vera [29]
$\kappa$ (Metanol)	-0.16816	R. Stryjek y J.H. Vera [29]
R (Metanol)	1.4311	DECHEMA [27]

Q(Metanol)	1.4320	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Tc [K] (Agua)	647.286	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Agua)	220.8975	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Agua)	56.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.3438	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Agua)	-0.06635	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Agua)	0.92	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Q(Agua)	1.4	DECHEMA <sup>[27]</sup>
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	-59.5816	DECHEMA <sup>[27]</sup>
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	138.8853	DECHEMA <sup>[27]</sup>
A <sub>(Metanol)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	3.987E8	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(agua)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	0.7225E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.0839453	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Vázquez et al. <sup>[25]</sup>

## 2. Parámetro $k_{ij}$ , $U_{12}$ , y $U_{21}$ .

Tras obtener el el cálculo del equilibrio y la optimización de parámetros tenemos,  $k_{ij} = 0.236713$ ,  $U_{12} = 605.368$  cal/gmol y  $U_{21} = -541.164$  cal/gmol, obteniendo desviaciones absolutar promedio de 0.122% para la temperatura y 2.059% para la fracción molar del vapor saturado.

La aproximación de los datos de equilibrio están presentados en la Figura 4-23. Ahora con cada uno de los valores optimizados se procede al cálculo de la tensión superficial la cual muestra una desviación absoluta promedio de 0.5749%, aproximación que se muestra en la Figura 4-24.

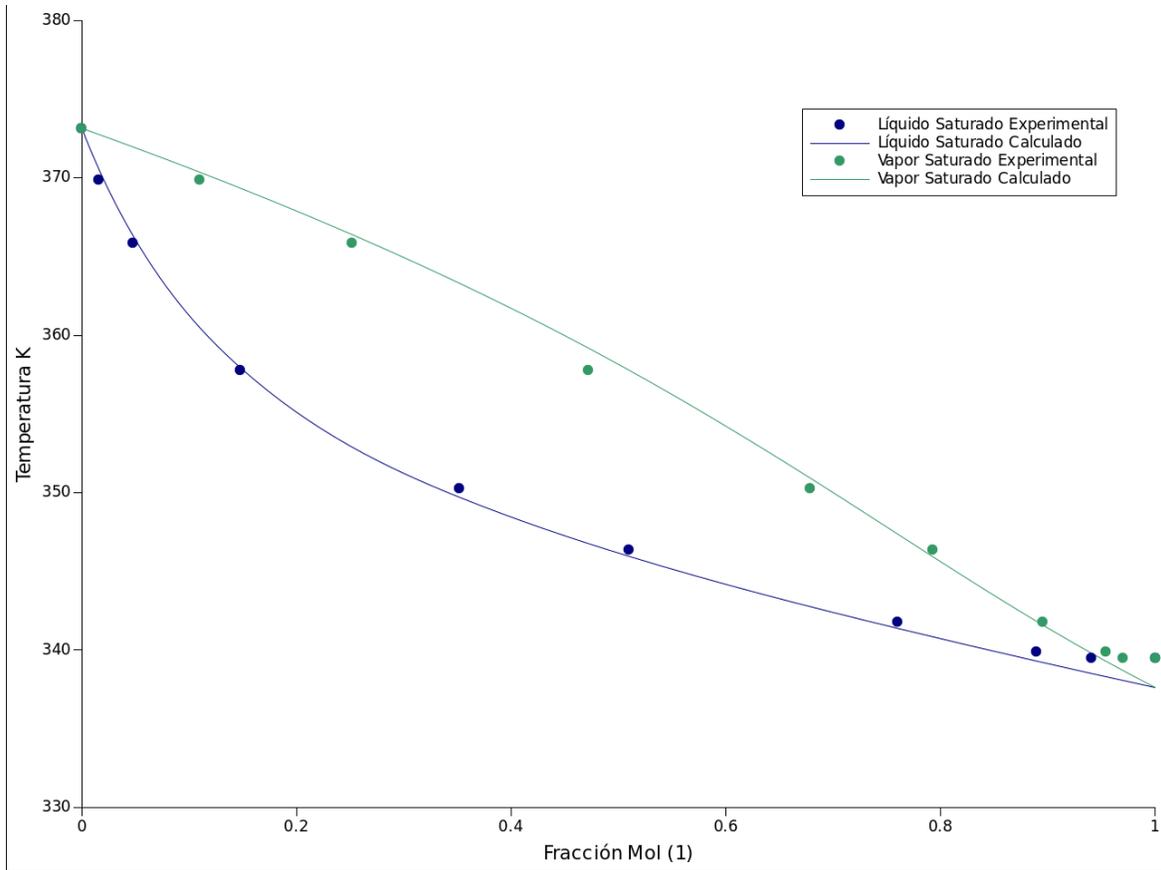


Figura 4-21. Equilibrio Metanol (1) + Agua (Variación 1)

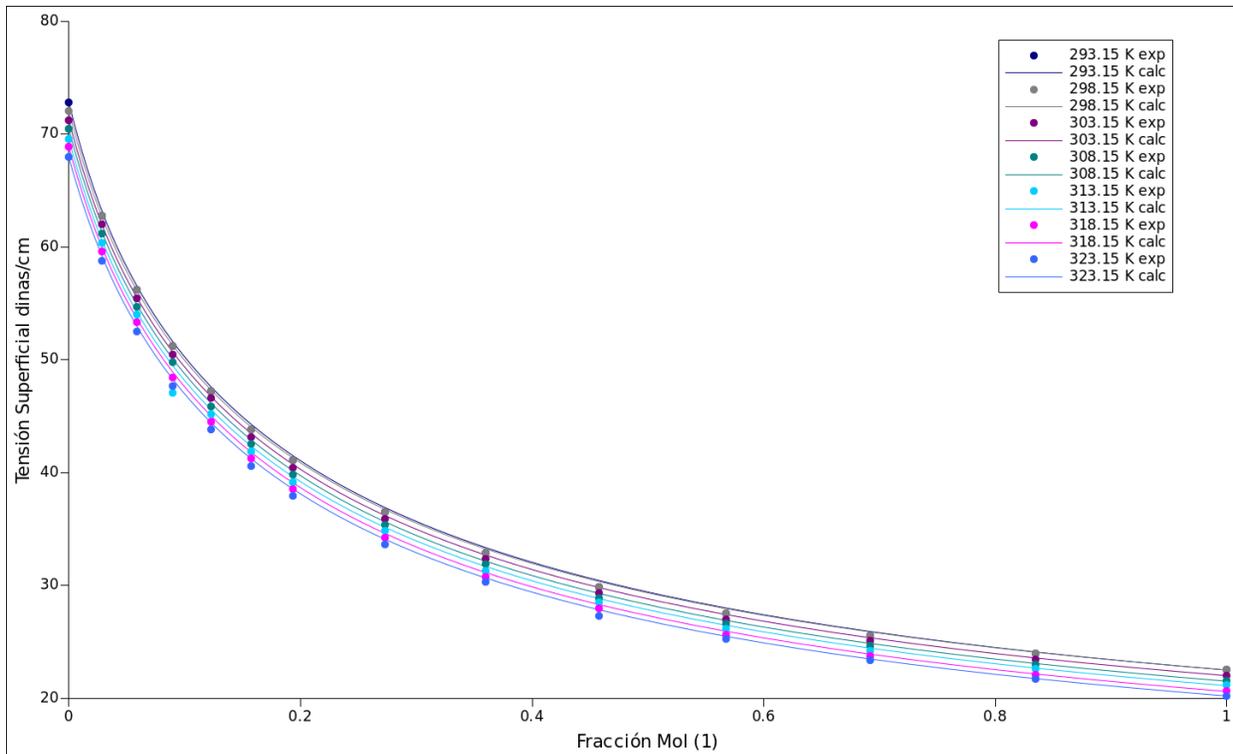


Figura 4-22. Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 1)

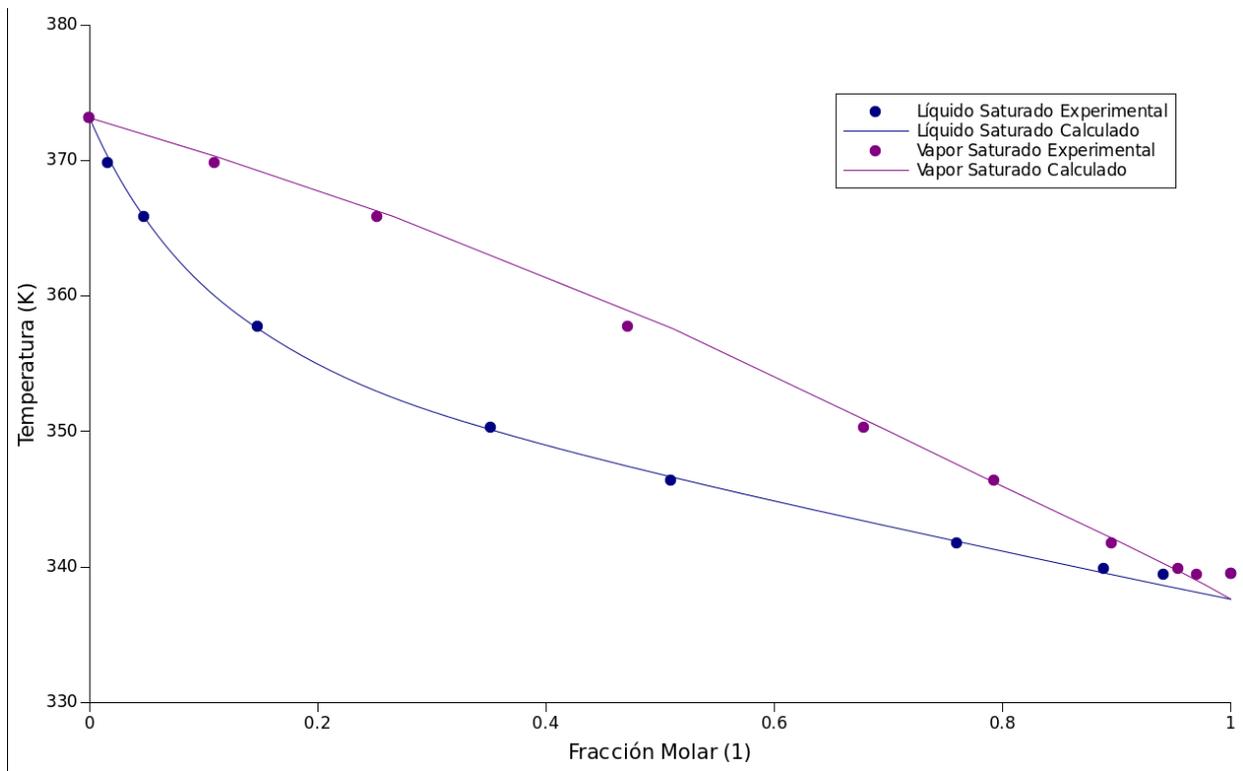


Figura 4-23. Equilibrio Metanol (1) + Agua (Variación 2)

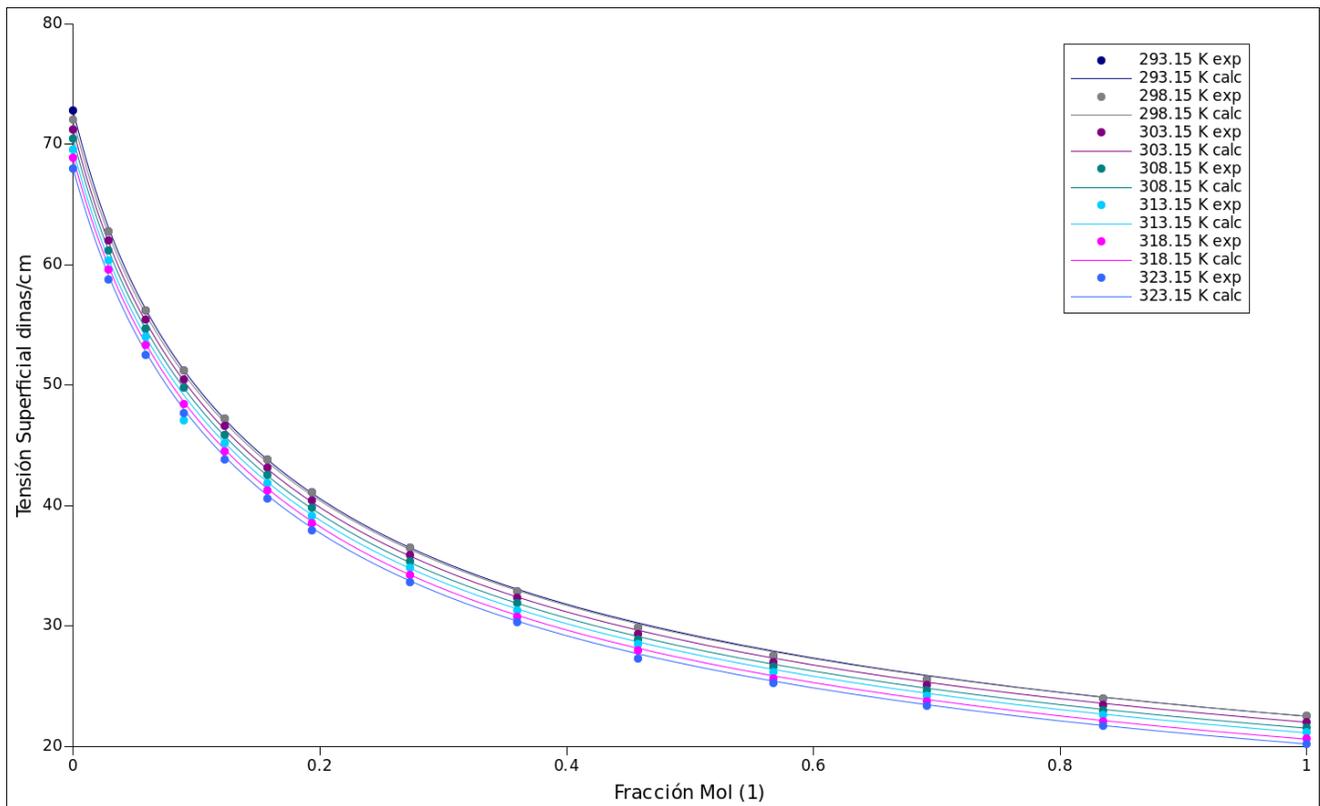


Figura 4-24. Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 2)

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y Optimización del área.

