

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

3

ESTUDIO DE LA TENSION SUPERFICIAL DEL
SISTEMA TERNARIO 2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL
+ DIETANOLAMINA + AGUA EN TODO EL
INTERVALO DE CONCENTRACION Y A
TEMPERATURAS ENTRE (323.15-373.15) K

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :
LUIS FELIPE RAMIREZ VERDUZCO

DIRIGIDO POR: DR. ARTURO TREJO RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A continuación presento las firmas de los miembros del jurado para el examen de grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), donde se expresa el voto aprobatorio para la aceptación de este trabajo.

Presidente: Dr. Ramón Peralta y Fabi. Facultad de Ciencias, UNAM.

Vocal: Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña. Facultad de Química, UNAM.

Secretario: Dr. Jesús Gracia Fadrique. Facultad de Química, UNAM.

Primer Suplente: Dr. Reynaldo Sandoval González. Facultad de Química, UNAM.

Segundo Suplente: Dr. Aarón Rojas Aguilar. CINVESTAV.

DR. RAMÓN PERALTA Y FABI
CATEDRÁTICO DE FÍSICOQUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS

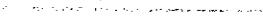
Yo, el suscrito, Dr. RAMÓN PERALTA Y FABI, catedrático de Física y Química, en el examen de grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) que se celebró el día 15 de mayo de 2018, en la Facultad de Ciencias de la UNAM, he leído y he examinado el trabajo de tesis de maestría que el candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA, presentó para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) y he concluido que el trabajo de tesis es de calidad suficiente para ser aceptado y otorgar el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) al candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

Firma del presidente del jurado: 

Firma:



Firma del secretario:



DR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
CATEDRÁTICO DE QUÍMICA
FACULTAD DE QUÍMICA

Yo, el suscrito, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA, catedrático de Química, en el examen de grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) que se celebró el día 15 de mayo de 2018, en la Facultad de Química de la UNAM, he leído y he examinado el trabajo de tesis de maestría que el candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA, presentó para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) y he concluido que el trabajo de tesis es de calidad suficiente para ser aceptado y otorgar el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) al candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

Firma del vocal: 

Firma:



Firma del primer suplente:



DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE
CATEDRÁTICO DE QUÍMICA
FACULTAD DE QUÍMICA

Yo, el suscrito, Dr. JESÚS GRACIA FADRIQUE, catedrático de Química, en el examen de grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) que se celebró el día 15 de mayo de 2018, en la Facultad de Química de la UNAM, he leído y he examinado el trabajo de tesis de maestría que el candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA, presentó para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) y he concluido que el trabajo de tesis es de calidad suficiente para ser aceptado y otorgar el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) al candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

Firma del secretario: 

Firma:



Firma del primer suplente:



DR. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ
CATEDRÁTICO DE QUÍMICA
FACULTAD DE QUÍMICA

Yo, el suscrito, Dr. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ, catedrático de Química, en el examen de grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) que se celebró el día 15 de mayo de 2018, en la Facultad de Química de la UNAM, he leído y he examinado el trabajo de tesis de maestría que el candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA, presentó para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) y he concluido que el trabajo de tesis es de calidad suficiente para ser aceptado y otorgar el grado de Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) al candidato a la maestría, Dr. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

Firma del segundo suplente: 

Firma:



Firma del segundo suplente:



DEDICATORIA.

A Dios que me permite vivir y tener nuevas oportunidades.

A mi Madre María Enriqueta Verduzco Merino por su invaluable apoyo y cariño que siempre me ha ofrecido desinteresadamente.

A mi Hermano Jorge Antonio Ramírez Verduzco con estimación.

A mi Novia Raquel Patricia Guerrero Gutiérrez con todo mi cariño.

A todos los miembros de la Iglesia Bautista Koinonia.

AGRADECIMIENTOS.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por apoyarme económicamente con una beca FIES y una beca para Maestría, y por darme todas las facilidades para efectuar este trabajo de investigación.

Al Dr. Arturo Trejo Rodríguez por brindarme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Termodinámica del I.M.P., y también por la valiosa asesoría para que todo saliera de manera adecuada.

Al M. C. Ascención Romero Martínez por apoyarme en todo momento sin reproches, por el trabajo y camaradería que cosechamos.

Al grupo de trabajo del Área de Investigación en Termofísica del Programa de Simulación Molecular: Florentino Murrieta, Rafael Eustaquio, Jacinto Aguila, Joel Reza, Blanca Estela García, María Esther Rebolledo, Mario Mondragón, Raúl Bocanegra, Apolinar Jiménez.

RESUMEN.

Este trabajo presenta resultados obtenidos del estudio de la tensión superficial líquido-vapor, bajo condiciones ortobáricas, del sistema ternario 2-Amino-2-Metil-1-Propanol (AMP) + Dietanolamina (DEA) + Agua (H_2O), cubriendo todo el intervalo de concentración, a seis temperaturas (323.15, 333.15, 343.15, 353.15, 363.15 y 373.15) K.

Se utilizaron dos métodos experimentales para determinar la tensión superficial del sistema ternario:

- 1) El método de ascenso capilar, empleando 2 tensiómetros de vidrio Pyrex con tres tubos capilares calibrados de diferente diámetro.
- 2) El método de gota pendiente o colgante.

El error experimental relativo para la tensión superficial que se obtiene con el método de ascenso capilar es de $\pm 0.15\%$ y con el método de gota pendiente es de $\pm 0.50\%$.

Ambos métodos requieren de datos de densidad de las mezclas para poder evaluar la tensión superficial, dichos valores de densidad deben estar evaluados a las mismas condiciones de temperatura y concentración a la cual se quiere determinar la tensión superficial, por lo que, en este trabajo también se determinó la densidad para el sistema ternario AMP+DEA+ H_2O , empleando el método del tubo vibrante, a las temperaturas de 313.15, 323.15 y 333.15 K. Así mismo, se recopilaron algunos datos experimentales de la literatura a las temperaturas de (313.15, 323.15, 333.15, 343.15 y 353.15) K. Con los valores experimentales de densidad y valores reportados en literatura (juntando un total de 321 puntos), se derivaron valores de volumen de exceso, los que a su vez se correlacionaron con una ecuación del tipo Redlich-Kister adaptada para sistemas ternarios en concentración e incorporando una funcionalidad lineal con temperatura para los parámetros ajustables correspondientes. La desviación estándar del ajuste fue de $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el V^E y $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para la densidad. Para verificar la validez de la correlación se compararon valores calculados de densidad con 67 puntos reportados en la literatura no tomados en cuenta para realizar la correlación y que están a diferentes temperaturas y concentraciones; las diferencias entre el valor experimental y el calculado utilizando la correlación, dan un valor promedio absoluto de $4.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Se implementó una nueva metodología de cálculo para predecir la tensión superficial y la concentración en la superficie del sistema ternario, la cual utiliza un algoritmo análogo al empleado para calcular puntos de burbuja en un equilibrio líquido-vapor. El modelo fisicoquímico utilizado se deriva a partir de la comparación de la energía libre de Gibbs del bulto y de la capa superficial, esto a su vez permite expresar la concentración de la superficie de un componente dado en términos de las propiedades del bulto y de la capa superficial. Este modelo también hace uso del modelo de coeficientes de actividad UNIFAC, el cual cuenta con parámetros de interacción por contribución de grupos moleculares.

ABSTRACT.

This work presents experimental results from the study on the Surface Tension of the ternary system 2-Amine-2-Methyl-1-Propanol (AMP) + Diethanolamine (DEA) + Water (H₂O), in the full range of concentration at six temperatures (323.15, 333.15, 343.15, 353.15, 363.15 and 373.15) K.

Two experimental methods were used to determine the surface tension of the ternary system:

- 1) The capillary rise method, using 2 tensiometers of glass with three calibrated capillary tubes of different diameter.
- 2) The pendant or hanging drop method.

The experimental relative error for surface tension derived for the capillary-rise method is $\pm 0.15\%$, and for the pendant drop method is $\pm 0.50\%$.

Both methods require experimental density data of the mixtures to be able to evaluate the surface tension, the values of density should be evaluated under the same conditions of temperature and concentration at which surface tension has to be determined, therefore, density values were also obtained for the ternary system AMP + DEA + H₂O, using the vibrating tube method, at temperatures of (313.15, 323.15 and 333.15) K, some experimental data were also obtained from the literature at the temperatures of (313.15, 323.15, 333.15, 343.15 and 353.15) K.

With the experimental values of density from this work and values reported in literature (collecting a total of 321 points), excess volume values were derived, which in turn were used to carry out a correlation with the Redlich-Kister equation adapted for ternary systems in concentration and incorporating a linear functionality with temperature to the corresponding adjustable parameters. The standard deviation was $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ for V^E and $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ for density. To verify the validity of the correlation, calculated density values were compared with 67 experimental data points reported in the literature, which were not included in the correlation, at several temperatures and concentrations, the average absolute difference was $4.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

To predict the surface tension and the concentration on the surface of the ternary system, we implemented a new calculation method. This method uses an algorithm analogous to that used for calculating bubble points in a liquid-vapor equilibrium calculation. The physicochemical model used is that derived from comparing the Gibbs free energy for the bulk and the surface layer, which in turn allows to express the surface concentration of a given component in terms of the bulk and surface layer properties. This model uses the UNIFAC group contribution activity coefficient model, which has interaction parameters derived from experimental data of the liquid-vapor equilibrium.

ANTECEDENTES.

Descripción global del proceso de endulzamiento de hidrocarburos gaseosos.

Se sabe que en la producción de gas natural y gas licuado del petróleo (GLP) hay componentes no deseados como lo son el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2), a este tipo de compuestos se les conoce como gases ácidos. El proceso usado para remover al H_2S , al CO_2 y otros compuestos de azufre se conoce como endulzamiento. El H_2S debe de ser removido del gas antes de que éste pueda usarse como combustible, ya que es sumamente corrosivo, además de que es sumamente tóxico provocando fácilmente la muerte si hay una exposición prolongada, los productos formados por la quema de estos gases ácidos son también altamente tóxicos. El CO_2 también debe ser removido ya que tiene nulo poder calórico al quemarse el combustible.

El proceso más común para endulzar a las corrientes ácidas de hidrocarburos es por medio del uso de una solución acuosa de alcanolamina. La solución de alcanolamina remueve los compuestos ácidos porque es alcalina. Las alcanolaminas más comunes son:

MEA es el término para la **MonoEtanolAmina**.

DEA es el término para la **DiEtanolAmina**.

MDEA es el término para la **MetilDiEtanolAmina**.

Actualmente algunos procesos emplean algunas de las siguientes alcanolaminas mezcladas con la solución acuosa de las alcanolaminas anteriores:

DGA es el término para la **DiGlicolAmina**.

DIPA es el término para la **DiIsoPropanolAmina**.

AMP es el término para la **2-Amino-2-Metil-1-Propanol**.

El proceso de endulzamiento con una alcanolamina puede ser usado también para remover el H_2S y CO_2 de corrientes de hidrocarburos líquidos. La principal diferencia entre una planta de endulzamiento de gas y una de líquido es que el absorbedor en una planta de endulzamiento de gas contiene usualmente platos, mientras que el contactor en una planta de endulzamiento de líquido está empacada.

Una planta de endulzamiento consta de los siguientes equipos principales:

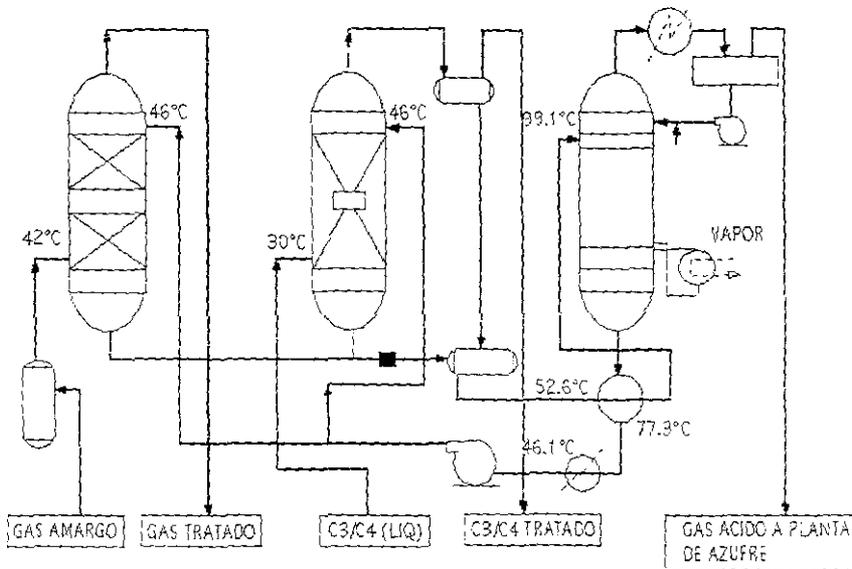
- 1) Separador de gases.
- 2) Contactor.
- 3) Absorbedor.
- 4) Tanque de Flasheo.
- 5) Filtro.
- 6) Intercambiador de calor.
- 7) Regenerador

En el absorbedor se ponen en contacto a contracorriente una solución acuosa de alcanolamina "pobre" (libre de gases ácidos) con los hidrocarburos gaseosos, de tal manera que la solución acuosa de alcanolamina remueva al H_2S y CO_2 obteniendo en la parte inferior a la solución de alcanolamina "rica" (con gases ácidos) y en la parte superior al gas dulce.

En el contactor ocurre algo similar con la diferencia de que se ponen a contracorriente hidrocarburos licuados ácidos con la solución de alcanolamina.

En el regenerador se separa el H_2S y CO_2 de la solución rica de tal manera que la solución de alcanolamina puede ser reutilizada.

Un esquema de una planta de endulzamiento que utiliza alcanolaminas se presenta a continuación:



La razón de emplear una solución acuosa de alcanolamina en lugar de cualquier disolvente alcalino menos caro (por ejemplo, hidróxido de sodio) radica en que la solución acuosa de alcanolamina es más fácilmente regenerable a mucho menor costo que algunas otros disolventes alcalinos (hay procesos en los cuales sólo se utilizan disolventes físicos, como por ejemplo, el proceso Seixel y el proceso Rectisol). La regeneración es un proceso que consiste en calentar con vapor de agua la solución contaminada, el vapor arrastra a los gases ácidos quedando la solución acuosa de alcanolamina limpia para volver a ser reutilizada.

Para la búsqueda de mejores disolventes que intervendrán en el proceso de endulzamiento, es necesario seguir una metodología de estudio con el fin de elegir disolventes que sean capaces de optimizar el proceso de endulzamiento, por ello es necesario estudiar varias propiedades de los disolventes, entre ellas están:

- 1) Capacidad de absorción.
- 2) Espumación
- 3) Corrosión.
- 4) Transferencia de masa.
- 5) Consumo de energía
- 6) Solubilidad de los hidrocarburos en el disolvente.
- 7) Degradación.
- 8) Propiedades fisicoquímicas.

Entre las propiedades fisicoquímicas están, por ejemplo: densidad, viscosidad, índice de refracción, tensión superficial, capacidad calorífica, entalpía de solución.

En este trabajo se estudió la densidad y la tensión superficial del sistema ternario AMP+DEA+H₂O, ya que la información aquí obtenida es de utilidad para la selección de un buen disolvente en el proceso de endulzamiento de gases.

De lo dicho anteriormente, es claro que los datos aquí obtenidos por si solos no son suficientes para afirmar si un disolvente es mejor que otro. Es necesario realizar los demás estudios y conjuntar toda la información disponible para tomar la mejor decisión.

Por otro lado, hay muy pocos trabajos reportados en la literatura sobre la tensión superficial de sistemas ternarios. Es por ello que este estudio es de gran interés desde los puntos de vista científico y tecnológico.

OBJETIVOS.

- 1) Obtener valores experimentales de tensión superficial, en todo el intervalo de concentración y a las temperaturas de 323.15-373.15 K, de los sistemas: AMP+DEA, AMP+H₂O, DEA+H₂O y AMP+DEA+H₂O. Para ello se utilizarán los métodos de ascenso capilar y gota pendiente.
- 2) Obtener valores experimentales de densidad de los sistemas anteriores a las temperaturas de (313.15, 323.15, 333.15, 343.15 y 353.15) K, utilizando el método de tubo vibrante.
- 3) Derivar valores de volumen de exceso a partir de datos experimentales de densidad, medidos en este trabajo y recopilados de la literatura. Correlacionar los valores de volumen de exceso con una ecuación de Redlich-Kister, adaptada para sistemas ternarios e incorporando una funcionalidad lineal con la temperatura para los parámetros ajustables correspondientes.
- 4) Con los valores experimentales de tensión superficial, derivar los valores correspondientes de la isoterma de adsorción de Gibbs ($\Gamma_2^{(1)}$).
- 5) Elaborar diagramas tridimensionales en forma de prisma, para representar los resultados de tensión superficial como función de la concentración en fracción molar, a una temperatura dada.
- 6) Desarrollar un modelo de cálculo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

NOMENCLATURA.

A	Área superficial
a^2	Constante de capilaridad
a_i	Actividad del componente i
d_e	Diámetro horizontal máximo
d_s	Diámetro horizontal mínimo
g	Constante gravitacional
G	Energía libre de Gibbs
g	Energía libre de Gibbs molar
h	Altura
H_f	Factor de forma
K_1	Constante de equilibrio
M_i	Masa molecular
N_A	Constante de avogadro
N_i	Cantidad de sustancia en moles
p	Presión
R	Constante universal de los gases.
r	Radio del capilar
S	Entropía
S_f	Parámetro de forma
T	Temperatura
U	Energía interna
V^E	Volumen de exceso
V_i^o	Volumen molar del componente i puro
V_m	Volumen molar de la mezcla
x_i	Concentración en fracción molar del componente i
x_i^s	Concentración en fracción molar de la interfase

Letras Griegas

α	Fase alfa (vapor)
β	Fase beta (líquido)
$\Gamma_1^{(2)}$	Isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial relativo
γ_i	Coefficiente de actividad de la fase bulto líquida
γ_i^s	Coefficiente de actividad del componente i en la interfase
θ	Ángulo de contacto
μ_i	Potencial químico del componente i
ξ_i	Potencial químico superficial del componente i
π	Presión superficial
ρ	Densidad de la mezcla
ρ_i	Densidad del componente i
σ	Tensión superficial
	Área superficial molar parcial
Ω	Área superficial molar

LISTA DE FIGURAS.

- Figura 1.1** Sistema bifásico: Capa interfacial π entre dos fases, α y β .
- Figura 1.2** Variación de la concentración del componente i con la coordenada z .
- Figura 1.3** Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas de un líquido, en la interfase y en el seno del líquido.
- Figura 1.4** (a) Moléculas esféricas; (b) Moléculas orientadas con una parte polar (representada por la cabeza esférica) y otra no-polar (representada por una cola).
- Figura 1.5** Métodos experimentales para determinar la tensión superficial: (a) Ascenso capilar; (b) Plato de Wilhelmy; (c) Anillo de Du Noüy; (d) Presión máxima de burbuja; (e) Gota pendiente; (f) Gota fija.
- Figura 1.6** Ángulo de contacto θ .
- Figura 1.7** Magnitudes de los diferentes ángulos de contacto.
- Figura 1.8** Sistemas bifásicos con una superficie curva.
- Figura 1.9** Radios de curvatura.
- Figura 1.10** Ascenso capilar: (a) Situación inmediata a la introducción del capilar en el líquido; (b) Estado cuando ya se alcanzó el equilibrio.
- Figura 1.11** (a) $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$; (b) $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$; (c) $r = R \cos \theta$; (d) $r = R$.
- Figura 1.12** (a) Caso real, líquido excedente formado por el menisco; (b) Caso imaginario, determinación del volumen excedente de líquido.
- Figura 1.13** Sistema de ascenso capilar con dos capilares.
- Figura 1.14** Gota Pendiente.
- Figura 1.15** (a) Modelo de Gibbs; (b) Sistema real de dos fases α , β , y la interfase π .
- Figura 1.16** Ubicación del exceso superficial de una mezcla de disolvente y soluto.
- Figura 1.17** (a) Tensión superficial como función de la concentración del soluto; (b) Presión superficial en función de la concentración del soluto.
- Figura 2.1** (a) Equilibrio líquido-vapor; (b) Equilibrio entre el líquido-interfase-vapor; (c) Equilibrio entre el líquido y la interfase.
- Figura 2.2** Diagrama de flujo para el cálculo predictivo de la tensión superficial de sistemas multicomponentes.
- Figura 3.1** Tensiómetro.
- Figura 3.2** Baño y termómetro utilizados.
- Figura 3.3** Catetómetro.
- Figura 3.4** Vial con agitador y tapa, y jeringa de plástico de 5 cm³.
- Figura 3.5** Línea de vacío, empleada para la desgasificación de la muestra.
- Figura 3.6** Equipo experimental FTÁ200.
- Figura 3.7** Determinación de la tensión superficial con una gota pendiente.
- Figura 3.8** Equipo experimental para determinar la densidad de sustancias puras y mezclas.
- Figura 4.1** Valores de densidad de literatura y de este trabajo de los componentes puros AMP, DEA y H₂O, a varias temperaturas.
- Figura 4.2** Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 313.15 K.
- Figura 4.3** Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+DEA, AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 323.15 K.
- Figura 4.4** Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 333.15 K.
- Figura 4.5** Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y algunos del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se encontraron valores de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 343.15 K.
- Figura 4.6** Valores de la concentración en fracción molar del sistema binario DEA+H₂O y un punto del sistema binario AMP+DEA en donde se encontraron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 353.15 K.

Figura 4.7 Datos experimentales en concentración, utilizados para verificar la correlación a las temperaturas de: 293.15, 293.18, 303.15, 303.05, 313.15, 315.05, 316.25, 323.15, 333.15, 338.15, 343.15, 350.95, 353.15 y 361.85) K.

Figura 4.8 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a distintas temperaturas (Vázquez et al., 1997).

Figura 4.9 Sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a distintas temperaturas (Vázquez et al., 1996).

Figura 4.10 Comparación de los valores de tensión superficial para el agua, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Figura 4.11 Comparación de los valores de tensión superficial para la AMP, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Figura 4.12 Comparación de los valores de tensión superficial para la DEA, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Figura 4.13 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

Figura 4.14 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

Figura 4.15 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

Figura 4.16 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial, para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo a 323.15 K, estos resultados se indican mediante símbolos, mientras que las líneas representan el cálculo de la tensión superficial ideal de sistemas binarios.

Figura 4.17 Comparación de los valores de tensión superficial obtenidos con los dos métodos empleados en este trabajo y con los valores reportados en la literatura, del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a 323.15 K.

Figura 4.18 Comparación de los valores de tensión superficial obtenidos con los dos métodos empleados en este trabajo y con los valores reportados en la literatura, del sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a 323.15 K.

Figura 4.19 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Primera perspectiva.

Figura 4.20 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Segunda perspectiva.

Figura 4.21 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Tercera perspectiva.

Figura 4.22 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Cuarta perspectiva.

Figura 4.23 Densidad normalizada del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K.

Figura 4.24 Volumen de exceso normalizado del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K.

Figura 4.25 Isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial relativo como función de la concentración del componente 1 para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo.

Figura 4.26 Isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial relativo como función de la actividad del componente 1, a varias temperaturas, para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo.

Figura 5.1 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 Benceno-(1- x_1)Nitrobenceno.

Figura 5.2 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 Benceno-(1- x_1)Nitrobenceno.

Figura 5.3 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

Figura 5.4 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

Figura 5.5 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 n-Pentano-(1- x_1)Butanonitrilo.

Figura 5.6 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 n-Pentano-(1- x_1)Butanonitrilo.

Figura 5.7 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 Isobutanol+(1- x_1)n-Decanol.

Figura 5.8 Concentración de la superficie contra concentración del bulto, para el sistema x_1 Isobutanol+(1- x_1)n-Decanol.

Figura 5.9 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados con el modelo propuesto para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA.

Figura 5.10 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados con el modelo propuesto para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O.

Figura 5.11 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados con el modelo propuesto para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O.

Figura 5.12 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a varias temperaturas.

Figura 5.13 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a varias temperaturas.

Figura 5.14 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a varias temperaturas.

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1.1 Valores de algunos ángulos de contacto entre las fases líquido y sólido que se especifican con aire (Hinestroza, 1996).

Tabla 1.2 Caso 1: $\Gamma_1^{(1)}$.

Tabla 1.3 Caso 2: $\Gamma_1^{(2)}$.

Tabla 1.4 Caso 3: $\Gamma_1^{(3)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$.

Tabla 1.5 Caso 4: $\Gamma_1^{(4)}$ y $\Gamma_2^{(4)}$.

Tabla 1.6 Caso 5: $\Gamma_1^{(5)}$ y $\Gamma_2^{(5)}$.

Tabla 2.1 Analogía entre el algoritmo para calcular puntos de burbuja y el algoritmo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

Tabla 3.1 Dimensiones de los capilares del tensiómetro 1.

Tabla 3.2 Dimensiones de los capilares del tensiómetro 2.

Tabla 3.3 Resultados de tensión superficial y densidad de dos sustancias puras.

Tabla 3.4 Reporte del análisis cromatográfico para la 2-Amino-2-Metil-1-Propanol.

Tabla 3.5 Reporte del análisis cromatográfico para la Dictanolamina.

Tabla 3.6 Parámetros de la ecuación para determinar la densidad utilizando el método de tubo vibrante.

Tabla 4.1 Parámetros ajustados de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema AMP+DEA+H₂O.

Tabla 4.2 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Vázquez et al., 1997).

Tabla 4.3 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Vázquez et al., 1996).

Tabla 4.4 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a las temperaturas de 313.15 y 323.15 K, obtenidos por el método de gota pendiente (Águila-Hernández et al., 2000).

Tabla 4.5 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Rinker et al., 1994).

Tabla 4.6 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial de las sustancias puras AMP, DEA y H₂O, a varias temperaturas.

Tabla 4.7 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial del agua pura con datos de literatura.

Tabla 4.8 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial de la AMP pura obtenidos en este trabajo con los valores experimentales de literatura (Vázquez et al., 1997).

Tabla 4.9 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial de la DEA pura obtenidos en este trabajo con los valores experimentales de literatura (Vázquez et al., 1996).

Tabla 4.10 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, usando el método de ascenso capilar.

Tabla 4.11 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, usando el método de ascenso capilar.

Tabla 4.12 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, usando el método de ascenso capilar.

Tabla 4.13 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O a 323.15K, usando el método de gota pendiente.

Tabla 4.14 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O a 323.15K, usando el método de gota pendiente.

- Tabla 4.15** Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O a 323.15K, usando el método de gota pendiente.
- Tabla 4.16** Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O a 333.15K, usando el método de gota pendiente.
- Tabla 4.17** Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O a 343.15K, usando el método de gota pendiente.
- Tabla 4.18** Comparación de resultados para la tensión superficial obtenidos con los métodos de ascenso capilar, gota pendiente y de literatura, para el sistema AMP+H₂O a 323.15 K, estos resultados se obtienen con la ecuación de ajuste derivada en el apéndice I.
- Tabla 4.19** Comparación de resultados para la tensión superficial obtenidos con los métodos de ascenso capilar, gota pendiente y de literatura, para el sistema DEA+H₂O a 323.15 K, estos resultados se obtienen con la ecuación de ajuste derivada en el apéndice I.
- Tabla 4.20** Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, usando el método de ascenso capilar, a varias temperaturas.
- Tabla 4.21** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6); del sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.22** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6); del sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.23** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6); del sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.24** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, considerando que el sistema se comporta idealmente.
- Tabla 4.25** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema se comporta idealmente.
- Tabla 4.26** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema se comporta idealmente.
- Tabla 4.27** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$, empleando la ecuación (4.8); del sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.28** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$, empleando la ecuación (4.8); del sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.29** Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$, empleando la ecuación (4.8); del sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.
- Tabla 4.30** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.
- Tabla 4.31** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.
- Tabla 4.32** Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.
- Tabla 5.1** Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 Benceno+(1- x_1)Nitrobenzoceno.
- Tabla 5.2** Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 nHexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.
- Tabla 5.3** Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 n-Pentano+(1- x_1)Butanonitrilo.
- Tabla 5.4** Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 isobutanol+(1- x_1)n-Decanol.
- Tabla 5.5** Tipos de sistema incluidos en la comparación de tensión superficial experimental y calculada.
- Tabla 5.6** Estadística global de la comparación de los valores experimentales y calculados de tensión superficial para los diferentes sistemas binarios reportados en la literatura.
- Tabla 5.7** Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculados con el modelo, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.
- Tabla 5.8** Resultados de los coeficientes de actividad de bulbo y superfic calculados con UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.
- Tabla 5.9** Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculados con el modelo, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

Tabla 5.10 Resultados de los coeficientes de actividad de bulto y superficie calculados con UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

Tabla 5.11 Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculados con el modelo, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

Tabla 5.12 Resultados de los coeficientes de actividad de bulto y superficie calculados con UNIFAC, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

Tabla 5.13 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.14 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K.

Tabla 5.15 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.16 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K.

Tabla 5.17 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 343.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.18 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 343.15 K.

Tabla 5.19 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 353.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.20 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 353.15 K.

Tabla 5.21 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 363.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.22 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 363.15 K.

Tabla 5.23 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O a 373.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

Tabla 5.24 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 373.15 K.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN DE LAS SUPERFICIES.	Página
1.1 La interfase.	1
1.2 Definición de tensión superficial.	3
1.3 Descripción de los diferentes métodos para medir la tensión superficial.	3
1.4 Ángulo de contacto.	7
1.5 Descripción de las superficies curvas y planas.	8
1.6 Ecuación de Laplace-Young para superficies esféricas y no esféricas.	10
1.7 Deducción de la ecuación de capilaridad.	12
1.8 Método de gota pendiente para medir la tensión superficial.	19
1.9 Determinación de la densidad a partir del volumen de exceso, para un sistema ternario, utilizando una ecuación del tipo de Redlich-Kister.	20
1.10 Tensión superficial y la adsorción	22
CAPÍTULO 2. MODELO PARA PREDECIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES.	
2.1 Termodinámica en la interfase de sistemas multicomponentes.	30
2.2 Metodología de cálculo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	
3.1 Método de ascenso capilar.	39
3.2 Secuencia experimental.	41
3.3 Verificación de la metodología.	42
3.4 Purificación de las sustancias.	43
3.5 Preparación de las mezclas de concentración conocida.	44
3.6 Llenado del tensiómetro con la mezcla bajo estudio.	45
3.7 Desgasado en la línea de vacío.	45
3.8 Control de temperatura del baño y medición de la altura de los meniscos en los capilares.	46
3.9 Método de gota pendiente.	47
3.10 Medición de la densidad con el método de tubo vibrante.	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.	
4.1 Densidad de los componentes puros.	53
4.2 Resultados de densidad y volumen de exceso.	54
4.2.1 Resultados de densidad y volumen de exceso para el sistema ternario AMP+DEA+H ₂ O y sus respectivos binarios.	54
4.2.2 Parámetros ajustables de la ecuación de Redlich-Kister de la correlación del volumen de exceso.	54
4.2.3 Representación gráfica de los puntos experimentales en concentración, considerados para realizar la correlación.	55
4.2.4 Comprobación de la correlación.	58
4.3 Resultados de tensión superficial.	59
4.3.1 Resultados reportados en la literatura.	59
4.3.2 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial para las sustancias puras AMP, DEA y H ₂ O utilizando el método de ascenso capilar, a diferentes temperaturas.	62

4.3.3 Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo para la tensión superficial de los componentes puros con datos de literatura.	62
4.3.4 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial para los sistemas binarios usando el método de ascenso capilar, a diferentes temperaturas.	66
4.3.5 Resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo para sistemas binarios y ternarios usando el método de gota pendiente.	70
4.3.6 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo, empleando los métodos de ascenso capilar y gota pendiente con los datos de literatura, a la temperatura de 323.15 K.	72
4.3.7 Resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tensión superficial del sistema ternario $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$, usando el método de ascenso capilar, a diferentes temperaturas y concentraciones.	76
4.4 Determinación de la isoterma de adsorción de Gibbs para los sistemas binarios estudiados en este trabajo.	86
CAPÍTULO 5. COMPARACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS BINARIOS Y TERNARIO ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO CON LA TENSIÓN SUPERFICIAL CALCULADA CON EL MODELO PROPUESTO.	
5.1 Validación del modelo.	95
5.2 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para los sistemas binarios, estudiados en este trabajo.	105
5.2.1 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{DEA}$.	106
5.2.2 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$.	108
5.2.3 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$.	110
5.3 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema ternario $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$.	116
CONTRIBUCIONES.	128
CONCLUSIONES.	129
RECOMENDACIONES.	130
APÉNDICE A.	132
APÉNDICE B.	136
APÉNDICE C.	137
APÉNDICE D.	139
APÉNDICE E.	147
APÉNDICE F.	150
APÉNDICE G.	150
APÉNDICE H.	152
APÉNDICE I.	153
APÉNDICE J.	161
BIBLIOGRAFÍA	164

CAPÍTULO 1

DESCRIPCIÓN DE LAS SUPERFICIES

1.1 La interfase.

Un sistema formado por dos fases α y β , tiene una zona de contacto π entre ambas fases, tal como se muestra en la figura 1.1, en la región π las moléculas tienen un entorno molecular distinto a las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases. A la zona de contacto π se le denomina interfase o capa superficial, su espesor abarca unas cuantas moléculas, es una zona de transición y es no homogénea, como se muestra en la figura 1.2. En esta región la concentración varía desde aquella que corresponde a la fase β hasta la que caracteriza a la fase α . En la figura 1.2 el recorrido empieza en el cero del eje z , la concentración de la fase β está comprendida entre cero y z_1 , el perfil de concentraciones de la interfase entre z_1 y z_2 , y la concentración de la fase α está comprendida desde z_2 en adelante (Levine et al., 1991).

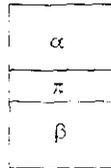


Figura 1.1 Sistema bifásico: Capa interfacial π entre dos fases, α y β .

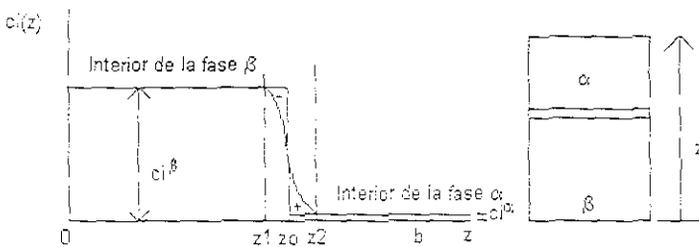


Figura 1.2 Variación de la concentración del componente i con la coordenada z .

Dependiendo del estado de agregación en que se encuentra la materia, podemos distinguir diferentes tipos de interfases, entre las cuales se encuentran: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido y líquido-gas. En este trabajo se pondrá especial interés en la interfase líquido-gas. Cálculos mecano-estadísticos y estudios de la luz reflejada por interfases indican que la capa interfacial entre un líquido puro y su vapor tiene un espesor medio entre uno y tres diámetros moleculares aproximadamente. Un requisito indispensable para la existencia de una interfase estable, es que la energía libre de formación de la interfase sea

positiva. Debido a las diferencias en las interacciones moleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase, ver figura 1.3.

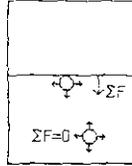


Figura 1.3 Fuerzas atractivas que actúan sobre las moléculas de un líquido, en la interfase y en el seno del líquido.

Las moléculas situadas en la superficie de un líquido experimentan atracciones de menor intensidad por parte de otras moléculas del mismo líquido que las moléculas que se encuentran en el interior de la fase líquida y, por tanto, presentan una energía media superior que las moléculas que se encuentran en el seno de la fase líquida. La concentración de las moléculas en la fase vapor es tan baja que podemos ignorar las interacciones entre moléculas de la fase vapor y moléculas en la superficie. De manera simple se puede representar a las moléculas por medio de esferas, figura 1.4 a. Un caso más realista sería imaginar que las moléculas están orientadas de alguna manera en la superficie dependiendo de la parte polar y no-polar de la molécula, ver figura 1.4 b. Aquí se está suponiendo que el disolvente es un componente polar como el agua, y el soluto tiene un comportamiento anfifílico, es decir, que tiene una parte hidrofílica y una hidrofóbica, por lo cual se orienta en la superficie.

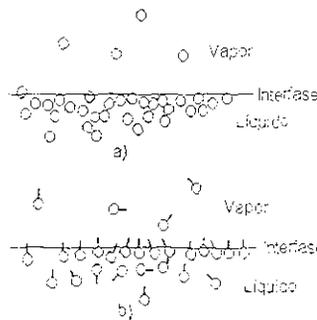


Figura 1.4 (a) Moléculas esféricas; (b) Moléculas orientadas con una parte polar (representada por la cabeza esférica) y otra no-polar (representada por una cola).

Es necesario realizar trabajo para aumentar el área de la superficie interfacial líquido-vapor, ya que dicho aumento implica la existencia de menos moléculas en el interior de la fase líquida y de más moléculas en la capa superficial. El trabajo que se invierte en aumentar el área de la superficie interfacial entre dos fases es positivo. Por este motivo, el sistema tiende a adoptar una configuración en la que se presente un área superficial mínima. Así, una gota aislada líquida exenta de campos (como la fuerza gravitacional) es esférica, ya que la esfera es la forma tridimensional con menor relación superficie/volumen.

1.2 Definición de tensión superficial.

El término tensión superficial se aplica cuando en un sistema de dos fases, una de las fases es gas o vapor. En otros casos se estará hablando de una tensión interfacial. Para definir a la tensión superficial se establece que si A es el área de la superficie interfacial comprendida entre las fases α y β , el número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a A . Supongamos que se lleva a cabo un proceso mecánico reversible que aumenta el área de la superficie interfacial en una cantidad dA . El aumento en el número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a dA y, por tanto, el trabajo necesario para aumentar el área interfacial es proporcional a dA . Si llamamos σ a esta constante de proporcionalidad, entonces σdA es el trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial, a la magnitud σ se le denomina tensión interfacial (o tensión superficial cuando una de las fases es un gas o vapor). Como es necesario un trabajo positivo para aumentar A , el valor de σ es positivo. Cuando son mayores las interacciones intermoleculares de un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior del líquido hasta la superficie, por lo que el valor de σ es mayor.