Nuevamente se considera el equilibrio de la variación 1 así como el valor de  $k_{ij}$  obtenido en ese punto siendo éste de 0.0839453, se realiza el cálculo de tensión superficial minimizando las áreas. Los resultados obtenidos son un error absoluto promedio de 0.4722%, menos de la mitad de cada una de las otras variaciones, así como áreas para el Metanol y el Agua de  $4.0434E8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  y  $0.699137E8 \text{ cm}^2/\text{mol}$  respectivamente. La Figura 4-25 permite observar la aproximación de los datos calculados con el modelo y los datos experimentales propuestos por Vázquez.

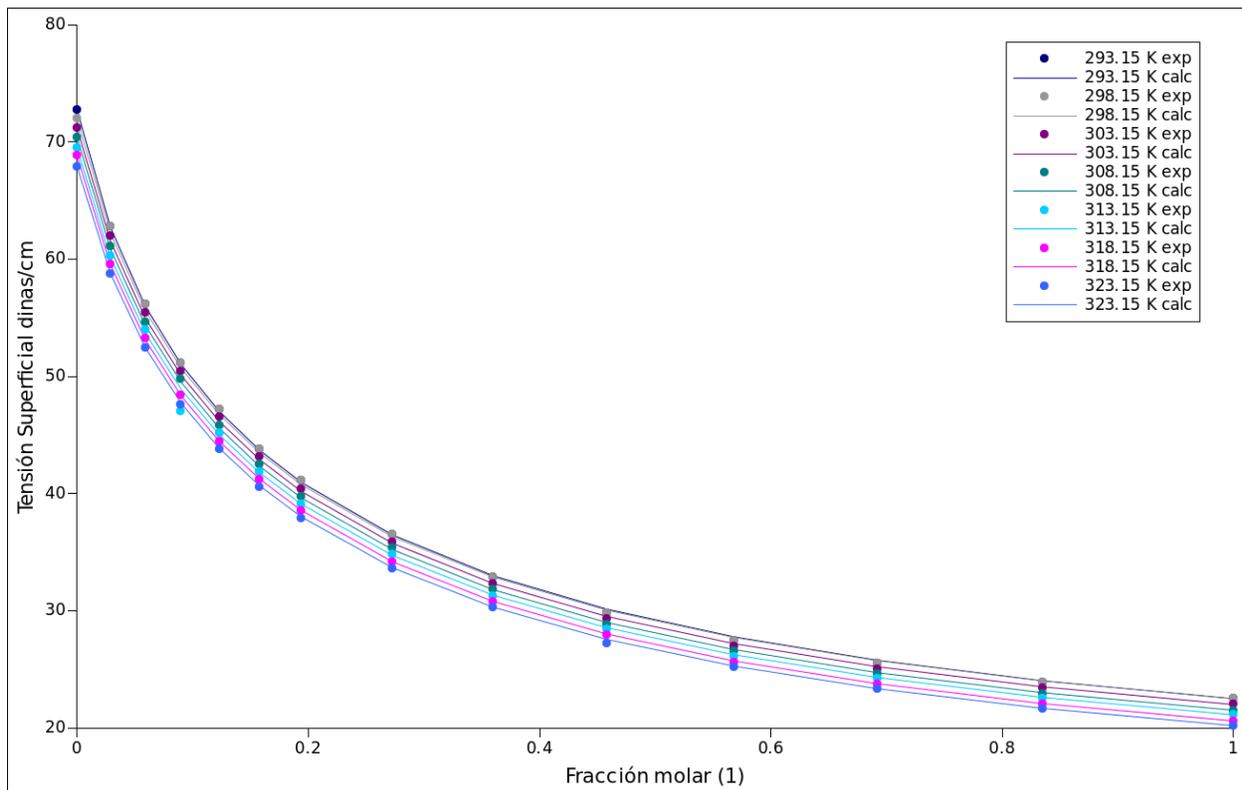


Figura 4-25. Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (Variación 3)

Al igual que para los sistemas de la sección 4.2 y 4.3, se busca probar las propiedades extrapolativas de las reglas de mezclado utilizando una temperatura intermedia, en éste caso los datos de equilibrio fueron encontrados a  $24.99^\circ\text{C}$  de DECHEMA <sup>[27]</sup>, específicamente de Konner Z.S Phutela R.C., Fenby D.V., Aust. J. Chem. 33, 9 (1980), proporcionando el diagrama de fases presentado en la Figura 4-26, el cual proporcionó un parámetro de interacción binaria de 0.0667923 así como

desviaciones absolutas promedio de 2.1816% en presión y de 0.7043% en vapor saturado.

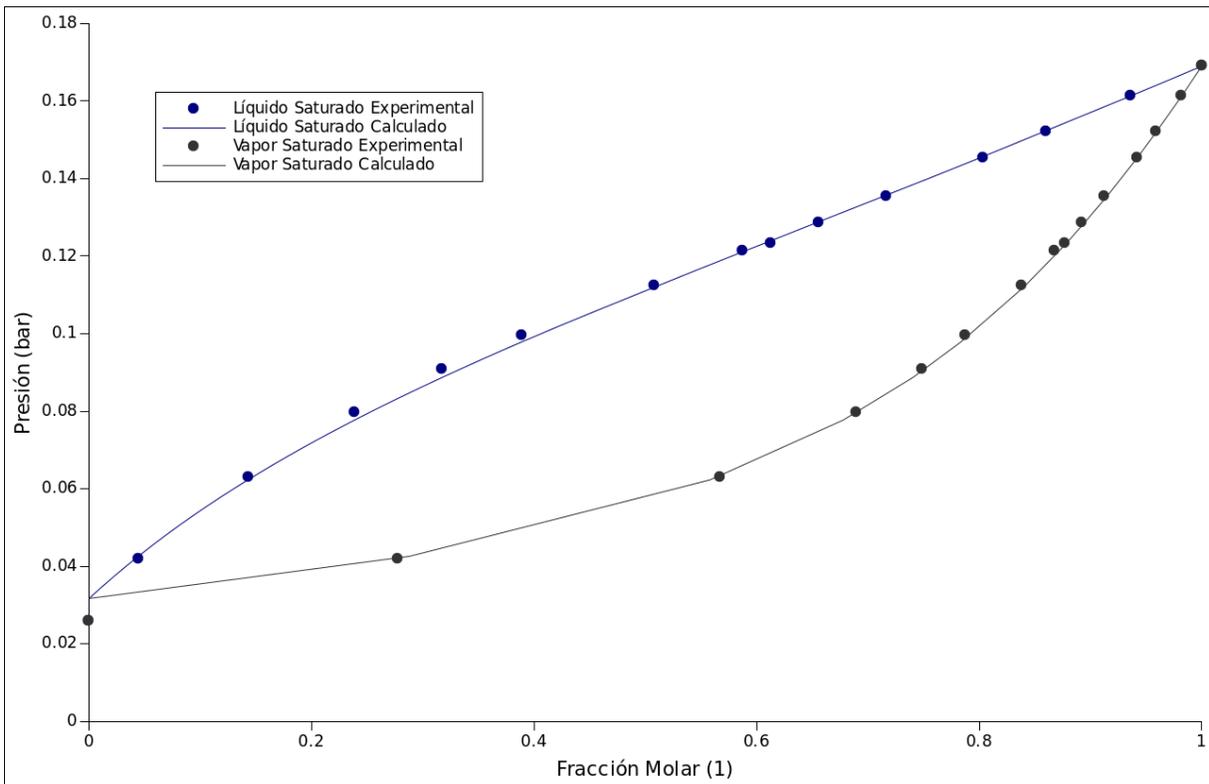


Figura 4-26. Equilibrio Metanol (1) + Agua (24.99° C)

Con el  $k_{ij}$  obtenido y con el algoritmo conocido se procede al cálculo de la Tensión Superficial con uso de los datos de la Tabla 4-5, cabe resaltar que cuando se utilizan nuevos datos de equilibrio no solo cambia el parámetro de interacción binaria que genera sino también los  $U_{12}$  y  $U_{21}$  alimentados, para éste caso los valores son de -123.0487 cal/gmol y 123.0687 cal/gmol respectivamente, proporcionados también por la referencia mencionada anteriormente.

La Tensión Superficial calculada con el modelo propuesto para el conjunto de isotermas genera un desviación absoluta promedio 1.0622%. La Figura 4-27 permite visualizar las aproximaciones entre valores calculados y experimentales.

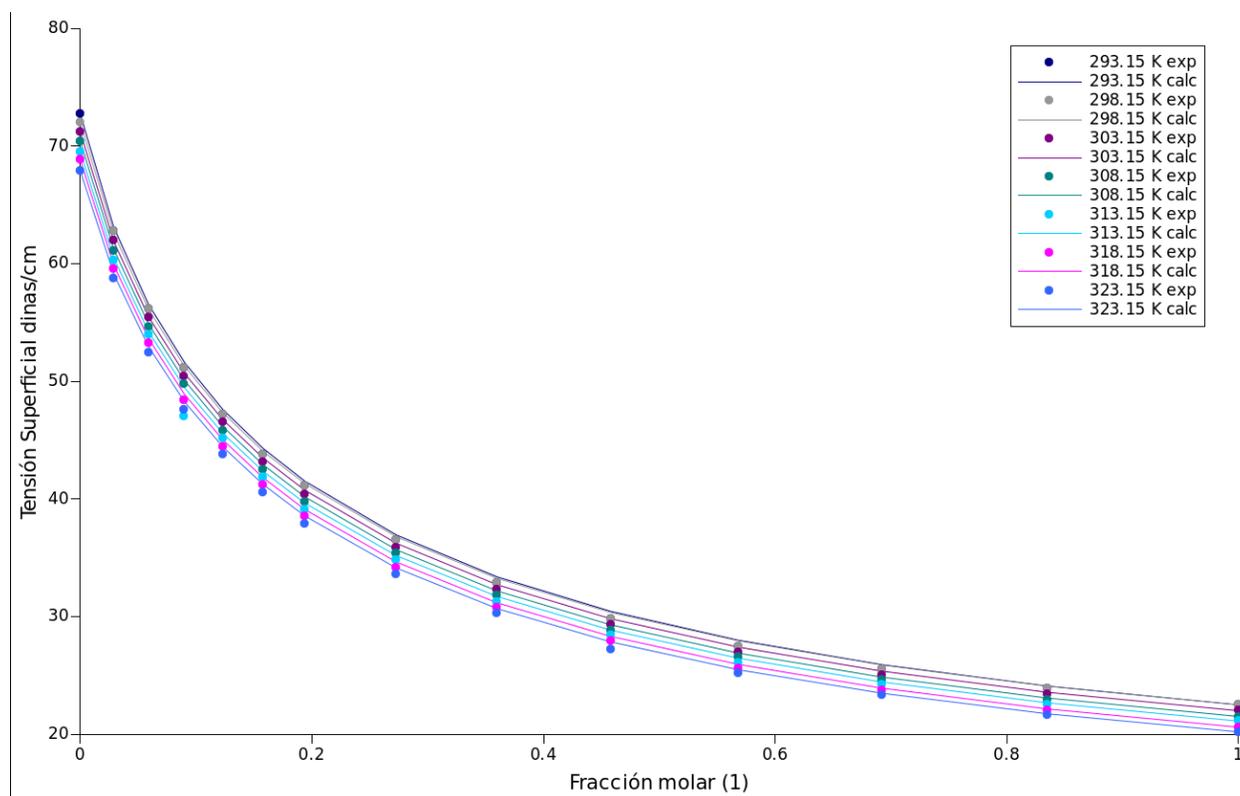


Figura 4-27. Tensión Superficial Metanol (1) + Agua (24.99° C)

## 4.6 Sistema Etanol + Agua

Consiste en alcohol altamente polar y asociante en solución acuosa, de igual manera reportado por Vázquez et al. <sup>[26]</sup> experimentándose en las mismas condiciones; soluciones preparadas con error experimental estimada de cerca del 0.3%. También la tensión superficial fue determinada en intervalos de 5°C entre 20° y 50°C usando un tensiometro de placa Prolabo, termostarizado con una precisión de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . La máximas desviaciones promedio durante la medición son del 4%.

El anexo 5 muestra los datos experimentales proporcionados para cada una de las isotermas por el autor.

Al igual que con todos los sistemas ya mencionados en las secciones anteriores se procede al cálculo de la tensión superficial en cada una de sus variaciones.

## 1. Parámetro $k_{ij}$

Se estima el equilibrio tomando en cuenta propiedades críticas de los componentes puros ( $T_C$ ,  $P_C$ ,  $\omega$  y  $\kappa$ ) de R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>, mientras los datos de equilibrio experimentales a una atmósfera obtenido de DECHEMA <sup>[27]</sup> citando en el compilado a Protsyuk T.B. Devyatko V.I., Pshch Prom. 10, 72 (1969).

El diagrama de fases de los datos de equilibrio así como los datos calculados que permitieron optimizar el parámetro de interacción binaria se muestra en la Figura 4-28. El  $k_{ij}$  obtenido es de 0.219166 con una desviación absoluta promedio en el cálculo de la temperatura de 0.1137% y 2.5439% de vapor saturado.

Siguiendo absolutamente el mismo procedimiento se proce al cálculo de la tensión superficial, también en éste caso haciendo uso de un conjunto de datos de alimentación, propiedades críticas y parámetros de UNIQUAC para el cálculo adecuado según el algoritmo propuesto. Los datos de alimentación y sus referencias para el sistema en cuestión son presentados en la Tabla 4-6.

Con el uso de dicha tabla es posible predecir los datos de tensión superficial para cada una de las siete isotermas del sistema etanol + agua, proporcionado una desviación absoluta promedio de 5.1311%, la Figura 4-29 permite visualizar los datos calculados con respectos a los experimentales del anexo 5.

## 2. Parámetro $k_{ij}$ , $U_{12}$ y $U_{21}$ .

Conociendo que el primer paso es el cálculo del equilibrio y la optimización de parámetros tenemos,  $k_{ij} = 0.00858442$ ,  $U_{12} = 307.325$  cal/gmol y  $U_{21} = 291.733$  cal/gmol, obteniendo errores promedio de 0.0461% en temperatura y 4.4482% para la fracción molar del vapor saturado.

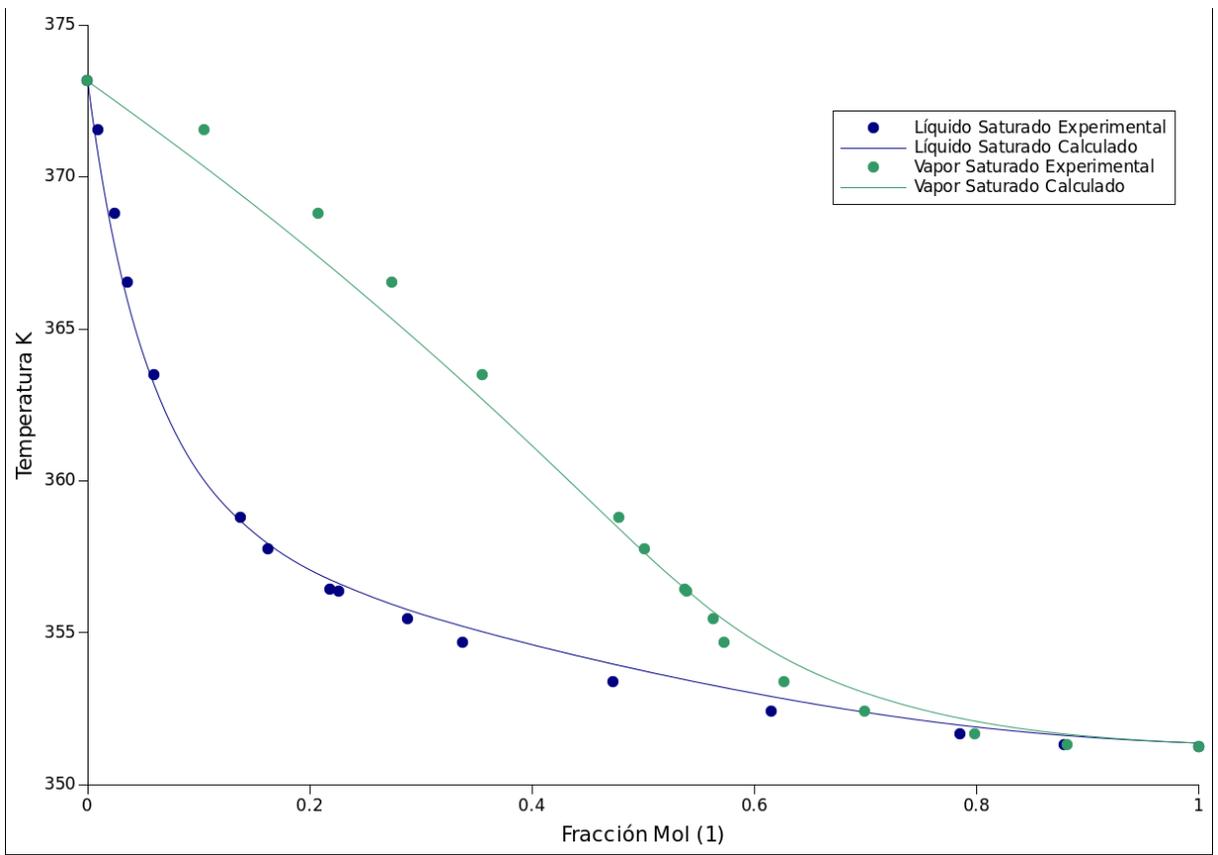


Figura 4-28. Equilibrio Etanol (1) + Agua (Variación 1)

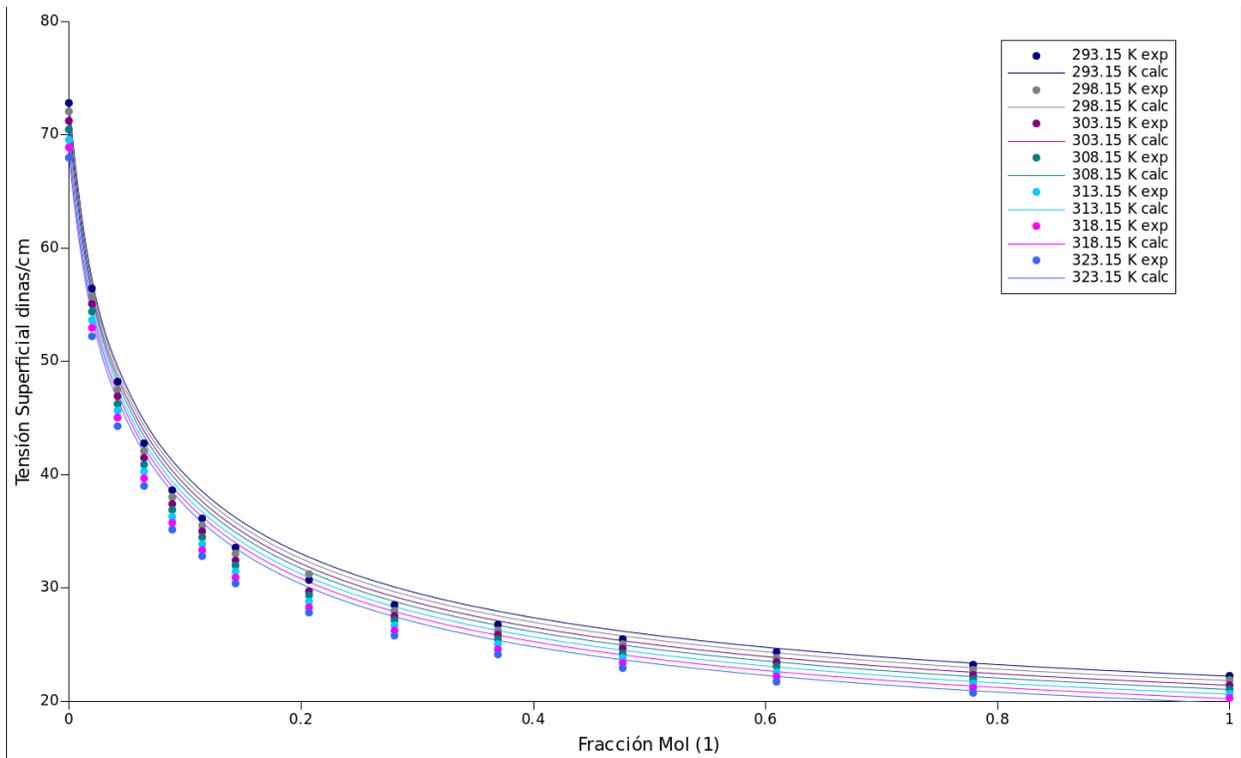


Figura 4-29. Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 1)

Tabla 4-6. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial Etanol + Agua

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (Etanol)	513.92	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Etanol)	61.48	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Etanol)	166.9	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Etanol)	0.64439	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Etanol)	-0.03374	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Etanol)	2.1055	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Q(Etanol)	1.9720	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Tc [K] (Agua)	647.286	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Agua)	220.8975	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Agua)	56.0	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.3438	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Agua)	-0.06635	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Agua)	0.92	DECHEMA <sup>[27]</sup>
Q(Agua)	1.4	DECHEMA <sup>[27]</sup>
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	-19.7061	DECHEMA <sup>[27]</sup>
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	301.0332	DECHEMA <sup>[27]</sup>
A <sub>(Etanol)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	8.052E8	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(agua)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	0.7225E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.219166	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Vázquez et al. <sup>[25]</sup>

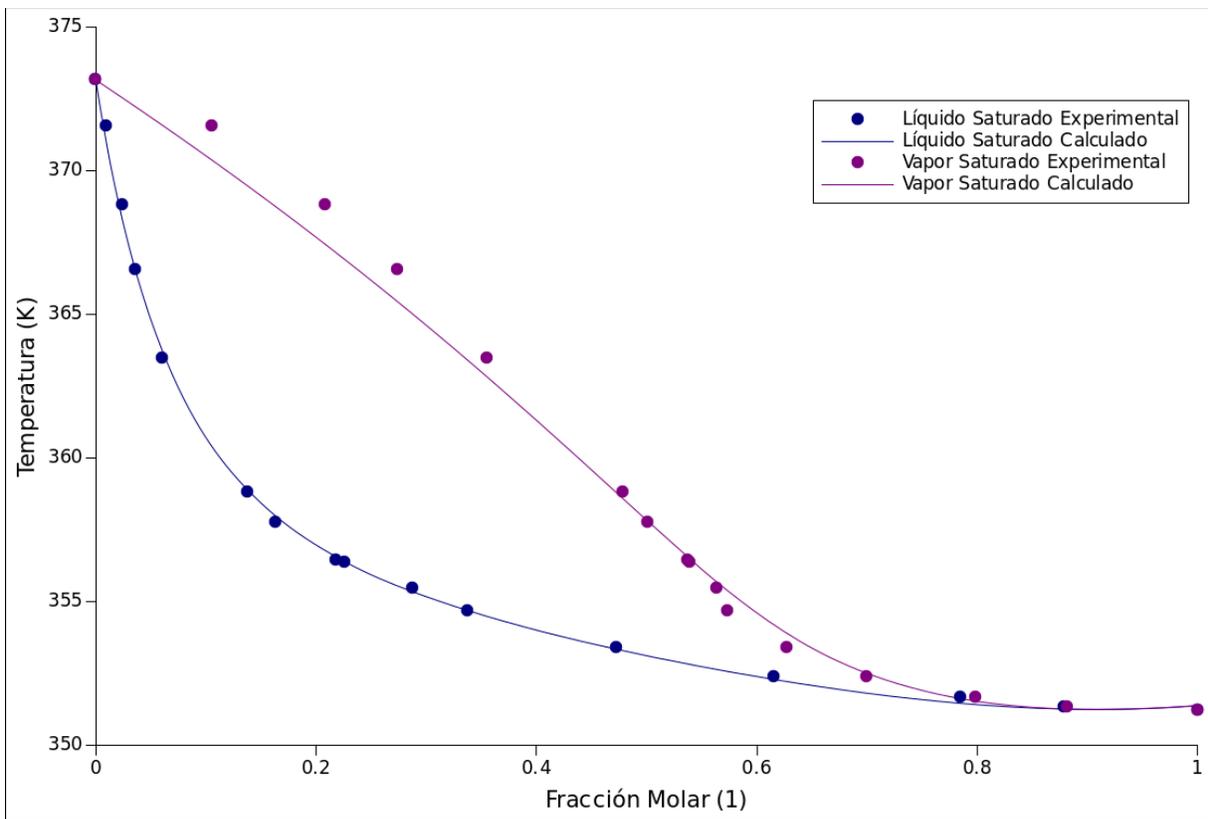


Figura 4-30. Equilibrio Etanol (1) + Agua ( Variación 2)

La Figura 4-30 muestra el diagrama de fases para el sistema con dicha variación el cual con la optimización. De ésta manera se procede al cálculo de la tensión superficial usando los tres parámetros proporcionando una desviación absoluta promedio de 6.3078%, similar a la variación 1, la Figura 4-31 muestra las aproximaciones entre los valores calculados y los experimentales proporcionados por Vázquez et al. [25].