La tensión superficial se puede considerar como una energía libre por unidad de área, al igual que como una fuerza por unidad de longitud, lo anterior se puede aclarar por medio del ejemplo de la película delgada de un líquido sobre un armazón de alambre con uno de sus lados movible (el cual se encargará de estirar la película), experimentalmente se observa que si desplazamos la parte movible hacia un lado, esto es, aplicamos una fuerza sobre la superficie estirada, esta superficie realizará una fuerza en sentido contrario para tratar de mantenerse estable, por tanto, el trabajo necesario para extender la película una distancia dx es:

$$dW = \sigma (l dx) \quad (1.1)$$

Esta ecuación también puede escribirse como:

$$dW = \sigma dA, \quad (1.2)$$

donde: $dA = l dx$ y representa un incremento de área. Las unidades para la tensión superficial σ en el sistema cgs son $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ o, lo que es lo mismo, $\text{dina}\cdot\text{cm}^{-1}$, debido a que $1 \text{ erg} = 1 \text{ dina}\cdot\text{cm}$. La unidad del SI para σ es $\text{J}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. Se puede verificar que: $1 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2} = 1 \text{ dina}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2} = 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} = 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} = 1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

1.3 Descripción de los diferentes métodos para medir la tensión superficial.

En la actualidad, existen muy pocos sistemas para los cuales la tensión superficial es conocida, a pesar de que se cuenta con numerosos métodos experimentales para medir esta propiedad, los cuales varían en precisión, manejo de equipo, control de temperatura, cantidad de sustancia requerida, etc. Existe una clasificación general de tales métodos, éstos son los Estáticos y Dinámicos, una de las características de los métodos estáticos, es que permiten, determinar la tensión superficial de sustancias en equilibrio de fases líquido-vapor. Por otro lado, la idea de usar métodos dinámicos es seguir los cambios de las propiedades en fracciones de segundo.

Una descripción de los métodos estáticos más empleados sin entrar en el detalle que rige estos fenómenos se da a continuación:

- a) **Ascenso capilar.** Este método es uno de los más precisos y exactos, ya que el tratamiento teórico ha sido desarrollado con bastante precisión, y además las variables que involucra el experimento se pueden controlar con facilidad, con objeto de poder tener visibilidad para observar el mojado de la superficie, el menisco, la elevación del líquido en el capilar, etc. Se utiliza el vidrio preferentemente para la construcción de los tensiómetros con tubos capilares. El tensiómetro así construido deberá estar limpio, liso y en posición vertical. Se debe conocer el radio del capilar y asegurarse que éste sea completamente uniforme, es decir, no debe desviarse la circularidad de su sección transversal a lo largo de todo el tubo capilar. Las ventajas de este método son las siguientes: i) Se considera como uno de los métodos absolutos, más precisos y exactos. ii) Para fines prácticos se puede considerar un ángulo de contacto cero, entre el menisco formado y las paredes del capilar. Dado que este método se utilizó para la determinación experimental de la tensión superficial del sistema ternario que se presenta en este trabajo, se describirá de manera más detallada más adelante. Sin embargo, se dirá de manera resumida que se basa en establecer un balance de fuerzas manifestado por diferencias de presiones. Dicho balance es consecuencia de que el sistema llegue a un estado de equilibrio. Para realizar el balance se debe notar por un lado que hay una diferencia de presiones debido a la altura que alcanza una columna de líquido en el tubo capilar, y por otro lado la diferencia de presiones debida a la superficie curva que se manifiesta al formarse el menisco en el tubo capilar.
- b) **Método de la placa de *Wilhelmy*:** En esencia consiste en una placa vertical suspendida que se sumerge a voluntad dentro de un líquido. la tensión superficial se manifiesta en la formación de un menisco alrededor del perímetro de la placa. El desbalance que ocurre al sumergir la placa se debe al peso del menisco. Como este menisco es mantenido por la tensión superficial, debe existir un balance de fuerzas entre el peso ω y la fuerza total que empuja hacia arriba, esta fuerza es la componente vertical de σ , así:

$$\omega = (\sigma \cos\theta)(\text{perímetro de la placa}). \quad (1.3)$$

Si consideramos que la placa es un rectángulo de sección l y grueso t , el perímetro es $2(l+t)$ y tendremos la relación

$$\omega = 2(l+t)\sigma \cos\theta. \quad (1.4)$$

Para el caso $\theta=0^\circ$, y $t \ll l$, tendremos la relación más simple:

$$\omega = 2 l \sigma. \quad (1.5)$$

- c) **Método del anillo de *Du Noüy*.** Aquí la fuerza requerida para desprender un anillo de una superficie se mide suspendiendo el anillo del brazo de una balanza o usando un alambre de torsión. La expresión que relaciona la tensión superficial con la fuerza ejercida por el alambre de torsión es:

$$\sigma = \frac{\kappa F'}{4\pi R}, \quad (1.6)$$

donde: F' = Fuerza (jalón) en el anillo, se registra por la ayuda del alambre de torsión. R = Radio del anillo. κ = Factor de corrección. El término de corrección se usa debido a que las fuerzas de tensión tienen una dirección no vertical en este arreglo, además que el líquido que está soportado en el alambre tiene una forma compleja en el punto de desprendimiento, es decir, depende del anillo (que generalmente es de platino) y de la interfase. El factor κ depende de dos relaciones adimensionales:

$$\kappa = \kappa(R^3/V, R/r), \quad (1.7)$$

donde: R es el radio del anillo y r es el radio del alambre de platino del anillo (ver la figura 1.5 c), el valor de V que es el volumen máximo total del menisco, que se determina al dividir F' (fuerza requerida para jalar al anillo de la superficie con el alambre de torsión), entre la densidad del líquido.

$$V = F'/\rho_{\text{líquido}}. \quad (1.8)$$

Harkins y Jordan (Matijevic et al., 1969) han construido gráficas (Adamson et al., 1967) y tablas (Matijevic et al., 1969) para los valores de κ .

- d) Método de presión máxima de burbuja. El método consiste en registrar la presión máxima requerida para obligar la formación de una burbuja de un gas inerte dentro de un líquido; el bombeo del gas inerte se realiza a través de un tubo capilar. El método infla una burbuja, dentro de la solución a estudiar, usando un tubo capilar colocado bajo la superficie. En la formación de la burbuja, la secuencia de formas es tal que los radios pasan por un mínimo, cuando tienen la forma de una semiesfera. En este punto el radio es igual, al del tubo y ya que el radio corresponde a un mínimo, se tiene que ΔP es máximo. Experimentalmente se mide la presión máxima del gas cuando las burbujas en el tubo ya no crecen (Matijevic et al., 1969).
- e) Gota Pendiente. Este método, al igual que el método de ascenso capilar, se usó en este trabajo para la determinación de algunos puntos experimentales de tensión superficial del sistema ternario, por lo que se detallará más adelante. Se dirá en resumen que se basa en formar una gota a través de un capilar. Una vez formada la gota se deja que ésta quede colgando; la gota se sujeta al tubo capilar por efectos de adhesión del líquido con el sólido. La gota se verá deformada por efectos de la gravedad conformando una geometría específica para cada líquido, es decir, formará un perfil. A partir de las dimensiones de la gota y de parámetros adimensionales que describen la forma de la gota se estima la σ . (Weissberger et al., 1971).
- f) Gota fija. Este método, consiste en determinar la forma y dimensiones de una gota fija, que descansa en una superficie plana horizontal. Se han sugerido varias técnicas para derivar la tensión superficial a partir del perfil de una gota fija. Las técnicas más simples están sujetas a grandes errores, y las que son más precisas son difíciles de aplicar. El método de

gota fija es más útil en mediciones de tensión superficial para metales fundidos. Entre las técnicas más conocidas para relacionar la forma de la gota con la tensión superficial están las siguientes: 1) Medición de la altura y del diámetro máximo. 2) Método de **Dorsey** (Matijevic et al., 1969), se basa en la estimación de un factor de forma a partir de dos rectas tangentes con ángulos rectos intersectando a las abscisas de simetría. 3) Método de obtención del perfil, se determina la geometría de la gota y con esta información se obtienen los parámetros que se emplean en ecuaciones derivadas por **Bashforth** y **Adams** (Matijevic et al., 1969).

g) Método de peso de la gota. Un diagrama para este método es similar al del inciso e) de la figura 1.5, sólo que las gotas que se forman en el tubo capilar se desprenden de éste y se recolectan en un recipiente para ser pesado. Entonces, conociendo el número de gotas se puede determinar el peso W de cada gota, por medio de la siguiente relación se obtiene la tensión superficial:

$$W=2\pi r\sigma f, \tag{1.9}$$

donde: r es el radio del capilar y f es un factor de corrección que es función del radio del capilar y del volumen de la gota, ya que se puede apreciar que parte del líquido que se desprende se queda en el capilar.

$$f=f(V/r^3), \tag{1.10}$$

Harkins y **Brown** (Matijevic et al., 1969) proporcionan tablas para obtener el factor de corrección una vez que se conoce el valor de la relación V/r^3 .

En la figura 1.5 podemos apreciar esquemáticamente los métodos más comunes para determinar la tensión superficial experimentalmente.

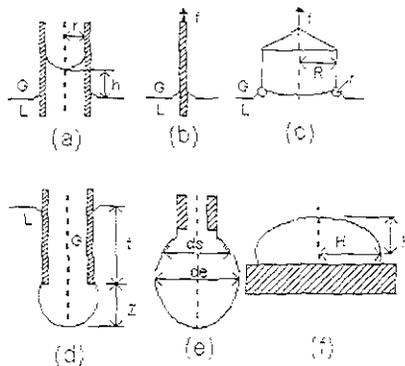


Figura 1.5 Métodos experimentales para determinar la tensión superficial: (a) Ascenso capilar; (b) Plato de Wilhelmy; (c) Anillo de Du Noüy; (d) Presión máxima de burbuja; (e) Gota pendiente; (f) Gota fija.

1.4 Ángulo de contacto.

Una cantidad estrechamente relacionada con la tensión superficial, σ , es el llamado ángulo de contacto, θ , el cual es el ángulo (medido en el líquido) que se forma en la unión de tres fases. El ángulo se formará siempre que se tengan tres fases en contacto, ver figura 1.6.

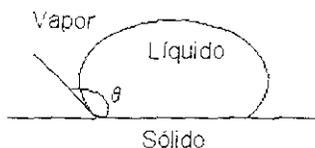


Figura 1.6 Ángulo de contacto θ .

Esto también se puede observar por ejemplo en un capilar, ver figura 1.11. También en la formación de gotas de un líquido sobre un sólido. Dado que el ángulo de contacto depende de las fases: líquida, vapor y sólida, es necesario especificar cada una de las fases al proporcionar un valor del ángulo de contacto, ya que el ángulo de contacto del agua en vidrio es muy pequeño (para fines prácticos se considera 0°), pero el ángulo de contacto del agua en parafina tiene un valor de 110° , aproximadamente. Se puede observar que cuando se pone una gota de algún líquido en un sólido, dependiendo de la naturaleza de estas fases se presentarán diferentes regímenes de mojado en la superficie, ver figura 1.7, así, a medida que aumenta la tendencia del líquido a desparramarse o mojar, decrece la magnitud del ángulo de contacto. La medida del ángulo de contacto proporciona pues una medida cuantitativa del mojado. Se pueden clasificar los regímenes de mojado en tres tipos, cada uno de los cuales tiene asociado un ángulo de contacto, θ .

Cuando el ángulo de contacto es 0° nos referimos a un régimen de mojado total o perfecto; cuando es de 180° a un régimen de no mojado o secado y cuando el ángulo de contacto está comprendido entre estos dos extremos a un régimen de mojado parcial.

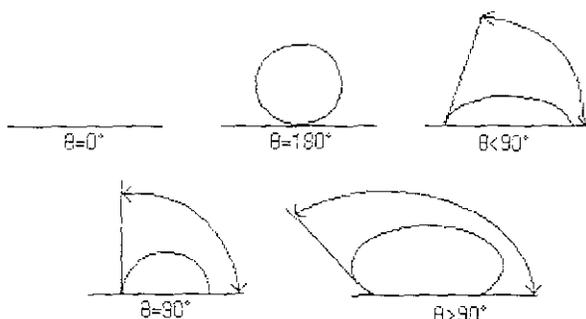


Figura 1.7 Magnitudes de los diferentes ángulos de contacto.

En general, en la práctica es difícil medir ángulos de contacto, debido a que por un lado es complicado establecer el equilibrio termodinámico entre las fases líquida, vapor y sólida debido a las imperfecciones superficiales, y por otro lado es difícil digitalizar las imágenes de las gotas que formamos y establecer la geometría necesaria para definir las rectas tangentes a las curvas en el perfil de las gotas. En la realidad se presentan dos ángulos, uno de avance que es cuando se está formando la gota en la superficie seca, y otra de retroceso, cuando la gota se contrae de la superficie sólida mojada previamente. La habilidad de una gota de líquido de exhibir diferentes ángulos de contacto estables se llama histéresis del ángulo de contacto. En la siguiente tabla se incluyen algunos valores de ángulo de contacto (en grados) para diferentes sistemas L-S en contacto con aire:

Tabla 1.1 Valores de algunos ángulos de contacto entre las fases líquido y sólido que se especifican con aire (Hinestroza, 1996).

LÍQUIDO	SÓLIDO	ÁNGULO DE CONTACTO
Hg	Teflón	150°
Hg	Vidrio	128°-148°
H ₂ O	Parafina	110°
H ₂ O	Teflón	112°
H ₂ O	Polietileno	103°
H ₂ O	Piel Humana	90°
H ₂ O	Grafito	86°
H ₂ O	Oro	66°
H ₂ O	Platino	40°
H ₂ O	Vidrio	Pequeños ≈ 0°
Benceno	Teflón	46°
Benceno	Parafina	0°

A continuación se da una breve descripción sobre dos de los métodos dinámicos para determinar experimentalmente la tensión superficial.

- a) Método de flujo. Consiste básicamente en considerar un flujo de líquido que emerge por un orificio circular, mecánicamente inestable. Un tratamiento matemático fue desarrollado por **Lord Rayleigh** en 1897 y **Bohr** (Adamson et al., 1967) le dio un tratamiento más exacto. Dicho tratamiento fue revisado por **Sutherland** (Adamson et al., 1967).
- b) Ondas capilares. Consiste en medir la longitud de onda de las agitaciones sobre la superficie; estas ondas se consideran estacionarias. Sin embargo, los elementos individuales del líquido, en la región de superficie, experimentan un violento movimiento oscilatorio, y estos se expanden y comprimen alternativamente, y como consecuencia ocurre mojado. Con el líquido, estas expansiones y compresiones, van acompañadas por cambios locales de la tensión superficial, y por el transporte de material entre las capas superficiales (Adamson et al., 1967).

1.5 Descripción de las superficies curvas y planas.

En esta parte, se describirán las superficies curvas y las planas. El entendimiento del comportamiento de las superficies curvas es de gran importancia, ya que es la base de los

métodos experimentales donde se forman interfases de forma esférica, como son el método de ascenso capilar, gota pendiente, gota fija y presión máxima de burbuja. El conocimiento de una interfase plana también es de gran utilidad, ya que permite realizar desarrollos termodinámicos sencillos, que describan el fenómeno superficial de manera simplificada. Por ejemplo, la abstracción que realizó **Gibbs** al derivar las ecuaciones para la isoterma de adsorción, **Gibbs** consideró que la interfase era plana y que carecía de volumen. Cuando la interfase no se forma en un capilar y es demasiado grande, entonces puede considerarse plana, lo cual ocurre por ejemplo, en el experimento de la película de **Langmuir** para determinar si la interfase forma una monocapa o una multicapa.

Cuando la interfase entre dos fases α y β tiene forma curva, la tensión superficial hace que las presiones en equilibrio en el interior de las fases α y β sean diferentes, siendo una de ellas mayor que la otra. Para realizar una discusión de cual presión es la mayor y cual la menor nos auxiliará la figura 1.8.

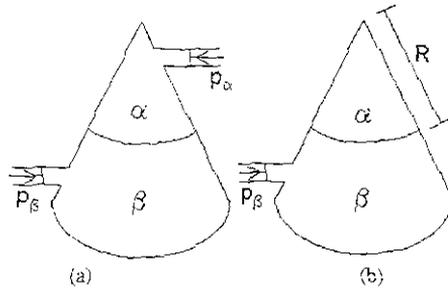


Figura 1.8 Sistemas bifásicos con una superficie curva.

Si el pistón superior se empuja de forma reversible provocando un aumento de la fase α contenida en la región cónica (al mismo tiempo que parte de la fase β es expulsada de la región cónica a través del canal inferior), la interfase curva desciende, ver figura 1.8 a. con lo que aumenta el área A de la superficie interfacial comprendida entre α y β . Como es necesario realizar trabajo para aumentar A , se necesita una fuerza mayor para impulsar el pistón superior que para empujar el pistón inferior (que daría lugar a una disminución de A). Por lo cual se ha demostrado que $p^\alpha > p^\beta$. De manera alternativa, si imaginamos que las fases α y β están separadas por una membrana delgada tensa, esta membrana hipotética ocasionaría una fuerza neta hacia arriba sobre la fase α , haciendo que p^α fuera mayor que p^β . Con lo cual termodinámicamente se puede establecer la siguiente ecuación tomando en cuenta la diferencia de presiones para este caso en particular.

$$dW_{rev} = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma dA. \tag{1.11}$$

Además, si consideramos que el volumen que ocupa la interfase es despreciable (esto es, $V^\sigma=0$), se puede establecer la siguiente ecuación:

$$V = V^\alpha + V^\beta. \tag{1.12}$$

Para obtener la relación entre p^α y p^β , se considera el dispositivo ligeramente modificado de la figura 1.8 b. La interfase es un casquete esférico, el pistón se empuja ligeramente de forma reversible, cambiando el volumen total del sistema dV , entonces:

$$dW_{rev} = -p^\beta dV. \tag{1.13}$$

Por la ecuación (1.12).

$$dW_{rev} = -p^\beta d(V^\alpha + V^\beta) = -p^\beta dV^\alpha - p^\beta dV^\beta. \tag{1.14}$$

Igualando las ecuaciones (1.11) y (1.14) se llega a:

$$-p^\beta dV^\alpha - p^\beta dV^\beta = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma dA. \tag{1.15}$$

Rearreglando términos se tiene:

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma (dA/dV^\alpha). \tag{1.16}$$

La expresión anterior es la llamada ecuación de **Laplace y Young** (Adamson et al., 1967) para superficies esféricas y no esféricas.

1.6 Ecuación de Laplace-Young para superficies esféricas y no esféricas.

Para esta parte de la explicación, se tiene que recurrir a los denominados “radios de curvatura”. No siempre se tiene una superficie esférica, la cual está caracterizada únicamente por el valor del radio R . Cuando las superficies no son esféricas tenemos que definir la superficie por los llamados “radios de curvatura”. Se van a derivar las ecuaciones de **Laplace-Young** para los siguientes casos:

- a) El límite entre las fases α y β consiste de una superficie curva arbitraria completamente caracterizada por los radios de curvatura R_1 y R_2 como se muestra en la figura 1.9:

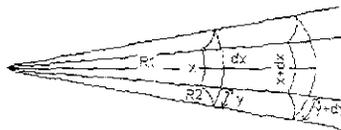


Figura 1.9 Radios de curvatura.

- b) La superficie es una esfera de radio R
- c) La superficie es un sólido con la forma de un cilindro de radio R y altura h . Este caso se presenta por ejemplo en las teorías de nucleación involucradas en la cristalización bidimensional en una superficie lisa.

Ya se mencionó que la ecuación general de **Laplace-Young** para cualquier superficie se expresa por la ecuación (1.16).

Dependiendo de la geometría de la superficie a tratar, las diferenciales dA y dV^α tomarán diferentes formas, y por lo tanto la ecuación (1.16) cambiará, así:

- a) Si se toma un pequeño elemento de una superficie cualquiera caracterizada por los radios de curvatura R_1 y R_2 como el de la figura 1.9, entonces, el área es xy , y si se extiende el elemento en $\delta\tau$ entonces, R_1 y R_2 se incrementarán a $R_1+\delta\tau$ y $R_2+\delta\tau$, respectivamente. por lo cual el incremento en el área y el volumen de la fase α estará dado por:

$$\delta A = (y + \delta y)(x + \delta x) - xy = y\delta x + x\delta y, \tag{1.17}$$

$$\delta V^\alpha = xy\delta\tau. \tag{1.18}$$

Debido a que la geometría permite representar triángulos similares:

$$\frac{x + \delta x}{R_1 + \delta\tau} = \frac{x}{R_1}, \tag{1.19}$$

y

$$\frac{y + \delta y}{R_2 + \delta\tau} = \frac{y}{R_2}, \tag{1.20}$$

entonces:

$$\delta x = \frac{x}{R_1} \delta\tau, \tag{1.21}$$

y

$$\delta y = \frac{y}{R_2} \delta\tau. \tag{1.22}$$

Sustituyendo δx y δy en la expresión para δA y usando la ecuación de **Laplace-Young**:

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{\left(\frac{xy\delta\tau}{R_1} + \frac{xy\delta\tau}{R_2} \right) \sigma}{xy\delta\tau} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \tag{1.23}$$

Esta última ecuación es la forma general de la ecuación de **Laplace-Young** (Adamsen et al., 1967)

- b) Partiendo de la ecuación (1.16), se observa que: Si el radio de la esfera de la fase α es R , entonces $A=4\pi R^2$, $V^\alpha=(4/3)\pi R^3$, entonces, $dA=2(4\pi R)$ y $dV^\alpha=3(4/3\pi R^2)$.

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{2(4\pi R)}{3(4/3\pi R^2)} \right) = \frac{2\sigma}{R}. \tag{1.24}$$

Partiendo de la ecuación (1.23): Si la superficie es esférica, $R_1=R_2=R$, entonces también se llega a la ecuación (1.24).

La ecuación (1.24) es la base del método de ascenso capilar, ya que cuando se introduce un capilar en un líquido, la interfase líquido-vapor que se forma en el capilar forma un menisco que puede considerarse esférico.

- c) Partiendo de la ecuación (1.16): Para la superficie que forma un cilindro de radio R y altura h , $A=2\pi Rh$ y $V^{\alpha}=\pi R^2 h$, por lo que, $dA=2\pi h$ y $dV^{\alpha}=2\pi R h$:

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \sigma \left(\frac{2\pi h}{2\pi R h} \right) = \frac{\sigma}{R} \quad (1.25)$$

Partiendo de la ecuación (1.23): Si la superficie es cilíndrica, entonces $R_1=\infty$, entonces también se llega a la ecuación (1.25).

- d) Un caso especial es el tener una superficie plana. Partiendo de la ecuación (1.23): Si $R_1=R_2=\infty$ y con $\sigma \neq 0$, entonces, $\Delta p=0$.

1.7 Deducción de la ecuación de capilaridad.

La ecuación de **Laplace-Young** para superficies curvas, junto con la ecuación de la presión que ejerce una columna de líquido, son la base del método de **ascenso capilar**. Este método sirve para medir la tensión superficial de las interfases líquido-vapor y líquido-líquido. Para la deducción de las expresiones que serán útiles, primeramente se establecerá el caso de un solo capilar, posteriormente, el caso de dos capilares, para terminar con el caso de tres capilares.

Se empieza por imaginar que se inserta un tubo capilar dentro de un recipiente con un líquido (además se está dando por hecho que conocemos el diámetro interno del tubo capilar y que éste es uniforme a lo largo de todo el tubo), ver figura 1.10.

La altura que alcanza el líquido en el tubo permite calcular la σ . Si se realiza una ampliación del menisco en la interfase líquido-vapor que se observa en el tubo capilar, se verá algo similar a los de la figura 1.11. Se observa que tal interfase no es plana.

La forma de la interfase, depende de las intensidades relativas entre las fuerzas de adhesión que aparecen entre el líquido y el vidrio, y las fuerzas internas de cohesión del líquido.

Además, el líquido forma un ángulo de contacto θ en el vidrio. Cuando las fuerzas de adhesión son mayores a las fuerzas de cohesión, θ queda comprendido en el intervalo $0^{\circ} \leq \theta < 90^{\circ}$, cuando las fuerzas de cohesión superan a las fuerzas de adhesión, entonces $90^{\circ} < \theta \leq 180^{\circ}$.

Inmediatamente después de la introducción del tubo capilar en el recipiente, se tiene el caso de la figura 1.10 (a). Los puntos 1 y 6 están a la misma altura en la fase α (que suele ser aire o vapor del líquido β), por lo que $p_1=p_6$. Los puntos 2 y 5 están a distancias iguales por debajo de los puntos 1 y 6 en la fase α y muy próximos al líquido que contiene el recipiente, por lo que $p_2=p_5$. Los puntos 2 y 3 se encuentran justo por encima y por debajo, respectivamente, de la superficie interfacial plana en el exterior del tubo capilar, de forma que $p_2=p_3$.

Por tanto, $p_5=p_3$. Como la interfase dentro del tubo capilar es curva, sabemos por la ecuación de **Laplace-Young** que $p_4 < p_5 = p_3$. Puesto que, $p_4 < p_3$, la fase β no está en equilibrio, y el fluido se desplazará desde la región de presión alta alrededor del punto 3 hacia la región de menor presión alrededor del punto 4, haciendo que el fluido ascienda dentro del tubo capilar.

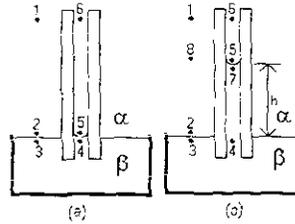


Figura 1.10 Ascenso capilar: (a) Situación inmediata a la introducción del capilar en el líquido; (b) Estado cuando ya se alcanzó el equilibrio.

La figura 1.10 (b), muestra el estado en el cual se ha alcanzado el equilibrio, en este caso, $p_1=p_6$, aquí los puntos 8 y 5 se encuentran a igual distancia de los puntos 1 y 6, respectivamente, $p_8=p_5$. Además, $p_3=p_4$, ya que la fase β se encuentra ahora en equilibrio.

Restando, se obtiene $p_8-p_3=p_5-p_4$. Las presiones p_2 y p_3 son iguales, por lo que: $p_8-p_2=p_5-p_4=(p_5-p_7)+(p_7-p_4)$, donde se ha sumado y restado p_7 . Debido al fenómeno hidrostático: $p_2-p_8=\rho_\alpha gh$ y $p_4-p_7=\rho_\beta gh$, donde ρ_α y ρ_β , son las densidades de las fases α y β , y h es la altura del ascenso capilar. Dado que el tubo capilar es estrecho, la interfase puede considerarse como un casquete esférico, y debido a la ecuación de **Laplace-Young**: $p_5-p_7=2\sigma/R$, donde R es el radio de la esfera. Por lo que sustituyendo se obtiene:

$$-\rho_\alpha gh = (2\sigma/R) - \rho_\beta gh \tag{1.26}$$

Con lo cual, se llega a la expresión que permitirá calcular la tensión superficial para un capilar:

$$\sigma = \frac{(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghR}{2} \tag{1.27}$$

Pero el radio R de la esfera, que forma el menisco, es distinto al radio r del capilar, sin embargo, hay una relación entre estos dos radios por medio del ángulo de contacto, esto se puede apreciar claramente por medio de la figura 1.11 (c), así que, $R=r/\cos\theta$, con lo que:

$$\sigma = \frac{(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr}{2 \cos\theta} \tag{1.28}$$

Cuando las fases β y α son un líquido y un gas, el ángulo de contacto con el vidrio limpio es normalmente cero (el Hg líquido es una excepción). Para $\theta=0^\circ$, se dice que el líquido moja el vidrio completamente. Con un ángulo de contacto cero y con una interfase en forma esférica,

la superficie interfacial es una semiesfera, y el radio R se hace igual al radio r del tubo capilar, ver figura 1.11 (d), por lo que:

$$\sigma = \frac{(\rho_l - \rho_a)ghr}{2} \quad (1.29)$$

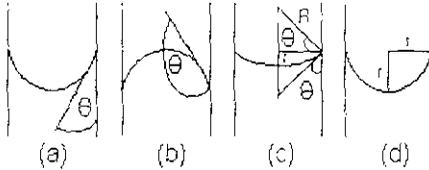


Figura 1.11 (a) $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$; (b) $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$; (c) $r = R \cos \theta$; (d) $r = R$.

Como los ángulos de contacto en general son difíciles de medir con precisión, el método de ascenso capilar es sólo exacto cuando $\theta = 0^\circ$.

Observando la figura 1.12, se aprecia que la medición de la altura h se realiza al poner una línea de referencia que es tangente en el mínimo de la semiesfera del menisco, por lo que no se está tomando en cuenta la pequeña cantidad de líquido que está sombreada en la figura 1.12 (a) y que también ejerce una cierta presión. Para tomar en cuenta este efecto, se tendrá que imaginar una situación en donde la pequeña cantidad de líquido debajo de la semiesfera se distribuye para que forme una superficie plana, entonces se tiene algo semejante a la figura 1.12 (b).

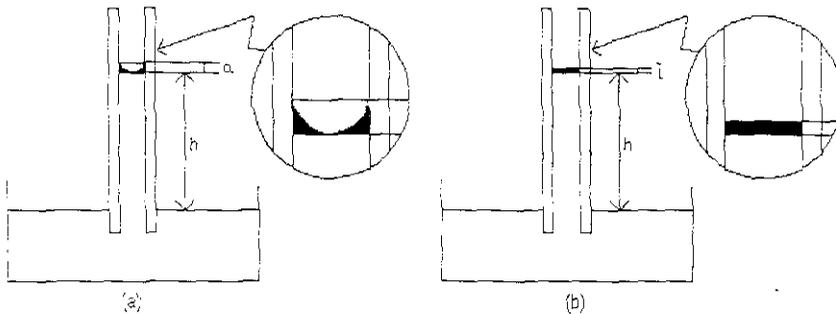


Figura 1.12 (a) Caso real, líquido excedente formado por el menisco; (b) Caso imaginario, determinación del volumen excedente de líquido.

Se observa que la altura a es diferente a la altura l , el procedimiento para saber cual es la altura l , consiste en definir cual es el volumen que ocupa esta pequeña cantidad de líquido, para distribuirlo en una geometría cilíndrica que permita de manera inmediata conocer l , dado que se conoce el área del cilindro del tubo capilar, entonces:

$$V_{\text{líquido desconocido}} = V_{\text{cilindro de altura } a} - V_{\text{semiesfera}} = a\pi r^2 - (1/2)(4/3)\pi r^3 = (1/3)\pi r^3 \quad (1.30)$$

Ya que $\alpha = r$.

Ahora se distribuye el volumen de este resultado en un cilindro de altura l , por lo que:

$$V_{\text{nuevo cilindro}} = (1/3)\pi r^3 = (r/3)(\pi r^2). \tag{1.31}$$

Por lo que se deduce que:

$$l = (r/3). \tag{1.32}$$

Con lo cual, una fórmula más exacta, que toma en cuenta el efecto de esta pequeña cantidad de líquido es:

$$\sigma = \frac{(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr(h + \frac{1}{3}r)}{2\cos\theta} \tag{1.33}$$

La ecuación que será útil para posteriores deducciones es:

$$\sigma = \frac{\rho_\beta ghr}{2}, \tag{1.34}$$

la cual es válida al hacer varias consideraciones que son:

- a) El líquido moja completamente al vidrio por lo que el ángulo de contacto es cero.
- b) El radio de la interfase de la semiesfera que forma el menisco, es igual al radio del tubo capilar. Esto se cumple cuando los capilares tienen un radio muy pequeño, menores a 1×10^{-3} m.
- c) Se desprecia el valor de la densidad de la fase vapor, ya que tiene valores muy pequeños en comparación con la densidad del líquido ($\rho_\beta \gg \rho_\alpha$).
- d) No se considera la pequeña cantidad de líquido que está entre la recta tangente en el mínimo del menisco y la recta que pasa por la mitad de la semiesfera del menisco.

Para el caso de dos capilares de diferente radio, se emplea la figura 1.13.

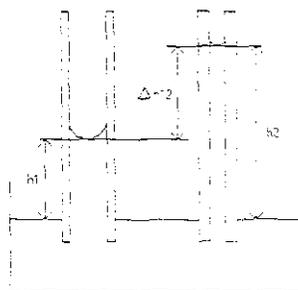


Figura 1.13 Sistema de ascenso capilar con dos capilares.

Partiendo de la ecuación (1.34), se pueden establecer las siguientes expresiones para cada capilar de la figura 1.13:

$$\sigma_1 = \frac{\rho_\beta g h_1 r_1}{2}, \quad (1.35)$$

$$\sigma_2 = \frac{\rho_\beta g h_2 r_2}{2}. \quad (1.36)$$

De estas ecuaciones despejaremos h_1 y h_2 , respectivamente, y dado que σ_1 y σ_2 son iguales ya que es el mismo líquido en el cual están sumergidos los dos capilares:

$$h_1 = \frac{2\sigma}{gr_1 \rho_\beta}, \quad (1.37)$$

$$h_2 = \frac{2\sigma}{gr_2 \rho_\beta}. \quad (1.38)$$

Si $\Delta h_{12} = h_2 - h_1$ entonces:

$$\sigma = \frac{g\rho_\beta \Delta h_{12}}{2} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2} \right). \quad (1.39)$$

Que es la ecuación para determinar la tensión superficial con dos capilares tomando en cuenta las mismas consideraciones enunciadas para la ecuación (1.34).

Antes de determinar la tensión superficial por el método de ascenso capilar con un tensiómetro de tres capilares, se mencionarán algunos detalles acerca de la constante de capilaridad.

Como ya quedó establecido, la ecuación para determinar la tensión superficial por ascenso capilar para un capilar es la ecuación (1.34). Se define un nuevo parámetro a^2 conocido como constante de capilaridad, el cual se obtiene despejando hr de la ecuación (1.34):

$$a^2 = hr = (2\sigma) / \rho g. \quad (1.40)$$

La ecuación (1.40) es la forma más simple para definir la constante de capilaridad. Sin embargo, esta constante sufre desviaciones dependiendo del tamaño del tubo capilar.

A continuación, se presentan algunas relaciones para determinar esta constante, dependiendo del tubo capilar.

Para tubos pequeños [intervalo $r < 0.2 \times 10^{-5}$ m].

a) **Clásico.**

$$a^2 = rh / \cos\theta. \quad (1.41)$$

b) **Jurin** (Matijevic et al., 1969).

$$\alpha^2 = r(h+r/3). \quad (1.42)$$

Cuando $\theta=0^\circ$.

Tubos intermedios [intervalo $r < 1 \times 10^{-3}$ m].

a) **Rayleigh** (Matijevic et al., 1969).

$$\alpha^2 = rh \left(1 + \frac{r}{3h} - 0.1288 \frac{r^2}{h^2} + 0.1312 \frac{r^3}{h^3} \right). \quad (1.43)$$

b) **Rayleigh** (Matijevic et al., 1969).

$$\frac{r\sqrt{2}}{a} - \ln \frac{a}{h\sqrt{2}} = 0.8381 + 0.2798 \frac{a}{r\sqrt{2}} + \frac{1}{2} \ln \frac{r\sqrt{2}}{a}. \quad (1.44)$$

Tubos grandes [intervalo $(r/a) > 4.3$] (Weissberger et al., 1971).

a) **Bashforth-Adams** (Matijevic et al., 1969).

$$\alpha^2 = 2x \left(\frac{1}{\frac{1}{R} + \frac{\cos\theta}{r} - \frac{2}{b}} \right) \quad (1.45)$$

b) **Bashforth-Adams, Padday** (Matijevic et al., 1969).

$$\alpha^2 = \frac{rh}{\cos\theta} \left(1 + \frac{x}{h} - \frac{V}{\pi^2 h} \right). \quad (1.46)$$

c) **Laplace** (Matijevic et al., 1969).

$$\alpha^2 = bh, \quad (1.47)$$

donde: r es el radio del capilar, h es la altura que alcanza la columna de líquido en un capilar, θ es el ángulo de contacto, x , R , b y V son parámetros que derivaron **Bashforth** y **Adams** aplicables a meniscos que tienen una superficie axialmente simétrica. Para una descripción más detallada sobre la obtención de estos parámetros consultar Matijevic et al., (1969).

Para nuestro análisis, se utilizará la constante de capilaridad definida por **Jurin**.

Como una observación se dirá que esta ecuación es una simplificación de la ecuación de **Lord Rayleigh**, truncada hasta el segundo término, y que el término $r/3$ tiene que ver con la pequeña cantidad de líquido que se muestra en la figura 1.12.

Para llegar a la ecuación de trabajo que se empleará para el uso del tensiómetro con tres capilares, se tiene que despejar h de la ecuación (1.42).

$$h = \frac{\alpha^2}{r} - \frac{r}{3}. \quad (1.48)$$

Si se toma una pareja de dos capilares i y j , entonces:

$$h_i = \frac{\alpha^2}{r_i} - \frac{r_i}{3}, \quad (1.49)$$

$$h_j = \frac{\alpha^2}{r_j} - \frac{r_j}{3}. \quad (1.50)$$

Hay un detalle importante que necesita ser aclarado, lo cual es necesario para comprender mejor el análisis que todavía falta por establecer. Se necesitan definir de alguna manera las dimensiones de h_i , h_j , r_i y r_j , para ello nos auxiliaremos de la figura 1.13, sustituyendo 1 por i y 2 por j , con lo cual, se observa que $h_i > h_j$ y por consecuencia $h_j - h_i > 0$, de la misma manera, se observa que $r_i > r_j$, con lo cual $r_i - r_j > 0$.

Si se define $\Delta h_{ij} = h_j - h_i$, entonces, utilizando las ecuaciones (1.49) y (1.50), se llega a:

$$\Delta h_{ij} = \left(\frac{\alpha^2}{r_j} - \frac{r_j}{3} \right) - \left(\frac{\alpha^2}{r_i} - \frac{r_i}{3} \right). \quad (1.51)$$

Si se factoriza y despeja de la ecuación a la constante de capilaridad de la ecuación (1.51), se llega a:

$$\alpha^2 = \frac{r_i r_j [3\Delta h_{ij} - (r_i - r_j)]}{3(r_i - r_j)}. \quad (1.52)$$

Igualando la ecuación (1.52) con la ecuación (1.40) y despejando a la tensión superficial, se llega a la ecuación que se utilizará como ecuación de trabajo para el caso de tres capilares la cual es:

$$\sigma_{ij} = \frac{r_i r_j \rho g [3\Delta h_{ij} - (r_i - r_j)]}{6(r_i - r_j)}. \quad (1.53)$$

Hay que hacer algunas observaciones sobre la ecuación (1.53).

- 1) De manera formal en esta ecuación debería aparecer $\Delta\rho = \rho_{\text{líquido}} - \rho_{\text{vapor o aire}}$ en lugar de $\rho_{\text{líquido}}$, pero ya se comentó que la densidad del líquido es mucho más grande que la densidad del aire o del vapor, por lo que este término en general se desprecia.

- 2) Ya se dijo que $\Delta h_{ij} > 0$ y que $r_i - r_j > 0$, y además se verifica fácilmente que $\Delta h_{ij} > (r_i - r_j)$, por lo que el resultado que se obtiene de la ecuación (1.53) es siempre positivo.
- 3) Si las dimensiones de r y Δh son m, de la densidad son $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, el valor para la aceleración de la gravedad es de $9.77951 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, entonces las dimensiones de σ son $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. Sin embargo, es común que en la literatura científica los resultados de tensión superficial estén reportados en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, por lo que, después de obtener el resultado de σ con la ecuación (1.53), se debe realizar la conversión del resultado en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, para cambiarlo a $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
- 4) Hay que observar que la ecuación (1.53) se dedujo para una pareja de capilares i-j, que pueden representar las parejas 1-2, 2-3, y 3-4, por lo cual la ecuación (1.53) se tendrá que aplicar para el caso de tres capilares 3 veces, así que el valor final se obtiene como el promedio de los tres cálculos, es decir:

$$\sigma = \frac{(\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{34})}{3} \tag{1.54}$$

1.8 Método de gota pendiente para medir la tensión superficial.

Bashforth y Adams (Matijevic et al., 1969), han desarrollado la ecuación que permite calcular la tensión superficial para una gota pendiente. Dicha ecuación se basa en relacionar la forma y geometría de la gota pendiente con las propiedades superficiales, ver figura 1.14.