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y optimización del área.

Como ya se mencionó, son usados los datos de equilibrio así como el parámetro de interacción binaria ( $k_{ij}=0.219166$ ) que estos proporcionaron en la variación 1 y únicamente se procede al cálculo de tensión considerando la optimización de los variables en cuestión (áreas de compuestos puros).

Los resultados proporcionados para el sistema Etanol + Agua del modelo propuesto en ésta variación, es una desviación absoluta promedio de 1.1123% así como un valor para las áreas de  $8.20965 \times 10^8$  cm<sup>2</sup>/mol para el Etanol y de

0.552714x10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>/mol para el agua. La predicción del modelo con respecto a los datos experimentales está visible en la Figura numerada como 4-32.

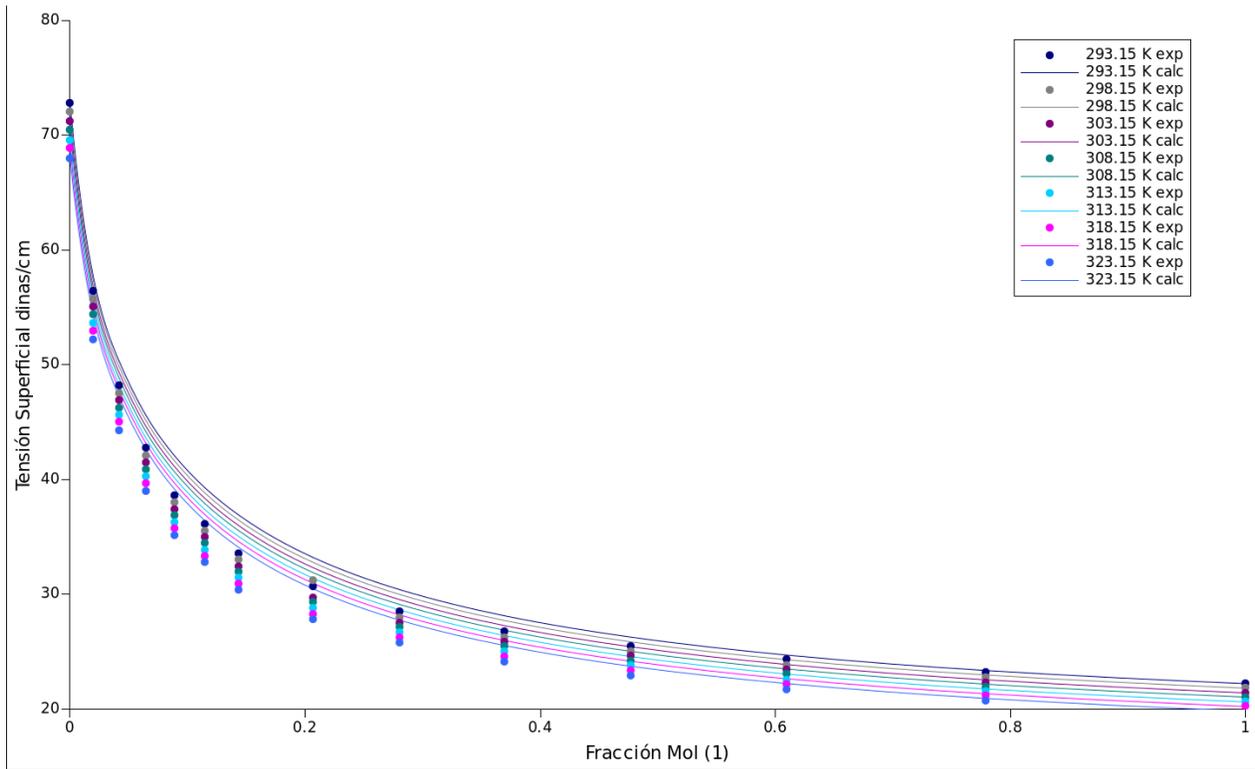


Figura 4-31. Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 2)

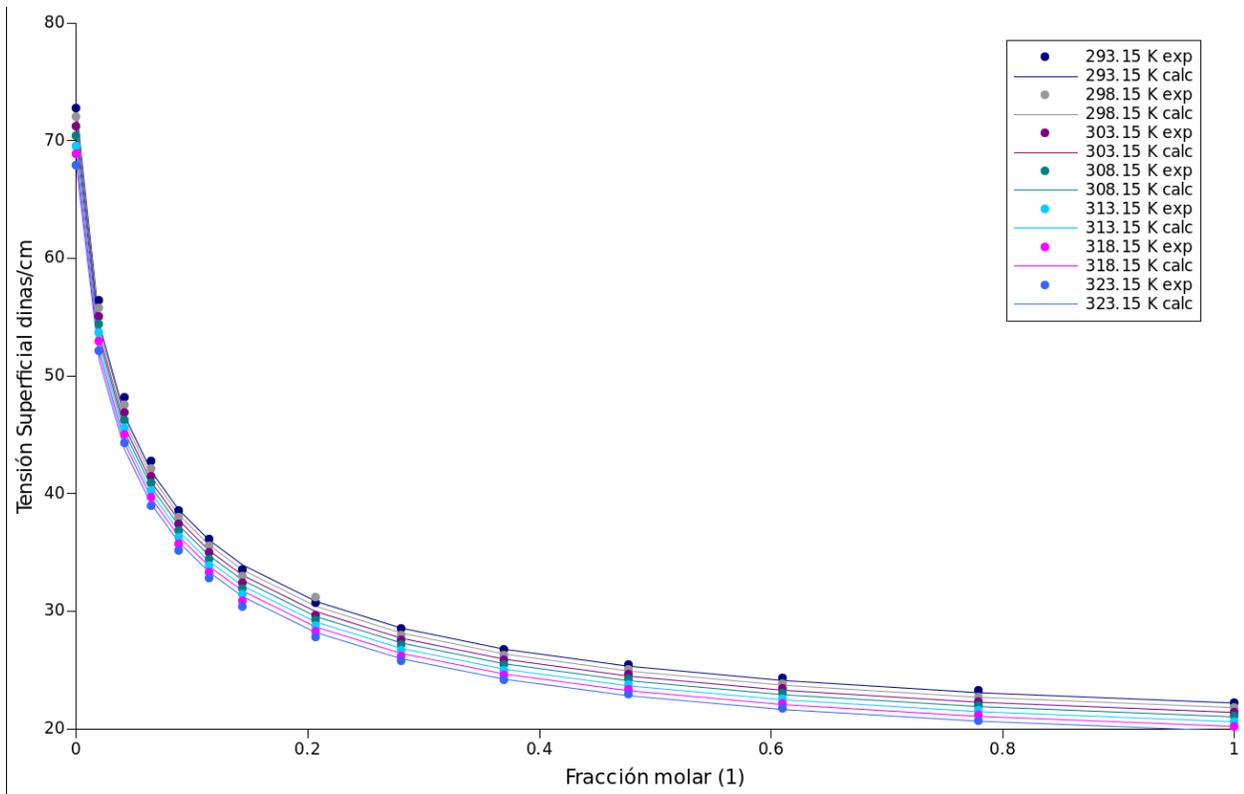


Figura 4-32. Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (Variación 3)

Al igual que cada uno de los otros sistemas en que fue posible recopilar datos de equilibrio a una temperatura intermedia, el sistema etanol + agua, se prueba para considerar las propiedades extrapolativas de las reglas de mezclado con datos de DECHEMA <sup>[27]</sup> citando específicamente a Nikolkya A.V. Zh. Fiz. Khim. 20 421 (1946). El cual proporciona una  $k_{ij}$  0.219262, así como es necesario considerar  $U_{12}$  y  $U_{21}$  de 216.9012 cal/gmol y -12.9907 cal/gmol respectivamente. La Figura 4-33 muestra el diagrama de fases y la aproximación entre los datos calculados con el parámetro  $k_{ij}$  optimizado durante el primer ELV.

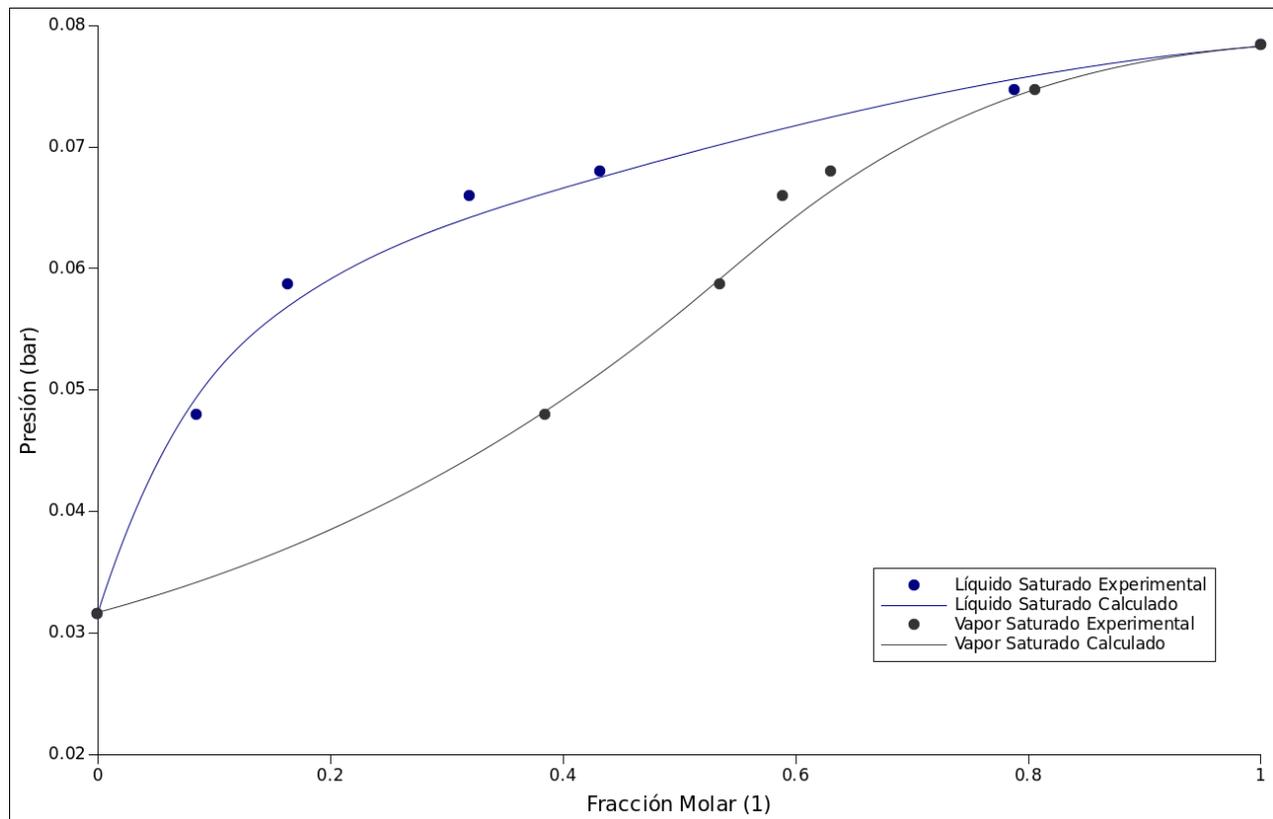


Figura 4-33. Equilibrio Etanol (1) + Agua (25° C)

Siguiendo las  $U_{12}$  y  $U_{21}$  proporcionadas así como el  $k_{ij}$  optimizado durante el equilibrio se procede a la predicción de la tensión superficial la cual, tras el cálculo con el algoritmo conocido arroja una desviación absoluta promedio de 5.1386%, muy similar a la presentada en las variaciones 1 y 2.

La Figura 4-34 muestra las aproximaciones entre la predicción de los datos calculados de Tensión Superficial y los experimentales propuestos por Vázquez.

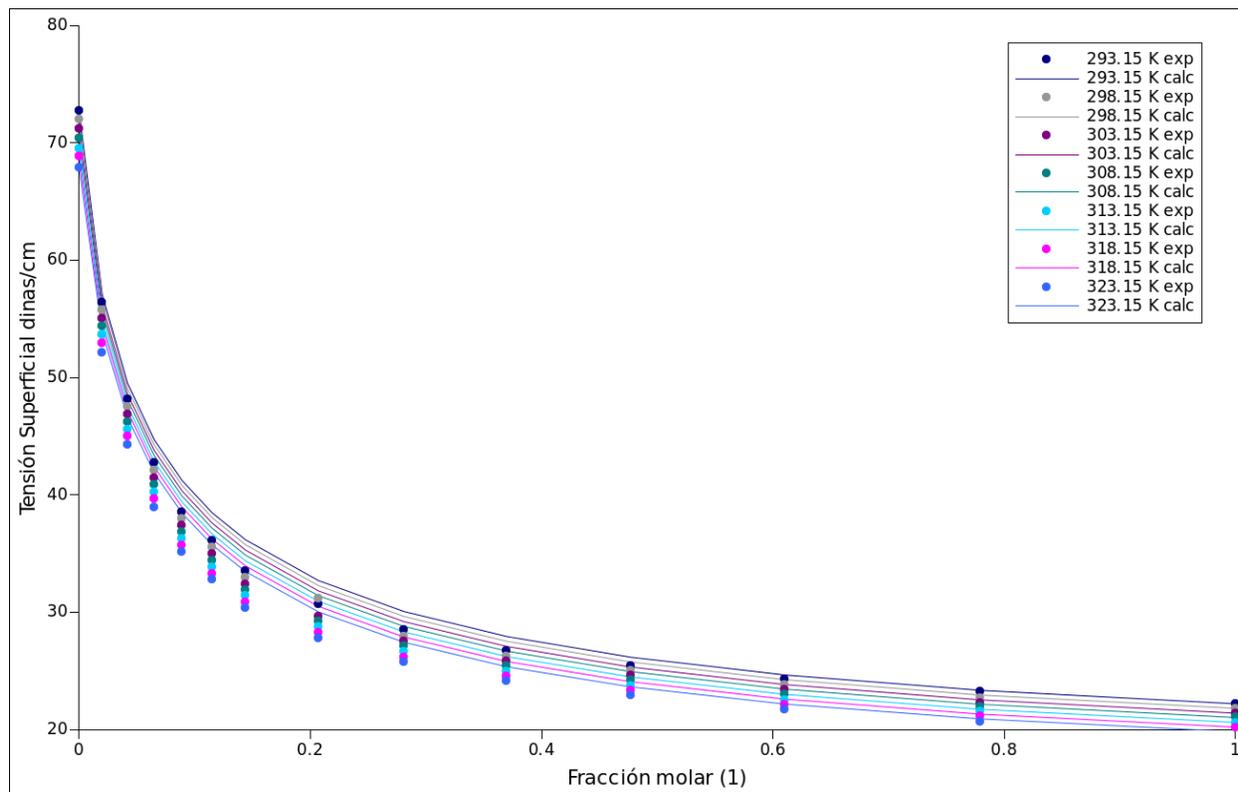


Figura 4-34. Tensión Superficial Etanol (1) + Agua (25°C)

## 4.7 Sistema Tolueno + Metanol

Entre el planteamiento de los objetivos se habla de un conjunto de mezclas acuosas y no acuosas que cumplan con el requisito de ser no ideales. Ante ésta situación se propone el sistema Metanol + Tolueno como sistema no acuoso; los datos experimentales son de Wanchoo et al.<sup>[31]</sup>, las cuales reportan haber preparado el conjunto de mezclas a través de componentes puros pesados en una balanza Mettler de 0.0005 gramos de precisión.

Para la medición de la tensión superficial tanto de los componentes puros como de las mezclas se hizo a través del método de aumento de capilaridad diferencial. La diferencia ( $\Delta H$ ) en el nivel del líquido de los dos capilares fue medida con un

catetómetro con escala de 0.05mm. La reproducibilidad fue buena de 0.01 mm. La relación entre la diferencia de niveles y la tensión superficial queda descrita por la ecuación:

$$h_1 - h_2 = \Delta H = \left(\frac{2\sigma}{\rho g}\right) A + B - C \quad (4-2)$$

Las constantes A, B y C fueron calculadas usando valores estándar de Benceno y Etilacetato a 20°C, siendo distinto para cada mezcla y temperatura.

La medición se hace para cuatro isotermas a 20, 25, 35 y 45°C a distintas concentraciones cubriendo todo el rango. El anexo 6, muestra el conjunto de datos experimentales mostrados para dicho sistema por el autor referido.

### 1. Parámetro $k_{ij}$

Se estima el equilibrio tomando en cuenta propiedades críticas de los componentes puros ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  y  $\kappa$ ) de R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>, mientras los datos de equilibrio experimentales a una atmósfera obtenido de DECHEMA <sup>[33]</sup> citando específicamente a Burke D.E., Williams G.C., Plank C.A., J. Chem. Eng. Data 9, 212 (1964).

La Figura 4-35 muestra el diagrama de fases de los datos de equilibrio así como los datos calculados que permitieron optimizar el parámetro de interacción binaria. El  $k_{ij}$  obtenido es de 0.459041 con una desviación absoluta promedio en el cálculo de la temperatura de 0.4982% y 5.191% de fracción de vapor saturado.

Se procede a la predicción de la tensión Superficial con el algoritmo propuesto, con ayuda de los datos de alimentación de la Tabla 4-7. Así se obtiene que el sistema no acuoso tiene una desviación estándar promedio de 1.0266%. Es posible observar las aproximaciones en la Figura 4-36.

### 2. Parámetro $k_{ij}$ , $U_{12}$ y $U_{21}$ .

Como ya se hizo repetitivamente en cada uno de los sistemas acuosos, el primer paso es el cálculo del equilibrio y la optimización de parámetros, tenemos,  $k_{ij} = 0.199831$ ,  $U_{12} = 151.052$  cal/gmol y  $U_{21} = 1223.69$  cal/gmol, obteniendo

desviaciones absolutas promedio de 0.314% en temperatura y 4.2091% para la fracción molar del vapor saturado.

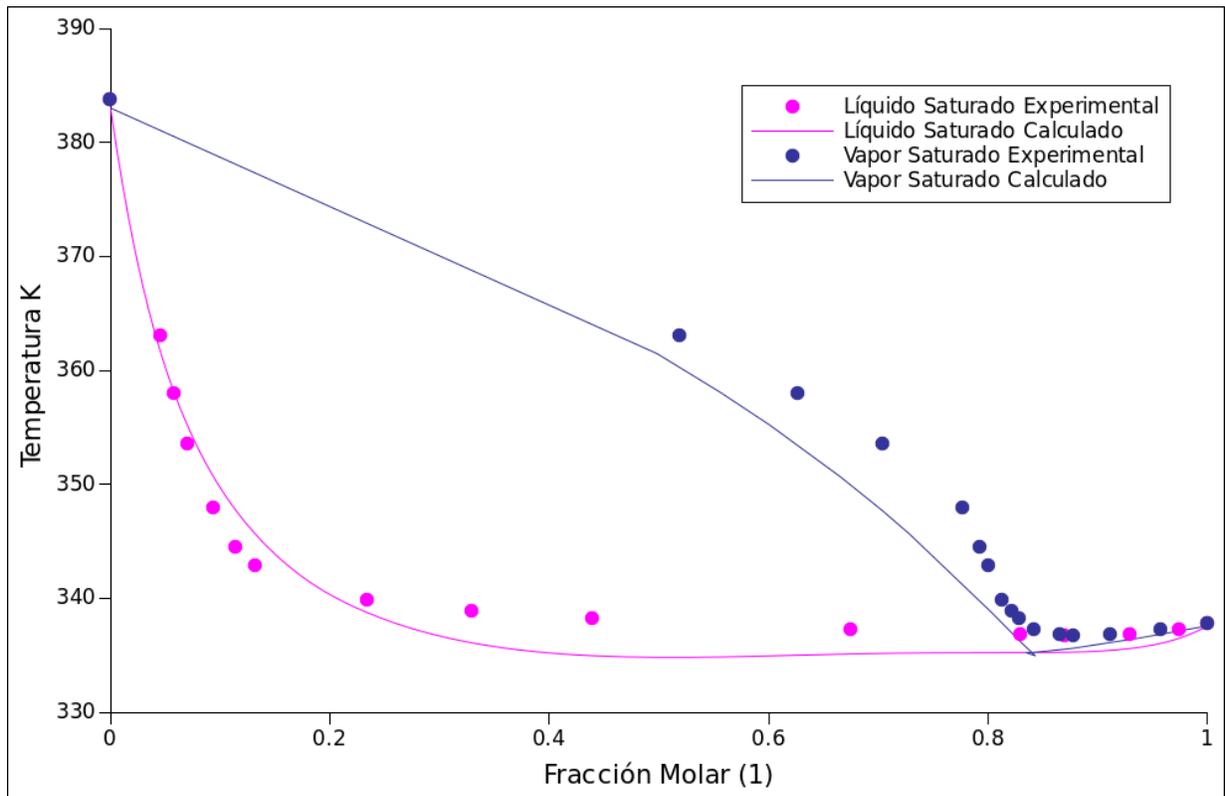


Figura 4-35. Equilibrio Metanol (1) + Tolueno (Variación 1)

Tabla 4-7. Datos alimentados para el cálculos de la Tensión Superficial Metanol + Tolueno

<u>DATO</u>	<u>VALOR</u>	<u>REFERENCIA</u>
Tc [K] (Metanol)	512.58	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Metanol)	80.9579	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Metanol)	117.8	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Metanol)	0.56533	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Metanol)	-0.16816	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Metanol)	1.4311	DECHEMA <sup>[33]</sup>
Q(Metanol)	1.4320	DECHEMA <sup>[33]</sup>
Tc [K] (Tolueno)	591.8	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
Pc [bar] (Tolueno)	42.06	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>

Vc [cm <sup>3</sup> /mol] (Tolueno)	315.8	L. Yaws Car <sup>[28]</sup>
$\omega$ (Agua)	0.26323	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
kappa (Tolueno)	0.03849	R. Stryjek y J.H. Vera <sup>[29]</sup>
R (Tolueno)	3.9228	DECHEMA <sup>[33]</sup>
Q(Tolueno)	2.9680	DECHEMA <sup>[33]</sup>
U <sub>12</sub> (cal/gmol)	989.1404	DECHEMA <sup>[33]</sup>
U <sub>21</sub> (cal/gmol)	-2.4332	DECHEMA <sup>[33]</sup>
A <sub>(Tolueno)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	9.552E8	Suárez <sup>[14]</sup>
A <sub>(Metanol)</sub> (cm <sup>2</sup> /mol)	3.987E8	Suárez <sup>[14]</sup>
k <sub>ij</sub>	0.459041	<i>Equilibrio</i>
Valores Experimentales de Tensión Superficial.	-----	Wanchoo et al. <sup>[25]</sup>