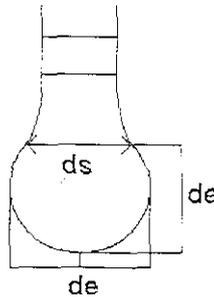


Figura 1.14 Gota Pendiente.

La ecuación es la siguiente:

$$\sigma = \Delta \rho g (de)^2 (1/H_i) \tag{1.55}$$

También definen un parámetro de forma, S_f , como:

$$S_f = ds/de, \tag{1.56}$$

donde: σ = Tensión superficial en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $\Delta \rho$ = Diferencia de densidad entre el líquido y el vapor en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, g = Aceleración de la gravedad en $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, de = Diámetro horizontal máximo en m, ds = Diámetro horizontal menor en m, i_i = Factor de forma (obtenido de tablas), y S_f = Parámetro de forma.

Por lo que, se miden los valores dc y ds de la gota pendiente, la cantidad S_f se obtiene con la ecuación (1.56) y entonces, con este valor, se determina H_f usando tablas.

Las tablas originales de **Andreas, Hauser y Tucker** que relacionan H_f y S_f ya son inadecuadas, han sido sustituidas por las tablas que construyeron **Niederhauser, Bartell y Fordham** en el intervalo de S_f de 0.46-1.03 y por **Mills y Stauffer** para una extensión de este intervalo a valores de S_f debajo de 0.30 (Matijevic et al., 1969).

1.9 Determinación de la densidad a partir del volumen de exceso, para un sistema ternario, utilizando una ecuación del tipo de Redlich-Kister.

La razón por la cual se está incluyendo en esta sección la manera de correlacionar datos experimentales de densidad y volumen de exceso, se debe a que si observamos la ecuación (1.53) en la sección 1.7 de este mismo capítulo, se puede notar que existe un término ρ que se refiere a la densidad de la sustancia pura o mezcla a la cual se le quiera determinar su tensión superficial. Esta densidad debe estar a las mismas condiciones de temperatura y concentración a las cuales se determinen las diferencias de alturas Δh_{ij} de la misma ecuación (1.53). Por ello a continuación se darán las ecuaciones que se utilizarán para derivar valores de densidad y volumen de exceso.

Si a una ecuación del tipo de **Redlich-Kister**, para sistemas de tres componentes, se le agrega una funcionalidad con temperatura, esto permitirá calcular el volumen de exceso para cualquier concentración y temperatura que esté en el intervalo de ajuste de los parámetros correspondientes a la correlación, lo cual es muy útil, ya que a estas mismas condiciones la densidad puede ser derivada a partir de los valores de volumen de exceso.

El volumen de exceso de una mezcla multicomponente se calcula con:

$$V^E = V_m - \sum x_i V_i^0, \quad (1.57)$$

donde: V^E es el volumen de exceso, x_i es la concentración en fracción molar del componente i , V_m es el volumen molar de la mezcla y V_i^0 es el volumen molar del componente puro i .

Para el caso de un sistema ternario, la ecuación toma la siguiente forma:

$$V^E = V_m - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 + x_3 V_3^0). \quad (1.58)$$

Por otro lado, el volumen molar de los componentes puros puede relacionarse con la densidad y la masa molecular con la siguiente ecuación:

$$V_i^0 = M_i / \rho_i, \quad (1.59)$$

donde: M_i es la masa molecular de componente i puro en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ y ρ_i es la densidad del componente i puro en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

El volumen molar de la mezcla para un sistema ternario se puede calcular como:

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3}{\rho_m}, \quad (1.60)$$

donde: x_1 , x_2 y x_3 son las fracciones molares de los componentes puros y ρ_m es la densidad de la mezcla.

Por lo cual, si se disponen de datos experimentales de densidad de los componentes puros y de la mezcla en todo el intervalo de concentración, se puede determinar el volumen de exceso de la mezcla con la ecuación (1.53).

Por otro lado, para un sistema binario, la ecuación polinomial del tipo **Redlich-Kister** tiene la siguiente forma:

$$V_{ij}^E = x_i x_j \sum_{k=0}^n A_k (x_i - x_j)^k, \quad (1.61)$$

donde: A_k son parámetros ajustables.

El volumen de exceso de un sistema ternario puede considerarse como la contribución por parte de los tres pares de componentes que intervienen en el sistema ternario.

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E. \quad (1.62)$$

Por lo tanto, la ecuación de **Redlich-Kister** para sistemas ternarios se expresa como:

$$V_{123}^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i + x_1 x_3 \sum_{i=0}^n B_i (x_1 - x_3)^i + x_2 x_3 \sum_{i=0}^n C_i (x_2 - x_3)^i. \quad (1.63)$$

En este trabajo, se ha incorporado una funcionalidad lineal con la temperatura para los parámetros A_i , B_i y C_i ,

La forma que tienen los parámetros como función de la temperatura es:

$$A_0 = A_{00} + A_{01} T, \quad (1.64)$$

$$A_1 = A_{10} + A_{11} T, \quad (1.65)$$

$$A_2 = A_{20} + A_{21} T, \quad (1.66)$$

$$B_0 = B_{00} + B_{01} T, \quad (1.67)$$

$$B_1 = B_{10} + B_{11} T, \quad (1.68)$$

$$B_2 = B_{20} + B_{21} T, \quad (1.69)$$

$$C_0 = C_{00} + C_{01} T, \quad (1.70)$$

$$C_1 = C_{10} + C_{11} T, \quad (1.71)$$

$$C_2 = C_{20} + C_{21} T. \quad (1.72)$$

Estos parámetros, se obtienen empleando una técnica de mínimos cuadrados, junto con el método de **Gauss-Newton**; la función objetivo a cumplir tiene la forma siguiente:

$$FO = \min \sum_{i=1}^N (V_{i,\text{exp}}^E - V_{i,\text{cal}}^E)^2, \quad (1.73)$$

donde: $V_{i,\text{exp}}^E$ se obtiene con la ecuación (1.58) y $V_{i,\text{cal}}^E$ con la ecuación (1.63).

La calidad del ajuste se establece empleando la desviación estándar, la cual se evalúa de acuerdo con:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{i,\text{exp}}^E - V_{i,\text{cal}}^E)^2}{N - m}}, \quad (1.74)$$

donde: σ_s es la desviación estándar, N es el número de datos y m es el número de parámetros ajustados.

Una vez calculados los parámetros ajustables, se puede estimar la densidad de cualquier mezcla ternaria, a cualquier concentración y en el intervalo de temperatura de los datos experimentales, eventualmente se pueden hacer extrapolaciones en temperatura. Hay que agregar que la calidad del ajuste depende de manera importante de la calidad de los datos experimentales de densidad, así como de su cantidad.

1.10 Tensión superficial y la adsorción.

En esta sección se presenta la manera de obtener la ecuación termodinámica para el exceso superficial relativo o isoterma de adsorción de **Gibbs**. Esta propiedad indica el enriquecimiento de la interfase por un componente dado, cuando se compara con la cantidad de ese componente en el interior de la fase líquida. Esta información es útil, ya que permite conocer de qué manera se distribuyen los componentes en la interfase.

Por ello se abordarán los siguientes puntos

- ¿Cómo se deriva termodinámicamente la ecuación de la isoterma de adsorción de **Gibbs**?
- ¿Qué significado físico tiene?
- ¿Cuál es la definición de la isoterma de adsorción de **Gibbs**?
- Por medio de ejemplos, ¿Cómo se manifiesta la isoterma de adsorción de **Gibbs**?

Existen dos aproximaciones para la termodinámica de sistemas cuyos efectos superficiales son significativos. En 1878, **Gibbs** ideó un sistema hipotético, en el cual introduce la presencia de la interfase por medio de una fase bidimensional con volumen nulo, pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. En 1940, **Guggenheim** consideró a la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc. (Levine et al., 1991).

De acuerdo con la aproximación de Gibbs, el sistema real de la figura 1.15 (b) se sustituye por el modelo hipotético de la figura 1.15 (a). En el modelo las fases α y β se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo, la **superficie divisoria de Gibbs**. La localización de la superficie divisoria en el modelo es, en cierto sentido, arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real.

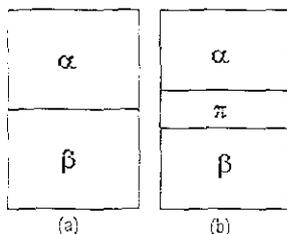


Figura 1.15 (a) Modelo de Gibbs; (b) Sistema real de dos fases α , β , y la interfase π .

Se utiliza el superíndice σ para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. Según la conceptualización de Gibbs $V^\sigma=0$, si V es el volumen del sistema real, y V^α y V^β son los volúmenes de las fases α y β en el modelo, entonces:

$$V = V^\alpha + V^\beta \tag{1.75}$$

Sin embargo, se tienen valores diferentes de cero para las demás propiedades termodinámicas en la superficie, de tal manera que por ejemplo:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \tag{1.76}$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma \tag{1.77}$$

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma \tag{1.78}$$

Para tener un concepto más claro de los excesos superficiales, se considerará una columna que tiene un área transversal constante, A . La fase β ocupa el espacio entre la altura $z=0$ y z_0 , y tiene un volumen $V^\beta=A(z_0)$. La fase α ocupa el espacio de z_0 a b y tiene un volumen $V^\alpha=A(b-z_0)$. La concentración molar, c_i , de la especie i , expresada en unidades de moles/volumen se indica en la figura 1.2 por la curva continua como función de la altura, z . La interfase entre las dos fases está localizada aproximadamente en z_0 . En la región cercana a z_0 , la concentración cambia ligeramente desde c_i^β , el valor en el volumen de la fase β , hasta c_i^α , el valor en el volumen en la fase α , la anchura de esta región se ha exagerado enormemente en la figura 1.2. Para calcular el número real de moles de especies i en el sistema, multiplicamos c_i por el elemento de volumen, $dV = Adz$, e integramos para la longitud total del sistema de cero a b :

$$N_i = \int_0^b c_i Adz = A \int_0^b c_i dz \tag{1.79}$$

La concentración c_i es la función de z mostrada en la figura 1.2. Es evidente que el valor de la N_i calculado de esta manera, es el valor correcto y no depende en lo más mínimo de la posición escogida para la superficie de referencia, z_0 .

Ahora, si se define la cantidad de sustancia de i en la fase β , N_i^β y en la fase α , N_i^α , en función de las concentraciones de volumen, c_i^β y c_i^α , se obtiene:

$$N_i^\beta = c_i^\beta V_1 = c_i^\beta A z_0 = A \int_0^{z_0} c_i^\beta dz, \quad (1.80)$$

$$N_i^\alpha = c_i^\alpha V_2 = c_i^\alpha A(b - z_0) = A \int_{z_0}^b c_i^\alpha dz. \quad (1.81)$$

Utilizando la ecuación (1.78) y las ecuaciones (1.80) y (1.81) se encuentra que:

$$N_i^\sigma = N_i - N_i^\beta - N_i^\alpha = A \left[\int_0^b c_i dz - \int_0^{z_0} c_i^\beta dz - \int_{z_0}^b c_i^\alpha dz \right]. \quad (1.82)$$

Definiendo: $\Gamma_i^\sigma = N_i^\sigma / A$ como el exceso superficial.

Por otro lado, de la figura 1.2 se observa que N_i depende de c_i , cuya funcionalidad está expresada por la línea continua, por lo que:

$$N_i = \int_0^b c_i dz = \int_0^{z_0} c_i dz + \int_{z_0}^b c_i dz. \quad (1.83)$$

Con lo cual, se tiene que:

$$\Gamma_i^\sigma = \int_0^{z_0} (c_i - c_i^\beta) dz + \int_{z_0}^b (c_i - c_i^\alpha) dz. \quad (1.84)$$

La primera de las integrales de la ecuación (1.84), es la integral negativa del área sombreada a la izquierda de la línea z_0 en la figura 1.2, mientras que la segunda es el área sombreada a la derecha de z_0 . Es evidente que el valor de Γ_i^σ , y por lo tanto de N_i^σ , dependerá de donde se ubique el plano de referencia z_0 , es decir, observando la figura 1.2, se ha ubicado z_0 de tal manera que las áreas sombreadas sean aproximadamente iguales, con lo cual se anularían mutuamente ocasionando un valor de $\Gamma_i^\sigma = 0$, pero si se mueve ligeramente z_0 hacia la izquierda, Γ_i tendría un valor positivo, moviendo z_0 a la derecha, disminuiría el valor nuevamente hasta cero, con un movimiento más a la derecha, Γ_i^σ sería negativo. Por lo tanto, se pueden variar de forma arbitraria los valores numéricos de la isoterma de adsorción de Gibbs, ajustando la posición de la superficie de referencia z_0 . Generalmente el componente que se escoge para el cual $\Gamma_i^\sigma = 0$, es el del componente considerado como disolvente, al cual se le suele denominar componente 1. Entonces $\Gamma_1^\sigma = 0$. Sin embargo, por lo general, esta posición de la superficie de referencia no da valores de cero para la isoterma de adsorción de Gibbs de

los otros componentes (ver figura 1.16, y el análisis que viene más adelante en esta misma sección).

Dado que los valores de N_i^σ dependen de la posición de la superficie divisoria de referencia, entonces, se puede afirmar que Γ_1^σ y Γ_2^σ también dependerán de esta elección.

A continuación, se va a desarrollar, empleando la termodinámica de superficies, la ecuación de adsorción de **Gibbs**, y se verá que esta ecuación va a depender de una elección especial de la ubicación de la superficie divisoria, como se demostrará, haciendo esto se puede dar significado físico a la cantidad de exceso superficial.

La ecuación de **Gibbs-Duhem** para la interfase es la siguiente:

$$\sum_{i=1}^n N_i^\sigma d\mu_i + A d\sigma = 0. \quad (1.85)$$

La ecuación anterior, se obtiene estableciendo los potenciales termodinámicos (tales como la energía interna o la energía libre de **Gibbs**) para la interfase. Un desglose más amplio de cómo se puede obtener esta ecuación se puede encontrar en el apéndice C.

Dividiendo entre A y desarrollando la ecuación (1.85) para un sistema binario se tiene:

$$-\frac{N_1^\sigma}{A} d\mu_1 + \frac{N_2^\sigma}{A} d\mu_2 = -d\sigma. \quad (1.86)$$

Si se define Γ_1^σ y Γ_2^σ como:

$$\Gamma_1^\sigma = \frac{N_1^\sigma}{A} \quad \text{y} \quad \Gamma_2^\sigma = \frac{N_2^\sigma}{A}. \quad (1.87a \text{ y } b)$$

De modo que:

$$\Gamma_1^\sigma d\mu_1 + \Gamma_2^\sigma d\mu_2 = -d\sigma. \quad (1.88)$$

Como Γ_1^σ es función de N_1^σ , la cantidad Γ_1^σ también es función de la ubicación de la superficie divisoria, por lo cual esta cantidad también carece de significado físico. A **Gibbs** se le ocurrió la manera de que las cantidades tuvieran un significado físico, para lo cual, se define una adsorción relativa $\Gamma_2^{(1)}$ cuando $\Gamma_1^\sigma=0$, o lo que es equivalente $N_1^\sigma=0$. De igual manera se puede definir a $\Gamma_1^{(2)}$ cuando $\Gamma_2^\sigma=0$, o lo que es equivalente $N_2^\sigma=0$. El caso en el cual $\Gamma_1^\sigma=0$, se puede ver ilustrado por medio de la figura 1.16, en donde las secciones 1, 2, 5 y 6, representan la Γ_1^σ , mientras que las secciones 2, 3, 4 y 5 representan la Γ_2^σ , se puede notar que las secciones 2 y 5 son comunes a ambas cantidades. El área que forman las secciones 1 y 2 que están a la izquierda de z_0 es igual al área formada por la sección 5 y 6 que se ubica a la derecha de z_0 , por lo que, $\Gamma_1^\sigma=0$ para esta elección de la superficie divisoria. Si la superficie divisoria z_0 se desplaza hacia la izquierda, Γ_1^σ se haría más positiva, mientras que si se

desplaza hacia la izquierda, haría a Γ_1^σ más negativa. En la figura 1.16, también se observa que el área a la derecha de z_0 formada por las secciones 4 y 5, es mayor que el área a la izquierda de z_0 formada por las secciones 2 y 3, por lo cual, para la elección de esta superficie divisoria encontramos que el componente 2 (el soluto) se encuentra en exceso.

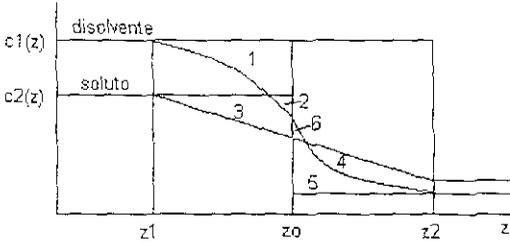


Figura.1.16 Ubicación del exceso superficial de una mezcla de disolvente y soluto.

Entonces, si tomamos el caso de $\Gamma_1^\sigma=0$:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}, \tag{1.89}$$

y para el caso en que $\Gamma_2^\sigma=0$:

$$\Gamma_1^{(2)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_1}. \tag{1.90}$$

Se recuerda que el potencial químico está definido como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R T \ln a_i, \tag{1.91}$$

donde la actividad se define como $a_i = \gamma_i x_i$.

De tal manera que, sustituyendo la ecuación (1.91) desarrollada para el componente 2, en la ecuación (1.89):

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d(\mu_2^\circ + RT \ln a_2)}. \tag{1.92}$$

Esta es la isoterma de adsorción de **Gibbs**. Si la tensión superficial de la solución disminuye con el aumento de la concentración del soluto, entonces $\Gamma_2^{(1)}$ es positivo, por lo cual hay un exceso de soluto en la interfase. Esta es la situación común que se presenta con los materiales de superficie activa, si se acumulan en la interfase, disminuyen la tensión superficial.

La ecuación (1.92), se puede expresar de distintas maneras según convenga, se elegirá una u otra representación dependiendo del trabajo algebraico que se esté dispuesto a realizar, y de la

manera en que se deseen representar los resultados. A continuación se presentan algunas de ellas.

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{d\sigma}{RT d \ln a_2} \tag{1.93}$$

$$\Gamma_2^{(2)} = - \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \tag{1.94}$$

$$\Gamma_2^{(3)} = - \frac{a_2}{RT} \frac{\frac{d\sigma}{dx_2}}{\frac{da_2}{dx_2}} = - \frac{a_2}{RT} \frac{\frac{d\sigma}{dx_2}}{\frac{d}{dx_2}(x_2\gamma_2)} = - \frac{x_2\gamma_2}{RT} \left(\frac{\frac{d\sigma}{dx_2}}{x_2 \frac{d\gamma_2}{dx_2} + \gamma_2} \right) \tag{1.95}$$

También, la ecuación para la adsorción relativa se puede expresar en términos de la presión superficial. Como se sabe la presión superficial está dada por:

$$\pi = \sigma^o - \sigma. \tag{1.96}$$

Si se despeja la σ de la ecuación (1.96) se tiene $\sigma = \sigma^o - \pi$. Sustituyendo la ecuación (1.96) en la ecuación (1.93) se tiene:

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{d(\sigma^o - \pi)}{RT d \ln a_2} = \frac{d\pi}{RT d \ln a_2} \tag{1.97}$$

Si se considera el caso de una solución ideal, entonces $\gamma_1=1$ y las ecuaciones (1.93) y (1.97) se pueden expresar como:

$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{d\sigma}{RT d \ln x_2} \tag{1.98}$$

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{d\pi}{RT d \ln x_2} \tag{1.99}$$

Por lo general, se elige al componente 1 como el que tiene la mayor tensión superficial.

Las gráficas que se presentan con más frecuencia son las siguientes:

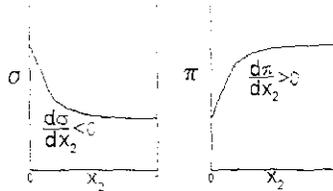


Figura 1.17 (a) Tensión superficial como función de la concentración del soluto; (b) Presión superficial como función de la concentración del soluto.

Las gráficas anteriores son equivalentes puesto que son para un mismo sistema. Cuando los sistemas presentan este comportamiento, es fácil observar que: $\Gamma_2^{(1)} > 0$. La cantidad $\Gamma_2^{(1)}$ se define como el exceso (algebraico) del componente 2 en $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de sección transversal de la región superficial, sobre la cantidad que pudiera estar presente en una región del bulto, conteniendo la misma cantidad de disolvente que el de la sección de la región superficial.

De manera simétrica, se puede dar la siguiente definición: La cantidad $\Gamma_1^{(2)}$, se define como el exceso (algebraico) del componente 1 en $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de sección transversal de la región superficial, sobre la cantidad que pudiera estar presente en una región del bulto, conteniendo la misma cantidad de soluto que el de la sección de la región superficial.

Análogamente, se dan también las siguientes definiciones:

- a) La cantidad $\Gamma_i^{(N)}$, se define como el exceso (algebraico) del componente i en $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de sección transversal de la región superficial, sobre la cantidad que pudiera estar presente en una región del bulto, conteniendo la misma cantidad total en moles que el de la sección de la región superficial.
- b) La cantidad $\Gamma_i^{(M)}$, se define como el exceso (algebraico) del componente i en $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de sección transversal de la región superficial, sobre la cantidad que pudiera estar presente en una región del bulto, de la misma masa total que la correspondiente a la sección de región superficial.
- c) La cantidad $\Gamma_i^{(V)}$, se define como el exceso (algebraico) del componente i en $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de sección transversal de la región superficial, sobre la cantidad que pudiera estar presente en una región del bulto, del mismo volumen total que la correspondiente a la sección de región superficial.

En este punto, un ejemplo numérico es de gran utilidad para entender el fenómeno. Se supone que se tiene una solución de alcohol en agua con una fracción molar de 0.5 para cada componente. Se toma ahora una "rebanada" de la región superficial, por ejemplo, tomando una muestra de profundidad tal que una parte de la solución del bulto esté incluida. Ahora, se supone en este ejemplo que la región superficial representa una porción de A en m^2 y se encuentra que tiene 10 moles de agua y 30 moles de alcohol. Un dato adicional es que la masa molecular del agua y del alcohol son 18×10^{-3} y $46 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, y además el volumen molar es de 1.8×10^{-5} y $5.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

La variación del exceso superficial para cada caso es la siguiente:

Tabla 1.2 Caso 1: $\Gamma_2^{(1)}$

Región superficial	10 moles de agua	30 moles de alcohol
Comparada con la región del bulto que contiene:	10 moles de agua	10 moles de alcohol
El exceso es:	0 moles de agua	20 moles de alcohol
Por lo tanto:	$\Gamma_2^{(1)} = 20 \text{ moles}/A$	

Tabla 1.3 Caso 2: $\Gamma_1^{(2)}$ y $\Gamma_2^{(2)}$

Región superficial	10 moles de agua	30 moles de alcohol
Comparada con la región del bulto que contiene:	30 moles de agua	30 moles de alcohol
El exceso es:	-20 moles de agua	0 moles de alcohol
Por lo tanto:	$\Gamma_1^{(2)} = -20\text{moles/A}$	

Tabla 1.4 Caso 3: $\Gamma_1^{(3)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$

Región superficial	10 moles de agua	30 moles de alcohol
Comparada con la región del bulto que contiene:	20 moles de agua	20 moles de alcohol
El exceso es:	-10 moles de agua	10 moles de alcohol
Por lo tanto:	$\Gamma_1^{(3)} = -10\text{moles/A}$	$\Gamma_2^{(3)} = 10\text{moles/A}$

Tabla 1.5 Caso 4: $\Gamma_1^{(M)}$ y $\Gamma_2^{(M)}$

Región superficial	10 moles de agua = 0.18 kg de agua	30 moles de alcohol = 1.38 kg de alcohol
Comparada con la región del bulto que contiene:	24.375 moles de agua = 0.43875 kg de agua	24.375 moles de alcohol = 1.12125 kg de alcohol
El exceso es:	-14.375 moles de agua = -0.25875 kg de agua	5.625 moles de alcohol = 0.25875 kg de alcohol
Por lo tanto:	$\Gamma_1^{(M)} = -14.375\text{moles/A}$	$\Gamma_2^{(M)} = 5.625\text{ moles/A}$

Tabla 1.6 Caso 5: $\Gamma_1^{(V)}$ y $\Gamma_2^{(V)}$

Región superficial	10 moles de agua = $1.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de agua	30 moles de alcohol = $1.74 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de alcohol
Comparada con la región del bulto que contiene:	25.263 moles de agua = $4.547 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de agua	25.263 moles de alcohol = $1.4653 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de alcohol
El exceso es:	-15.263 moles de agua = $-2.747 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de agua	4.737 moles de alcohol = $2.747 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de alcohol
Por lo tanto:	$\Gamma_1^{(V)} = -15.263\text{moles/A}$	$\Gamma_2^{(V)} = 4.737\text{moles/A}$

CAPÍTULO 2

MODELO PARA PREDECIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En este capítulo primeramente se describirá la teoría de la termodinámica de superficies, con ecuaciones establecidas a partir de un análisis termodinámico de la interfase. Posteriormente, se describirá una metodología que permitirá realizar cálculos predictivos de la tensión superficial y concentración en la interfase de sistemas binarios. Por último, se mencionará la manera de extender la metodología para abordar el cálculo para sistemas multicomponentes.

2.1 Termodinámica en la interfase de sistemas multicomponentes.

Para un sistema cerrado en ausencia de campos magnéticos o eléctricos:

$$U=U(S, V, A, N_i), \quad (2.1)$$

donde: U es la energía interna del sistema, S es la entropía, V es el volumen, A es el área superficial y N_i la cantidad de sustancia del componente i del sistema.

La ecuación fundamental para la energía interna en su forma diferencial está expresada por:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,A,N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,A,N_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,N_i} dA + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,A,N_j} dN_i. \quad (2.2)$$

De la ecuación anterior se pueden identificar las derivadas parciales como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,A,N_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,A,N_i} = -p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,N_i} = \sigma \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,A,N_j} = \mu_i, \quad (2.3a, b, c \text{ y } d)$$

donde: σ es la tensión superficial y μ_i es el potencial químico del componente i .

Por lo que la ecuación (2.2) también puede ser expresada como:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (2.4)$$

El término adicional σdA , surge cuando la energía superficial es considerable.

Con el objeto de tener una expresión que contenga a la temperatura y presión en las diferenciales, que pueden ser medidas y controladas experimentalmente, se realiza una transformación de **Legendre**, utilizando la siguiente definición:

$$G = U + pV - TS. \quad (2.5)$$

Con lo cual la ecuación (2.4) se transforma a la siguiente ecuación equivalente:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i. \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6), para la diferencial de la **energía libre de Gibbs**, considera al sistema completo. Si ahora se expresa esta ecuación en términos de cada una de las fases, ver apéndice C, considerando los superíndices α , β y σ para denotar cada una de las fases, de tal manera que α se refiere a la fase vapor o gas, β para la fase líquida, y σ para la interfase, se tiene:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sum \mu_i dN_i^\alpha, \quad (2.7)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \sum \mu_i dN_i^\beta, \quad (2.8)$$

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\sigma, \quad (2.9)$$

Si T es constante, y sabiendo que para **Gibbs** $V^\sigma = 0$, entonces la ecuación (2.9) se reduce a:

$$dG^\sigma = \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\sigma. \quad (2.10)$$

El superíndice σ , indica que nos estamos refiriendo a la zona que ocupa la interfase. Como la diferencial de la ecuación anterior es exacta entonces:

$$G^\sigma = \sigma A + \sum \mu_i N_i^\sigma. \quad (2.11)$$

Para el caso de un sistema binario:

$$G^\sigma = \sigma A + \mu_1 N_1^\sigma + \mu_2 N_2^\sigma. \quad (2.12)$$

La cantidad total de sustancia en la superficie es:

$$N^\sigma = N_1^\sigma + N_2^\sigma. \quad (2.13)$$

La ecuación para la **energía libre de Gibbs molar** para la superficie es:

$$G^\sigma / N^\sigma = g^\sigma = \sigma \Omega + \mu_1 x_1^\sigma + \mu_2 x_2^\sigma, \quad (2.14)$$

donde: $\Omega = A / N^\sigma$ (Área superficial molar).

El área superficial molar se puede expresar en términos de sus propiedades parciales:

$$\Omega = x_1^\sigma \bar{\Omega}_1 + x_2^\sigma \bar{\Omega}_2. \quad (2.15)$$

Sustituyendo y agrupando términos:

$$g^\sigma = x_1^\sigma (\mu_1 + \sigma \bar{\Omega}_1) + x_2^\sigma (\mu_2 + \sigma \bar{\Omega}_2). \quad (2.16)$$

Por lo que, para cada componente puro 1 y 2:

$$g_1^\sigma = \mu_1^\circ + \sigma_1 \Omega_1 \quad \text{y} \quad g_2^\sigma = \mu_2^\circ + \sigma_2 \Omega_2. \quad (2.17 \text{ a y b})$$

Con las expresiones anteriores, se obtiene la función de mezclado ΔG_m^σ :

$$\Delta g^\sigma = g^\sigma - x_1^\sigma g_1^\sigma - x_2^\sigma g_2^\sigma = x_1^\sigma [(\mu_1 + \sigma \bar{\Omega}_1) - (\mu_1^\circ + \sigma_1 \Omega_1)] + x_2^\sigma [(\mu_2 + \sigma \bar{\Omega}_2) - (\mu_2^\circ + \sigma_2 \Omega_2)]. \quad (2.18)$$

Debido a la relación que existe entre los potenciales químicos de los componentes en el bulto y su actividad, se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$\mu_1 - \mu_1^\circ = RT \ln a_1 = RT \ln \gamma_1 x_1, \quad (2.19)$$

$$\mu_2 - \mu_2^\circ = RT \ln a_2 = RT \ln \gamma_2 x_2. \quad (2.20)$$

Por analogía con las ecuaciones anteriores, se definen los potenciales químicos para la capa superficial:

$$\zeta_1 \equiv \mu_1 + \sigma \bar{\Omega}_1 \quad \text{y} \quad \zeta_2 \equiv \mu_2 + \sigma \bar{\Omega}_2, \quad (2.21 \text{ a y b})$$

$$\zeta_1^\circ \equiv \mu_1^\circ + \sigma_1 \Omega_1 \quad \text{y} \quad \zeta_2^\circ \equiv \mu_2^\circ + \sigma_2 \Omega_2, \quad (2.22 \text{ a y b})$$

donde: ζ_1 y ζ_2 son los potenciales químicos superficiales para los componentes puros 1 y 2, respectivamente, ζ_1° y ζ_2° son los potenciales químicos superficiales de los componentes puros 1 y 2 en el estado de referencia, respectivamente.

Entonces, los potenciales químicos de superficie pueden expresarse en términos de la actividad superficial, así como de los coeficientes de actividad superficial, de la misma manera que los potenciales químicos de la fase bulto líquida pueden expresarse en términos de su actividad como de su coeficiente de actividad.

$$\zeta_1 - \zeta_1^\circ = RT \ln a_1^\sigma = RT \ln \gamma_1^\sigma x_1^\sigma, \quad (2.23)$$

$$\zeta_2 - \zeta_2^\circ = RT \ln a_2^\sigma = RT \ln \gamma_2^\sigma x_2^\sigma. \quad (2.24)$$

El cambio del potencial químico de superficie, queda en función del cambio del potencial químico del bulto de la siguiente manera:

$$\zeta_1 - \zeta_1^\circ = (\mu_1 - \mu_1^\circ) + (\sigma \bar{\Omega}_1 - \sigma_1 \Omega_1) = RT \ln \gamma_1 x_1 + (\sigma \bar{\Omega}_1 - \sigma_1 \Omega_1) = RT \ln \gamma_1^\sigma x_1^\sigma, \quad (2.25)$$

$$\zeta_2 - \zeta_2^\circ = (\mu_2 - \mu_2^\circ) + (\sigma \bar{\Omega}_2 - \sigma_2 \Omega_2) = RT \ln \gamma_2 x_2 + (\sigma \bar{\Omega}_2 - \sigma_2 \Omega_2) = RT \ln \gamma_2^\sigma x_2^\sigma. \quad (2.26)$$

Esto es congruente con la ecuación (2.18).

Con el fin de simplificar el modelo, se realiza la suposición de que el área superficial parcial molar es igual al área superficial del componente puro, es decir:

$$\bar{\Omega}_1 = \Omega_1 \quad \text{y} \quad \bar{\Omega}_2 = \Omega_2. \quad (2.27a \text{ y } b)$$

Con lo que se llega a las expresiones que permitirán obtener la concentración en la superficie para cada componente (Tester and Modell, 1997).

$$x_1^\sigma = \frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma - \sigma_1)}{RT}\right], \quad (2.28)$$

y

$$x_2^\sigma = \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma - \sigma_2)}{RT}\right]. \quad (2.29)$$

Es importante señalar que las deducciones anteriores se pueden extender a sistemas multicomponentes. Desarrollando la ecuación (2.11) para sistemas ternarios, se tiene:

$$G^\sigma = \sigma A + \mu_1 N_1^\sigma + \mu_2 N_2^\sigma + \mu_3 N_3^\sigma. \quad (2.30)$$

Si se realiza todo el desarrollo anterior tomando en cuenta un tercer componente, se obtiene la siguiente ecuación que va acompañada de las ecuaciones (2.28) y (2.29):

$$x_3^\sigma = \frac{x_3 \gamma_3}{\gamma_3^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_3(\sigma - \sigma_3)}{RT}\right]. \quad (2.31)$$

Los valores de Ω_1 , Ω_2 y Ω_3 , se pueden conocer a partir de:

$$\Omega_i = (N_A)^{1/3} (V_{mi})^{2/3}, \quad (2.32)$$

donde: N_A es la constante de Avogadro, y V_{mi} es el volumen molar del componente puro i . Si se realiza un análisis de dimensiones de la ecuación (2.32), se observa que éstas corresponden adecuadamente con la definición del área superficial molar expresada por $\Omega = A / N^\sigma$.

2.2 Metodología de cálculo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

Con la finalidad de mostrar las cualidades del modelo para determinar la tensión superficial de mezclas, se analizará primeramente el caso de un sistema binario.

Observando las ecuaciones (2.28) y (2.29) se tiene que:

- 1) La tensión superficial no está expresada explícitamente, se puede despejar ya que el álgebra lo permite, sin embargo, se dejarán estas ecuaciones de esta manera por conveniencia. El beneficio de esto se notará posteriormente cuando se introduzca una metodología de cálculo que utiliza un algoritmo semejante al del cálculo de un punto de burbuja.
- 2) Las variables que se conocen son: σ_1 y σ_2 que son la tensión superficial de los componentes 1 y 2, respectivamente; se sabe que hay reportados en la literatura más datos experimentales de la tensión superficial de los componentes puros que de mezclas, por lo que en un momento

dato se puede disponer de estos valores con mayor facilidad. R es la constante universal de los gases, el valor que se emplea es $8314 \text{ mN}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. T es la temperatura, en K, a la cual se mide la tensión superficial.

3) Las variables γ_1 , γ_2 , γ_1^σ y γ_2^σ pueden determinarse una vez que se conocen las concentraciones de bulto y superficie empleando modelos adecuados que permitan derivar los valores de los coeficientes de actividad, tales como: **UNIFAC**, **UNIQUAC**, **NRTL**, **Wilson**, **Margules**, **van Laar**, etc.

Hay que hacer notar que cuando se empezó a desarrollar la teoría explicada en la sección 1.7, aproximadamente por el año 1968 (Shih et al., 1968), no existían modelos tan elaborados como el de **UNIFAC** (que data del año 1977 aproximadamente), para realizar cálculos confiables del coeficiente de actividad. El modelo de **UNIFAC** como se sabe, es un modelo totalmente predictivo que permite calcular los coeficientes de actividad tomando en cuenta la contribución de grupos moleculares, y que sus parámetros están determinados a partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de un gran número de sistemas concentrados en una base de datos muy amplia. Por lo cual una de las contribuciones de este trabajo es haber retomado la termodinámica de superficies y acoplarla con teorías nuevas de cálculo de coeficientes de actividad.

En este trabajo se utilizó el modelo de **UNIFAC** para realizar las predicciones de los coeficientes de actividad. Hay que observar que los valores de γ_1 y γ_2 se obtienen directamente una vez que se conoce el valor de x_1 y x_2 , lo cual es fácil de establecer, ya que x_1 y x_2 son las concentraciones en fracción molar del bulto, las cuales se conocen ya que éstas son las concentraciones que se preparan para realizar las mezclas. Sin embargo, los valores de γ_1^σ y γ_2^σ se desconocen, ya que su valor depende del valor de x_1^σ y x_2^σ .

Con todas estas observaciones la solución consiste en idear la forma de resolver el sistema de ecuaciones formado por (2.28) y (2.29).

El modelo que se está proponiendo consiste en suponer que el bulto líquido se encuentra en equilibrio con la capa superficial, de manera similar como se establece el equilibrio líquido-vapor, ver figura 2.1. Por lo cual se utilizará un algoritmo semejante a un punto de burbuja, solo que se usará la tensión superficial en lugar de la presión, las concentraciones superficiales en lugar de las concentraciones de la fase vapor, y coeficientes de actividad en el bulto y la superficie en lugar de las fugacidades en el bulto y la fase vapor.

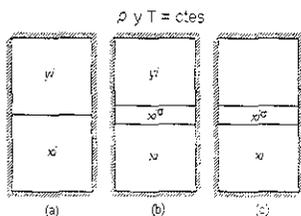


Figura 2.1 (a) Equilibrio líquido-vapor; (b) Equilibrio entre el líquido-interfase-vapor; (c) Equilibrio entre el líquido y la interfase.