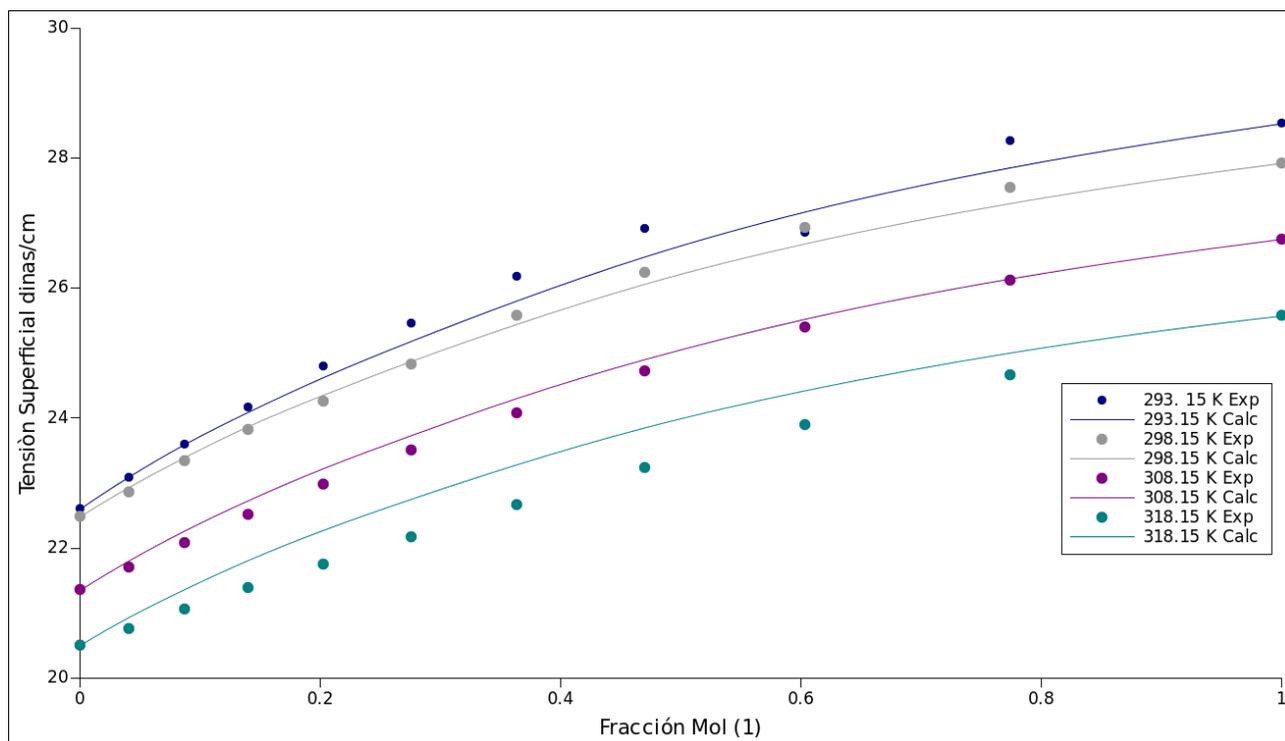


Figura 4-36. Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 1)

La Figura 4-37 muestra el diagrama de fases para el sistema con dicha variación. De ésta manera se procede al cálculo de la tensión superficial usando los tres parámetros. La propiedad genera una desviación absoluta promedio para todas la isothermas de 0.9167%.

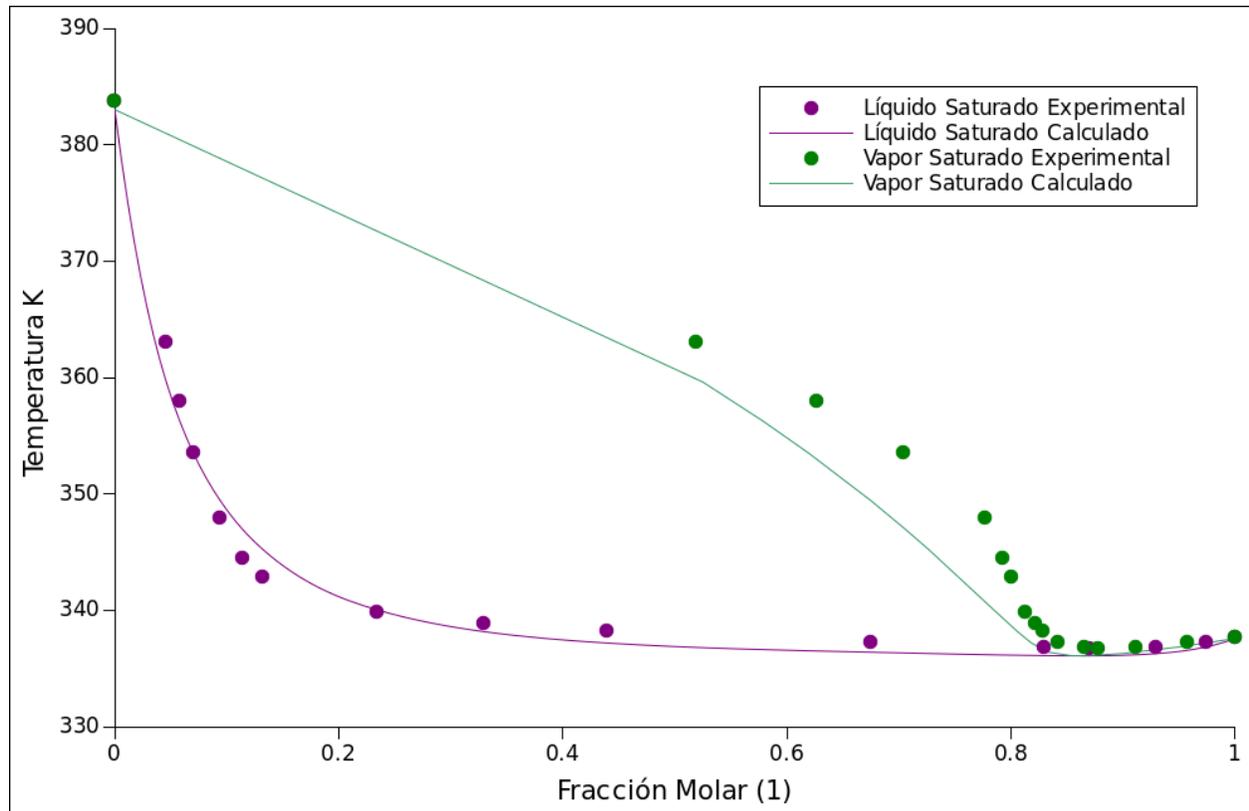


Figura 4-37. Equilibrio Metanol (1) + Tolueno (Variación 2)

Los datos calculados y los propuestos por Wanchoo et al. <sup>[31]</sup> son observables en la Figura 4-38.

### 3. Parámetro $k_{ij}$ y optimización de área

Al igual que en todos los casos anteriores, para la Variación 3 es necesario utilizar el equilibrio de la variación 1, lo que implica su parámetro de interacción binaria ( $k_{ij}=0.459041$ ). De ésta forma se hace el cálculo de la tensión superficial realizando la minimización de las áreas del componente puro, de la forma que se mencionó en la sección 4.1 y el cual fue aplicado para ésta variación en todos los sistemas. Los resultados proporcionados son una desviación absoluta promedio de

0.9175%, la cual en realidad no varía en gran dimensión de como se puede apreciar en las mezclas acuosas.

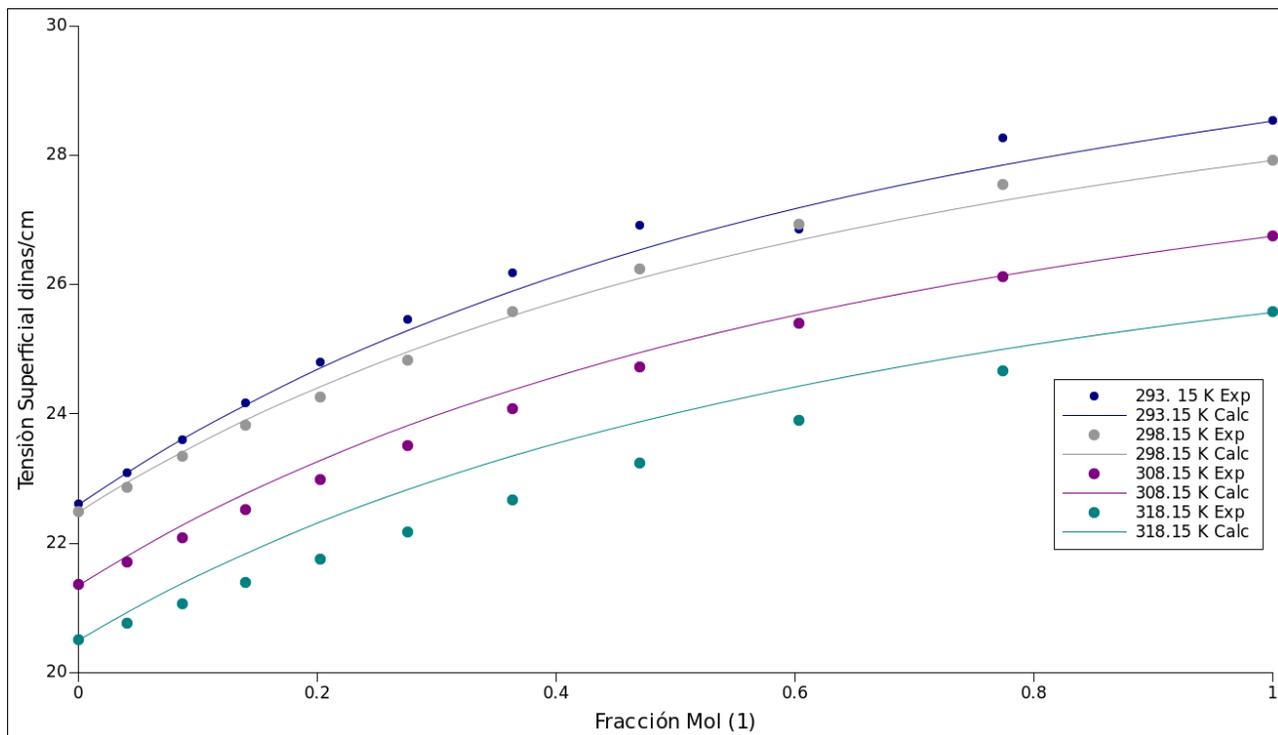


Figura 4-38. Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 2)

Por su lado, la optimización de las áreas genera valores de  $2.52483 \times 10^8$   $\text{cm}^2/\text{mol}$  y  $1.29664 \times 10^8$   $\text{cm}^2/\text{mol}$  para el tolueno y el metanol, respectivamente, variando relativamente en gran proporción para la poca significancia que corrige el error con respecto a las otras variaciones.

La Figura 4-39 muestra la comparación entre los datos experimentales proporcionados por la referencia y los calculados por la Variación 3 no acuosa propuesta.

Al igual que el sistema propuesto en la sección 4.4 (1-Propanol+ Agua), la recopilación de datos de equilibrio fue complicada de ésta manera, probar el poder extrapolativo para las mezclas no acuosas en éste caso queda limitado.

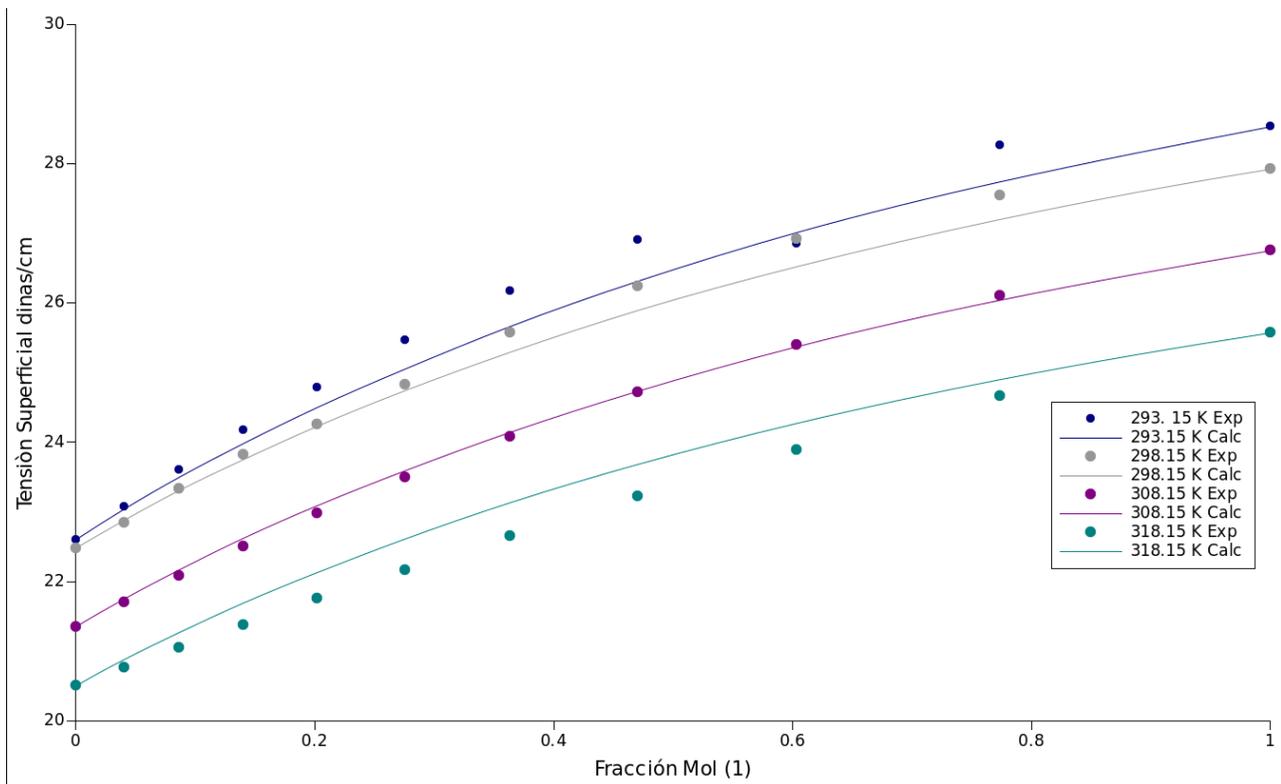


Figura 4-39. Tensión Superficial Tolueno (1) + Metanol (Variación 3)

## 4.8 Análisis y Discusión de los Resultados

Los resultados obtenidos en cada una de sus variaciones de los sistemas se propone su comparación con la referencia de Suárez <sup>[14]</sup> mostrándose los valores en la Tabla 4-14.