Cuando uno se enfrenta con sistemas de ecuaciones similares a los de las ecuaciones (2.28) y (2.29), lo que generalmente se utiliza son métodos iterativos que vayan realizando aproximaciones a la solución por medio de refinaciones en los valores calculados. Para realizar esta tarea se propone el método de **Newton-Raphson**, el cual genera nuevos valores de tensión superficial a partir de valores anteriores, en este caso la aproximación en la iteración $n+1$, de la variable o raíz que se busca se obtiene empleando la relación:

$$\sigma^{n+1} = \sigma^n - \frac{f(\sigma^n)}{f'(\sigma^n)}. \quad (2.33)$$

Entonces, se necesita una función objetivo adecuada que permita encontrar de manera efectiva la tensión superficial, para proponer esta función objetivo para un sistema binario se parte del hecho que:

$$x_1^\sigma + x_2^\sigma = 1. \quad (2.34)$$

Por lo que, sustituyendo las ecuaciones (2.28) y (2.29) en la ecuación (2.34), se tiene que:

$$\frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma - \sigma_2)}{RT}\right] = 1. \quad (2.35)$$

Si la ecuación (2.35) se despeja para igualarla con cero, se obtiene la función objetivo que se está buscando:

$$f(\sigma^n) = \frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma^n - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma^n - \sigma_2)}{RT}\right] - 1 = 0. \quad (2.36)$$

Por lo que la primera derivada de (2.36) es:

$$f'(\sigma^n) = \frac{x_1 \gamma_1 \Omega_1}{RT \gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma^n - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2 \Omega_2}{RT \gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma^n - \sigma_2)}{RT}\right]. \quad (2.37)$$

Se sabe que cualquier proceso iterativo requiere de una primera aproximación para empezar el cálculo, se propone la siguiente expresión:

$$\sigma^0 = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2. \quad (2.38)$$

Como se puede notar, la ecuación (2.38) es la expresión que comúnmente se usa para calcular la tensión superficial de una mezcla ideal, la cual como es de esperarse, funciona bien para sistemas con moléculas que tienen especies químicas similares, como lo pueden ser por ejemplo dos hidrocarburos lineales con un número de átomos de carbono cercanos (como por ejemplo el caso de butano-pentano).

Otra posibilidad, es la siguiente expresión que se ha empleado con mayor frecuencia para los cálculos incluidos en este trabajo y que ha dado buenos resultados:

$$\sigma^n = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{x_1 \sigma_2 + x_2 \sigma_1} \quad (2.39)$$

Estas ecuaciones se utilizan en un algoritmo semejante al del cálculo de un punto de burbuja. Hay que recalcar que esta forma de abordar el problema es una contribución original de este trabajo (nadie ha presentado esta forma de visualizar el problema).

Se puede notar que el algoritmo anterior es totalmente análogo al que se utiliza para calcular puntos de burbuja (Smith et al., 1989), las comparaciones son las siguientes:

Tabla 2.1 Analogía entre el algoritmo para calcular puntos de burbuja y el algoritmo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

Algoritmo para calcular el Punto de Burbuja de una mezcla multicomponente	Algoritmo para determinar la Tensión superficial de una mezcla multicomponente
Las variables desconocidas son y_i y p	Las variables desconocidas son x_i^σ y σ
Las variables conocidas son x_i y T	Las variables conocidas son x_i y T
$K_i = y_i/x_i$	$K_i^\sigma = x_i^\sigma/x_i$
Se utilizan coeficientes de fugacidad ϕ_i	Se utilizan coeficientes de actividad γ_i
La condición de cerradura es $\sum y_i = 1$	La condición de cerradura es $\sum x_i^\sigma = 1$
Las fases que intervienen son líquido-vapor	Las fases que intervienen son el bulto líquido, y se considera a la interfase como una segunda fase

A continuación se presenta el diagrama de flujo de este algoritmo, después se realizará su descripción y observaciones pertinentes:

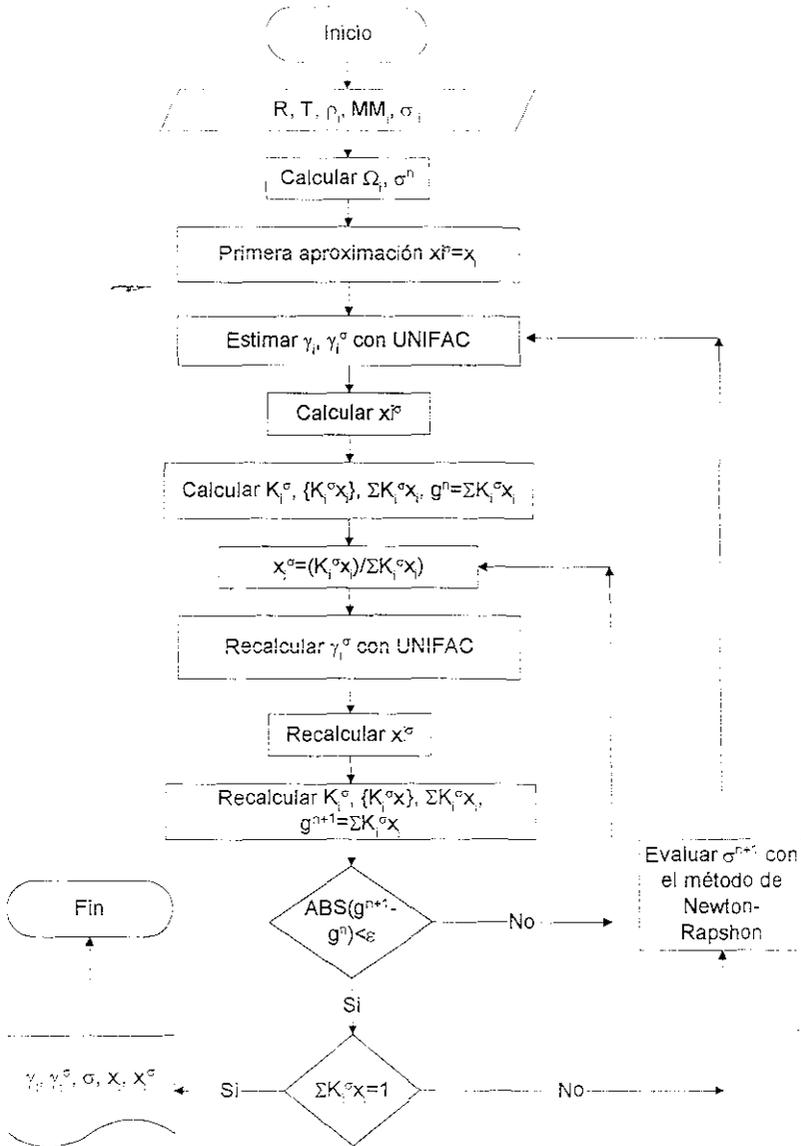


Figura 2.1 Diagrama de flujo para el cálculo predictivo de la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

El algoritmo descrito puede ser empleado para sistemas ternarios, obviamente se tendrían que utilizar las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.31) de manera conjunta, además se tendría que emplear el hecho de que:

$$x_1^\sigma + x_2^\sigma + x_3^\sigma = 1. \quad (2.40)$$

Por lo que, sustituyendo las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.31) en la ecuación (2.40), se tiene que:

$$\frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma - \sigma_2)}{RT}\right] + \frac{x_3 \gamma_3}{\gamma_3^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_3(\sigma - \sigma_3)}{RT}\right] = 1. \quad (2.41)$$

La función objetivo es:

$$f(\sigma^n) = \frac{x_1 \gamma_1}{\gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma^n - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2}{\gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma^n - \sigma_2)}{RT}\right] + \frac{x_3 \gamma_3}{\gamma_3^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_3(\sigma^n - \sigma_3)}{RT}\right] - 1 = 0. \quad (2.42)$$

De tal manera que, si derivamos la ecuación (2.42) se obtendrá que:

$$f'(\sigma^n) = \frac{x_1 \gamma_1 \Omega_1}{RT \gamma_1^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_1(\sigma^n - \sigma_1)}{RT}\right] + \frac{x_2 \gamma_2 \Omega_2}{RT \gamma_2^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_2(\sigma^n - \sigma_2)}{RT}\right] + \frac{x_3 \gamma_3 \Omega_3}{RT \gamma_3^\sigma} \exp\left[\frac{\Omega_3(\sigma^n - \sigma_3)}{RT}\right] \quad (2.43)$$

Para una primera aproximación se tiene:

$$\sigma^n = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + x_3 \sigma_3. \quad (2.44)$$

También se puede usar:

$$\sigma^n = \frac{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3}{x_1 \sigma_2 \sigma_3 + x_2 \sigma_1 \sigma_3 + x_3 \sigma_1 \sigma_2}. \quad (2.45)$$

La metodología aquí propuesta, para predecir los valores de tensión superficial de sistemas multicomponentes, se empleará posteriormente en el capítulo 5, para estimar la tensión superficial de varios sistemas binarios. Además, se calculará la tensión superficial del sistema ternario estudiado en este trabajo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Método de ascenso capilar.

El equipo experimental que se utilizó para la determinación de la tensión superficial consta de los siguientes elementos:

- Tensiómetro de vidrio Pyrex con tres capilares de diferente diámetro y calibrados, con dos válvulas de vidrio con vástago de teflón.
- Baño con ventana, PMT marca Tamson Zuetermeer-Holland TV-4000, y Aceite, Baysilon M-100 Productos de Silicón S.A. de C.V. Con una estabilidad de ± 0.003 K.
- Termómetro Systemtechnik AB, serie S1224, con una resolución de ± 0.001 K y sensor de temperatura de resistencia eléctrica de platino.
- Catetómetro Gaertner Serial No 4065-A. Con una resolución de $\pm 1 \times 10^{-5}$ m.
- Balanza analítica Sartorius, Modelo 2006. Con una resolución de $\pm 1 \times 10^{-7}$ kg.

En la figura 3.1 se muestra un esquema del tensiómetro que representa la parte medular del experimento. El tensiómetro es de vidrio Pyrex con tres capilares calibrados (lo que implica que se conoce el radio del capilar y que este es homogéneo a lo largo de todo el tubo), consta además de dos válvulas de vidrio con vástago de teflón, Vineland, que están una en posición horizontal y otra en posición vertical, la válvula en posición vertical tiene una bayoneta de vidrio que sirve para mover el nivel del líquido en los capilares para asegurar el mojado en las paredes de los capilares y conseguir un ángulo de contacto equivalente a cero, el cambio de nivel ocurre por el principio de Arquímedes, ya que la bayoneta penetra en el líquido desplazando un cierto volumen provocando el movimiento del líquido en los capilares, y que el vidrio se moje.

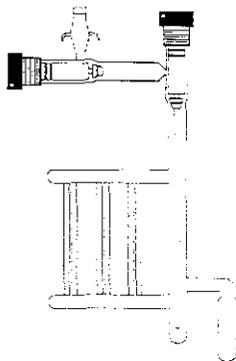


Figura 3.1 Tensiómetro.

La válvula horizontal junto con la vertical se abren y cierran en el momento del desgasificado, arriba de la válvula horizontal se encuentra una junta hembra de vidrio Pyrex 14/23 que se conecta directamente con la línea de vacío, en la parte inferior derecha hay un bulbo donde se deposita la sustancia en el momento del desgasificado, una vez desgasificado el sistema, la válvula horizontal permanece cerrada durante la medición de las alturas de los meniscos en los capilares de vidrio.

Para este trabajo se contó con dos tensiómetros que fueron diseñados y construidos en el Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo. Las especificaciones de las dimensiones de los tubos capilares utilizados son las siguientes:

Tabla 3.1 Dimensiones de los capilares del tensiómetro 1.

Tensiómetro 1			
Capilar	Area $\times 10^4 / \text{m}^2$	Diámetro $\times 10^2 / \text{m}$	Radio $\times 10^2 / \text{m}$
1	0.008	0.101 \pm 0.002	0.050
2	0.005	0.081 \pm 0.003	0.040
3	0.002	0.050 \pm 0.002	0.025

Tabla 3.2 Dimensiones de los capilares del tensiómetro 2.

Tensiómetro 2			
Capilar	Area $\times 10^4 / \text{m}^2$	Diámetro $\times 10^2 / \text{m}$	Radio $\times 10^2 / \text{m}$
1	0.008	0.101 \pm 0.063	0.050
2	0.005	0.081 \pm 0.002	0.040
3	0.002	0.050 \pm 0.001	0.025

La calibración de los capilares no se realizó en este trabajo, ésta se hizo anteriormente por Águila-Hernández (1987), y está descrita en su trabajo de tesis de licenciatura, la referencia completa se encuentra en la bibliografía proporcionada en este trabajo. Sin embargo, en el apéndice B se describe la manera de calibrar los capilares.

En la figura 3.2 se muestra un esquema del baño térmico y termómetro utilizados. El baño es de la marca Tamson Zuetermeer-Holland, TV-4000. El baño tiene incorporados en su mecanismo un agitador de aspas y tres resistencias eléctricas de calentamiento, que servirán para mantener el fluido térmico a una temperatura constante, el control de estos mecanismos se realiza de manera electrónica con circuitos que el mismo baño tiene incorporados. El fluido térmico que se utilizó fue aceite Baysilon M-100, Productos de Silicón S.A. de C.V., el cual es útil para medir en un intervalo de 313.15 a 393.15 K, aproximadamente. El control de temperatura que se puede alcanzar con este baño es de ± 0.003 K.

Se utilizó también un termómetro Systemtechnik AB, serie S1224, con una resolución de ± 0.001 K, el cual tiene conectado un sensor de temperatura de resistencia de platino cuya punta se sumerge directamente en el baño. Dicho termómetro se calibró previamente colocando el sensor de platino en un Dewar con hielo molido de agua bidestilada, para alcanzar el equilibrio sólido-líquido, con el cual se observó una desviación de: -0.010 K.

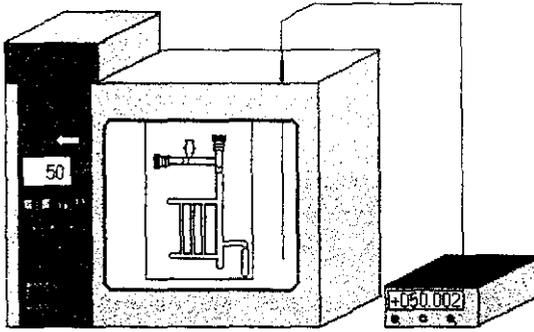


Figura 3.2 Baño y termómetro utilizados.

En la figura 3.3 se muestra un esquema del catetómetro, el cual sirve para medir las alturas de los meniscos en los tubos capilares del tensiómetro. El catetómetro marca Gaertner tiene una escala en acero inoxidable, con un intervalo de operación de 0 a 1.1 m, y una resolución de $\pm 1 \times 10^{-5}$ m. Su principio de funcionamiento es equivalente al de un Vernier.

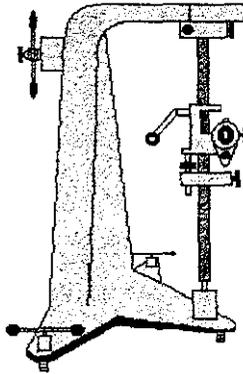


Figura 3.3 Catetómetro.

3.2 Secuencia experimental.

La secuencia experimental que se tiene que llevar a cabo para obtener los valores de tensión superficial de sustancias puras y de mezclas es:

- 1) Verificación de la metodología.
- 2) Purificación de las sustancias.
- 3) Preparación de las mezclas de concentración conocida por pesada.
- 4) Llenado del tensiómetro con la mezcla bajo estudio.
- 5) Desgasado en la línea de vacío.

- 6) Control de temperatura en el baño térmico.
- 7) Medición de las diferencias de alturas de los meniscos en los capilares.
- 8) Aplicar las ecuaciones (1.53) y (1.54) para obtener la tensión superficial.

A continuación se describirá brevemente cada uno de los puntos mencionados anteriormente.

3.3 Verificación de la metodología.

Al principio, antes de que se construyeran los tensiómetros, se necesitó calibrar los capilares, esto se realizó con mercurio, el procedimiento y las ecuaciones que se utilizaron están descritas en el apéndice B.

La verificación de la metodología de medición se realiza utilizando una sustancia de referencia de la cual se conoce la tensión superficial con una alta precisión y exactitud, simplemente se siguen todos los pasos que se indican en los puntos 2) al 8) omitiendo la etapa 3) ya que se trata de sustancias puras, y se compara la tensión superficial obtenida experimentalmente con el método de ascenso capilar con el reportado en la literatura, en nuestro caso se estudiaron etanol y agua.

Con la finalidad de realizar comparaciones de tensión superficial obtenidas por diversas fuentes, se va a utilizar el error relativo en por ciento, su definición es la siguiente:

$$\% \varepsilon = \left(\frac{P_{ref} - P}{P_{ref}} \right) (100), \quad (3.1)$$

donde: P es la propiedad a la cual se le quiere realizar la comparación y P_{ref} es la propiedad de referencia.

A lo largo de este trabajo se estarán realizando dos tipos de comparaciones, dependiendo de cual sea la comparación, la ecuación anterior tomará diferentes formas, los casos que se presentan son los siguientes:

Caso I: Cuando se compara el valor de una propiedad determinada por nosotros mismos contra el valor de la misma propiedad reportada por otros autores, entonces, la propiedad a comparar será la propiedad que nosotros obtuvimos experimentalmente y la propiedad de referencia será la propiedad reportada en la literatura, por lo cual, la ecuación (3.1) toma la siguiente forma:

$$\% \varepsilon = \left(\frac{P_{lit} - P_{exp}}{P_{lit}} \right) (100). \quad (3.2)$$

Caso II. Cuando se compara el valor de una propiedad obtenida por medio de un cálculo (que puede estar basado en un ajuste, o puede estar basado en un modelo) contra el valor de la misma propiedad obtenida experimentalmente, entonces, la propiedad a comparar será la propiedad obtenida por un cálculo, y la propiedad de referencia será la propiedad obtenida experimentalmente, por lo cual, la ecuación (3.1) toma la siguiente forma:

$$\% \varepsilon = \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right) (100) \quad (3.3)$$

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de las comparaciones realizadas para las sustancias etanol y agua. El etanol empleado era de la marca Merck HPLC (High Performance Liquid Chromatography), mientras que el agua estaba bidestilada y desionizada.

Tabla 3.3 Resultados de tensión superficial y densidad de dos sustancias puras.

Sustancia	T/K	$\rho \times 10^{-3} \text{[g]/(kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\sigma^{[a]}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\sigma^{[b]}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\sigma^{[c]}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\% \varepsilon^{[d]}$	$\% \varepsilon^{[e]}$
Etanol	293.15	0.78937	22.26	22.39	22.32	0.58	0.27
Agua	298.15	0.99705	72.15	72.14	71.81	-0.01	-0.47
Agua	303.15	0.99565	71.12	71.40	71.04	0.39	-0.11

$$\% \varepsilon = (\sigma_{\text{lit}} - \sigma_{\text{elit}}) \cdot 100$$

[a] Resultados de este trabajo.

[b] Jasper., 1972.

[c] Riddick et al., 1970.

[d] Error relativo en porciento entre los resultados de este trabajo y los reportados por Jasper., 1972.

[e] Error relativo en porciento entre los resultados de este trabajo y los reportados por Riddick et al., 1970.

De la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los valores reportados en la literatura se puede establecer que el método de ascenso capilar tiene una exactitud de $\pm 0.15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ en promedio. Para obtener cada punto experimental se realizaron tres determinaciones y se obtuvo un promedio, así por ejemplo el valor de tensión superficial para el etanol, a 293.15 K, de $22.26 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, a su vez es el resultado del promedio de los valores de 22.30, 22.23, $22.26 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. La precisión de los resultados experimentales utilizando el método de ascenso capilar es de $\pm 0.10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, este valor se obtiene al observar la reproducibilidad de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con este método.

3.4 Purificación de las sustancias.

Con objeto de tener buenos resultados experimentales es necesario que los reactivos utilizados sean de alta pureza $\geq 99.0 \%$ molar. Si los reactivos no alcanzan dicho requisito es necesario purificarlos. En un inicio, tanto la 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) como la dietanolamina (DEA), tenían una pureza de 98%.

La DEA utilizada fue de la marca J. T. Baker, la AMP fue de la marca Aldrich, el agua utilizada estaba bidestilada y desionizada, como en un principio las dos alcanolaminas no cumplían con las especificaciones requeridas tuvieron que destilarse, después de la destilación, la DEA alcanzó el 99.1% área y la AMP de 99.5% área en la lectura de los cromatogramas, lo cual es un reflejo de que las sustancias tienen buena pureza. También se les realizó la prueba de Karl-Fisher, el reporte fue que el contenido de agua era de 0.5508% masa para la DEA y de 0.3248% masa para la AMP.

Una reproducción del análisis cromatográfico obtenido para la AMP y DEA son los siguientes:

Tabla 3.4 Reporte del análisis cromatográfico para la 2-Amino-2-Metil-1-Propanol.

```

Area Report ---- Channel A
File           : D:\LABQUEST\CHROM\AMPLF
Method        : C:\LABQUEST\METHODS\EST1.met
Sample ID     : AMPLuis Felipe
Acquired      : May 17, 1999      15:33:32
User         : FRMG
    
```

Pkno	Ret. Time	Area	Area%	Height	Height%	Flags
1	0.900	145	0.282	59	0.169	BV
2	0.963	51241	99.478	34851	99.663	VV
3	1.103	86	0.166	39	0.111	VB
4	1.423	28	0.054	15	0.043	BV
5	1.523	10	0.020	5	0.014	VB
Totals		51510	100.000	34969	100.000	

En el anterior análisis se aprecia que el punto número 2, con un tiempo de retención de 0.963 minutos, pertenece a la AMP, el punto número 3 con un tiempo de retención de 1.103 minutos, pertenece al agua, y los demás puntos son impurezas no identificadas.

Tabla 3.5 Reporte del análisis cromatográfico para la Dietanolamina.

```

Area Report ---- Channel A
File           : D:\LABQUEST\CHROM\DEALF
Method        : C:\LABQUEST\METHODS\EST1.met
Sample ID     : DEALuis Felipe
Acquired      : Jul 12, 1999     17:28:15
User         : FRMG
    
```

Pkno	Ret. Time	Area	Area%	Height	Height%	Flags
1	1.113	282	0.908	80	6.839	BB
2	4.823	30776	99.092	1088	93.161	BB
Totals		31058	100.000	1168	100.000	

En este análisis el punto número 1 con un tiempo de retención de 1.113 minutos, pertenece al agua y el punto número 2 con un tiempo de retención de 4.823 minutos, pertenece a la DEA.

3.5 Preparación de las mezclas de concentración conocida.

Para preparar las mezclas binarias y ternarias de concentración conocida se utilizó el siguiente material:

- a) Reactivos (AMP, DEA y H₂O).
- b) Viales de vidrio de 8×10⁻⁶ m³ de capacidad.
- c) Jeringas de plástico de 5×10⁻⁶ m³ de capacidad.

- d) Agitador magnético recubierto de teflón de 1×10^{-2} m de largo y 3×10^{-3} m de espesor.
- e) Balanza Analítica.

Los viales, jeringas y agitador fueron lavados perfectamente con agua y detergente, enjuagados con agua bidestilada y secados en una estufa para que estuvieran perfectamente limpios y secos. Las mezclas de concentración global conocida se prepararon por pesada con una balanza analítica, Sartorius Modelo 2006, las sustancias se alimentan con las jeringas en el vial que ya tiene el agitador, se preparan sólo 5×10^{-6} m³ de mezcla, aproximadamente, con el fin de evitar derrames. Una vez pesada la mezcla se agita aproximadamente durante 20 minutos, con la finalidad de homogeneizarla, ya que de lo contrario podría predominar la tensión superficial de alguno de los componentes involucrados dando resultados erróneos.

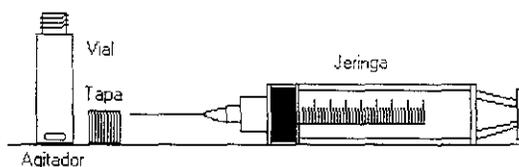


Figura 3.4 Vial con agitador y tapa, y jeringa de plástico de 5 cm³.

3.6 Llenado del tensiómetro con la mezcla bajo estudio.

Una vez que la mezcla ya ha sido preparada se coloca en el bulbo del tensiómetro con una jeringa limpia y seca, se puede hacer uso de un "tubing" de plástico (tubo de plástico similar a una manguera pero de diámetro pequeño) tratando de evitar que la solución pase al fondo de la cámara de los capilares, posteriormente la muestra se tiene que desgasificar.

3.7 Desgasado en la línea de vacío.

Una vez que se llena el bulbo del tensiómetro con la solución, la muestra se desgasifica, el desgasificado es sumamente importante, ya que cualquier sustancia tiene gases disueltos, como lo es simplemente el aire del medio ambiente, y necesitan ser removidos. El desgasificado se lleva a cabo por ciclos de congelación-evacuación-fusión, empleando la línea de vacío mostrada en la figura 3.5. El procedimiento es el siguiente:

- 1) Unir la junta esmerilada del tensiómetro con una de las juntas esmeriladas de la línea de vacío.
- 2) Llenar con nitrógeno líquido las trampas de condensación.
- 3) Poner en funcionamiento la bomba mecánica de vacío y el indicador de vacío.
- 4) Asegurarse de que las válvulas del tensiómetro estén cerradas.
- 5) Con un recipiente Dewar de vidrio lleno con nitrógeno líquido se congela muy lentamente la muestra en el bulbo del tensiómetro, se observará que hay desprendimiento de burbujas de aire.
- 6) Una vez congelada la muestra, se abren las válvulas de la línea de vacío y del tensiómetro, dejando pasar aproximadamente 5 min.
- 7) Se cierran las válvulas del tensiómetro y se espera unos minutos hasta que la muestra se descongela.

- 8) Se repite el procedimiento desde el inciso 5 hasta que ya no se observe desprendimiento de burbujas de aire y/o hasta que en el indicador de vacío no muestre variación del máximo vacío alcanzado, durante la apertura de las válvulas del tensiómetro hacia la línea de vacío.

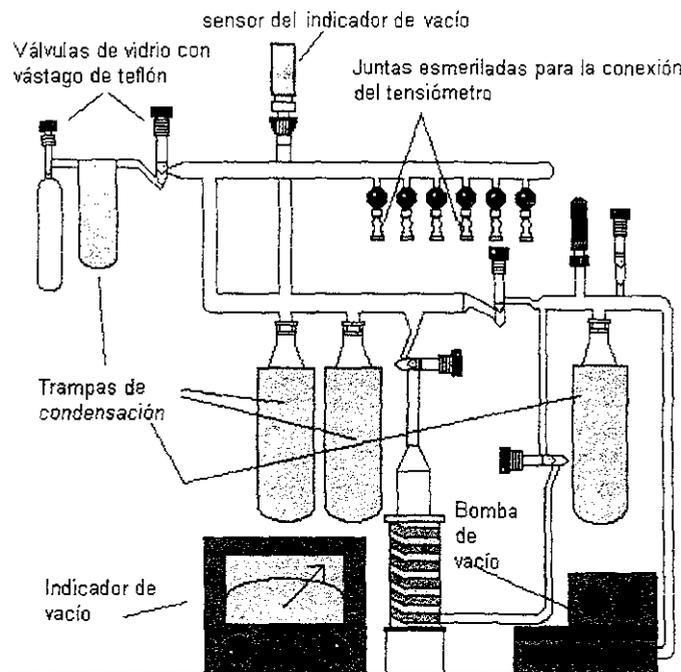


Figura 3.5 Línea de vacío, empleada para la desgasificación de la muestra.

3.8 Control de temperatura del baño térmico y medición de la altura de los meniscos en los capilares.

La muestra ya desgasada en el bulbo del tensiómetro se pasa a los capilares por inclinación del tensiómetro con mucho cuidado, el tensiómetro se sujeta en un armazón para introducirlo en el baño térmico. Se debe asegurar que los capilares en el tensiómetro estén en posición completamente vertical dentro del baño, lo cual se logra con la ayuda del catetómetro, el cual a su vez ya debe estar previamente nivelado y fijo en una base estable. Una vez que se establece la temperatura deseada en el baño térmico se espera aproximadamente una hora y media para asegurarse que la sustancia también ha alcanzado el equilibrio térmico, el equilibrio térmico se establece cuando la variación en temperatura está en ± 0.003 K, después se toman las lecturas correspondientes a las alturas de los meniscos con la ayuda del catetómetro, se dejan intervalos de 15 minutos entre lectura y lectura hasta que no hay variación de éstas en la milésima de centímetro. Es importante mantener el control de temperatura durante el tiempo de las lecturas, de lo contrario el sistema no ha alcanzado el equilibrio líquido-vapor, por lo que las alturas de los meniscos no permanecen constantes.

Entre lectura y lectura también se sube y baja la bayoneta para asegurar que las paredes de los capilares permanezcan mojadas, esperando un tiempo razonable para que el líquido se estabilice en el mismo nivel.

En el momento en que se miden las alturas de los meniscos, se mide la temperatura ambiente, ya que el catetómetro está calibrado a una temperatura de 293.15 K, por lo que es necesario hacer una corrección a la lectura obtenida en el caso de que la temperatura sea diferente a 293.15 K. La ecuación que permite hacer esta corrección es la siguiente:

$$h(T)=h'(T)[1+\alpha(T-293.15)], \quad (3.4)$$

donde: $h'(T)$ es la altura en m, medida a la temperatura T en K, y $h(T)$ representa la altura en m del menisco a la temperatura T en K corregida, una vez que ya se tomó en cuenta el efecto de dilatación del acero inoxidable, α es el coeficiente de dilatación lineal, que para el acero inoxidable tiene un valor de $1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Aguila-Hernández, 1987).

El criterio tomado para saber en que momento se ha alcanzado el equilibrio líquido-vapor, consiste en no observar variación en la diferencia de alturas entre las correspondientes parejas de capilares, se repiten por lo menos de 3 a 4 lecturas en un tiempo de 3 horas, aproximadamente. Hay que notar que la determinación de la tensión superficial por este método se realiza en un sistema cerrado, por lo que no existe el peligro de que se evapore la sustancia más volátil. Finalmente se aplican las ecuaciones (1.53) y (1.54) para determinar la tensión superficial. Se empleó una hoja de cálculo de Excel, y/o un programa de cálculo en Fortran.

3.9 Método de gota pendiente.

A continuación se va a describir el equipo experimental utilizado para las determinaciones de tensión superficial del sistema ternario AMP+DEA+H₂O por el método de gota pendiente.

Las razones de emplear esta técnica fueron las siguientes:

- 1) Se quería corroborar que los datos experimentales de tensión superficial medidos con el método de ascenso capilar estuvieran correctos, para ello se escogió medir algunos puntos de los sistemas binarios AMP+H₂O y DEA+H₂O. Se tuvo cuidado en la preparación de las mezclas, tratando de obtener las mismas concentraciones que se prepararon para el método de ascenso capilar a temperaturas de 323.15, 333.15 y 343.15 K.
- 2) Se deseaba obtener valores experimentales de tensión superficial que estuvieran en la región rica en agua del sistema ternario (igual a 0.9 en fracción molar de agua), ya que esta técnica una vez que ya se conoce su funcionamiento, permite medir puntos experimentales con gran rapidez.

Se utilizó un equipo comercial marca FTÁ200, el cual es un sistema con varios accesorios entre los cuales están: una cámara de video, un CPU(central processing unit) con teclado y monitor, termómetro y un robot mecánico, el equipo es capaz de medir entre otras cosas: ángulo de contacto, tensión superficial e interfacial, y grado de mojado.

La metodología de medición de este equipo consiste en capturar con la cámara de video una determinada acción por medio de la digitalización de varias imágenes, esta acción puede ser por ejemplo la formación de una gota pendiente o de una gota fija, la acción es digitalizada y programada para visualizarse en la pantalla de la computadora, además, las imágenes se capturan en la memoria de la computadora para analizarlas, la escala de tiempo de captura de las imágenes puede variar desde 1/60 segundo a horas, dependiendo del fenómeno que se esté estudiando. El sistema puede capturar el comportamiento estático y dinámico de las interacciones del fluido bajo estudio. El tamaño y la forma de la gota permiten determinar varias propiedades superficiales como son: tensión superficial, tensión interfacial, tensión superficial dinámica, ángulo de contacto, etc., por lo que el equipo experimental FTÁ200 es muy versátil. Los datos pueden ser graficados con el propio software del equipo o exportarse a bases de datos estándar y programas con hoja de cálculo, como Excel.

Debido a que el software FTÁ200 es un programa de WindowsTM, es fácil transferir los datos e imágenes a otras aplicaciones del ambiente de Windows, tales como hojas de cálculo Microsoft Excel, Microsoft Word, Microsoft Power Point, etc. El sistema cuenta con un analizador temporal, lo que significa que continuamente se están capturando imágenes que se pueden volver a llamar en el momento que se desee.

Es posible analizar una imagen automáticamente, sin embargo, el equipo también cuenta con la posibilidad de manejar las imágenes de manera manual o parcialmente automática, esta forma de trabajo es útil especialmente cuando se analizan imágenes que tienen geometría complicada. Las gráficas muestran la operación que realizan los algoritmos automáticos que muestran el envejecimiento que sufre una gota después de formarse. El análisis funciona con imágenes amplificadas que muestran en detalle la muestra, presentando la silueta de la imagen que se formó. El hardware consiste de un sistema conjuntado en forma de una plataforma de medición, que tiene un robot compuesto de un sistema de poleas y motor eléctrico, que permiten desplazar el émbolo de una jeringa con mucha precisión, controlando el flujo en $1 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, el robot es manejado por el software del equipo.

En la figura 3.6 se muestra una fotografía del equipo experimental, en el cual se puede apreciar el soporte o plataforma de sujeción, la cámara de video, una jeringa y el robot mecánico.

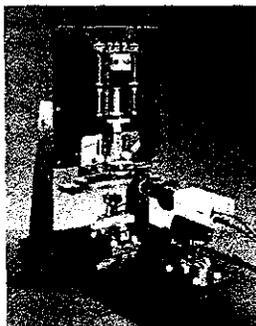


Figura 3.6 Equipo experimental FTÁ200.

En la figura 3.7 se muestra una ventana de aplicación del software donde se aprecia la determinación de las propiedades para una gota pendiente.

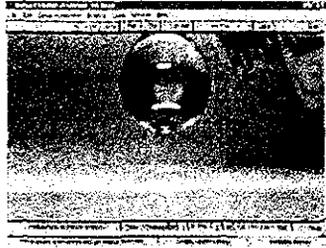


Figura 3.7 Determinación de la tensión superficial con una gota pendiente.

En la mayoría de los casos de la determinación de la tensión superficial, la desviación estándar es menor a $0.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Estos resultados varían por la manera en como se prepara la muestra, del foco de la imagen, y de la vibración generada por corrientes de aire.

Las suposiciones del método de gota pendiente para las determinaciones de la tensión superficial son las siguientes

- a) La gota es simétrica alrededor del eje vertical central: esto significa que es irrelevante cual sea la dirección en la cual la gota sea observada.
- b) La gota no tiene movimiento, es decir, la viscosidad o la inercia no jueguen un papel importante en la determinación de la forma de la gota, esto significa que la tensión superficial y la gravedad son las únicas fuerzas que definen la forma de la gota.

Las principales ventajas de esta técnica son:

- a) El equipo permite realizar determinaciones de las propiedades superficiales de manera rápida, ya que solo se requiere cargar la jeringa con la muestra bajo estudio, colocarla en el soporte, esperar a que se alcance el equilibrio térmico y manipular el software.
- b) Debido a que existe la ampliación óptica de la gota, es posible observar por el monitor en todo momento lo que sucede en el interior del recipiente donde se forma la gota.
- c) El equipo cuenta con un software que realiza los cálculos internos respectivos para determinar las propiedades superficiales, y se encarga de mover todos los componentes mecánicos, por lo que el usuario no interfiere con las determinaciones, reduciéndose considerablemente el error humano.
- d) La limpieza sólo se efectúa en la jeringa y en la aguja empleadas, lo cual también es un ahorro de tiempo y esfuerzo contrastando, por ejemplo, con determinaciones por otros métodos como la técnica del plato de Wilhelmy donde la limpieza de la placa debe ser exhaustiva.

La tensión superficial es determinada capturando la forma de la gota (en una imagen de video). La ecuación que se utiliza para relacionar la tensión superficial con los radios y forma que tiene la gota es la ecuación de **Laplace-Young**. El software del FTÁ200 hace internamente esta relación, realizando los cálculos pertinentes de manera interna y automática.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales; tanto los obtenidos en este trabajo como los recopilados de la literatura, para la densidad, volumen de exceso y tensión superficial del sistema ternario AMP+DEA+H₂O, y sus respectivos sistemas binarios: AMP+DEA, AMP+H₂O y DEA+H₂O.

4.1 Densidad de los componentes puros.

Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica con la finalidad de reunir todos los datos disponibles de densidad de las sustancias puras AMP, DEA y H₂O. El resultado de esta revisión se muestra en la figura 4.1.

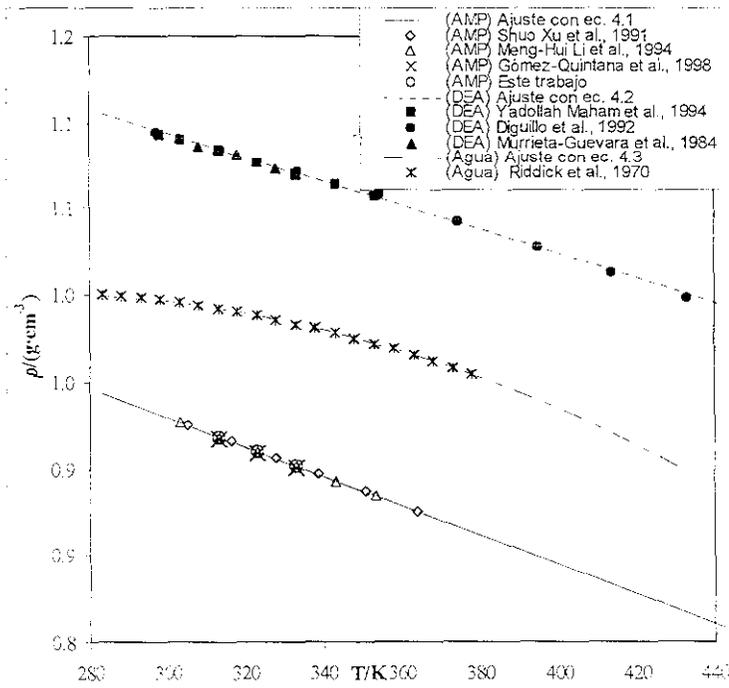


Figura 4.1 Valores de densidad de literatura y de este trabajo de los componentes puros AMP, DEA y H₂O, a varias temperaturas.

Así mismo, se realizó el ajuste de todos los puntos experimentales como función de la temperatura. las ecuaciones que resultaron son las siguientes:

$$\rho_{AMP}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})=-8.499826\times 10^{-1}(T/\text{K})+1.184338\times 10^3, \quad (4.1)$$

$$\rho_{DEA}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})=-6.969888\times 10^{-1}(T/\text{K})+1.302383\times 10^3, \quad (4.2)$$

$$\rho_{H_2O}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})=-0.356187\times 2(T^2/\text{K}^2)+0.187456\times 10^1(T/\text{K})+0.754405\times 10^3. \quad (4.3)$$

La desviación estándar para cada ajuste es de $0.22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.63 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y $0.19 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Los errores experimentales de densidad de las diferentes referencias, clasificadas según la sustancia son los siguientes:

- AMP: $\pm 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Xu et al., 1991), $\pm 0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Li et al., 1994), $\pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Gómez-Quintana et al., 1998, y este trabajo)
- DEA: $\pm 0.08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Maham et al., 1994), $\pm 0.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Diguillo et al., 1992), $\pm 0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Murrieta-Guevara et al., 1984),
- H₂O: $\pm 0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Riddick et al., 1970). Si se comparan los errores experimentales de las diferentes referencias con las desviaciones estándar de los ajustes, se puede notar que los ajustes realizados son adecuados para estimar la densidad como función de la temperatura para las diferentes sustancias puras.

4.2 Resultados de densidad y volumen de exceso.

4.2.1 Resultados de densidad y volumen de exceso para el sistema ternario AMP+DEA+H₂O y sus respectivos sistemas binarios.

Con la finalidad de tener una ecuación que permita calcular valores de V^E del sistema estudiado en este trabajo a diferentes concentraciones y temperaturas, inicialmente se realizó una compilación de valores experimentales de volumen de exceso y densidad reportados en la literatura. Así mismo, también se midieron en nuestro laboratorio varios puntos experimentales de densidad del sistema estudiado en este trabajo. A los valores de densidad conjuntados se le determinaron sus respectivos valores de V^E , usando las ecuaciones (1.58), (1.59) y (1.60). Posteriormente se realizó una correlación para el volumen de exceso del sistema ternario AMP+DEA+H₂O, empleando una ecuación del tipo de **Redlich-Kister**, la cual está adaptada para sistemas ternarios y tiene incorporada una funcionalidad lineal con temperatura. Para realizar dicha correlación se tomaron en cuenta 321 puntos experimentales de densidad a diferentes temperaturas y concentraciones, algunos de los cuales se obtuvieron de literatura y otros se midieron en nuestro laboratorio, estos valores de densidad se transformaron a sus correspondientes valores de volumen de exceso, la correlación dio como resultado 18 parámetros ajustables. Los 321 valores de volumen de exceso experimentales se encuentran en el apéndice D.

4.2.2 Parámetros ajustables de la ecuación de Redlich-Kister de la correlación del volumen de exceso.

Los parámetros que se obtuvieron están resumidos en la tabla 4.1. Estos parámetros se utilizan en la ecuación (1.63) de la sección 1.9 del capítulo 1.

Tabla 4.1 Parámetros ajustados de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema AMP+DEA+H₂O.

$A_{00} \times 10^3$	$A_{21} \times 10^3$	$A_{30} \times 10^3$	$A_{31} \times 10^3$	$A_{20} \times 10^3$	$A_{21} \times 10^3$
-0.00655734	0.00001683	0.42958800	-0.00132967	1.48978300	-0.00461149
$B_{00} \times 10^3$	$B_{01} \times 10^3$	$B_{10} \times 10^3$	$B_{11} \times 10^3$	$B_{20} \times 10^3$	$B_{21} \times 10^3$
-0.08460446	0.00025427	-0.20070500	0.00065022	-0.13166800	0.00042499
$C_{00} \times 10^3$	$C_{01} \times 10^3$	$C_{10} \times 10^3$	$C_{11} \times 10^3$	$C_{20} \times 10^3$	$C_{21} \times 10^3$
-0.00593294	0.00001052	0.01072932	-0.00003041	0.01206362	-0.00003505

La desviación estándar del ajuste fue de $3.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el V^E y $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para la densidad. El error experimental del método de tubo vibrante utilizado en este trabajo para determinar la densidad es de $\pm 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\pm 0.08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Maham et al., 1994), $\pm 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Xu et al., 1991), $\pm 0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Li et al., 1994), $\pm 0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Hsu et al., 1997), si se realiza un promedio de los errores experimentales de densidad de todas las referencias empleadas incluyendo el error obtenido en este trabajo se obtendrá un valor de $\pm 0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, se observa que la desviación estándar derivada del ajuste está un poco más alta que el error experimental, sin embargo, el ajuste es conveniente si se toma en cuenta que se están utilizando muy pocos parámetros para la ecuación de **Redlich-Kister** que es capaz de determinar el V^E a diferentes temperaturas y concentraciones cubriendo un amplio intervalo. Por otro lado, la desviación estándar de la correlación para derivar el valor de densidad es suficiente para determinar los valores de tensión superficial experimental del sistema estudiado en este trabajo. Un ejercicio donde se muestra este efecto se aprecia en el apéndice F, ya que con esta desviación estándar para la densidad, los resultados de tensión superficial tienen $\pm 0.09 \%$ de error relativo, lo cual cae dentro del valor de error experimental del método empleado para determinar esta propiedad.

4.2.3 Representación gráfica de los puntos experimentales en concentración, considerados para realizar la correlación.

En las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, y 4.6 se muestran gráficamente los valores de concentración a los que se determinaron datos de densidad y de volumen de exceso para los sistemas binarios: AMP+DEA, AMP+H₂O, DEA+H₂O y el sistema ternario AMP+DEA+H₂O que se utilizaron para realizar la correlación y obtener los parámetros ajustables.

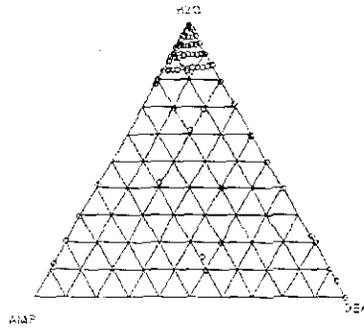


Figura 4.2 Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para i^{20} , a 313.15 K.

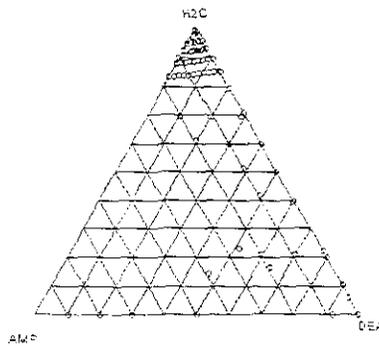


Figura 4.3 Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+DEA, AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para i^{20} , a 323.15 K.

Se puede notar de las gráficas anteriores que hay una zona en la cual hay concentrados un mayor número de puntos experimentales, para los cuales se determinaron valores de densidad y de volumen de exceso, esto se debe a que en el proceso de endulzamiento de gases ácidos se tiene por costumbre reportar los resultados de las concentraciones de las soluciones acuosas de alcanolamina en % peso, siendo las concentraciones más utilizadas: 70, 60, y 50 % peso de agua. Si se convierten estas concentraciones a sus respectivos valores en fracción molar, se podrá apreciar que corresponden a concentraciones >0.8 , por lo cual los investigadores que determinan propiedades termodinámicas tales como densidad, viscosidad, etc., se han dedicado a

explorar con mayor detenimiento esta región, es decir, se tienen más valores para esta zona porque es la zona de mayor interés industrial.

Se observa también que a medida que se incrementa la temperatura, se obtienen cada vez un menor número de puntos experimentales, esto se debe a que en general las técnicas para determinar la densidad, utilizan equipos que son abiertos, como es el caso del método de tubo vibrante, por lo cual se corre el riesgo de que en una mezcla el componente más volátil se evapore, con lo cual se modifica la concentración original de la mezcla, por ello, es muy arriesgado reportar algún valor de densidad a temperaturas mayores a 343.15 K.

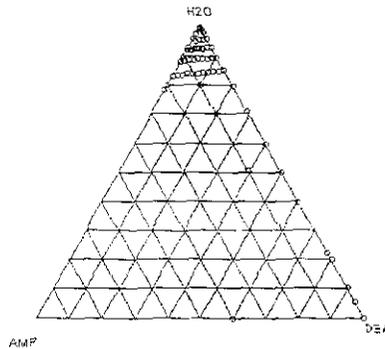


Figura 4.4 Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y del sistema ternario AMP-DEA+H₂O en donde se obtuvieron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 333.15 K.

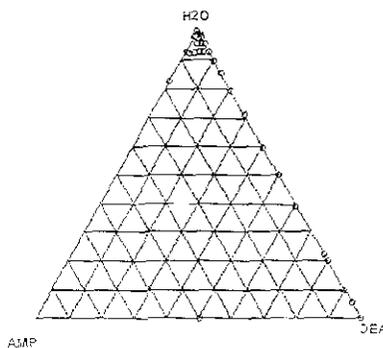


Figura 4.5 Valores de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O, DEA+H₂O y algunos del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se encontraron valores de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 343.15 K.

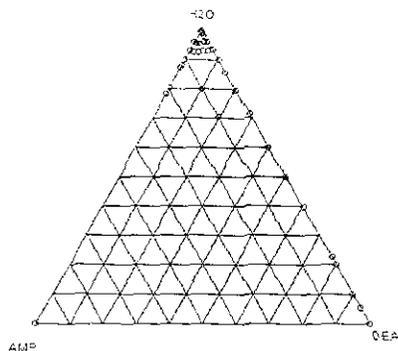


Figura 4.6 Valores de la concentración en fracción molar del sistema binario DEA+H₂O y algunos puntos del sistema ternario AMP+DEA+H₂O en donde se encontraron datos de densidad y volumen de exceso para realizar la correlación de la ecuación de Redlich-Kister para V^E , a 353.15 K.

4.2.4 Comprobación de la correlación.

Para comprobar la validez de la correlación obtenida con los parámetros ajustados de la tabla 4.1, se calcularon volúmenes de exceso y densidades de 67 puntos experimentales reportados en la literatura, no incluidos como datos para realizar la correlación, los cuales se encuentran a diferentes temperaturas y concentraciones. De la comparación se puede notar que es aceptable la correlación ya que da una diferencia en densidades entre el valor calculado y el reportado del $4.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en valor promedio absoluto, por lo cual, se puede concluir que la correlación es útil para estimar valores de densidad a diferentes concentraciones y temperaturas, también hay que notar que entre los valores comparados hay algunos valores de densidad a temperaturas menores a 298.15 K, 303.15 y 361.85 K, por lo cual podemos establecer que la correlación es útil también para realizar extrapolaciones en temperatura.

En el apéndice E se presenta la comparación de los 67 puntos experimentales tomados de la literatura para el sistema AMP+DEA+H₂O para verificar la validez de la correlación. En la figura 4.7 se presenta un diagrama triangular con los puntos experimentales en concentración cubiertos en la comparación.

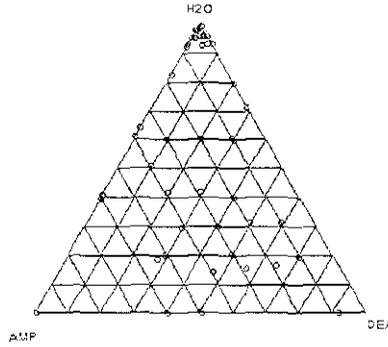


Figura 4.7 Datos experimentales en concentración utilizados para verificar la correlación a las temperaturas de: (293.15, 293.18, 298.15, 303.15, 305.05, 313.15, 315.05, 316.25, 323.15, 333.15, 338.15, 343.15, 350.95, 353.15 y 361.85) K.

4.3 Resultados de tensión superficial.

4.3.1 Resultados reportados en la literatura.

Tabla 4.2 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Vázquez et al., 1997).

x_1	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$					
	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.011	59.74	59.13	58.58	57.93	57.30	56.63
0.022	53.44	52.87	52.30	51.72	51.12	50.48
0.034	49.53	49.00	48.44	47.85	47.22	46.58
0.048	46.87	46.30	45.75	45.17	44.42	43.94
0.063	44.95	44.36	43.77	43.19	42.58	41.95
0.080	43.41	42.85	42.26	41.66	41.05	40.43
0.119	41.22	40.63	40.02	39.40	38.76	38.17
0.168	39.58	38.98	38.37	37.76	37.14	36.50
0.232	38.25	37.63	37.01	36.41	35.76	35.11
0.320	37.00	36.37	35.74	35.12	34.48	33.85
0.447	35.63	35.01	34.41	33.78	33.15	32.50
0.645	33.94	33.30	32.75	32.14	31.54	30.85
1.000	31.37	30.80	30.20	29.64	29.04	28.44

En la figura 4.8 se muestran gráficamente los resultados de la tabla 4.2

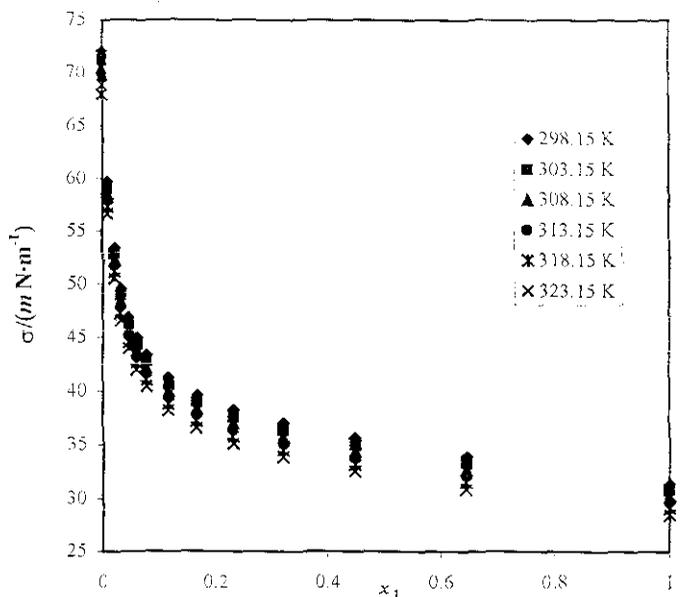


Figura 4.8 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a distintas temperaturas (Vázquez et al., 1997).

En la figura 4.8, se observa como la AMP abate rápidamente la tensión superficial del agua, siendo el abatimiento más pronunciado en la zona donde se tiene una concentración menor al 0.1 en fracción molar de la alcolamina. La figura 4.8, también muestra un decaimiento con una tendencia bastante regular, a pesar que la AMP abate sustancialmente la tensión superficial del agua, no alcanza a establecer una zona donde la tensión superficial ya no cambie, como lo realizaría un tensoactivo común (por ejemplo un detergente), por lo que a sustancias como la AMP y la DEA se les suele denominar pseudotensoactivos.

Tabla 4.3 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Vázquez et al., 1996).

x_1	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$					
	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K
0.000	72.01	71.21	70.42	69.52	68.84	67.92
0.019	66.70	65.89	65.10	64.19	63.49	62.56
0.041	63.25	62.46	61.65	60.74	60.04	59.10
0.068	60.75	59.95	59.15	58.25	57.54	56.60
0.102	58.82	58.03	57.23	56.32	55.61	54.68
0.146	57.20	56.42	55.62	54.71	54.01	53.07
0.204	55.75	54.96	54.17	53.26	52.56	51.63
0.285	54.32	53.55	52.74	51.83	51.13	50.19
0.407	52.72	51.95	51.14	50.24	49.54	48.61
0.606	50.65	49.89	49.10	48.18	47.48	46.55
1.000	47.21	46.46	45.66	44.75	44.05	43.12

En la figura 4.9 se muestran gráficamente los resultados de la tabla 4.3.

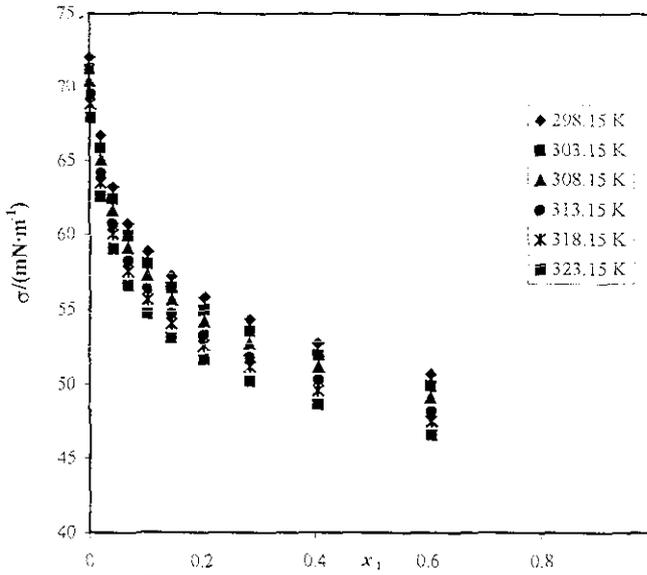


Figura 4.9 Sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, a distintas temperaturas (Vázquez et al., 1996).

Se observa que la DEA abate la tensión superficial del agua, aunque no de manera tan agresiva como la que provoca la AMP. También se observa una tendencia regular de las curvas que forman los puntos experimentales. La DEA al igual que la AMP es un pseudotensoactivo.

A continuación se presentan en tablas, los valores experimentales de tensión superficial para el sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, tomados de otras fuentes de la literatura.

Tabla 4.4 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a las temperaturas de 313.15 y 323.15 K, obtenidos por el método de gota pendiente (Aguila-Hernández et al., 2000)

x_1	$\sigma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	
	313.15 K	323.15 K
0.0187	64.69	63.03
0.0411	63.40	60.64
0.0684	60.92	58.56
0.1025	59.12	56.56
0.1463	56.50	55.64

Tabla 4.5 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a varias temperaturas, obtenidos de literatura, donde se usó el método de plato de Wilhelmy (Rinker et al., 1994).

x_1	$\sigma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$			
	293.15 K	313.15 K	333.15 K	353.15 K
0.0187	63.90	61.74	60.05	56.84
0.0411	65.27	63.31	62.04	58.99
0.0684	61.94	60.17	58.02	55.27

4.3.2 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial para las sustancias puras AMP, DEA y H₂O utilizando el método de ascenso capilar a diferentes temperaturas.

En la tabla 4.6 se observan todos los resultados experimentales obtenidos en este trabajo para las sustancias puras AMP, DEA y H₂O.

Tabla 4.6 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial de las sustancias puras, AMP, DEA y H₂O, a varias temperaturas.

Sustancia Pura	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$							
	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
AMP	32.33	31.37	30.41	29.44	28.50	27.50	26.60	25.58
DEA	48.01	47.15	46.30	45.53	44.64	43.76	42.87	42.03
H ₂ O	71.12	69.51	67.87	66.14	64.37	62.59	60.75	58.85

4.3.3 Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo para la tensión superficial de los componentes puros con datos de literatura.

Tabla 4.7 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial del agua pura con datos de literatura.

T/K	$\sigma^{[a]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma^{[b]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma^{[c]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma^{[d]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma^{[e]}/(mN \cdot m^{-1})$	%e ^[f]	%e ^[g]	%e ^[h]	%e ^[i]
303.15	71.12	71.20	71.03	71.21	71.03	0.11	-0.13	0.13	-0.13
313.15	69.51	69.60	69.42	69.52	69.42	0.13	-0.13	0.01	-0.13
323.15	67.87	67.94	67.80	67.92	67.97	0.10	-0.10	0.07	0.15
333.15	66.14	66.24	66.04	-	-	0.15	-0.15	-	-
343.15	64.37	64.47	64.27	-	-	0.15	-0.15	-	-
353.15	62.59	62.67	62.50	-	-	0.13	-0.14	-	-
363.15	60.75	60.82	60.68	-	-	0.11	-0.11	-	-
373.15	58.85	58.91	58.80	-	-	0.10	-0.08	-	-

$\%e = (\sigma_{lit} - \sigma_{elit}) \cdot 100$

[a] Resultados de tensión superficial obtenidos en este trabajo con el método de ascenso capilar.

[b] Vargaftik et al., 1983.

[c] Riddick et al., 1970.

[d] Vázquez et al., 1997.

[e] Resultados obtenidos en este trabajo por el método de gota pendiente.

[f] Error relativo en por ciento entre los resultados de este trabajo con el método de ascenso capilar y los reportados por Vargaftik et al., 1983.

[g] Error relativo en por ciento entre los resultados de este trabajo con el método de ascenso capilar y los reportados por Riddick et al., 1970.

[h] Error relativo en por ciento entre los resultados de este trabajo con el método de ascenso capilar y los obtenidos por Vázquez et al., 1997.

[i] Error relativo en por ciento entre los resultados de este trabajo con el método de ascenso capilar y los obtenidos con el método de gota pendiente.

Observando los valores de los errores relativos, se puede afirmar que los resultados obtenidos en este trabajo comparan de manera satisfactoria con los reportados en la literatura. Se puede establecer de trabajos anteriores (Aguila-Hernández et al., 1987) que el error relativo experimental del método de ascenso capilar está entre ± 0.1 y ± 0.3 %. En la figura 4.10, se observan las comparaciones en los valores de tensión superficial de este trabajo con las diferentes referencias, donde se aprecia como nuestros resultados son altamente consistentes.

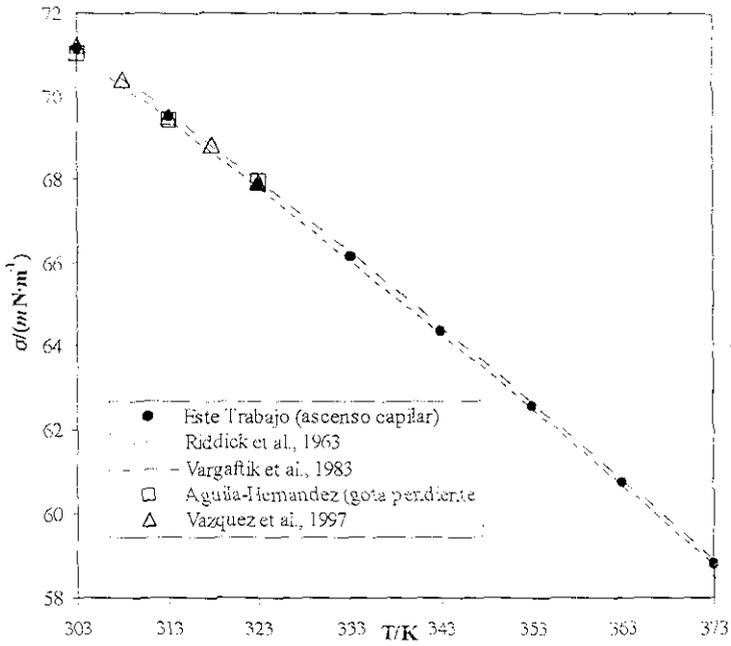


Figura 4.10 Comparación de los valores de tensión superficial del agua, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo

Tabla 4.8 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial de la AMP pura obtenidos en este trabajo con valores experimentales de literatura (Vázquez et al., 1997).

T/K	σ / (mN·m ⁻¹) Este Trabajo	σ / (mN·m ⁻¹) (Vázquez et al., 1997)	%ε
303.15	32.33	30.80	-4.97
313.15	31.37	29.64	-5.84
323.15	30.41	28.44	-6.93

$$\% \epsilon = ((\sigma_{Lit} - \sigma_{Exp}) / \sigma_{Lit}) \cdot 100$$

En la figura 4.11 se observa la comparación de los valores experimentales para el AMP puro a distintas temperaturas.

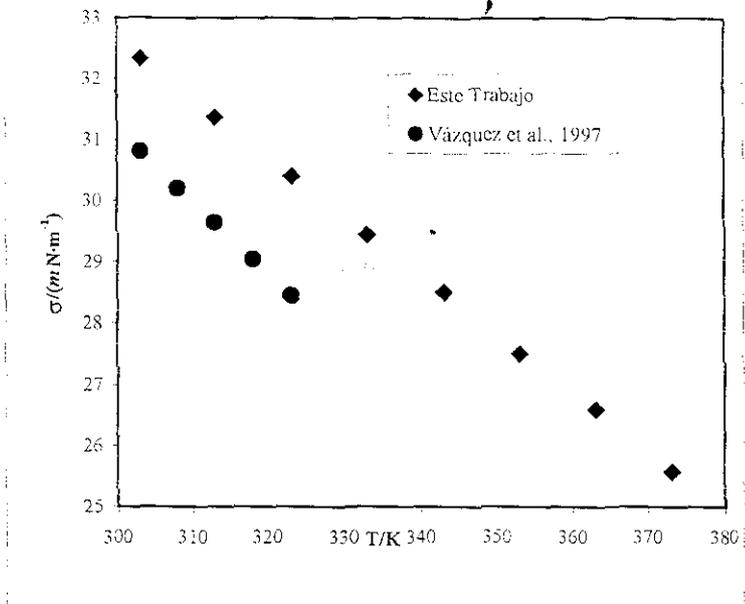


Figura 4.11 Comparación de los valores de tensión superficial para la AMP, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.9 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial de la DEA pura obtenidos en este trabajo con valores experimentales de literatura (Vázquez et al., 1996).

T/K	σ (mN·m ⁻¹) Este Trabajo	σ (mN·m ⁻¹) (Vázquez et al., 1996)	% ϵ Error relativo en porcentaje
303.15	48.01	46.46	-3.34
313.15	47.15	44.75	-5.36
323.15	46.30	43.12	-7.37

$$\% \epsilon = ((\sigma_{Lit} - \sigma_{Exp}) / \sigma_{Lit}) \cdot 100$$

En la figura 4.12 se aprecia la comparación de los valores experimentales para la DEA pura a distintas temperaturas.

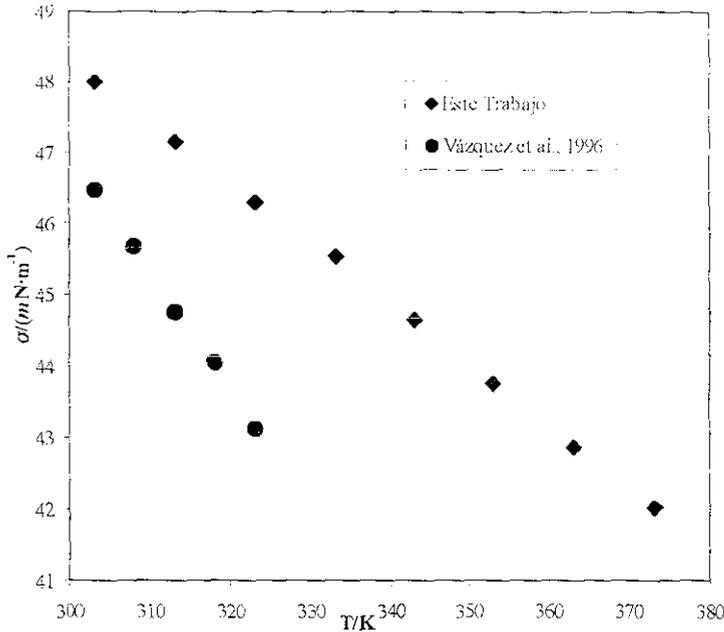


Figura 4.12 Comparación de los valores de tensión superficial para la DEA, a diferentes temperaturas, entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Existen varias razones por las cuales los valores experimentales de la tensión superficial de la AMP y de la DEA reportados en este trabajo difieren de los valores reportados en la literatura, esto tiene que ver con las técnicas experimentales empleadas para realizar las determinaciones, así como el cuidado experimental que se haya tenido. Por ejemplo, Vázquez et al. (1997), reportan datos experimentales para el sistema $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ y mencionan que la técnica experimental utilizada fue la del plato de Wilhelmy, por lo cual la sustancia que forma la fase líquida está en contacto con aire y no con su propia fase vapor, además de que al ser un sistema abierto se corre el peligro de que la sustancia más volátil se evapore con la consecuente modificación del valor de tensión superficial. Por otro lado, el control de temperatura que consiguen es de ± 0.05 K, y la pureza de la AMP empleada es $>98\%$. no se menciona si destilaron la sustancia, suponemos que la utilizaron directamente del frasco de la marca Merck. Esto contrasta con nuestras condiciones experimentales. Para el caso de los resultados experimentales de la DEA, se reporta por Vázquez et al., (1996), que usaron igualmente el método de plato de Wilhelmy, teniendo el mismo control de temperatura que es de ± 0.05 K, y la pureza de la DEA empleada es $>98\%$. Esto contrasta con las condiciones experimentales que se emplearan en este trabajo, ya que utilizamos un tensiómetro de vidrio Pyrex, con tres capilares y diseñado de tal manera que es cerrado, de tal suerte que al medir a diferentes temperaturas el líquido está en contacto con su vapor, y no con el aire. Además, el control de temperatura conseguido es de ± 0.003 K, y los resultados cromatográficos después

de realizar destilaciones son de ± 99.5 % área, y ± 99.1 % área para la AMP y la DEA, respectivamente. Por lo cual se puede establecer que la determinación experimental llevada a cabo en nuestro laboratorio fue más cuidadosa, y por lo tanto más confiable. Después de mencionar todos los factores anteriores, como causantes de las desviaciones en los valores experimentales de tensión superficial para la AMP y DEA, se puede notar que el factor que incide de forma más considerable en la desviación se debe a la pureza de las sustancias.

4.3.4 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial para los sistemas binarios usando el método de ascenso capilar, a diferentes temperaturas.

Tabla 4.10 Resultados experimentales de tensión superficial de este trabajo, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, usando el método de ascenso capilar.

x_1	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.1390	42.76	41.69	40.62	39.56	38.50	37.43
0.1583	42.34	41.27	40.22	39.17	38.11	37.05
0.3035	39.50	38.48	37.46	36.44	35.43	34.41
0.4300	37.15	36.10	35.16	34.20	33.20	32.25
0.5398	35.65	34.35	33.34	32.58	31.56	30.54
0.6996	33.33	32.35	31.55	30.38	29.24	28.15
0.8173	32.52	31.30	30.27	29.20	28.20	27.20
0.9147	31.31	30.25	29.20	28.24	27.22	26.20

En la figura 4.13 se muestran los resultados de la tabla 4.8.

En esta tabla 4.10, se puede notar que no existen datos experimentales para el sistema binario a partir de 303.15 K, la razón se debe a que nuestro estudio está enfocado en el intervalo de temperatura de 323.15 a 333.15 K, esto es debido a que este intervalo es el utilizado en el proceso de endulzamiento de los hidrocarburos, específicamente en la torre de regeneración, que trabaja bajo estas condiciones de temperatura, la razón por la cual si se midieron valores experimentales de tensión superficial de los componentes puros a 303.15 y 313.15 K, se debe a que se quería realizar comparaciones con datos experimentales reportados en la literatura.

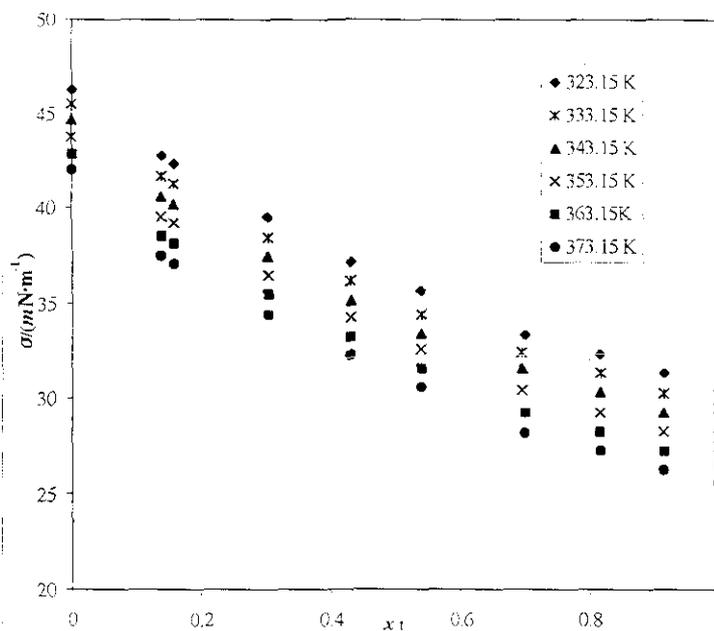


Figura 4.13 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x_1 :AMP+(1- x_1):DEA a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

En la figura 4.13, se observa una tendencia regular de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Debido a que este sistema combina dos sustancias de la misma naturaleza química presenta un comportamiento más cercano a la idealidad, ya que el decaimiento de la tensión superficial de la DEA al ir agregando la AMP no es brusco, y decae regularmente.

Tabla 4.11 Resultados experimentales de tensión superficial de este trabajo, para el sistema binario x_1 :AMP+(1- x_1):H₂O, usando el método de ascenso capilar.

x_1	σ (mN·m ⁻¹)					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0100	57.88	56.40	54.89	53.31	-	-
0.0226	51.20	49.84	48.55	47.04	45.68	44.15
0.0838	42.03	40.65	39.03	37.50	36.02	34.62
0.1159	41.75	40.21	38.89	37.44	35.88	34.53
0.2323	36.61	35.26	34.17	32.79	31.76	30.58
0.2852	35.78	34.61	33.26	31.84	30.86	29.68
0.3916	34.45	33.29	32.40	31.09	29.61	28.46
0.5140	33.18	32.11	30.90	29.72	28.57	27.51
0.6452	31.96	30.97	29.86	28.57	27.54	26.43
0.7590	31.30	30.35	29.35	28.10	27.28	26.03

En la figura 4.14 se muestran los resultados de la tabla 4.11.

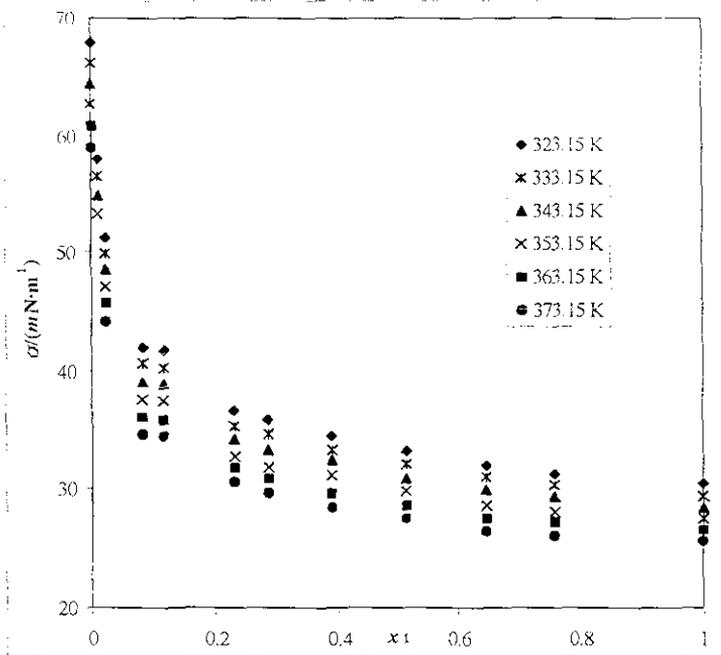


Figura 4.14 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

En la figura 4.14, se observa un comportamiento regular de lo resultados experimentales obtenidos en este trabajo, hay un decaimiento brusco de la tensión superficial del agua al ir agregando AMP, especialmente a concentraciones de AMP <0.1, este sistema forma el caso que más se aleja de la idealidad, debido a la diferencia considerable en la naturaleza química de las sustancias.

Tabla 4.12 Resultados experimentales de tensión superficial de este trabajo, para el sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, usando el método de ascenso capilar.

x_1	$\sigma / (mN \cdot m^{-1})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0191	63.16	-	-	-	-	-
0.0497	59.56	58.43	57.40	56.33	55.24	54.15
0.1230	56.53	55.38	53.91	52.95	-	-
0.1939	54.06	53.17	52.28	51.40	50.51	49.62
0.2846	52.67	51.74	50.88	49.88	48.92	47.79
0.4054	51.16	50.08	49.37	48.53	47.43	46.56
0.5875	49.04	48.32	47.58	46.60	45.50	44.41
0.6720	48.33	47.34	46.46	45.58	44.71	43.80
0.8979	47.21	46.40	45.51	44.61	43.70	42.77

En la figura 4.15 se muestran los resultados de la tabla 4.12.

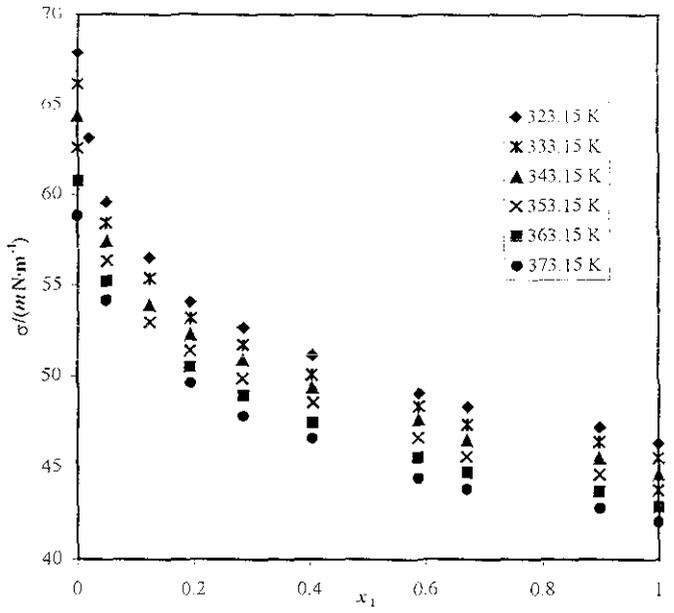


Figura 4.15 Resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos en este trabajo, del sistema x -DEA+(1- x_1)H₂O a diferentes temperaturas, usando el método de ascenso capilar.

En la figura 4.15, se observa un comportamiento regular de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, hay también un decaimiento considerable de la tensión superficial del agua al ir agregando la DEA, este decaimiento se ve más pronunciado en la zona donde se tienen concentraciones bajas de DEA, sin embargo el decaimiento no es tan pronunciado como en el caso del sistema AMP+H₂O.

En la figura 4.16, se grafican los resultados experimentales de los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo, a la temperatura de 323.15 K, y se comparan con los obtenidos a partir del cálculo de la tensión superficial ideal de sistemas binarios con la fórmula: $\sigma^{ideal} = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 (1 - x_1)$. Esto se hace con la finalidad de establecer que sistemas se acercan más al comportamiento ideal y cuales se alejan.

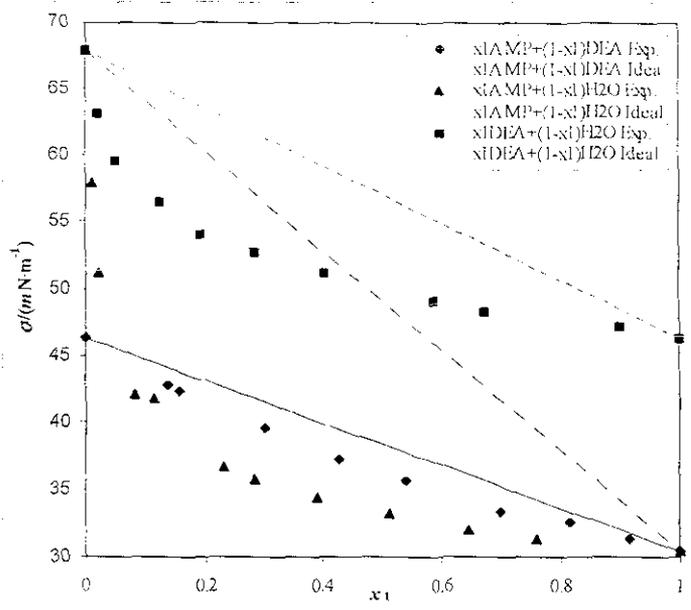


Figura 4.16. Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial, para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo a 323.15 K, estos resultados se indican mediante símbolos, mientras que las líneas representan el cálculo de la tensión superficial ideal de sistemas binarios.