En las mezclas acuosas para el *Parámetro*  $k_{ij}$  (variación 1), con excepción de los sistemas numerados en la Tabla como (3) y (5), muestran resultados bastante similares a los de Suárez, aunque cabe resaltar que las bases de datos recopiladas abarcan un rango más amplio de temperatura que la referencia además de que los datos experimentales utilizados se conocen más recientes. Se asume que los sistemas que presentaron mayor inconveniente es debido a su naturaleza asociante y altamente polar que describe un comportamiento muy desviado de la Ley de Raoult (altamento no lineal), presentando una caída abrupta a bajas concentraciones momento en que el compuesto con menos tensión superficial se

empieza a distribuir en la superficie, de ésta manera baja significativamente; sin embargo el poder capturar en el modelo dicha caída en la propiedad, fue complicado, semejante para con la mezcla (2) sin embargo para ésta la referencia no presenta desviación de comparación.

Tabla 4-8. Comparación entre las variaciones del modelo y la referencia.

Mezcla	Desviación estándar promedio (%)			
	Parámetro $k_{ij}$	Parámetro $k_{ij}$ $U_{12}$ y $U_{21}$	Parámetro $k_{ij}$ y opt. de área	Suárez <sup>[14]</sup>
<b>(1) Ácido Acético + Agua</b>	5.6874	6.1633	1.5816	4.64
<b>(2) 2-Propanol + Agua</b>	4.883	6.7595	2.261	NP
<b>(3) 1-Propanol + Agua</b>	14.2238	19.6602	1.9613	5.69
<b>(4) Metanol + Agua</b>	1.0016	0.5749	0.4722	1.30
<b>(5) Etanol + Agua</b>	5.1311	6.3078	1.1123	2.30
<b>(6) Metanol + Tolueno</b>	1.0266	1.0736	0.9175	0.96

También considerando la mezclas acuosas, la evaluación para los tres parámetros (*Parámetro  $k_{ij}$ ,  $U_{12}$  y  $U_{21}$* ) o variación 2, como se mostraron los resultados en el capítulo 4, el equilibrio es más precisamente que en los otros casos debido a la optimización de los valores sin embargo, al momento que los nuevos datos son incorporados al algoritmo propuesto de cálculo de la tensión superficial las desviaciones proporcionadas son mayores en comparación con la variación 1 a diferencia de lo que se esperaría (con excepción de (4)).

Para el caso del *Parámetro  $k_{ij}$  y optimización de área* (variación 3) se observa en la Tabla 4-14 como todas las mezclas acuosas logran disminuir sus desviaciones a la mitad con respecto a la primera variación lo que podría promover criterios de aceptación a ésta propuesta, sin embargo en la sección 4.1 donde se dieron especificaciones sobre el funcionamiento de dicha variación, se dió a conocer el proceso de minimización que sufrirían las áreas; de ésta manera ambas áreas de los compuestos puros se minimizan para optimizarlas y con ello proporcionar un mejor

ajuste a los valores experimentales de tensión superficial, aunque, al instante de comparar cada una de las áreas proporcionadas para esta variación en los sistemas (1), (2), (3), (4) y (5) es posible distinguir que el área de un mismo compuesto puro repetitivo, en éste caso, el agua, tiende a variar significativamente entre un cálculo y otro, como se muestra en la Tabla 4-15.

Tabla 4-9. Áreas del Agua calculadas con la Variación 3

	<i>Mezcla</i>	<i>Área Agua (variación 3) cm<sup>2</sup>/mol</i>
(1)	Ácido Acético + Agua	2.00599x10 <sup>8</sup>
(2)	2-Propanol + Agua	0.121819x10 <sup>8</sup>
(3)	1-Propanol + Agua	0.107035x10 <sup>8</sup>
(4)	Metanol + Agua	0.699137x10 <sup>8</sup>
(5)	Etanol + Agua	0.552714x10 <sup>8</sup>
	Suárez <sup>[14]</sup>	0.7225x10 <sup>8</sup>

Al ser comparadas las variaciones 2 y 3 nos lleva a la conclusión que la determinación de la tensión superficial está influida enormemente por las áreas y su correcta estimación más que por el que por el ELV del sistema, de esta forma la variación 2 queda descartada.

Con respecto a la variación 3 se debe considerar que al ser un compuesto puro la presencia de varias áreas para el agua en los calculos desacredita la propuesta. Lo viable por éste lado sería proponer un “área especial” igual que Suárez que satisfaga los datos experimentales y con ello reducir los errores, sin embargo, se realizó la prueba con el área promedio, las desviaciones de cada uno de los sistemas no es muy distinta a la de la variación 1. Así, ésta propuesta queda también sobrepasada por la variación 1.

Para el caso del sistema no acuoso propuesto (Tolueno+Metanol), éste tiene un comportamiento completamente diferente. Su desviación para el *Parámetro*  $k_{ij}$  es muy buena, se puede considerar mejor que la de Suárez ya que el autor únicamente

proporciona desviaciones de éste sistema a la temperatura de 308.15 K, ahora debido a que su comportamiento es más semejante a la Ley de Raoult las variaciones 1 y 2 no presenta una discrepancia notable. A diferencia del resto de los sistemas el *Parámetro  $k_{ij}$  y optimización de área* no disminuye significativamente la desviación, de hecho nisiquiera varián considerablemente las áreas molares de los compuestos puros. Para el caso de mezclas no acuosas, a reservas de más pruebas la variación 1, también, es la que proporciona mejores resultados, mejores incluso, que los propuestos por la referencia.

Ahora, en el caso de los sistemas (1), (2), (4) y (5) permitieron observar el poder extrapolativo de las reglas de mezclado, ya que como se indicó éstas al ser deducidas a presión infinita permite capturar rangos de presión baja y moderada con sus respectivas temperaturas de saturación o a las que éstén sometidas. Aunque de primera instancia los el modelo se trabajo a presión baja (1 atm) y de ahí se extrapoló a cada una de las presiones de saturación de las temperauras de las isothermas propuestas, los sistemas antes mencionados se trabajaron a una temperatura intermedia. El equilibrio fue descrito calculando las presiones de saturación para dicha temperatura a cada fracción molar y así proporcionar un buen parámetro de interacción binaria, que al momento de ser alimentado al algoritmo de cálculo de la tensión superficial proporcionó resultados bastante similares a la variación 1, independientemente de la temperatura intermedia utilizada, lo que permite probar la facultades extrapolativas de las reglas de mezclado Wong-Sandler mientras las presiones de saturación calculadas entren en su criterio de ser bajas y moderadas. Además cierto es que los datos experimentales que equilibrio propuestos (datos a 1 atm) muestran temperaturas superiores a las de interés (datos de tensión superficial), siendo quizá ésta la mayor prueba para dichas reglas de mezclado ya que proporciona un parámetro de interacción binaria con capacidad de extrapolar a temperaturas menores, teniendo muy buenas aproximaciones.

# Conclusiones y recomendaciones

1. El modelo desarrollado para tensión superficial basado en la ecuación de adsorción de Gibbs fue exitosamente aplicado para seis mezclas binarias altamente no ideales, cinco acuosas y una no acuosa (Tabla 4-14), en intervalos moderados de temperatura y presión así como en todo el intervalo de composición.

2. Se acepta la variación 1 al modelo (*Parámetro  $k_{ij}$* ), siendo la más adecuada para englobar la predicción de la tensión superficial tanto de mezclas acuosas como no acuosas, ya que es la que presenta sustentos matemáticos, físicos y termodinámicos válidos además de desviaciones aceptables con respecto a la referencia, teniendo la ventaja de ser el más versátil y simple de utilizar de las tres propuestas hechas. La sencilla modificación de dicha variación para pruebas posteriores, es también un atenuante en la elección.

3. Se comprueba que el factor determinante en la predicción de las tensiones superficiales de mezclas es el área superficial de los componentes puros, así como las consideraciones que se hagan respecto a esta.

4. Se pusieron a prueba y verificaron los poderes extrapolativos de las reglas de mezclado Wong-Sandler durante los cálculos del equilibrio líquido vapor de las mezclas no ideales a las diversas temperaturas y presiones comprendidas, así como de la ecuación de adsorción de Gibbs basada en coeficientes de fugacidad, proporcionando buenos resultados.

## Recomendaciones:

Representar un algoritmo de cálculo más estable, es decir que no dependiera plenamente en los estimados iniciales como el presentado en éste trabajo. Por otro lado se puede hacer una modificación directa al modelo y ésta es estableciendo un factor de proporcionalidad entre las áreas, lo que se refiere a no considerar iguales el área parcial molar de componente puro y el área del componente puro; aplicando cualquiera de las dos o incluso las dos podrían favorecer en gran medida al modelo, sin embargo como cualquier tema en la investigación requiere realizarse para probarlo.

## Referencias

- 1) Reza Tahery, Hamid Modarress, John Satherley, 2005 "Surface tension prediction and thermodynamic analysis of the surface for binary solutions" , ELSEVIER Chemical Engineering Science 60(2005)4935-4952.
- 2) Julio C. Díaz. J., Luis O. Becerra. S. "Tensión Superficial, Importancia de las Mediciones en la Metrología de Densidad con un Valor de Incertidumbre Aceptable", Centro Nacional de Metrología, Simposio de Metrología 2008, Santiago de Querétaro, México, 22 al 24 de Octubre.
- 3) Tamir Abraham (Chemical Engineering Department, Ben-Gurion University of the Negev (Israel)) Ruiz Beviá Francisco (Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante (Spain)) "Tensión superficial". Arte y Ciencia
- 4) Castellan, Gilbert W., Fisicoquímica, Ed. Pearson, Tema 18, Fenómenos superficiales.
- 5) Departamento de Química y Física, "Estudio Termodinámico de las Interfases", Universidad de Valencia- Química y Física Avanzada. 2009-2010. (Verificada originalidad y referencias)
- 6) Salager J.L., Anton Raquel . "Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial". Cuaderno FIRP F205-B. Lab. De formulación, interfases, reología y procesos, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida Venezuela 2005.
- 7) S.Bezerra E., Santos J., Paredes M. "A new predictive model for liquid/air surface tension of mixtures: Hydrocarbon mixtures", Fluid Phase Equilibria (2010)55-62.
- 8) E. Poling Bruce, Prausnitz John, O'connell John. "The Properties of Gases and Liquids", Mc. Graw Hill. Quinta edición. Chapter Twelve: Surface Tension.
- 9) Consulta en: <https://www.scopus.com/results/results.uri?sort=plf-f&src=s&st1=modeling+of+surface+tension+of+binary+mixtures&nlo=&nlr=&nls=&sid=DB7FC67B4108992B2AF5B070DC151383.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a10&sot=b&sdt=b&sl=61&s=TITLE-ABS-KEY%28modeling+of+surface+tension+of+binary+mixtures%29&cl=t&offset=21&origin=resultslist&ss=plf-f&ws=r-f&ps=r-f&cs=r-f&cc=10&txGid=DB7FC67B4108992B2AF5B070DC151383.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a13>.