4.3.5 Resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo para sistemas binarios y ternarios usando el método de gota pendiente.

Tabla 4.13 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema $x_1AMP+(1-x_2)H_2O$, a 323.15 K, usando el método de gota pendiente.

x_1	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$
0.0146	54.57
0.0229	51.45
0.0841	42.59
0.1161	41.80
0.2331	37.34
0.2841	35.92
0.3882	34.48
0.5080	33.10
0.6465	31.85
0.7565	31.43

Tabla 4.14 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a 323.15 K, usando el método de gota pendiente.

x_1	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$
0.0196	63.95
0.0494	58.36
0.1229	56.57
0.1932	54.90
0.2851	53.15
0.4010	51.48
0.5629	49.69
0.6679	48.87
0.7193	48.50
0.8836	47.67

Tabla 4.15 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K, usando el método de gota pendiente.

x_1	x_2	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$
0.0514	0.1492	48.14
0.0796	0.1198	45.20
0.0993	0.0997	43.69
0.1200	0.0793	41.95
0.1501	0.0504	40.74
0.0295	0.0705	51.49
0.0390	0.0592	49.59
0.0509	0.0493	47.90
0.0599	0.0395	46.71
0.0696	0.0289	45.98

Tabla 4.16 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K, usando el método de gota pendiente.

x_1	x_2	$\sigma/(mN \cdot m^{-1})$
0.0505	0.1498	46.92
0.0803	0.1189	44.05
0.0996	0.1000	42.50
0.1208	0.0791	40.57
0.1492	0.0505	38.81
0.0297	0.0700	50.50
0.0399	0.0606	48.53
0.0509	0.0516	46.59
0.0598	0.0399	45.46
0.0707	0.0313	44.48

Tabla 4.17 Resultados experimentales de este trabajo de tensión superficial, para algunas mezclas del sistema x_1 :AMP+ x_2 :DEA+(1- x_1 - x_2):H₂O, a 343.15 K, usando el método de gota pendiente.

x_1	x_2	$\sigma/(mN\cdot m^{-1})$
0.0527	0.1492	44.98
0.0808	0.1197	42.62
0.1006	0.1001	40.66
0.1200	0.0798	38.84
0.1502	0.0501	38.03
0.0300	0.0703	49.06
0.0402	0.0606	47.07
0.0506	0.0501	45.08
0.0604	0.0405	44.36
0.0724	0.0311	42.86

4.3.6 Comparación de los resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo, empleando los métodos de ascenso capilar y gota pendiente con los datos de literatura, a la temperatura de 323.15 K.

Con los resultados de las tablas 4.2, 4.11 y 4.13 se construye la tabla 4.18.

Tabla 4.18 Comparación de resultados para la tensión superficial obtenidos con los métodos de ascenso capilar, gota pendiente y de literatura, para el sistema AMP+H₂O, a 323.15 K, estos resultados se obtienen con la ecuación de ajuste obtenida en el apéndice I.

x_1	$\sigma^{[a]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma^{[b]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma^{[c]}/(mN\cdot m^{-1})$	%e ^[c]	%e ^[e]	%e ^[f]
0.0000	68.12	67.79	67.94	0.48	0.26	-0.22
0.0100	56.23	57.88	56.27	-2.93	-0.07	2.78
0.0200	51.30	52.63	52.47	-2.59	-2.28	0.30
0.0300	48.15	49.36	49.99	-2.51	-3.82	-1.28
0.0400	45.89	47.12	48.15	-2.68	-4.92	-2.19
0.0500	44.16	45.47	46.71	-2.97	-5.77	-2.73
0.1000	39.19	41.07	42.20	-4.80	-7.68	-2.75
0.2000	35.19	37.67	37.95	-7.05	-7.84	-0.74
0.3000	33.35	35.90	35.70	-7.65	-7.05	0.56
0.4000	32.27	34.62	34.23	-7.28	-6.07	1.13
0.5000	31.54	33.58	33.18	-6.47	-5.20	1.19
0.6000	31.02	32.67	32.37	-5.32	-4.35	0.92
0.7000	30.62	31.85	31.73	-4.02	-3.63	0.38
0.8000	30.30	31.10	31.20	-2.64	-2.97	-0.32
0.9000	30.04	30.40	30.75	-1.20	-2.36	-1.15
1.0000	29.83	29.74	30.37	0.30	-1.81	-2.12

$$\%e = ((\sigma_{lit} - \sigma) / \sigma_{lit}) \cdot 100$$

[a] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los datos de literatura.

[b] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los resultados experimentales con el método de ascenso capilar.

[c] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los resultados experimentales con el método de gota pendiente.

[d] Error relativo en porcentaje entre los resultados de literatura y con los obtenidos en este trabajo con el método de ascenso capilar.

[e] Error relativo en porcentaje entre los resultados de literatura y con los obtenidos en este trabajo con el método de gota pendiente.

[f] Error relativo en porcentaje entre los métodos de ascenso capilar y gota pendiente empleados en este trabajo.

En la tabla 4.18 se calculan los errores relativos, con la finalidad de comparar los resultados de tensión superficial del sistema AMP+H₂O a la temperatura de 323.15 K, obtenidos con las dos técnicas empleadas en este trabajo y los datos de literatura, para poder realizar la comparación a la misma concentración fue necesario ajustar funciones, los resultados de las correlaciones realizadas se pueden encontrar en el apéndice I.

Como se puede notar, los resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo, por los métodos de ascenso capilar y gota pendiente, comparan muy bien entre sí; el punto con el error relativo más grande es de 2.78 % que ocurre a la concentración de $x_1=0.01$. En la región de concentraciones en fracción molar de 0 a 0.1 se observa que pequeños cambios en concentración, provocan grandes cambios en la tensión superficial. El error relativo promedio absoluto de la comparación de los resultados obtenidos con los métodos de ascenso capilar y gota pendiente empleados en este trabajo es de 1.30 %.

Los resultados experimentales de tensión superficial obtenidos con los métodos de ascenso capilar y gota pendiente se alejan significativamente de los resultados reportados en la literatura, las razones de este comportamiento ya se explicaron en la sección 4.3.3 de este mismo capítulo, pero además se pueden agregar otras dos razones para explicar las diferencias en estas comparaciones, la primera de ellas es que Vázquez et al. (1997) reportan sus resultados en la concentración en fracción molar con tres cifras significativas, es decir en las milésimas, mientras que nuestros resultados están reportándose en la cuarta cifra significativa, es decir, en las diezmilésimas. La otra razón se debe a que los valores de tensión superficial reportados en la literatura se empezaron a medir a la temperatura de 298.15 K, terminando a la temperatura de 323.15 K, durante todo el proceso de medición se empleó la misma mezcla, hay que recordar que la técnica experimental empleada es un sistema abierto, por lo creemos que pasó un tiempo suficiente entre la primera y última medición que provocó que la sustancia más volátil se evaporara, cambiando la concentración de la mezcla.

Con los resultados de las tablas 4.2, 4.12 y 4.14, se construye la tabla 4.19, donde se calculan los errores relativos, con la finalidad de comparar los resultados de tensión superficial del sistema DEA+H₂O a la temperatura de 323.15 K, obtenidos con las dos técnicas empleadas en este trabajo y los datos de literatura. Nuevamente para poder comparar puntos experimentales a la misma concentración fue necesario realizar ajustes para ajustar funciones de los resultados experimentales de la literatura y de los obtenidos en este trabajo, las correlaciones realizadas se pueden consultar en el apéndice I.

Otra vez, los resultados de tensión superficial entre los métodos de ascenso capilar y gota pendiente empleados en este trabajo son consistentes, el máximo error relativo es de -2.45 % y ocurre cuando se tiene el componente puro de la DEA, el error relativo promedio absoluto entre los métodos empleados en este trabajo es de 0.81 %. Hay diferencias significativas con los valores de literatura, las razones ya se han mencionado anteriormente, es decir, diferencia en las cifras significativas para los valores de concentración en fracción molar, y la evaporación de la sustancia más volátil para el caso del sistema abierto usado por Vázquez et al. (1996).

Tabla 4.19 Comparación de resultados para la tensión superficial obtenidos con los métodos de ascenso capilar y gota pendiente y de literatura, para el sistema DEA+H₂O a 323.15 K, estos resultados se obtienen con la ecuación de ajuste obtenida en el apéndice I.

x_i	$\sigma^{[a]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma^{[b]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma^{[c]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\%e^{[d]}$	$\%e^{[e]}$	$\%e^{[f]}$
0.0000	68.05	68.13	68.05	-0.12	0.00	0.12
0.0100	63.55	63.47	64.22	0.13	-1.05	-1.18
0.0200	61.69	62.08	62.69	-0.63	-1.62	-0.98
0.0300	60.34	61.11	61.59	-1.28	-2.07	-0.79
0.0400	59.26	60.34	60.71	-1.82	-2.45	-0.61
0.0500	58.36	59.69	59.97	-2.28	-2.76	-0.47
0.1000	55.24	57.37	57.38	-3.86	-3.87	-0.02
0.2000	51.75	54.57	54.42	-5.45	-5.16	0.27
0.3000	49.64	52.69	52.59	-6.14	-5.94	0.19
0.4000	48.16	51.25	51.27	-6.42	-6.46	-0.04
0.5000	47.03	50.07	50.26	-6.46	-6.87	-0.38
0.6000	46.12	49.07	49.44	-6.40	-7.20	-0.75
0.7000	45.38	48.19	48.76	-6.19	-7.45	-1.18
0.8000	44.75	47.42	48.17	-5.97	-7.64	-1.58
0.9000	44.21	46.72	47.67	-5.68	-7.83	-2.03
1.0000	43.74	46.09	47.22	-5.37	-7.96	-2.45

$$\%e = ((\sigma_{\text{ref}} - \sigma) / \sigma_{\text{ref}}) \cdot 100$$

[a] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los datos de literatura.

[b] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los resultados experimentales con el método de ascenso capilar.

[c] Resultados con la ecuación ajustada a partir de los resultados experimentales con el método de gota pendiente.

[d] Error relativo en porcentaje entre los resultados de literatura y con los obtenidos en este trabajo con el método de ascenso capilar.

[e] Error relativo en porcentaje entre los resultados de literatura y con los obtenidos en este trabajo con el método de gota pendiente.

[f] Error relativo en porcentaje entre los métodos de ascenso capilar y gota pendiente empleados en este trabajo.

En las figuras 4.17 y 4.18 se representan gráficamente las comparaciones entre los valores de tensión superficial descritos anteriormente.

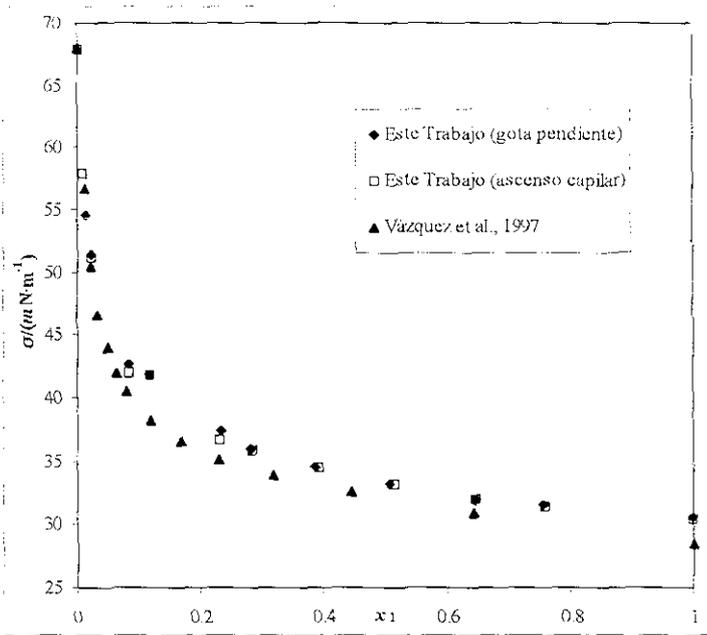


Figura 4.17 Comparación de los valores de tensión superficial obtenidos con los dos métodos empleados en este trabajo y con valores reportados en literatura, del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a 323.15 K.

En la figura anterior se observa la buena concordancia entre los valores de tensión superficial obtenidos por los métodos de ascenso capilar y gota pendiente, por lo que se puede afirmar que estos resultados son muy consistentes.

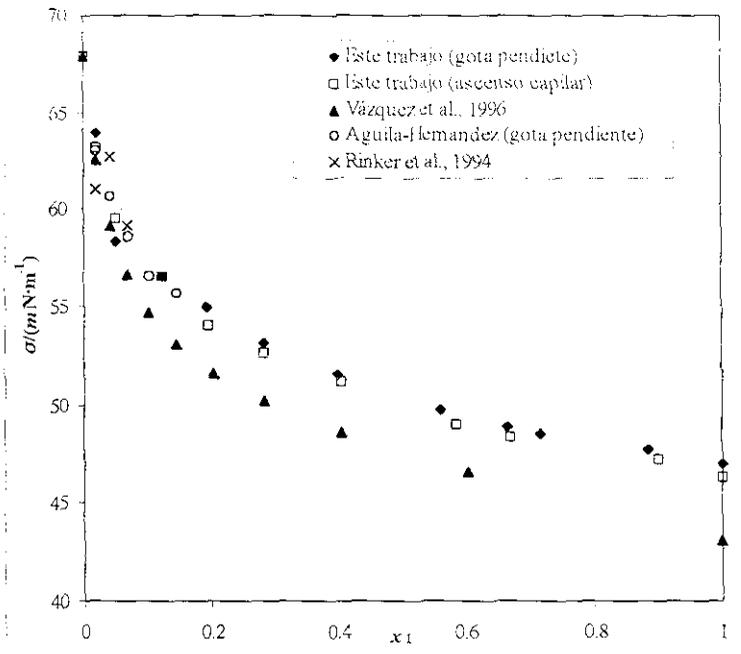


Figura 4.18 Comparación de los valores de tensión superficial obtenidos con los dos métodos empleados en este trabajo y con los valores reportados en literatura, del sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, a 323.15 K.

4.3.7 Resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tensión superficial del sistema ternario $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$, usando el método de ascenso capilar, a diferentes temperaturas y concentraciones.

En la tabla 4.20, se presentan los resultados experimentales de tensión superficial del sistema ternario $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$, a diferentes temperaturas, en el intervalo de 323.15 a 373.15 K, en todo el intervalo de concentración. En esta tabla no se coloca la concentración en fracción molar del agua, ya que ésta se puede derivar con las concentraciones del AMP y de la DEA, ya que: $\sum x_i=1$. Dicha tabla engloba los resultados de la medición experimental de 37 concentraciones distintas a 6 diferentes temperaturas juntando un total de 220 puntos experimentales, a su vez cada punto, es el resultado de un promedio de tres mediciones. Por lo que el estudio experimental que se presenta en este trabajo es abundante y muy completo.

Tabla 4.20 Resultados experimentales de tensión superficial para el sistema x_1 AMP- x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, usando el método de ascenso capilar, a varias temperaturas.

x_1	x_2	$\sigma/(mN\cdot m^{-1})$					
		323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.1009	0.7967	43.47	42.41	41.08	39.70	38.45	37.17
0.2009	0.6905	42.36	41.42	40.39	39.36	38.56	37.50
0.2997	0.5979	39.88	38.81	37.56	36.20	34.70	33.44
0.2992	0.5954	39.91	38.54	37.36	35.93	34.63	33.54
0.3986	0.4972	38.85	37.55	36.47	35.20	33.97	32.95
0.5003	0.3984	35.30	34.31	33.22	32.21	31.28	30.32
0.5967	0.2990	34.93	33.67	32.39	31.22	29.99	28.78
0.6897	0.1974	34.57	33.04	31.56	30.23	28.70	27.25
0.7973	0.1013	32.89	31.17	29.40	27.95	-	-
0.1005	0.7021	44.58	43.15	41.60	40.00	38.49	37.10
0.1989	0.5965	41.79	40.63	39.45	38.18	37.03	35.54
0.2992	0.4982	39.62	38.59	37.44	36.60	35.34	34.18
0.3986	0.3995	35.90	35.07	34.24	33.46	32.74	32.01
0.4991	0.2996	34.70	33.72	32.67	31.72	30.72	29.79
0.5968	0.1998	33.67	32.48	30.97	29.73	28.71	27.60
0.7035	0.0993	31.92	30.62	29.45	28.50	27.50	26.49
0.0996	0.5964	44.50	43.13	41.70	40.42	38.79	37.35
0.2006	0.4994	41.30	40.21	39.22	38.17	36.97	35.70
0.2986	0.3975	39.92	38.08	37.03	35.76	34.80	33.83
0.3982	0.2998	37.54	36.24	35.12	33.73	32.64	31.47
0.4982	0.1993	36.10	34.24	32.67	31.13	29.91	28.38
0.5969	0.1000	33.46	32.11	30.93	29.75	28.52	27.51
0.0999	0.4988	44.57	43.47	42.28	40.96	39.77	38.55
0.1982	0.3971	41.36	40.29	39.18	38.04	36.88	35.91
0.3004	0.2926	40.08	38.73	37.45	36.22	34.97	33.56
0.3994	0.1992	36.03	34.84	33.62	32.38	31.28	30.10
0.4991	0.1005	34.89	33.22	32.34	30.87	29.77	28.49
0.0997	0.3994	45.67	44.50	43.35	41.66	40.37	38.78
0.2005	0.2993	41.86	40.90	39.78	38.58	37.53	36.33
0.2999	0.2000	39.20	37.74	36.52	35.64	33.94	32.46
0.3971	0.1016	34.23	33.19	32.24	31.24	30.24	29.18
0.1001	0.3004	43.42	42.24	41.06	39.74	38.51	37.18
0.1991	0.1999	39.87	38.98	38.15	37.13	36.21	35.31
0.3000	0.1003	36.75	35.59	34.58	33.60	32.58	30.48
0.1002	0.2004	43.93	42.79	41.65	40.64	39.63	38.65
0.1999	0.1005	40.52	39.08	37.70	36.26	35.07	33.64
0.0997	0.0998	43.08	42.19	41.47	40.52	39.83	38.83

En la tabla anterior se puede notar que a la concentración en fracción molar de $x_1=0.7973$ y $x_2=0.1013$, no existen datos reportados a las temperaturas de 363.15 y 373.15 K, esto se debe a que se formaron burbujas en los capilares, por lo que ya no fue posible seguir haciendo las determinaciones de las diferencias de altura para estos puntos experimentales.

Para poder representar los resultados anteriores en un gráfico, es necesario recurrir a un sistema tridimensional, el gráfico que aquí se propone tiene la forma de un prisma, donde en la base del prisma se representan las concentraciones en fracción molar de los diferentes componentes de la mezcla en un diagrama triangular (semejante a los utilizados para

representar el equilibrio entre fases de sistemas ternarios), en el eje perpendicular al plano que forma el triángulo, se coloca la propiedad bajo estudio, en este caso la tensión superficial.

Hay un detalle que merece ser tomado en consideración, debido a que la tensión superficial de los sistemas estudiados en este trabajo, tiene valores que van de 30.41 a 67.87 $mN \cdot m^{-1}$, para el caso en el cual la temperatura es 323.15 K, no podrían tener estos valores una representación adecuada en el diagrama del prisma, ya que si se conservara esta escala, quedaría desproporcionada con la escala que tiene la base del prisma, la cual va de 0 a 1 (la concentración está en fracción molar), por lo cual el prisma formaría una base muy pequeña con respecto a la altura del prisma que sería muy grande, ocasionando que no se aprecien en detalle los resultados experimentales. La solución a este problema consiste en normalizar el valor de la tensión superficial, de tal manera que su escala esté acotada de 0 a 1 y tenga las mismas proporciones que la base triangular, esto se logra con la siguiente fórmula:

$$\sigma_{Nor} = \frac{\sigma - \sigma_{Min}}{\sigma_{Max} - \sigma_{Min}}, \quad (4.4)$$

donde: σ es la tensión superficial medida experimentalmente, σ_{Nor} es la tensión superficial normalizada cuyos valores van de 0 a 1 y es adimensional, σ_{Min} y σ_{Max} son la tensión superficial mínima y máxima, respectivamente, que para el caso de 323.15 K tienen valores de 30.41 y 67.87 $mN \cdot m^{-1}$, respectivamente, y corresponden a las tensiones superficiales del AMP y el H_2O , respectivamente.

Otra consideración que tiene que tomarse en cuenta es que los diagramas tienen que observarse desde diferentes ángulos, para tener varias vistas del mismo sistema con diferentes perspectivas, y de esta manera tener una visión global del comportamiento.

Hay que realizar diferentes diagramas de prisma para las diferentes temperaturas consideradas en este trabajo. Sin embargo, si la normalización de la propiedad se realiza a cada temperatura, no se puede apreciar el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial, por lo que los diagramas se verían muy parecidos en las diferentes temperaturas estudiadas en este trabajo. Por ello a continuación sólo se mostrarán cuatro diferentes vistas de los puntos experimentales de tensión superficial para la temperatura de 323.15 K.

En los diagramas de prisma que aquí se presentan se incluyen resultados para los sistemas binarios con símbolos en forma de rombo, cuadro y cruz, y los puntos experimentales del sistema ternario se representan con símbolos en forma de círculo.

Los diagramas de prisma se realizaron en el software Maple V Release 4. Este software tiene la facilidad de dibujar figuras tridimensionales, cuenta con la posibilidad de rotar dichos diagramas, con lo cual es posible tener diferentes perspectivas de una misma figura tridimensional, y así, observar el comportamiento global de una propiedad determinada.

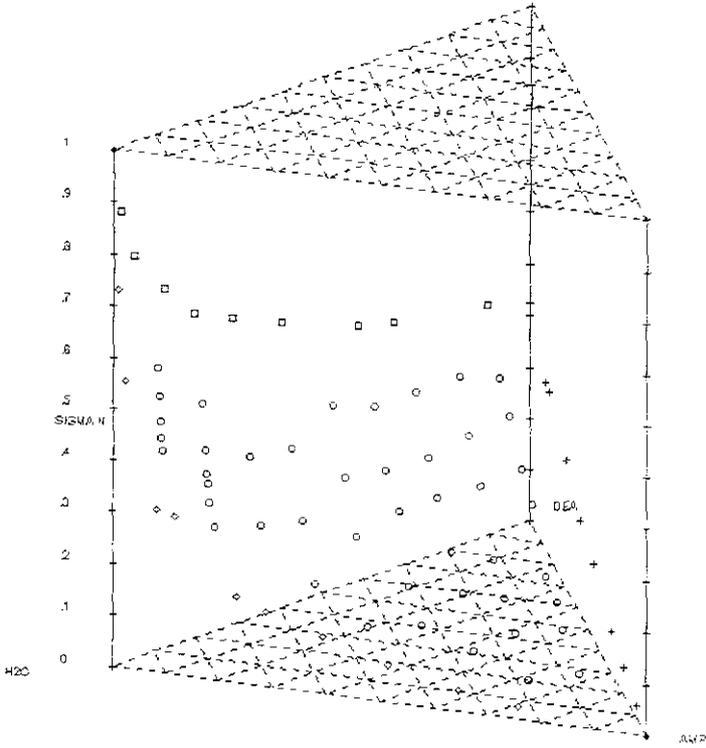


Figura 4.19 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K, Primera perspectiva.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

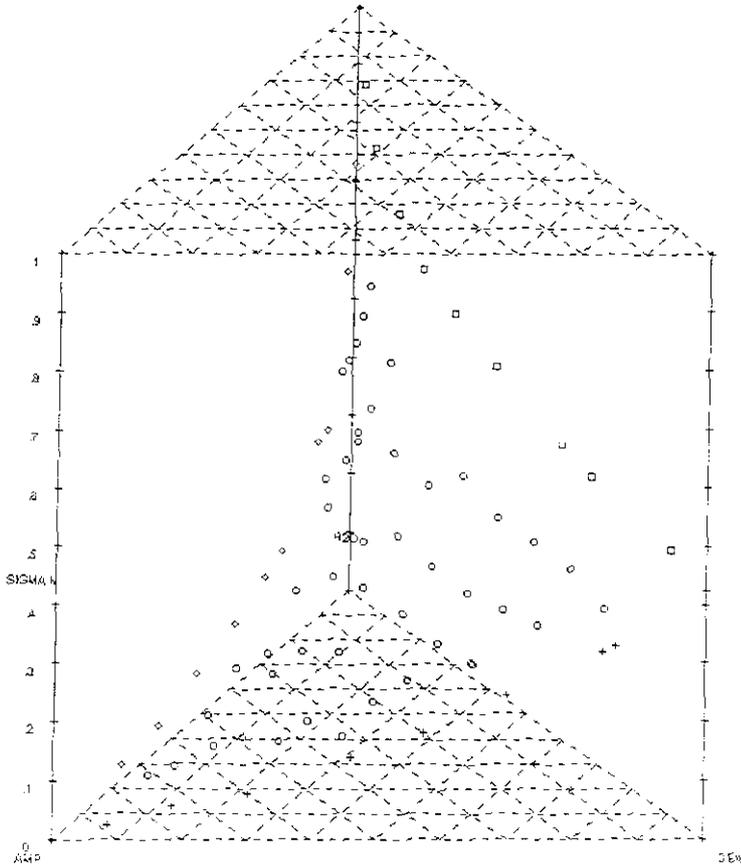


Figura 4.20 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Segunda perspectiva.

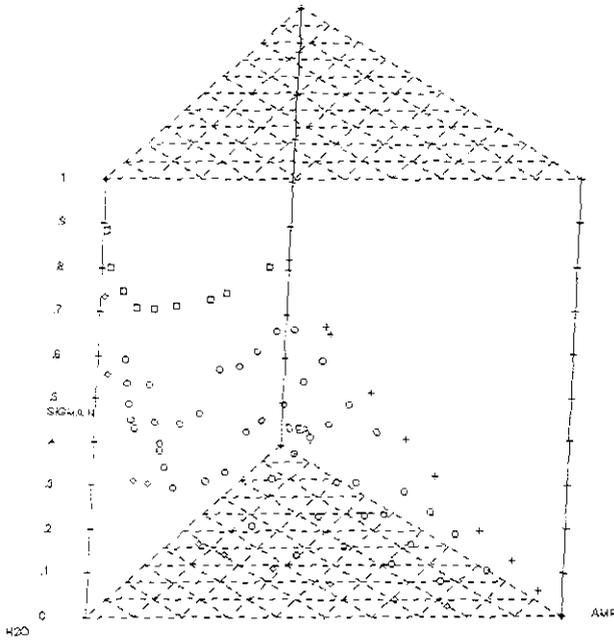


Figura 4.21 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA-H₂O, a 323.15 K. Tercera perspectiva.

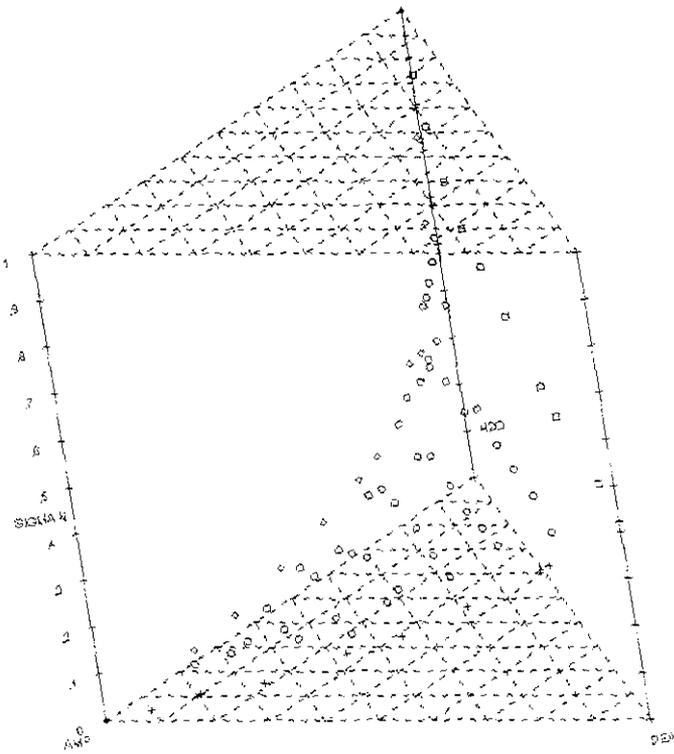


Figura 4.22 Valores de tensión superficial normalizada del sistema AMP+DEA+H₂O, a 323.15 K. Cuarta perspectiva.

Se puede observar de todas las figuras de esta sección que si unimos cada punto experimental con sus vecinos próximos, se obtendría una malla que definiría una superficie, dicha superficie seguirá una determinada funcionalidad con la concentración de los diferentes componentes, a cada temperatura estudiada.

En el diagrama del prisma, se puede observar como los puntos experimentales de los tres sistemas binarios se encuentran en las tres caras laterales del prisma, mientras los puntos experimentales del sistema ternario se ubican en el interior del prisma.

En los diagramas se nota claramente como la AMP abate la tensión superficial del agua de manera más significativa que la DEA.

El comportamiento de la curva de tensión superficial de la AMP+DEA, sigue una tendencia monotonica más regular, decreciendo desde la tensión superficial de la DEA hasta la tensión superficial de la AMP, esto es de esperarse, debido a que se están mezclando dos sustancias que tienen estructuras moleculares similares.

Creemos que estos diagramas tienen una gran potencialidad para describir las propiedades termofísicas de sistemas ternarios, ya que por ejemplo, se pueden representar otras propiedades, tales como: densidad, volumen de exceso, viscosidad, índice de refracción, etc. Por lo que este tipo de diagramas contribuirá en la investigación científica para entender los diversos comportamientos de este tipo de sistemas.

Como una muestra de lo dicho anteriormente, a continuación se muestran los diagramas en forma de prisma para la densidad y el volumen de exceso calculados con los parámetros de la tabla 4.1, para el sistema ternario estudiado en este trabajo junto con sus respectivos sistemas binarios, a la temperatura de 323.15 K.

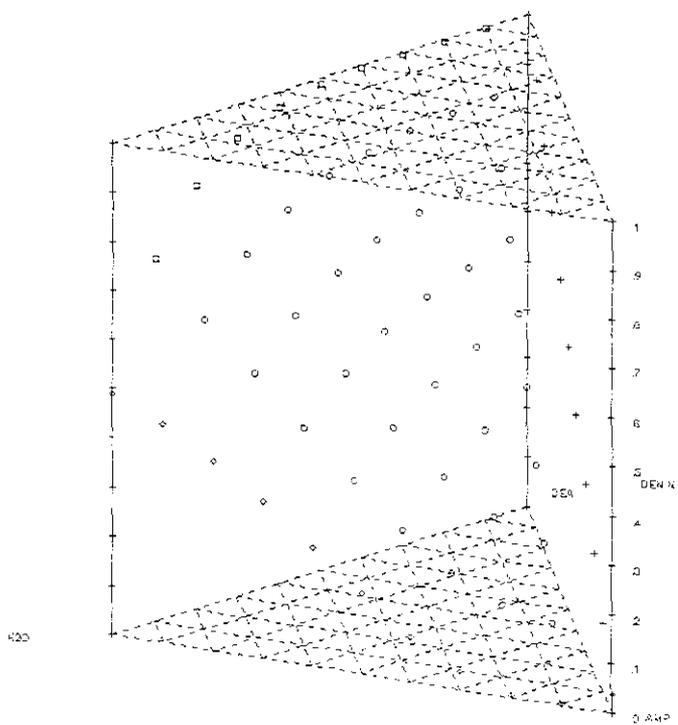


Figura 4.23 Densidad normalizada del sistema x_1 AMP- x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K.

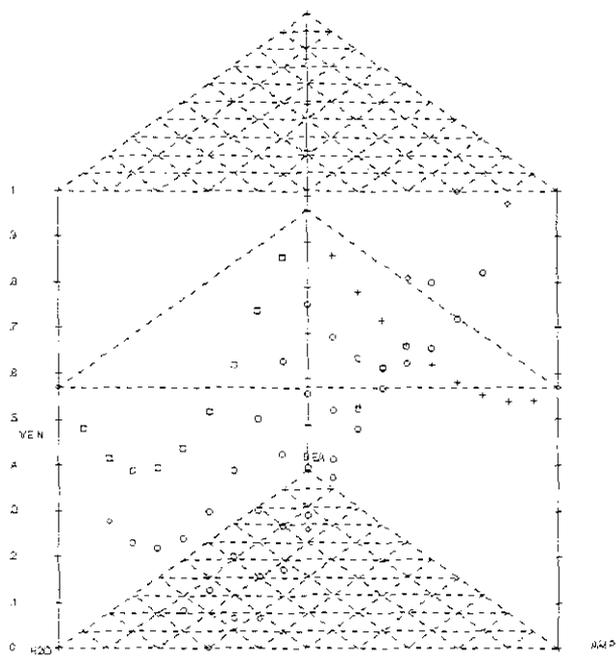


Figura 4.24 Volumen de exceso normalizado del sistema $x_1\text{AMP} + x_2\text{DEA} + (1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$. a 323.15 K.

4.4. Determinación de la isoterma de adsorción de Gibbs para los sistemas binarios estudiados en este trabajo.

Para realizar los cálculos de la isoterma de adsorción de Gibbs, primero se considerarán los sistemas binarios como si fuesen ideales, utilizando coeficientes de actividad iguales a la unidad, para lo cual se usará la ecuación (1.98) del capítulo 1. Posteriormente se considerarán las mezclas binarias como no ideales recurriendo al concepto de actividad, utilizando un coeficiente de actividad distinto de la unidad, y entonces se utilizará la ecuación (1.93) descrita también en el capítulo 1.

Caso I: Las mezclas binarias se consideran ideales.

La ecuación empleada es:

$$\Gamma_1^{(2)} = -\frac{d\sigma}{RTd \ln x_1} \quad (1.98)$$

Se recuerda que se está considerando que el componente 1 es el que tiene la menor tensión superficial, y el componente 2 es el que tiene la mayor tensión superficial. Para realizar el cálculo de la adsorción, representada por $\Gamma_1^{(2)}$, se necesita calcular la derivada de la tensión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración en fracción molar del componente 1, pero los resultados experimentales para los sistemas binarios AMP+DEA, AMP+H₂O y DEA+H₂O presentados anteriormente son discretos, por lo cual, antes de calcular esta derivada, se necesitan ajustar los puntos a algún polinomio o función, de tal manera que teniendo la función más cercana a los puntos experimentales, ésta se pueda derivar para obtener entonces el exceso superficial o isoterma de adsorción de Gibbs, los ajustes se realizaron con el software "Curve Expert 1.3", el cual tiene la facilidad de ajustar varias funciones y clasificarlas, poniendo en primer lugar aquella que tenga la menor desviación estándar.

La función que resultó después de hacer el ajuste para todas las curvas de los tres sistemas binarios, tiene la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{a}{(1 + e^{b \cdot c \cdot \ln x_1})^{1/d}} \quad (4.5)$$

donde a , b , c y d son los parámetros ajustados, e es la función exponencial y x_1 es la concentración en fracción molar del componente 1.

Por lo cual, la derivada de la tensión superficial con respecto al logaritmo de la concentración del componente 1 tiene la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{d \ln x_1} = \frac{a(1 + e^{b \cdot c \cdot \ln x_1})^{-\frac{1+d}{d}}}{d} \cdot c e^{b \cdot c \cdot \ln x_1} \quad (4.6)$$

En las tablas 4.21, 4.22 y 4.23 se presentan los parámetros ajustados de la ecuación (4.6) para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo con su respectiva desviación estándar y coeficiente de correlación.

Tabla 4.21 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6), del sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.

T/K	a	b	c	d	Desviación estándar/($mN \cdot m^{-1}$)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	46.298251	0.25155663	-1.0286720	1.98037300	0.16	0.9997	10
333.15	45.520545	0.29861884	-1.0085105	1.96074520	0.12	0.9998	10
343.15	44.634517	-0.1544568	-0.9339733	1.37544910	0.12	0.9998	10
353.15	43.732909	-0.4774192	-0.8935441	1.03554080	0.08	0.9999	10
363.15	42.850696	-0.6718975	-0.8633050	0.85504148	0.12	0.9998	10
373.15	41.995747	-0.7552628	-0.8445800	0.76880758	0.21	0.9995	10

Tabla 4.22 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6), del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

T/K	a	b	c	d	Desviación estándar/($mN \cdot m^{-1}$)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	67.444467	9.1325404	-1.6285312	11.283437	0.45	0.9995	12
333.15	65.686583	9.5608102	-1.7030044	11.687527	0.46	0.9995	12
343.15	63.910859	9.8314590	-1.7525113	11.888432	0.52	0.9994	12
353.15	62.119098	10.064684	-1.7955418	11.949797	0.57	0.9993	12
363.15	60.270154	10.431864	-1.861466	12.264881	0.58	0.9992	11
373.15	58.384923	10.405000	-1.857372	12.089735	0.58	0.9992	11

Tabla 4.23 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln x_1$, empleando la ecuación (4.6), del sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

T/K	a	b	c	d	Desviación estándar/($mN \cdot m^{-1}$)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	67.983134	1.65387690	-0.6084631	4.8071194	0.21	0.9997	11
333.15	66.606444	0.84011958	-0.4937627	3.1986225	0.11	0.9998	10
343.15	64.816690	0.68000827	-0.4975716	2.9489567	0.24	0.9994	10
353.15	62.912579	0.75524528	-0.5312586	3.1637130	0.23	0.9994	10
363.15	60.807669	0.97814094	-0.6021882	3.7259132	0.11	0.9990	9
373.15	58.844957	1.41706280	-0.7007568	4.8585647	0.13	0.9998	9

Con los parámetros de las tablas anteriores se determina el exceso superficial para cada sistema binario empleando las ecuaciones (4.6) y (1.98).

Hay que aclarar, que los parámetros de los ajustes anteriores, tienen un intervalo de validez de [0, 0.95] en concentración en fracción molar del componente 1.