- 10) AA Rafati, A Bagueri, AR Khanchi, E. Ghasemian, Mojgan Najafi. "Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures", *Journal of Colloid and Interface Science* 355(2011)252-258.
- 11) K. Stephan, H. Hildwein "Recommended data of Selected Compounds and Binary Mixtures". *Chemistry data Series Vol. IV 1+2*. Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Federal Republic of Germany. DECHEMA, 1987.
- 12) Macias S. Ricardo (IPN), García S. Fernando y Eloisa J. Gaudencio (IMP). "Modelo de Viscosidad para mezclas no ideales usando una ecuación Cúbica". XXIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 2003
- 13) Zavaleta O. Jack, Huayta S. Fredy. "Aplicación de la regla de mezclado Wong-Sandler en sistemas formados por aceites esenciales y CO<sub>2</sub> supercrítico". *Rev. Soc. Perú* 69° no. 3. 2003.
- 14) Tojo Suarez José, Torres Marchal Carlos, Rasmussen Peter. "Prediction of Surface tension of nonelectrolyte solutions". *Chemical Engineering Science*, Vol 14 No. 3 pp. 782-786, 1989.
- 15) Meissner H.P. and Michaels A.S. "Surface Tension of Pure Liquids and Liquids Mixtures". *Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*. Vol. 41, No. 12.
- 16) Giner Beatriz, Cea Pilar, López M. Carmén, Royo Félix M., and Lafuente Carlos. "Surface tensions for isomeric chlorobutanes with isomeric butanols". *ELSERVER. Journal of Colloid and Interface Science* · Agosto 2004.
- 17) Calvo Encina, Pintos Mercedes, Amigo Alfredo, and Bravo Ramón. "Surface tension and density of mixtures of 1,3-dioxolane+ alkanols at 298.15 K: analysis under the extended Langmuir model". *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 438-443.
- 18) Calvo Encina, Penas Adela, Pintos Mercedes, Bravo Ramón, and Amigo Alfredo. "Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + 1-Alkanols at 298.15 K model". *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 692-695.
- 19) Ouyang Gangfeng, Huang Zhongqi, Ou Jiamin, Wu Wenqian, and Kang Beisheng. "Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Xylene with 2-Propanol or 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 195-197.

- 20) Muhammad Javed Iqbal, Muhammad Abdul Rauf, and Naveed Ijaz. "Surface Tension Measurements of Glycerol with Organic Cosolvents". J. Chem. Eng. Data 1992, 37, 45-47.
- 21) Azizian Saeid \* and Hemmati Maryam. "Surface Tension of Binary Mixtures of Ethanol + Ethylene Glycol from 20 to 50 °C". J. Chem. Eng. Data 2003, 48, 662-663.
- 22) Jiménez E., Cabanas M., Segade L., García-Garabal S., Casas H.. "Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures". Fluid Phase Equilibria 180 (2001) 151-164.
- 23) Lee J.-W., Park S.-B., and Lee H. "Densities, Surface Tensions, and Refractive Indices of the Water + 1,3-Propanediol System". J. Chem. Eng. Data 2000, 45, 166-168.
- 24) Hoke Bryan C., Jr., and Patton Erin F.. "Surface Tensions of (B) Propylene Glycol + Water". J. Chem. Eng. 1992, 37, 331-333.
- 25) Álvarez Estrella, Vázquez Gonzalo, Sánchez-Vilas Manuel, Sanjurjo Begoña, and M. Navaza José. "Surface Tension of Organic Acids + Water Binary Mixtures from 20 °C to 50 °C". J. Chem. Eng. Data 1997, 42, 957-960.
- 26) Vázquez Gonzalo, Alvarez Estrella, and Navaza Jose M. "Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C". J. Chem. Eng. Data 1995, 40, 611-614.
- 27) Gmehling J., Onken U., Roney- Nies J.R. "Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous Systems (Supplements 2)". DECHEMA. Chemistry Data Series. Vol I Part 1b.
- 28) L. Yaws Car. "CHEMICAL PROPERTIES HANDBOOK. Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organics and Inorganics Chemicals". Mc Graw Hill, E.U.A., 1999.
- 29) Stryjek R. and Vera J. H. "PRSV: An Improved Peng- Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures". The Canadian Journal of chemical engineering, vol. 64, april 1986.
- 30) Ghosh Pallab, Taraphdar Tanmay. "Prediction of vapor-liquid equilibria of binary systems using PRSV equation of state and Wong-Sandler mixing rules". D Chemical Engineering Journal 70 ( 1998) IS-24.
- 31) Wanchoo R. K., Narayan J. "Excess Properties of (Methanol + Toluene Or p-xylene) Binary Liquid Mixture". Phys. Chem. Liq., 1992, Vol. 25, pp. 15-26.

- 32) Gabaldón Carmen, Paula Marzal, Juan B. Monton, and Manuel A. Rodrigo. "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 1-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa". J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 1176-1180.
- 33) Gmehling J., Onken U. "Vapor- Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxy Compounds: Alcohols". DECHEMA. Chemistry Data Series. Vol I Part 2a.
- 34) Seader, Henley, Roper. "Separation Process Principles". 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc.
- 35) Vázquez Sánchez José Carlos, "Etapas de una Reacción Química" IT Mérida. Referencia de información: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002, Wiley-VCH, Weinheim.
- 36) Alcudia Yániz Ricardo, De la Fuente Pérez Rodolfo, Franco Gaspar Hernández. "Recuperación Avanzada de Hidrocarburos (IOR)" UNAM. (Tesis Pública)
- 37) Salas Saucedo Alfredo, Luna Rojero Erick Manuel. "Estudio Experimental de Recuperación Mejorada por efecto Joule en un yacimiento fracturado" UNAM. (Tesis Pública)
- 38)  Imagen:media/file:Wassermolekül3InTr3B6pfchen.svg (Wikipedia.org)
- 39) Nadja Podbregar. "Wassperläufer sind echte Sprungkünstler" Foto: Janmiko/Fotolia. Natur

# Anexos

## Anexo 1. Datos de Álvarez et al. <sup>[25]</sup>

Tabla. Tensión Superficial de Acido Acético (1) + Agua

$xI$	$\sigma$ (mN/m)						
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.75	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.016	62.42	61.72	60.93	60.13	59.31	58.62	57.76
0.032	56.28	55.58	54.88	54.16	53.38	52.71	51.87
0.050	51.83	51.24	50.53	49.86	49.16	48.48	47.76
0.070	48.64	48.01	47.32	46.68	46.02	45.34	44.68
0.091	46.13	45.44	44.84	44.16	43.54	42.82	42.24
0.114	44.06	43.46	42.82	42.18	41.60	40.93	40.37
0.167	40.92	40.34	39.73	39.14	38.57	37.96	37.33
0.231	38.38	37.62	37.31	36.66	36.14	35.58	35.00
0.310	36.33	35.79	35.28	34.71	34.16	33.62	33.08
0.412	34.44	33.82	33.40	32.86	32.34	31.86	31.23
0.545	32.51	32.03	31.44	30.92	30.46	29.89	29.41
0.730	30.28	29.76	29.27	28.78	28.26	27.74	27.23
1.000	27.61	27.12	26.63	26.11	25.64	25.13	24.66

## Anexo 2. Datos de Vázquez et al. <sup>[26]</sup>

Tabla. Tensión Superficial de 2-Propanol (1) + Agua

$xI$	$\sigma$ (mN/m)						
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.75	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.016	50.32	49.58	48.88	48.16	47.37	46.66	45.82
0.032	41.21	40.42	39.73	39.06	38.43	37.78	37.04
0.050	35.27	34.63	34.01	33.38	32.76	32.13	31.51
0.070	31.16	30.57	29.98	29.37	28.79	28.18	27.59
0.091	28.88	28.28	27.71	27.14	26.58	26.04	25.47
0.114	27.38	26.82	26.26	25.73	25.18	24.66	24.11
0.167	25.81	25.27	24.74	24.23	23.72	23.21	22.69
0.231	24.78	24.26	23.76	23.27	22.78	22.29	21.81
0.310	24.05	23.51	22.97	22.54	22.03	21.52	21.01
0.412	23.17	22.68	22.18	21.71	21.22	20.76	20.28
0.545	22.62	22.14	21.66	21.18	20.71	20.23	19.78
0.730	22.21	21.69	21.18	20.66	20.16	19.74	19.23
1.000	21.74	21.21	20.72	20.23	19.71	19.21	18.69

### Anexo 3. Datos de Vázquez et al. <sup>[26]</sup>

*Tabla. Tensión Superficial de 1-Propanol (1) + Agua*

x1	$\sigma$ (mN/m)						
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.75	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.016	42.51	41.83	41.16	40.53	39.86	39.22	38.54
0.032	34.86	34.32	33.81	33.26	32.69	32.08	31.48
0.050	30.87	30.36	29.88	29.39	28.89	28.36	27.90
0.070	28.31	27.84	27.41	26.96	26.51	26.03	25.59
0.091	27.08	26.64	26.22	25.79	25.36	24.91	24.49
0.114	26.41	25.98	25.56	25.16	24.74	24.29	23.88
0.167	25.68	25.26	24.88	24.51	24.09	23.69	23.32
0.231	25.18	24.80	24.42	24.02	23.64	23.24	22.86
0.310	24.89	24.49	24.11	23.73	23.33	22.92	22.54
0.412	24.47	24.08	23.69	23.31	22.93	22.54	22.14
0.545	24.23	23.86	23.48	23.09	22.68	22.28	21.91
0.730	23.98	23.59	23.21	22.84	22.44	22.04	21.66
1.000	23.69	23.28	22.89	22.51	22.11	21.69	21.31

### Anexo 4. Datos de Vázquez et al. <sup>[26]</sup>

*Tabla. Tensión Superficial de Metanol (1) + Agua*

x1	$\sigma$ (mN/m)						
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.75	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.029	63.46	62.77	61.98	61.14	60.32	59.58	58.77
0.059	56.87	56.18	55.41	54.67	54.01	53.27	52.46
0.090	51.83	51.17	50.43	49.76	47.04	48.39	47.62
0.123	47.86	47.21	46.56	45.84	45.17	44.48	43.76
0.158	44.38	43.78	43.14	42.51	41.82	41.21	40.57
0.194	41.67	41.09	40.43	39.77	39.14	38.53	37.88
0.273	37.02	36.51	35.90	35.36	34.79	34.18	33.62
0.360	33.37	32.86	32.33	31.85	31.26	30.77	30.28
0.458	30.32	29.83	29.34	28.86	28.44	27.93	27.54
0.568	27.91	27.48	26.99	26.56	26.12	25.64	25.23
0.692	25.98	25.54	25.06	24.60	24.21	23.72	23.33
0.835	24.37	23.93	23.43	22.95	22.57	22.06	21.67
1.000	22.95	22.51	22.01	21.52	21.13	20.61	20.21

Anexo 5. Datos de Vázquez et al. [26]

Tabla. Tensión Superficial de Etanol (1) + Agua

$x_1$	$\sigma$ (mN/m)						
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.75	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.020	56.41	55.73	55.04	54.36	53.63	52.96	52.16
0.042	48.14	47.53	46.88	46.24	45.58	44.97	44.26
0.065	42.72	42.08	41.49	40.88	40.27	39.64	38.96
0.089	38.56	37.97	37.38	36.83	36.28	35.71	35.12
0.115	36.09	35.51	34.96	34.41	33.86	33.31	32.76
0.144	33.53	32.98	32.43	31.94	31.42	30.89	30.34
0.207	30.69	31.16	29.68	29.27	28.77	28.28	27.82
0.281	28.51	27.96	27.53	27.11	26.64	26.21	25.78
0.370	26.72	26.23	25.81	25.43	24.97	24.54	24.11
0.477	25.48	25.01	24.60	24.21	23.76	23.33	22.92
0.610	24.32	23.82	23.39	23.01	22.54	22.12	21.71
0.779	23.23	22.72	22.32	21.94	21.53	21.13	20.71
1.000	22.31	21.82	21.41	21.04	20.62	20.22	19.82

Anexo 6. Datos de Wanchoo et al. [31]

Tabla 4-12. Tensión Superficial de Tolueno (1) + Metanol

$x_1$	$\sigma$ (mN/m)			
	293.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.0000	22.60	22.48	21.35	20.50
0.0405	23.08	22.85	21.70	20.76
0.0868	23.60	23.33	22.08	21.05
0.1401	24.17	23.82	22.51	21.38
0.2022	24.79	24.26	22.98	21.75
0.2755	25.46	24.83	23.50	22.17
0.3632	26.17	25.57	24.08	22.66
0.4701	26.91	26.24	24.72	23.23
0.6033	26.85	26.92	25.40	23.89
0.7739	28.26	27.54	26.11	24.66
1.0000	28.53	27.92	26.75	25.57