Tabla 4.24 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, considerando que el sistema se comporta idealmente.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1390	1.1955	1.2065	1.1571	1.1209	1.0986	1.0853
0.1583	1.3251	1.3315	1.2724	1.2302	1.2026	1.1854
0.3035	2.0857	2.0487	1.9480	1.8774	1.8175	1.7729
0.4300	2.5233	2.4488	2.3447	2.2674	2.1899	2.1263
0.5398	2.7914	2.6887	2.5951	2.5200	2.4328	2.3560
0.6996	3.0569	2.9214	2.8532	2.7882	2.6935	2.6018
0.8173	3.1873	3.0328	2.9860	2.9309	2.8339	2.7340
0.9147	3.2634	3.0981	3.0690	3.0228	2.9252	2.8196
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 4.25 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema se comporta idealmente.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0100	2.5815	2.4939	2.3978	2.3161	2.2262	2.1184
0.0226	2.6379	2.5260	2.4171	2.3232	2.2184	2.1097
0.0838	2.2914	2.1771	2.0723	1.9796	1.8795	1.7837
0.1159	2.1926	2.0812	1.9794	1.8888	1.7918	1.6995
0.2323	1.9885	1.8846	1.7897	1.7041	1.6144	1.5293
0.2852	1.9312	1.8296	1.7368	1.6527	1.5652	1.4821
0.3916	1.8455	1.7475	1.6579	1.5761	1.4919	1.4118
0.5140	1.7748	1.6798	1.5929	1.5131	1.4316	1.3542
0.6452	1.7177	1.6252	1.5405	1.4624	1.3831	1.3077
0.759	1.6780	1.5873	1.5041	1.4271	1.3495	1.2755
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 4.26 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema se comporta idealmente.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0191	0.9455	0.8393	0.7623	0.6889	0.6045	0.5345
0.0497	1.2890	1.1214	1.0396	0.9678	0.8972	0.8423
0.1230	1.5764	1.3891	1.3150	1.2509	1.2026	1.1616
0.1939	1.6864	1.5098	1.4441	1.3846	1.3465	1.3048
0.2846	1.7562	1.5989	1.5421	1.4862	1.4539	1.4060
0.4054	1.8013	1.6685	1.6208	1.5675	1.5377	1.4794
0.5875	1.8292	1.7268	1.6890	1.6372	1.6068	1.5340
0.6720	1.8347	1.7440	1.7098	1.6583	1.6269	1.5481
0.8979	1.8388	1.7738	1.7470	1.6956	1.6607	1.5687
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

En la figura 4.25 se muestran en forma gráfica los resultados de las tablas 4.24, 4.25 y 4.26.

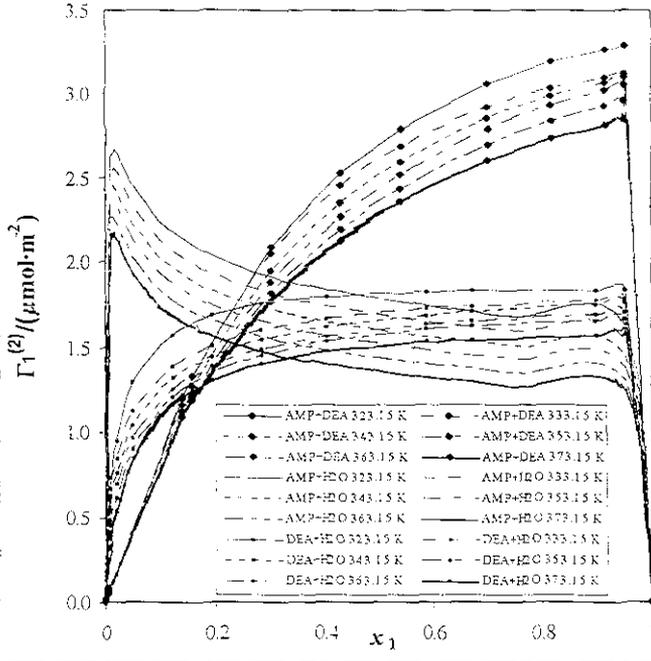


Figura 4.25 Isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial relativo como función de la concentración del componente 1 para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo.

En la figura anterior, los puntos marcados con rombos y círculos no representan puntos experimentales, únicamente se colocan en esta figura para diferenciar los diferentes sistemas estudiados en este trabajo. Se observa que el sistema AMP+H₂O, es el sistema más alejado de la idealidad, la interfase se satura muy rápidamente de moléculas de AMP, posteriormente se observa que las moléculas de AMP se empiezan a desorber. Para el caso del sistema DEA+H₂O, se observa como las moléculas de DEA saturan la interfase, y una vez saturada la interfase ya no existe una adsorción significativa, pero a su vez tampoco existe una desorción, por lo que la concentración en la superficie permanece prácticamente constante. El sistema AMP+DEA es el sistema más cercano a la idealidad de los tres aquí presentados, se observa como la interfase nunca llega a saturarse, por lo cual la adsorción es continua a medida que se incrementa el número de moléculas de AMP en la interfase.

Caso II. Las mezclas binarias se consideran como no ideales, por lo que se usará el concepto de actividad.

La ecuación empleada es:

$$\Gamma_i^{(2)} = - \frac{d\sigma}{RTd \ln a_1} \quad (1.93)$$

Nuevamente, se puede observar que para realizar el cálculo de la adsorción representada por $\Gamma_i^{(2)}$, se necesita calcular la derivada de la tensión superficial, pero ahora con respecto al logaritmo natural de la actividad del componente 2. Para calcular la actividad de la mezcla binaria, se necesita conocer el coeficiente de actividad de cada componente, el coeficiente de actividad se calcula con el modelo de contribución de grupos de UNIFAC. Los resultados de los coeficientes de actividad para las mezclas estudiadas en este trabajo se presentan en el capítulo 5.

La función que resultó después de hacer el ajuste para todas las curvas de los tres sistemas binarios, tiene la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{\alpha}{(1 + e^{b - c \ln a_1})^{1/d}}, \quad (4.7)$$

donde: α , b , c y d son los parámetros ajustados, e es la función exponencial y a_1 es la actividad del componente 1 (el componente con menor tensión superficial). Por lo cual, la derivada de la tensión superficial con respecto al logaritmo de la concentración del componente 2 tiene la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{d \ln a_1} = \frac{\alpha(1 + e^{b - c \ln a_1})^{-(1+d)/d} / c e^{b - c \ln a_1}}{d} \quad (4.8)$$

En las tablas 4.27, 4.28 y 4.29, se presentan los parámetros ajustados de la ecuación (4.8), para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo, con sus respectivas desviaciones estándar y coeficientes de correlación.

Tabla 4.27 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$ empleando la ecuación (4.8), para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.

T/K	α	b	c	d	Desviación estándar/(mN·m ⁻²)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	46.266541	-0.2342680	-1.1247670	1.38556120	0.15	0.9998	11
333.15	45.484556	-0.3907190	-1.0757473	1.17802610	0.12	0.9998	11
343.15	44.605890	-0.8781025	-1.0034892	0.76644116	0.13	0.9998	11
353.15	43.709222	-1.4620271	-0.9570752	0.44340297	0.13	0.9998	11
363.15	42.814460	-1.4785354	-0.9393624	0.42297124	0.17	0.9997	11
373.15	41.912021	-1.9562965	-0.9013634	0.26310939	0.23	0.9994	11

Tabla 4.28 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$ empleando la ecuación (4.8), para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	66.698692	9.8121729	-3.3243740	10.781814	2.27	0.9901	12
333.15	64.992165	9.6600226	-3.3091826	10.523451	2.23	0.9901	12
343.15	63.253702	9.4407833	-3.2715950	10.190985	2.18	0.9902	12
353.15	61.490046	9.2485495	-3.2373936	9.8206553	2.14	0.9902	12
363.15	59.679259	9.1787383	-3.2383270	9.6717023	2.09	0.9902	11
373.15	57.812158	8.8667419	-3.1523931	9.2524815	1.99	0.9907	11

Hay que señalar que las desviaciones estándar de los ajustes para el sistema AMP+H₂O son un poco más altas que para el caso de los sistemas AMP+DEA y DEA+H₂O. Esto se debe a que este sistema en particular se aleja más de la idealidad, y los parámetros de UNIFAC no son los más idóneos para representar esta molécula, hay que hacer notar que en el artículo de Gemhling et al. (1982), en donde se consultaron los parámetros de UNIFAC, no se encontraban los parámetros R_k y Q_k que tienen que ver con el volumen y el área superficial, por ello se calcularon, el procedimiento de cálculo se encuentra detallado en el apéndice H, donde se obtienen valores de R_k=0.9143 y Q_k=0.696.

Tabla 4.29 Resultados de la correlación de los datos experimentales de tensión superficial como función de $\ln a_1$ empleando la ecuación (4.8), para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	67.837748	9.5813770	-1.7194653	25.584588	0.41	0.9988	11
333.15	66.094008	10.187152	-2.0533915	30.435161	0.25	0.9995	10
343.15	64.211215	9.2046425	-1.8747528	25.864372	0.24	0.9996	10
353.15	62.570385	9.0776763	-1.9209568	25.957617	0.26	0.9996	10
363.15	60.709353	5.5805703	-1.2628444	16.324234	0.24	0.9995	9
373.15	58.776343	5.9908826	-1.4335936	18.083342	0.24	0.9995	9

Con los parámetros de las tablas anteriores, se determina el exceso superficial para cada sistema binario empleando las ecuaciones (4.8) y (1.93).

Tabla 4.30 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1390	1.3077	1.3002	1.2589	1.2170	1.1985	1.1722
0.1583	1.4623	1.4471	1.3948	1.3455	1.3217	1.2887
0.3035	2.3858	2.3172	2.2069	2.1215	2.0594	1.9850
0.4300	2.9279	2.8275	2.6971	2.6025	2.5115	2.4138
0.5398	3.2679	3.1488	3.0154	2.9230	2.8106	2.6997
0.6996	3.6269	3.4903	3.3662	3.2863	3.1475	3.0249
0.8173	3.8222	3.6777	3.5665	3.5001	3.3441	3.2171
0.9147	3.9546	3.8057	3.7080	3.6545	3.4854	3.3563
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 4.31 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0100	5.5696	5.3416	5.1115	4.9075	4.6788	4.4241
0.0226	5.0536	4.8677	4.6909	4.5310	4.3423	4.1506
0.0838	4.4990	4.3094	4.1319	3.9680	3.7840	3.6054
0.1159	4.4701	4.2773	4.0970	3.9301	3.7441	3.5639
0.2323	4.3579	4.1667	3.9874	3.8204	3.6358	3.4573
0.2852	4.2700	4.0830	3.9075	3.7434	3.5623	3.3874
0.3916	4.0581	3.8819	3.7159	3.5592	3.3878	3.2221
0.5140	3.8051	3.6414	3.4865	3.3386	3.1787	3.0239
0.6452	3.5579	3.4055	3.2610	3.1214	2.9725	2.8279
0.7590	3.3737	3.2291	3.0917	2.9578	2.8168	2.6795
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 4.32 Resultados de la isoterma de adsorción de Gibbs, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, considerando que el sistema tiene un comportamiento no ideal.

x_1	$\Gamma_1^{(2)}/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$					
	323.15 K	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0191	1.3774	1.2226	1.2226	1.1516	0.9198	0.8422
0.0497	1.4366	1.3836	1.3732	1.3227	1.1286	1.0903
0.1230	1.4037	1.3765	1.3708	1.3293		
0.1939	1.3633	1.3412	1.3375	1.2994	1.2307	1.2091
0.2846	1.3174	1.2981	1.2945	1.2590	1.2185	1.1964
0.4054	1.2700	1.2525	1.2479	1.2142	1.1904	1.1671
0.5875	1.2214	1.2054	1.1991	1.1668	1.1519	1.1276
0.6720	1.2055	1.1900	1.1829	1.1510	1.1378	1.1133
0.8979	1.1758	1.1608	1.1522	1.1209	1.1097	1.0847
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Los parámetros de los ajustes anteriores, tienen un intervalo de validez de [0, 0.95] en la actividad del componente 1.

En la figura 4.26, se muestran en forma gráfica los resultados de las tablas 4.30, 4.31 y 4.32.

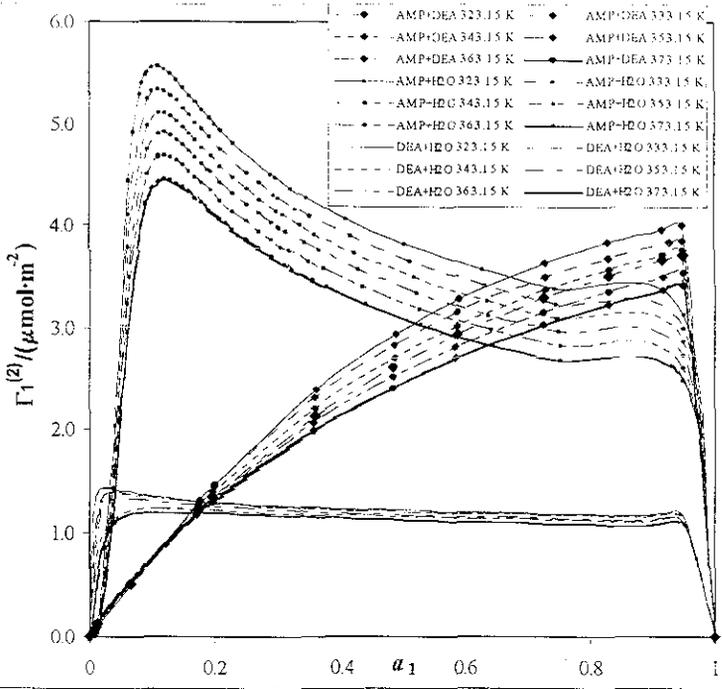
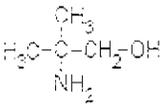


Figura 4.26 Isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial relativo como función de la actividad del componente 1, a varias temperaturas, para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo.

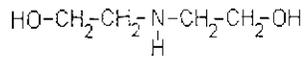
El abatimiento de la tensión superficial del agua cuando se agregan moléculas de AMP y/o DEA tiene que ver con la estructura química de estas alcanolaminas, y a propiedades como la masa molecular y la densidad. Este comportamiento se observa en las gráficas de tensión superficial como función de la concentración en fracción molar de los sistemas binarios AMP+H₂O y DEA+H₂O (Figuras 4.14 y 4.15). A continuación se presentan las características químicas y propiedades físicas de la AMP y la DEA.

La molécula de AMP tiene la siguiente estructura:



La AMP tiene una masa molecular de $89.137 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una densidad de $917.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a 313.15 K.

La molécula de DEA tiene la siguiente estructura:



La DEA tiene una masa molecular de $105.136 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una densidad de $1084.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a 313.15 K.

Por lo anterior, se observa que las moléculas de AMP son más compactas y menos pesadas que las moléculas de DEA, por lo cual, se difunden rápidamente del seno del líquido hacia la superficie, teniendo una mayor adsorción en la superficie y provocando un abatimiento considerable en la tensión superficial. A las moléculas de DEA por su parte, les cuesta más trabajo el alojarse en la superficie, por ser moléculas más grande, pesadas y extendidas, por lo cual, no manifiestan la misma tendencia tensoactiva que presenta la AMP, siendo para la DEA menor, y por consiguiente, teniendo una menor adsorción en la superficie (Figuras 4.14, 4.15, 4.25 y 4.26). Otro factor importante que hay que tomar en cuenta, es la interacción por puentes de hidrógeno entre las moléculas de AMP y DEA con el agua, que como se sabe, son interacciones fuertes. Así, las moléculas de AMP forman puentes de hidrógeno con los grupos NH_2 y OH , sin embargo, los grupos metilo de alguna manera ocasionan un impedimento estérico para que se formen los puentes de hidrógeno, por lo que la molécula de AMP no está tan fuertemente ligada a las moléculas de agua en el seno del líquido como las moléculas de DEA. La molécula de DEA forma puentes de hidrógeno con el agua por medio de dos grupos OH y un grupo NH . Los enlaces con el agua son mayores que para el caso de las moléculas de AMP, por lo que tiene una mayor dificultad para migrar a la superficie.

En general, el tipo de mezclas que forman las alcanolaminas con el agua se denominan de tipo asociativo.

CAPÍTULO 5

COMPARACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL EXPERIMENTAL DE LOS SISTEMAS BINARIOS Y TERNARIO ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO CON LA TENSIÓN SUPERFICIAL CALCULADA CON EL MODELO PROPUESTO

5.1. Validación del modelo.

Con la finalidad de validar el modelo, descrito en el capítulo 2, para calcular la tensión superficial de mezclas binarias y ternarias, se llevará a cabo la comparación de valores experimentales de tensión superficial con valores calculados por el modelo para 4 sistemas binarios diferentes, se seleccionaron sistemas que tuvieran diferentes grupos moleculares entre ellos, para así poder establecer que el modelo funciona tanto para sistemas que se acercan a la idealidad como para los que se alejan de ella, los sistemas utilizados fueron:

- 1) Aromático+Aromático-Sustituido: Benceno+Nitrobenceno. A dos temperaturas.
- 2) No-Polar+No-Polar: n-Hexadecano+n-Eicosano. A cuatro temperaturas.
- 3) No-Polar+Polar: n-Pentano+Butanonitrilo. A dos temperaturas.
- 4) Polar+Polar: Isobutanol+n-Decanol. A una temperatura.

En las tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, se presentan los resultados obtenidos. En estas tablas x_i representa la concentración en fracción molar del componente i en la fase bulto líquida, x_i^{σ} es la concentración en fracción molar del componente i en la interfase, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la fase bulto líquida, obtenido con **UNIFAC**, y γ_i^{σ} es el coeficiente de actividad del componente i en la interfase, también obtenido con **UNIFAC**.

Como se puede notar estas tablas presentan la comparación para cuatro sistemas binarios, a 9 temperaturas, con un total de 68 puntos experimentales, el promedio de los errores relativos absolutos de los 68 puntos experimentales es de 0.96 %.

De los resultados presentados, se observa que el error relativo más alto es de 4.54 %, y el menor es de 0.03 %, lo cual permite establecer que el modelo propuesto es capaz de representar no sólo cualitativa sino cuantitativamente el comportamiento experimental observado para estos sistemas. En todos los sistemas se observa que la concentración del componente i en la superficie siempre es mayor que la concentración correspondiente al bulto.

Tabla 5.1 Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 Benceno+(1- x_1)Nitrobenceno.

293.15 K								
$x_1^{[a]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[a]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1152	1.3778	1.0042	0.2897	1.2520	1.0292	40.72	40.83	-0.26
0.2003	1.3133	1.0133	0.4616	1.1519	1.0825	39.13	39.05	0.20
0.3335	1.2243	1.0397	0.6526	1.0681	1.1916	36.97	36.60	1.00
0.4254	1.1711	1.0684	0.7407	1.0396	1.2682	35.68	35.16	1.45
0.5333	1.1170	1.1160	0.8153	1.0209	1.3515	34.25	33.70	1.61
0.6320	1.0757	1.1765	0.8664	1.0113	1.4210	33.01	32.53	1.47
0.7285	1.0431	1.2563	0.9068	1.0056	1.4849	31.75	31.49	0.81
0.8177	1.0204	1.3546	0.9393	1.0024	1.5428	30.78	30.60	0.58
0.9117	1.0051	1.4932	0.9709	1.0006	1.6056	29.67	29.70	-0.09
303.15 K								
$x_1^{[a]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[a]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1152	1.3692	1.0042	0.2845	1.2494	1.0276	39.15	39.63	-1.23
0.2228	1.2903	1.0164	0.4927	1.1330	1.0943	37.05	37.41	-0.98
0.3335	1.2189	1.0390	0.6449	1.0691	1.1819	35.43	35.40	0.07
0.4374	1.1606	1.0716	0.7438	1.0377	1.2650	34.07	33.78	0.85
0.5333	1.1141	1.1138	0.8101	1.0215	1.3366	32.82	32.47	1.05
0.6320	1.0738	1.1728	0.8625	1.0116	1.4046	31.65	31.29	1.15
0.7285	1.0420	1.2505	0.9042	1.0058	1.4673	30.61	30.24	1.22
0.8217	1.0190	1.3507	0.9391	1.0024	1.5269	29.58	29.29	0.98
0.9118	1.0049	1.4797	0.9702	1.0006	1.5862	28.54	28.41	0.46

Tabla 5.2 Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

323.15 K								
$x_1^{[b]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[b]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1019	0.9828	0.9998	0.1223	0.9835	0.9997	26.28	26.38	-0.37
0.2921	0.9887	0.9983	0.3373	0.9900	0.9977	26.05	26.11	-0.22
0.4041	0.9918	0.9967	0.4561	0.9930	0.9957	25.85	25.95	-0.38
0.4818	0.9936	0.9952	0.5354	0.9948	0.994	25.71	25.84	-0.49
0.6013	0.9961	0.9923	0.6523	0.9970	0.9908	25.69	25.66	0.11
0.7029	0.9978	0.9892	0.7470	0.9984	0.9876	25.43	25.52	-0.33
0.8987	0.9997	0.9813	0.9177	0.9998	0.9804	25.28	25.23	0.20
333.15 K								
$x_1^{[b]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[b]}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1019	0.9828	0.9998	0.1201	0.9834	0.9997	25.51	25.45	0.24
0.2921	0.9887	0.9983	0.3327	0.9899	0.9978	25.24	25.20	0.15
0.4041	0.9918	0.9967	0.4510	0.9929	0.9958	25.13	25.06	0.30
0.4818	0.9936	0.9952	0.5302	0.9947	0.9941	24.96	24.95	0.03
0.6013	0.9961	0.9923	0.6475	0.9969	0.9910	24.83	24.79	0.15
0.7029	0.9978	0.9892	0.7429	0.9983	0.9878	24.55	24.66	-0.43
0.8987	0.9997	0.9813	0.9160	0.9998	0.9805	24.36	24.39	-0.12

(Tabla 5.2 continuación)

343.15 K								
$x_1^{[b]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[b]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1019	0.9828	0.9998	0.1197	0.9834	0.9997	24.59	24.58	0.04
0.2921	0.9887	0.9983	0.3317	0.9899	0.9978	24.39	24.33	0.24
0.4041	0.9918	0.9967	0.4498	0.9929	0.9959	24.20	24.19	0.06
0.4818	0.9936	0.9952	0.5290	0.9947	0.9942	24.04	24.08	-0.17
0.6013	0.9961	0.9923	0.6463	0.9969	0.9910	23.89	23.92	-0.13
0.7029	0.9978	0.9892	0.7419	0.9983	0.9878	23.64	23.79	-0.61
0.8987	0.9997	0.9813	0.9156	0.9998	0.9805	23.53	23.52	0.05
353.15 K								
$x_1^{[b]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[b]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1019	0.9828	0.9998	0.1219	0.9835	0.9997	23.88	23.78	0.42
0.2921	0.9887	0.9983	0.3365	0.9900	0.9978	23.54	23.49	0.19
0.4041	0.9918	0.9967	0.4553	0.9930	0.9958	23.45	23.33	0.53
0.4818	0.9936	0.9952	0.5345	0.9948	0.9940	23.29	23.21	0.35
0.6013	0.9961	0.9923	0.6514	0.9970	0.9908	23.19	23.03	0.71
0.7029	0.9978	0.9892	0.7463	0.9983	0.9877	22.98	22.87	0.48
0.8987	0.9997	0.9813	0.9174	0.9998	0.9804	22.67	22.57	0.45

Tabla 5.3 Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 n-Pentano+(1- x_1)Butanonitrilo.

293.15 K								
$x_1^{[c]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[c]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1022	3.1409	1.0109	0.3066	2.1791	1.1120	24.28	25.09	-3.34
0.2046	2.6011	1.0462	0.7614	1.1581	2.4525	22.37	22.32	0.23
0.2995	2.2059	1.1061	0.8807	1.0457	3.9545	20.82	20.21	2.92
0.5015	1.6061	1.3712	0.9302	1.0170	5.1722	18.50	18.13	2.01
0.6026	1.3966	1.6302	0.9394	1.0130	5.4720	17.18	17.67	-2.83
0.7997	1.1162	2.7973	0.9542	1.0077	6.0134	16.85	17.08	-1.34
0.8961	1.0356	4.2743	0.9676	1.0039	6.5893	16.45	16.73	-1.69
303.15 K								
$x_1^{[c]}$	γ_1	γ_2	x_1^σ	γ_1^σ	γ_2^σ	$\sigma_{EXP}^{[c]}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}/(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1022	3.0674	1.0108	0.3002	2.1599	1.1055	23.75	24.03	-1.18
0.2046	2.5453	1.0457	0.7272	1.1915	2.1706	21.86	21.32	2.47
0.2995	2.1630	1.1048	0.8639	1.0548	3.5219	19.87	19.23	3.23
0.5015	1.5827	1.3649	0.9220	1.0196	4.6852	17.90	17.09	4.54
0.6026	1.3801	1.6169	0.9329	1.0148	4.9786	16.55	16.59	-0.26
0.7997	1.1103	2.7294	0.9508	1.0082	5.5315	16.12	15.93	1.15
0.8961	1.0334	4.0927	0.9661	1.0040	6.0915	15.60	15.56	0.27

Tabla 5.4 Resultados de los cálculos realizados con el modelo propuesto para el sistema x_1 Isobutanol-(1- x_1)n-Decanol.

298.15 K								
$x_1^{[a]}$	γ_1	γ_2	x_1^{σ}	γ_1^{σ}	γ_2^{σ}	$\sigma_{EXP}^{[d]}(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{CALC}(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1724	1.0612	1.0014	0.2468	1.0544	1.0031	27.72	27.48	0.86
0.2834	1.0511	1.0043	0.3909	1.0412	1.0092	27.38	26.91	1.73
0.4003	1.0403	1.0097	0.5287	1.0287	1.0197	26.77	26.26	1.91
0.5080	1.0306	1.0177	0.6420	1.0190	1.0336	26.25	25.63	2.37
0.5985	1.0226	1.0276	0.7269	1.0123	1.0484	25.67	25.08	2.32
0.6984	1.0145	1.0429	0.8097	1.0067	1.0681	25.01	24.45	2.26
0.7995	1.0074	1.0653	0.8825	1.0029	1.0911	24.28	23.79	2.02
0.8929	1.0024	1.0949	0.9412	1.0008	1.1149	23.54	23.17	1.57

[a] Suri et al., 1968.

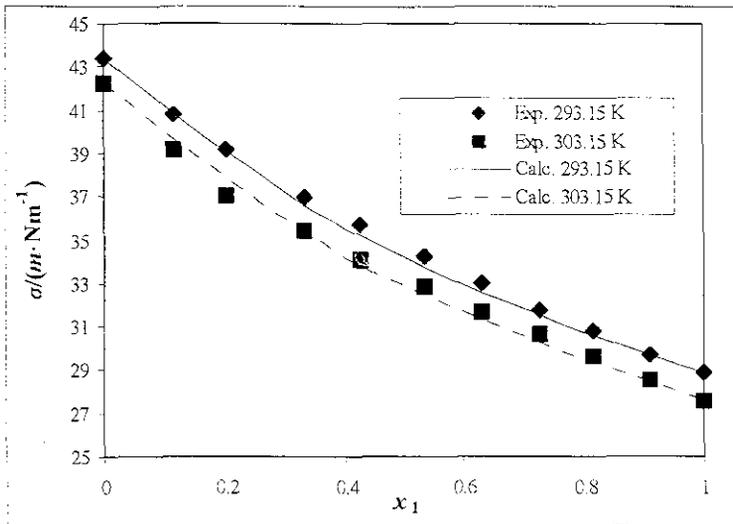
[b] Águila-Hernández. 1987.

[c] Águila-Hernández et al., 1995.

[d] Lam et al., 1973.

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

A continuación se muestran las gráficas de las comparaciones para los sistemas antes mencionados.



Figuras 5.1 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 Benceno+(1- x_1)Nitrobenceno.

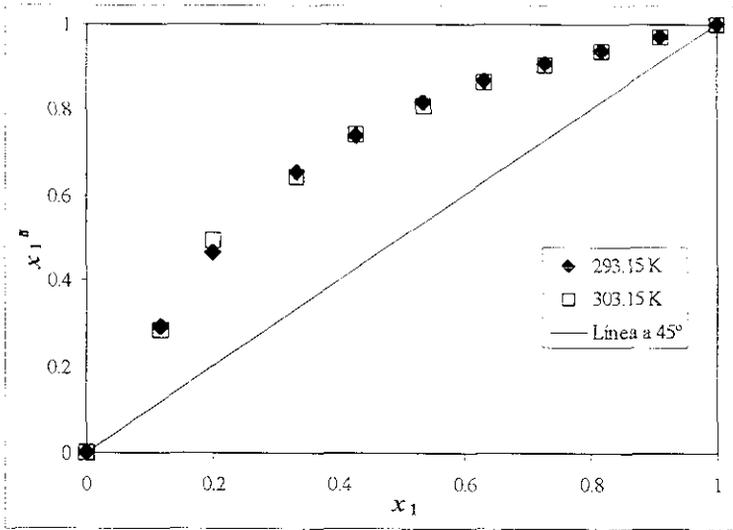
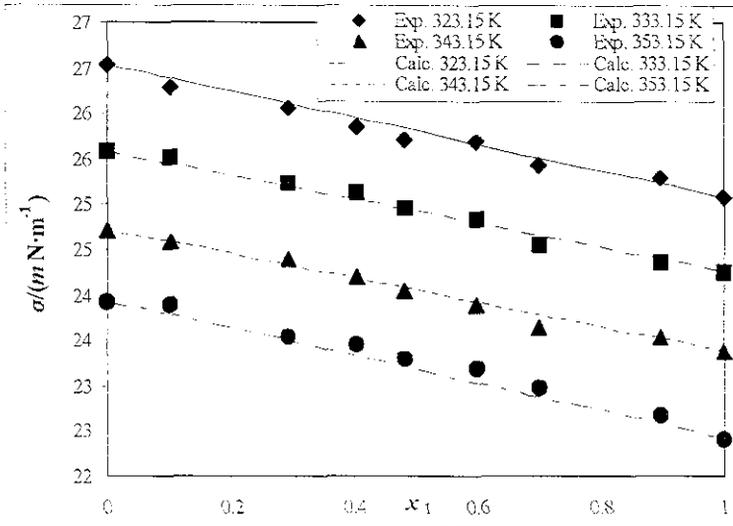


Figura 5.2 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 Benceno+(1- x_1)Nitrobenceno.



Figuras 5.3 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

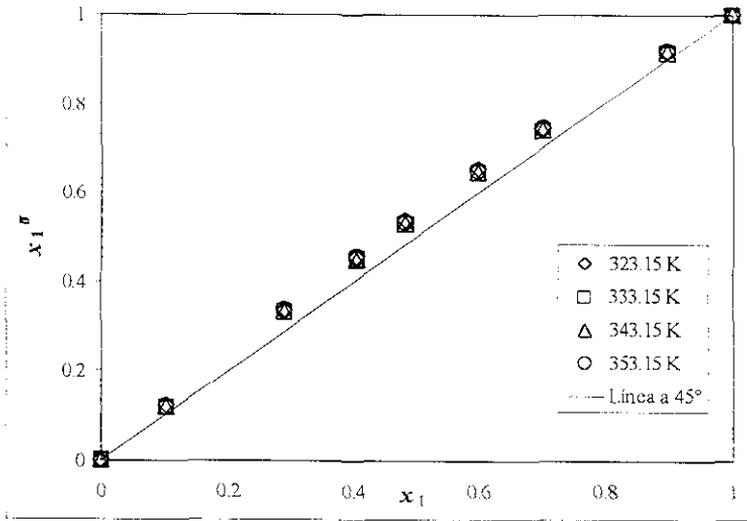


Figura 5.4 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

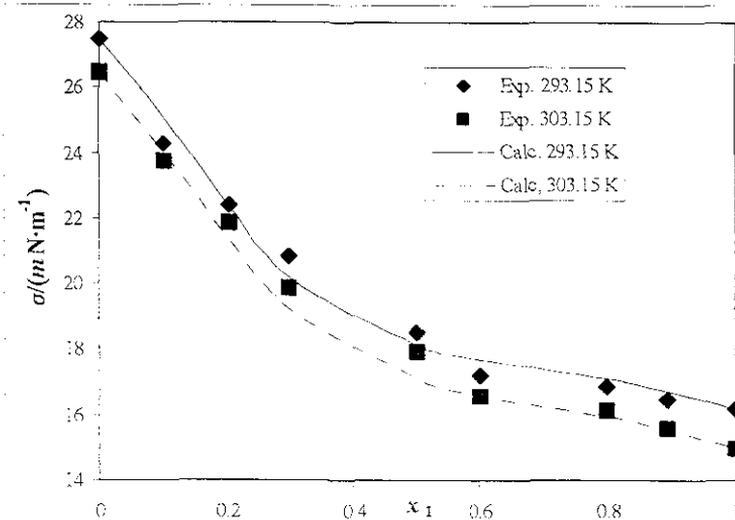


Figura 5.5 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 n-Pentano+(1- x_1)n-Butanonitrilo.

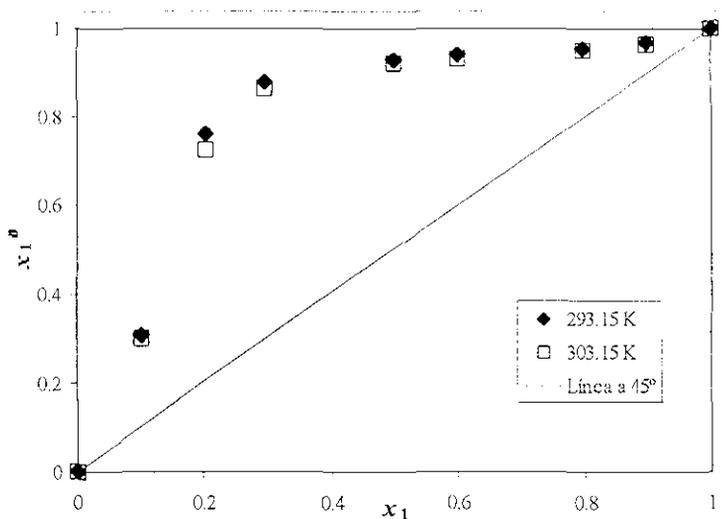


Figura 5.6 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema x_1 n-Pentano+(1- x_1) Butanonitrilo.

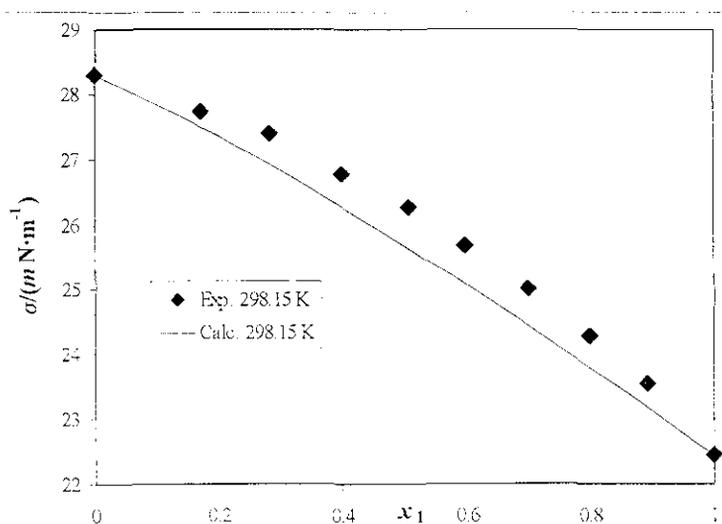


Figura 5.7 Tensión superficial como función de la concentración, para el sistema x_1 Isobutanol+(1- x_1) n-Decano).

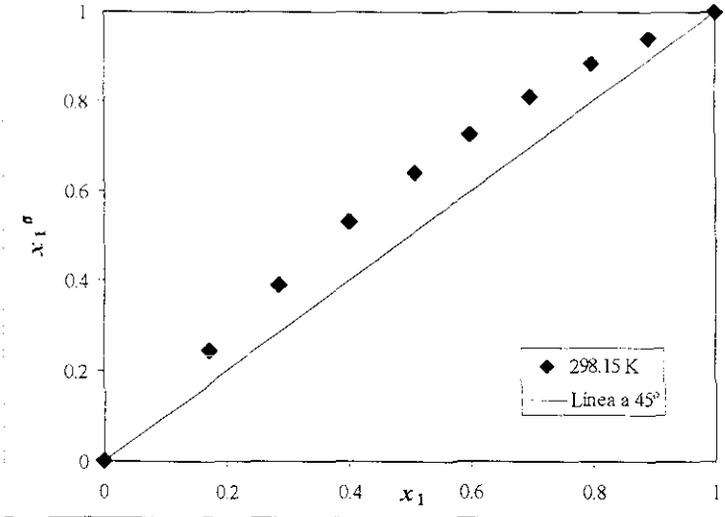


Figura 5.8 Concentración de la superficie contra concentración del bulto, para el sistema x_1 Isobutanol + $(1-x_1)$ n-Decanol.

En las figuras 5.1, 5.3, 5.5 y 5.7, se puede observar como el modelo da muy buenas predicciones de la tensión superficial, ya que las curvas con líneas continuas comparan de manera satisfactoria con los puntos experimentales. Las figuras 5.2, 5.4, 5.6 y 5.8, muestran las gráficas de la concentración superficial en función de la concentración de bulto, estas gráficas son similares a las utilizadas en el equilibrio líquido-vapor, cuando se quiere comparar como varía la concentración de la fase vapor (y_i) con respecto a la variación de la fase líquida (x_i). En las gráficas de x_1^σ contra x_1 , se esperaría que mientras el sistema se acercara más a la idealidad, la concentración en la interfase fuera muy parecida a la concentración de la fase bulto líquida, y así ocurre en los diagramas aquí presentados, el sistema más cercano a la idealidad es n-Hexadecano+n-Eicosano, y se observa como los puntos se acercan demasiado a la línea a 45°, si coincidieran totalmente en la línea a 45°, entonces ambas concentraciones serían totalmente iguales, también se observa que el sistema más alejado de la idealidad que es n-Pentano+Butanonitrilo, muestra que los puntos se alejan de la línea de 45°, por lo que ambas concentraciones son muy diferentes, además esta gráfica indica que las moléculas de n-pentano, en un inicio van saturando rápidamente la superficie (lo que corresponde a un abatimiento considerable de la tensión superficial del butanonitrilo), y posteriormente una vez saturada la superficie los puntos muestran una tendencia monótona a partir de 0.4 en fracción molar, lo cual indica que la superficie ya está saturada, y entonces, a partir de este momento el cambio en tensión superficial ya no es tan pronunciado como antes, esta observación concuerda muy bien con el comportamiento mostrado por la figura 5.5, en la cual en un inicio la caída en tensión superficial es muy pronunciada, pero a partir de 0.4 el abatimiento disminuye.

A pesar de que se eligieron cuatro sistemas binarios de distinta naturaleza química, para demostrar la validez del modelo y de la metodología empleada para predecir la tensión superficial, se pensó que no era suficiente, por lo cual se realizó una compilación de 31 sistemas binarios, reportados por diversos autores, y se hizo el cálculo de la predicción superficial para estos 31 sistemas binarios, en esta lista están incluidos los cuatro sistemas presentados anteriormente, por razones de espacio, solo se presentarán los resultados de manera estadística en las siguientes tablas:

Tabla 5.5 Tipos de sistemas incluidos en la comparación de tensión superficial experimental y calculada.

TIPO	No. PARES	No. SISTEMAS (temperaturas)	No. PUNTOS
No polar + No polar	8	33	297
Polar + Polar	10	23	218
No polar + Polar	7	27	242
Sistemas con Agua	6	22	243
TOTALES	31	105	1000

Tabla 5.6 Estadística global de la comparación de valores experimentales y calculados de tensión superficial para los diferentes sistemas binarios reportados en la literatura.

Sistema	T/K	No Puntos	Error relativo absoluto máximo/%	Error relativo absoluto promedio/%	Referencia
Benceno+1,4-Dioxano	293.15	8	0.64	0.36	[c]
	303.15	8	0.87	0.47	[c]
Benceno+Nitrobenceno	293.15	11	1.61	0.68	[c]
	303.15	11	1.23	0.73	[c]
Ciclohexano+Benceno	293.15	9	4.17	2.03	[e]
	303.15	9	3.75	1.96	[e]
	313.15	9	4.04	1.91	[c]
	323.15	9	4.68	2.51	[c]
Ciclohexano+n-Docosano	323.15	9	0.75	0.22	[d]
	333.15	9	1.03	0.51	[d]
	343.15	9	0.81	0.38	[d]
	353.15	9	2.01	0.76	[d]
Ciclohexano+n-Eicosano	313.15	9	1.11	0.51	[d]
	323.15	9	0.58	0.19	[d]
	333.15	9	1.00	0.59	[d]
	343.15	9	0.93	0.62	[d]
	353.15	9	2.38	1.36	[d]
Ciclohexano-1,4-Dioxano	293.15	8	3.70	1.77	[c]
	303.15	8	1.08	0.31	[c]
Ciclohexano+n-Dodecano	293.15	9	0.81	0.46	[e]
	303.15	9	1.14	0.64	[c]
	313.15	9	0.56	0.31	[e]
	323.15	9	1.24	0.56	[e]
Ciclohexano-n-Hexadecano	293.15	9	0.66	0.27	[e]
	303.15	9	0.55	0.27	[e]
	313.15	9	0.66	0.29	[e]
	323.15	9	0.54	0.25	[c]
Ciclohexano+Nitrobenceno	293.15	8	15.53	5.87	[c]
	303.15	11	8.47	3.42	[c]

(Tabla 5.6 continuación)

Diclorometano+Disulfuro de Carbono	293.15	8	4.90	2.32	[f]
	298.15	9	5.92	3.06	[f]
	303.15	10	6.38	3.52	[f]
	308.15	10	6.13	3.56	[f]
1,4-Dioxano+Nitrobenecno	293.15	10	0.89	0.45	[c]
	303.15	11	1.69	1.08	[c]
n-Heptano+Butanonitrilo	293.15	9	3.77	1.31	[b]
	303.15	9	3.67	1.89	[b]
	313.15	9	2.74	1.39	[b]
	323.15	9	3.77	2.01	[b]
	333.15	9	4.32	2.20	[b]
n-Heptano+Ciclohexano	343.15	9	4.89	2.52	[b]
	293.15	9	1.17	0.40	[e]
	303.15	9	1.75	0.94	[e]
	313.15	9	1.50	0.59	[e]
Isobutanol+Decanol	323.15	9	1.95	0.87	[c]
	298.15	10	2.37	1.50	[a]
	298.15	11	2.32	1.34	[a]
	298.15	10	4.15	2.45	[a]
n-Hexano+Butanonitrilo	298.15	10	4.15	2.45	[a]
	263.15	12	8.37	1.79	[b]
	293.15	9	5.54	2.28	[b]
	303.15	9	6.68	2.60	[b]
	313.15	9	6.51	3.40	[b]
	323.15	9	7.21	4.41	[b]
	333.15	9	8.27	5.28	[b]
n-Hexadecano+n-Docosano	343.15	9	10.09	6.54	[b]
	323.15	9	0.84	0.35	[d]
	333.15	9	0.27	0.14	[d]
	343.15	9	0.84	0.28	[d]
n-Hexadecano+n-Eicosano	353.15	9	0.47	0.17	[d]
	323.15	9	0.49	0.23	[d]
	333.15	9	0.43	0.16	[d]
	343.15	9	0.61	0.15	[d]
n-Pentano+Butanonitrilo	353.15	9	0.71	0.35	[d]
	293.15	9	3.34	1.60	[b]
	303.15	9	4.54	1.46	[b]
	313.15	9	7.10	2.41	[b]
	323.15	9	8.60	3.99	[b]
	333.15	9	10.61	5.63	[b]
Tetracloruro de carbono+Etanonitrilo	343.15	9	13.37	7.27	[b]
	298.15	9	1.87	0.73	[g]
	303.15	8	2.14	0.86	[g]
	308.15	9	2.22	0.90	[g]
	313.15	10	1.91	0.93	[g]
Tetracloruro de carbono + Disulfuro de carbono	318.15	10	1.95	0.96	[g]
	293.15	10	2.81	1.58	[h]
	298.15	10	3.22	1.64	[h]
	303.15	10	3.62	1.95	[h]
	308.15	10	3.70	2.06	[h]
	313.15	10	3.67	2.05	[h]
	318.15	10	3.96	2.33	[h]

(Tabla 5.6 continuación)

Metanol+Glicerol	298.15	11	11.95	6.38	[i]
1-Propanol+Glicerol	298.15	11	17.34	4.36	[i]
Acido Propiónico+Glicerol	298.15	11	7.94	3.99	[i]
Etilenglicol+Agua	283.15	13	4.23	2.24	[j]
	293.15	13	4.58	2.53	[j]
	303.15	13	5.33	3.05	[j]
	313.15	13	5.79	3.54	[j]
	323.15	13	6.02	3.59	[j]
1,3-Propilenglicol+Agua	298.15	7	5.08	2.50	[k]
	303.15	7	5.62	2.74	[k]
	308.15	7	5.52	2.82	[k]
	313.15	7	5.64	2.93	[k]
	318.15	7	6.00	3.10	[k]
Propilenglicol+Agua	298.15	8	7.28	2.77	[l]
	303.15	9	8.47	3.60	[l]
	308.15	8	8.84	3.35	[l]
	313.15	9	9.05	4.08	[l]
	318.15	8	9.08	4.64	[l]
Acido Fórmico+Agua	298.15	14	9.44	5.83	[m]
	293.15	14	16.41	10.28	[m]
Acido Propiónico+Agua	298.15	14	16.90	11.16	[m]
	293.15	14	8.97	6.21	[m]
Acido Acético+Agua	298.15	14	9.96	6.64	[m]
	293.15	14	9.96	6.64	[m]

[a] Lamb et al., 1973.

[b] Águila-Hernández et al., 1995.

[c] Suri et al., 1968.

[d] Águila-Hernández, 1987.

[e] Tovar-Venegas, 1987.

[f] Arcil et al., 1989.

[g] Teixeira et al., 1992.

[h] Luengo et al., 1988.

[i] Iqbal et al., 1992.

[j] Tsielkezos et al., 1998.

[k] Lee et al., 1999.

[l] Bryan et al., 1992.

[m] Alvarez et al., 1997.

Como se puede observar de la tabla 5.6, se compararon un total de 31 sistemas binarios de distinta naturaleza química, a 105 temperaturas, y juntando un total de 1000 puntos experimentales, el promedio del error relativo absoluto de los 1000 puntos comparados es de 2.28 %, lo cual habla de la utilidad del modelo para predecir la tensión superficial, por lo cual se puede establecer que es altamente confiable.

5.2. Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para los sistemas binarios, estudiados en este trabajo.

En esta sección, se presentan las comparaciones de los resultados experimentales de tensión superficial, para los sistemas binarios estudiados en este trabajo con los resultados calculados con el modelo descrito en el capítulo 2.

5.2.1. Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA.

Tabla 5.7 Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculados con el modelo, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.

323.15 K					333.15 K				
x_1	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	
0.1390	0.3452	42.76	42.64	0.28	0.3413	41.69	41.84	-0.37	
0.1583	0.3838	42.34	42.18	0.38	0.3795	41.27	41.38	-0.27	
0.3035	0.6083	39.50	39.12	0.96	0.6033	38.48	38.29	0.49	
0.4300	0.7325	37.15	36.97	0.50	0.7284	36.10	36.11	-0.03	
0.5398	0.8079	35.65	35.40	0.69	0.8047	34.35	34.52	-0.50	
0.6996	0.8884	33.33	33.47	-0.42	0.8865	32.35	32.55	-0.63	
0.8173	0.9353	32.52	32.22	0.92	0.9342	31.30	31.28	0.06	
0.9147	0.9703	31.31	31.25	0.21	0.9699	30.25	30.29	-0.13	
343.15 K					353.15 K				
x_1	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	
0.1390	0.3352	40.62	40.98	-0.88	0.3307	39.56	40.09	-1.35	
0.1583	0.3730	40.22	40.52	-0.74	0.3681	39.17	39.63	-1.18	
0.3035	0.5959	37.46	37.43	0.08	0.5903	36.44	36.54	-0.26	
0.4300	0.7222	35.16	35.24	-0.23	0.7175	34.20	34.33	-0.37	
0.5398	0.8000	33.34	33.64	-0.90	0.7962	32.58	32.71	-0.40	
0.6996	0.8837	31.55	31.65	-0.32	0.8815	30.38	30.69	-1.03	
0.8173	0.9326	30.27	30.36	-0.31	0.9314	29.20	29.39	-0.65	
0.9147	0.9692	29.20	29.36	-0.55	0.9686	28.24	28.37	-0.46	
363.15 K					373.15 K				
x_1	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	$x_1^{\sigma_1}$	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	
0.1390	0.3248	38.50	39.24	-1.91	0.3219	37.43	38.37	-2.51	
0.1583	0.3618	38.11	38.78	-1.75	0.3587	37.05	37.91	-2.32	
0.3035	0.5830	35.43	35.69	-0.74	0.5792	34.41	34.79	-1.12	
0.4300	0.7113	33.20	33.48	-0.84	0.7080	32.25	32.56	-0.96	
0.5398	0.7914	31.56	31.85	-0.93	0.7888	30.54	30.91	-1.22	
0.6996	0.8786	29.24	29.82	-2.00	0.8770	28.15	28.85	-2.49	
0.8173	0.9297	28.20	28.51	-1.08	0.9288	27.20	27.51	-1.15	
0.9147	0.9679	27.22	27.48	-0.95	0.9675	26.20	26.47	-1.03	

$$\% \epsilon = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

En la tabla 5.7 se compararon 48 puntos experimentales con los calculados con el modelo y metodología ya descritos, a seis temperaturas, el promedio del error relativo absoluto fue de 0.82 %, lo cual indica que se tuvo una excelente concordancia.

Tabla 5.8 Resultados de los coeficientes de actividad de bulto y superficie calculados con UNIFAC, para el sistema x_1 AMP+($1-x_1$)DEA, a diferentes temperaturas.

523.15 K					333.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.1390	1.2895	1.0052	1.1755	1.0358	1.2836	1.0051	1.1740	1.0342
0.1583	1.2777	1.0068	1.1570	1.0452	1.2721	1.0067	1.1560	1.0433
0.3035	1.1964	1.0270	1.0683	1.1318	1.1926	1.0265	1.0686	1.1267
0.4300	1.1361	1.0584	1.0335	1.2110	1.1336	1.0573	1.0339	1.2038
0.5398	1.0913	1.0979	1.0179	1.2744	1.0896	1.0960	1.0181	1.2660
0.6996	1.0416	1.1872	1.0063	1.3589	1.0409	1.1836	1.0064	1.3494
0.8173	1.0163	1.2833	1.0022	1.4100	1.0160	1.2777	1.0022	1.4079
0.9147	1.0037	1.3910	1.0005	1.4677	1.0037	1.3830	1.0005	1.4572
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
343.15 K					353.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.1390	1.2781	1.0050	1.1737	1.0323	1.2728	1.0049	1.1726	1.0308
0.1583	1.2668	1.0066	1.1561	1.0409	1.2618	1.0065	1.1555	1.0390
0.3035	1.1890	1.0260	1.0697	1.1207	1.1856	1.0256	1.0703	1.1158
0.4300	1.1312	1.0562	1.0347	1.1956	1.1289	1.0552	1.0352	1.1887
0.5398	1.0880	1.0942	1.0187	1.2567	1.0865	1.0926	1.0190	1.2488
0.6996	1.0402	1.1801	1.0066	1.3394	1.0395	1.1768	1.0067	1.3305
0.8173	1.0157	1.2723	1.0023	1.3976	1.0154	1.2672	1.0023	1.3883
0.9147	1.0036	1.3753	1.0005	1.4468	1.0035	1.3681	1.0005	1.4373
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
363.15 K					373.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ	γ_1	γ_2	γ_1^σ	γ_2^σ
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.1390	1.2678	1.0049	1.1723	1.0292	1.2630	1.0048	1.1707	1.0281
0.1583	1.2570	1.0064	1.1556	1.0369	1.2524	1.0063	1.1543	1.0356
0.3035	1.1823	1.0252	1.0715	1.1105	1.1792	1.0247	1.0715	1.1069
0.4300	1.1267	1.0543	1.0361	1.1813	1.1246	1.0534	1.0363	1.1760
0.5398	1.0850	1.0910	1.0195	1.2403	1.0836	1.0894	1.0197	1.2340
0.6996	1.0389	1.1737	1.0069	1.3213	1.0383	1.1707	1.0070	1.3140
0.8173	1.0152	1.2624	1.0024	1.3790	1.0150	1.2577	1.0024	1.3710
0.9147	1.0035	1.3612	1.0005	1.4279	1.0034	1.3547	1.0005	1.4195
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-

Como se puede observar de la tabla 5.8, los coeficientes de actividad tanto del bulto como de la superficie están cercanos a la unidad, y esto es lógico, debido a que la AMP y la DEA son de naturaleza química semejante, por lo cual la mezcla tiene un comportamiento cercano a la idealidad.

5.2.2. Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O.

Tabla 5.9 Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculada con el modelo, para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

323.15 K					333.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε
0.0100	0.4504	57.88	53.74	7.15	0.4383	56.40	52.93	6.16
0.0226	0.5194	51.20	47.95	6.35	0.5111	49.84	47.00	5.71
0.0838	0.5666	42.03	43.61	-3.76	0.5614	40.65	42.46	-4.46
0.1159	0.5710	41.75	43.26	-3.62	0.5660	40.21	42.10	-4.69
0.2323	0.5978	36.61	41.63	-13.72	0.5929	35.26	40.49	-14.83
0.2852	0.6181	35.78	40.65	-13.60	0.6131	34.61	39.52	-14.19
0.3916	0.6691	34.45	38.59	-12.01	0.6641	33.29	37.50	-12.64
0.5140	0.7370	33.18	36.39	-9.67	0.7324	32.11	35.33	-10.04
0.6452	0.8133	31.96	34.35	-7.48	0.8093	30.97	33.33	-7.62
0.7590	0.8781	31.30	32.36	-4.98	0.8750	30.35	31.86	-4.97
343.15 K					353.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε
0.0100	0.4248	54.89	52.11	5.06	0.4111	53.31	51.24	3.88
0.0226	0.5019	48.55	46.06	5.12	0.4927	47.04	45.09	4.15
0.0838	0.5554	39.03	41.34	-5.92	0.5494	37.50	40.18	-7.15
0.1159	0.5604	38.89	40.96	-5.32	0.5548	37.44	39.78	-6.24
0.2323	0.5874	34.17	39.37	-15.21	0.5820	32.79	38.20	-16.49
0.2852	0.6076	33.26	38.42	-15.50	0.6023	31.84	37.26	-17.03
0.3916	0.6588	32.40	36.43	-12.44	0.6537	31.09	35.31	-13.58
0.5140	0.7275	30.90	34.30	-11.02	0.7228	29.72	33.22	-11.77
0.6452	0.8051	29.86	32.33	-8.29	0.8012	28.57	31.28	-9.49
0.7590	0.8718	29.35	30.89	-5.24	0.8688	28.10	29.86	-6.25
363.15 K					373.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%ε
0.0100	-	-	-	-	-	-	-	-
0.0226	0.4817	45.68	44.17	3.30	0.4709	44.15	43.15	2.27
0.0838	0.5421	36.02	39.10	-8.54	0.5349	34.62	37.91	-9.51
0.1159	0.5478	35.88	38.67	-7.78	0.5410	34.53	37.47	-8.50
0.2323	0.5754	31.76	37.10	-16.82	0.5691	30.58	35.90	-17.40
0.2852	0.5958	30.86	36.18	-17.25	0.5897	29.68	35.00	-17.91
0.3916	0.6476	29.61	34.27	-15.73	0.6419	28.46	33.11	-16.35
0.5140	0.7174	28.57	32.21	-12.75	0.7123	27.51	31.10	-13.03
0.6452	0.7968	27.54	30.32	-10.08	0.7927	26.43	29.23	-10.60
0.7590	0.8655	27.28	28.92	-6.00	0.8623	26.03	27.86	-7.02

$$\% \epsilon = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

En la tabla 5.9, se compararon 58 puntos experimentales con los calculados con el modelo y metodología ya descritos, a seis temperaturas, el promedio del error relativo absoluto fue de 9.54 %.

Este sistema binario, de los tres sistemas binarios que se estudiaron en este trabajo, fue el que tuvo los mayores errores relativos, es comprensible si observamos que es el sistema binario más alejado de la idealidad, debido a la diferencia significativa de las sustancias químicas que

lo componen. También tiene que ver que los parámetros UNIFAC reportados por Gmeling et al. (1982) no están muy bien definidos para la AMP en particular, debido a la escasez de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor donde intervenga el grupo CNH₂.

Tabla 5.10 Resultados de los coeficientes de actividad de bulbo y superficie calculados con UNIFAC, para el sistema x₁AMP+(1-x₁)H₂O, a diferentes temperaturas.

323.15 K					333.15 K			
x ₁	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.0100	8.8625	1.0013	0.9352	1.3259	9.0093	1.0013	0.9507	1.3335
0.0226	6.6588	1.0060	0.9351	1.3257	6.8023	1.0059	0.9449	1.3404
0.0838	2.6319	1.0565	0.9404	1.3168	2.7164	1.0558	0.9480	1.3353
0.1159	1.9646	1.0910	0.9410	1.3156	2.0295	1.0902	0.9485	1.3344
0.2323	1.1495	1.2126	0.9453	1.3072	1.1818	1.2131	0.9517	1.3283
0.2852	1.0378	1.2561	0.9489	1.2996	1.0633	1.2582	0.9545	1.3224
0.3916	0.9484	1.3128	0.9586	1.2758	0.9652	1.3195	0.9625	1.3027
0.5140	0.9347	1.3263	0.9718	1.2350	0.9450	1.3403	0.9741	1.2672
0.6452	0.9540	1.2877	0.9849	1.1792	0.9594	1.3107	0.9859	1.2167
0.7590	0.9758	1.2199	0.9933	1.1253	0.9784	1.2508	0.9936	1.1665
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
343.15 K					353.15 K			
x ₁	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.0100	9.1323	1.0012	0.9675	1.3378	9.2340	1.0012	0.9858	1.3391
0.0226	6.9266	1.0058	0.9550	1.3524	7.0338	1.0057	0.9653	1.3618
0.0838	2.7938	1.0552	0.9554	1.3515	2.8643	1.0547	0.9628	1.3655
0.1159	2.0894	1.0895	0.9557	1.3510	2.1446	1.0888	0.9629	1.3653
0.2323	1.2120	1.2134	0.9578	1.3470	1.2401	1.2135	0.9639	1.3634
0.2852	1.0871	1.2598	0.9599	1.3427	1.1094	1.2611	0.9652	1.3606
0.3916	0.9808	1.3254	0.9663	1.3272	0.9954	1.3305	0.9701	1.3490
0.5140	0.9546	1.3530	0.9762	1.2968	0.9635	1.3643	0.9784	1.3236
0.6452	0.9645	1.3319	0.9868	1.2515	0.9692	1.3513	0.9878	1.2835
0.7590	0.9807	1.2797	0.9940	1.2051	0.9829	1.3065	0.9944	1.2411
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
363.15 K					373.15 K			
x ₁	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂	γ ₁	γ ₂	γ ^σ ₁	γ ^σ ₂
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.0226	7.1255	1.0056	0.9761	1.3686	7.2033	1.0055	0.9875	1.3730
0.0838	2.9286	1.0541	0.9701	1.3773	2.9870	1.0535	0.9774	1.3871
0.1159	2.1955	1.0880	0.9699	1.3776	2.2421	1.0873	0.9770	1.3878
0.2323	1.2663	1.2134	0.9698	1.3777	1.2907	1.2133	0.9758	1.3899
0.2852	1.1301	1.2621	0.9704	1.3765	1.1495	1.2629	0.9757	1.3902
0.3916	1.0090	1.3349	0.9738	1.3686	1.0217	1.3388	0.9774	1.3860
0.5140	0.9718	1.3746	0.9805	1.3483	0.9796	1.3838	0.9826	1.3704
0.6452	0.9736	1.3691	0.9887	1.3134	0.9776	1.3855	0.9897	1.3406
0.7590	0.9849	1.3314	0.9947	1.2748	0.9868	1.3545	0.9951	1.3060
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-

Como se puede observar en la tabla 5.10, hay algunos valores de los coeficientes de actividad que se alejan considerablemente de la unidad, lo cual es un indicativo claro de la no idealidad de este sistema en particular.

5.2.3 Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O.

Tabla 5.11 Comparación de los valores de tensión superficial experimental y calculada con el modelo, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

323.15 K					333.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ
0.0191	0.0948	63.16	64.97	-2.86	-	-	-	-
0.0497	0.1620	59.56	62.36	-4.69	0.1579	58.43	60.95	-4.32
0.1230	0.2452	56.53	59.12	-4.59	0.2412	55.38	57.84	-4.44
0.1939	0.3152	54.06	56.89	-5.24	0.3104	53.17	55.70	-4.76
0.2846	0.4037	52.67	54.61	-3.68	0.3987	51.74	53.51	-3.43
0.4054	0.5195	51.16	52.25	-2.13	0.5143	50.08	51.25	-2.34
0.5875	0.6860	49.04	49.69	-1.32	0.6811	48.32	48.79	-0.98
0.6702	0.7579	48.33	48.78	-0.93	0.7534	47.34	47.92	-1.23
0.8979	0.9324	47.21	46.93	0.60	0.9305	46.40	46.14	0.57
343.15 K					353.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ
0.0191	-	-	-	-	-	-	-	-
0.0497	0.1537	57.40	59.48	-3.63	0.1492	56.33	58.01	-2.68
0.1230	0.2371	53.91	56.48	-4.77	0.2328	52.95	55.12	-4.10
0.1939	0.3062	52.28	54.43	-4.11	0.3019	51.40	53.15	-3.41
0.2846	0.3938	50.88	52.32	-2.84	0.3891	49.88	51.14	-2.52
0.4054	0.5093	49.37	50.15	-1.59	0.5044	48.53	49.06	-1.09
0.5875	0.6765	47.58	47.79	-0.43	0.6719	46.60	46.79	-0.4
0.6702	0.7493	46.46	46.95	-1.06	0.7453	45.58	45.98	-0.89
0.8979	0.9288	45.51	45.23	0.62	0.9271	44.61	44.33	0.64
363.15 K					373.15 K			
x_1	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ	x_1^σ	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	% ϵ
0.0191	-	-	-	-	-	-	-	-
0.0497	0.1440	55.24	56.49	-2.27	0.1380	54.15	54.95	-1.48
0.1230	-	-	-	-	-	-	-	-
0.1939	0.2968	50.51	51.85	-2.65	0.2911	49.62	50.54	-1.85
0.2846	0.3840	48.92	49.92	-2.05	0.3787	47.79	48.72	-1.94
0.4054	0.4993	47.43	47.94	-1.07	0.4936	46.56	46.84	-0.60
0.5875	0.6673	45.50	45.77	-0.59	0.6622	44.41	44.78	-0.84
0.6702	0.7412	44.71	45.00	-0.65	0.7367	43.80	44.06	-0.58
0.8979	0.9253	43.70	43.41	0.65	0.9235	42.77	42.55	0.52

$$\% \epsilon = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

En la tabla 5.11, se compararon 47 puntos experimentales con los calculados con el modelo y metodología ya descritos, a seis temperaturas, el promedio del error relativo absoluto fue de 2.09 %. Por lo cual, el modelo es capaz de predecir de manera aceptable la tensión superficial de este sistema.

En la tabla 5.11, hay lugares en donde no se midieron valores experimentales de tensión superficial, estos están indicados con (-), por lo cual, no se determinaron mediante el cálculo estos valores, ya que no existía el valor contra el cual comparar.

Tabla 5.12 Resultados de los coeficientes de actividad de bulto y superficie calculados con UNIFAC, para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

323.15 K					333.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.0191	0.6433	1.0022	0.4496	1.0194	-	-	-	-
0.0497	0.5115	1.0100	0.4572	1.0158	0.5671	1.0105	0.4858	1.0216
0.1230	0.4442	1.0208	0.5236	0.9804	0.4794	1.0239	0.5436	0.9925
0.1939	0.4783	1.0059	0.5957	0.9323	0.5059	1.0127	0.6115	0.9489
0.2846	0.5635	0.9548	0.6909	0.8581	0.5851	0.9668	0.7013	0.8802
0.4054	0.6933	0.8561	0.8042	0.7540	0.7085	0.8741	0.8098	0.7805
0.5875	0.8599	0.6941	0.9228	0.6137	0.8670	0.718	0.9242	0.6429
0.6702	0.9165	0.6261	0.9562	0.5598	0.9209	0.6514	0.9568	0.589
0.8979	0.9929	0.4681	0.9970	0.448	0.9933	0.4946	0.9970	0.4756
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
343.15 K					353.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s
0.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000
0.0191	-	-	-	-	-	-	-	-
0.0497	0.6223	1.0110	0.5147	1.0262	0.6767	1.0114	0.5438	1.0300
0.1230	0.5138	1.0266	0.5640	1.0027	0.5473	1.0290	0.5833	1.0120
0.1939	0.5326	1.0188	0.6265	0.9640	0.5583	1.0242	0.6406	0.9778
0.2846	0.6058	0.9777	0.7120	0.8997	0.6255	0.9876	0.7216	0.9182
0.4054	0.7228	0.8907	0.8156	0.8047	0.7363	0.9061	0.8208	0.8277
0.5875	0.8736	0.7404	0.9258	0.6704	0.8798	0.7615	0.9275	0.6963
0.6702	0.9250	0.6734	0.9575	0.6168	0.9288	0.6982	0.9582	0.6434
0.8979	0.9936	0.5202	0.9970	0.5022	0.9940	0.5449	0.9970	0.5279
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-
363.15 K					373.15 K			
x_1	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s	γ_1	γ_2	γ_1^s	γ_2^s
0.0000	-	1.0000	1.2420	-	-	1.0000	-	1.0000
0.0191	-	-	-	-	-	-	-	-
0.0497	0.7301	1.0117	0.5732	1.0329	0.7822	1.0120	0.6036	1.0349
0.1230	-	-	-	-	-	-	-	-
0.1939	0.5830	1.0291	0.6547	0.9899	0.6067	1.0334	0.6674	1.0014
0.2846	0.6442	0.9965	0.7306	0.9353	0.6620	1.0047	0.7390	0.9511
0.4054	0.7490	0.9202	0.8255	0.8493	0.7610	0.9333	0.8299	0.8695
0.5875	0.8856	0.7813	0.9288	0.7213	0.8910	0.7999	0.9299	0.7451
0.6702	0.9323	0.7197	0.9587	0.6690	0.9356	0.7401	0.9591	0.6934
0.8979	0.9943	0.5686	0.9970	0.5527	0.9945	0.5914	0.9970	0.5767
1.0000	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-	1.0000	-

Como se puede notar en la tabla anterior, hay valores del coeficiente de actividad que se alejan de la idealidad, pero no de manera tan significativa como en el caso del sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O.

En las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se observan los gráficamente los resultados de las tablas 5.7, 5.9 y 5.11, en ellas se puede notar también cuando los sistemas están más cercanos a la idealidad y cuando no.

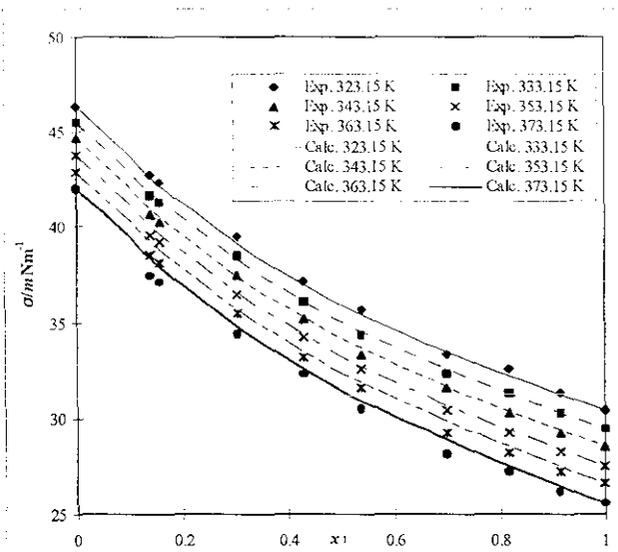


Figura 5.9 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados por el modelo propuesto para el sistema $x_1AMP+(1-x_1)DEA$.

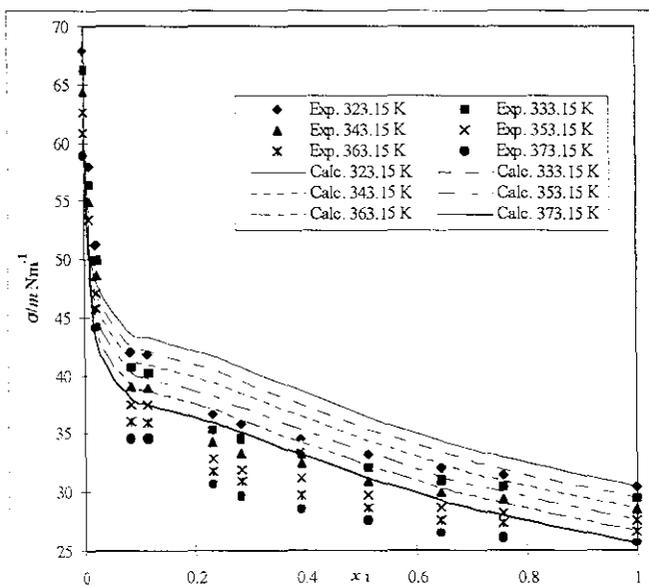


Figura 5.10 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados por el modelo propuesto para el sistema $x_1AMP+(1-x_1)H_2O$.

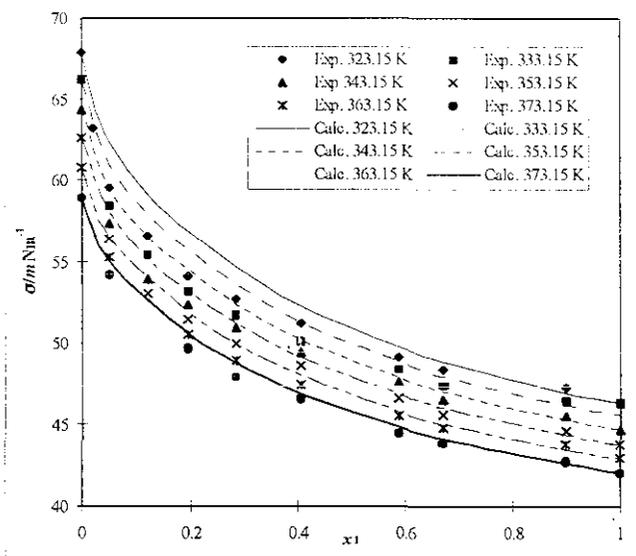


Figura 5.11 Comparación de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los calculados por el modelo propuesto para el sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$.

En las siguientes gráficas, se muestra como varía la concentración en la superficie con respecto a la variación en la fase bulto líquida, para los sistemas binarios: AMP+DEA, AMP+H₂O y DEA+H₂O, estudiados en este trabajo.

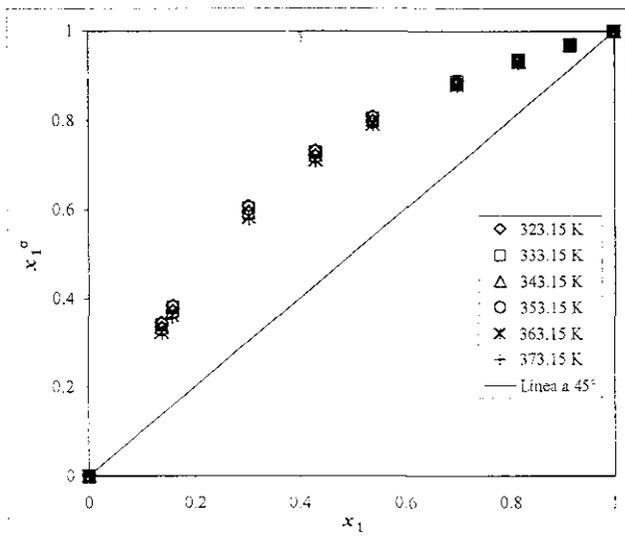


Figura 5.12 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema binario $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{DEA}$, a varias temperaturas.

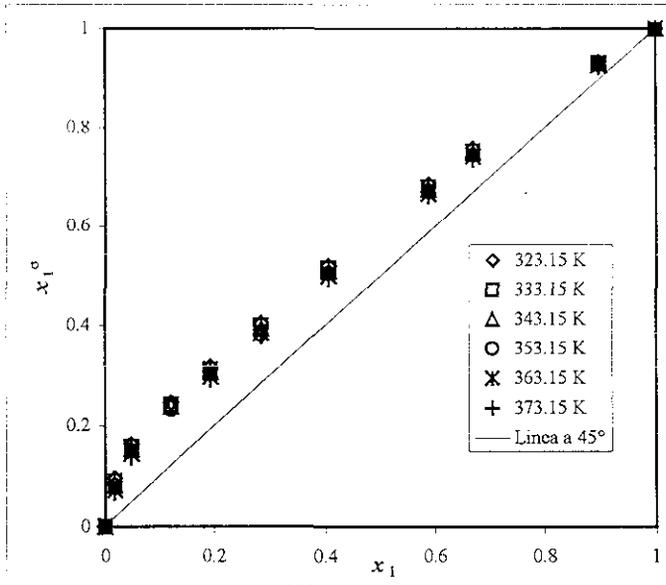


Figura.5.14 Concentración de la superficie contra la concentración del bulto, para el sistema binario $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, a varias temperaturas.

En la gráfica anterior, se observa como las moléculas de DEA saturan rápidamente la interfase, una vez saturada la interfase, ya no existe una adsorción considerable, pero a su vez este sistema ya no presenta una desorción, por lo que la concentración permanece prácticamente constante después de la saturación, este comportamiento también se puede apreciar en las gráficas mostradas anteriormente para la isoterma de adsorción de Gibbs con respecto a la concentración para este sistema.

5.3. Comparación de la tensión superficial experimental y calculada para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O.

En esta sección se presenta la comparación de los resultados experimentales de tensión superficial, obtenidos con el método de ascenso capilar con los calculados con el modelo descrito en el capítulo 2, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2) H₂O.

Tabla 5.13 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}/(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN \cdot m^{-1})$	%e
0.1090	0.7967	0.2779	0.6650	43.47	43.92	-1.03
0.2009	0.6909	0.4843	0.4632	42.36	41.34	2.41
0.2997	0.5979	0.6239	0.3311	39.88	39.18	1.75
0.2992	0.5954	0.6239	0.3298	39.91	39.19	1.80
0.3986	0.4972	0.7214	0.2352	38.85	37.38	3.77
0.5003	0.3984	0.7923	0.1666	35.30	35.83	-1.50
0.5967	0.2990	0.8430	0.1143	34.93	34.56	1.05
0.6897	0.1974	0.8814	0.0707	34.57	33.48	3.16
0.7973	0.1013	0.9204	0.0349	32.89	32.34	1.67
0.1005	0.7021	0.2928	0.5928	44.58	44.29	0.65
0.1989	0.5965	0.5017	0.3952	41.79	41.53	0.62
0.2992	0.4982	0.6405	0.2665	39.62	39.21	1.04
0.3986	0.3995	0.7306	0.1807	35.90	37.35	-4.04
0.4991	0.2996	0.7931	0.1191	34.70	35.81	-3.19
0.5968	0.1998	0.8368	0.0725	33.67	34.55	-2.62
0.7035	0.0993	0.8745	0.0338	31.92	33.35	-4.48
0.0996	0.5964	0.3107	0.5066	44.50	44.78	-0.63
0.2006	0.4994	0.5252	0.3196	41.30	41.64	-0.82
0.2986	0.3975	0.6532	0.2015	39.92	39.27	1.63
0.3982	0.2998	0.7329	0.1271	37.54	37.39	0.41
0.4982	0.1993	0.7845	0.0739	36.10	35.89	0.58
0.5969	0.1000	0.8188	0.0337	33.46	34.68	-3.66
0.0999	0.4988	0.3333	0.4203	44.57	45.24	-1.50
0.1982	0.3971	0.5435	0.2418	41.36	41.89	-1.29
0.3004	0.2926	0.6640	0.1369	40.08	39.28	1.99
0.3994	0.1992	0.7268	0.0770	36.03	37.50	-4.08
0.4991	0.1005	0.7650	0.0338	34.89	36.11	-3.49
0.0997	0.3994	0.3603	0.3290	45.67	45.76	-0.19
0.2005	0.2993	0.5651	0.1669	41.86	42.01	-0.35
0.2999	0.2000	0.6612	0.0837	39.20	39.50	-0.78
0.3971	0.1016	0.7069	0.0346	34.23	37.84	-10.55
0.1001	0.3004	0.3965	0.2344	43.42	46.21	-6.43
0.1991	0.1999	0.5785	0.0981	39.87	42.22	-5.90
0.3000	0.1003	0.6496	0.0355	36.75	39.81	-8.32
0.1002	0.2004	0.4431	0.1402	43.93	46.49	-5.83
0.1999	0.1005	0.5871	0.0401	40.52	42.31	-4.42
0.0997	0.0998	0.5004	0.0559	43.08	46.13	-7.08

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.14 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulo y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 323.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3798	0.9885	0.5000	1.2353	1.0104	0.5324
0.2009	0.6909	1.3084	0.9882	0.5408	1.1266	1.0592	0.6257
0.2997	0.5979	1.2396	0.9982	0.5786	1.0701	1.1217	0.7055
0.2992	0.5954	1.2410	0.9969	0.5809	1.0702	1.1210	0.7073
0.3986	0.4972	1.1811	1.0130	0.6302	1.0399	1.1820	0.7803
0.5003	0.3984	1.1275	1.0402	0.6885	1.0227	1.2385	0.8435
0.5967	0.2990	1.0842	1.0734	0.7628	1.0129	1.2844	0.9012
0.6897	0.1974	1.0481	1.1122	0.8601	1.0066	1.3210	0.9584
0.7973	0.1013	1.0168	1.1947	0.9612	1.0021	1.3693	1.0041
0.1005	0.7021	1.4389	0.9581	0.5676	1.2482	0.9925	0.5859
0.1989	0.5965	1.3524	0.9464	0.6185	1.1270	1.0396	0.6915
0.2992	0.4982	1.2687	0.9452	0.6714	1.0669	1.1016	0.7834
0.3986	0.3995	1.1951	0.9504	0.7353	1.0368	1.1574	0.8614
0.4991	0.2996	1.1299	0.9641	0.8146	1.0198	1.2041	0.9293
0.5968	0.1998	1.0732	0.9831	0.9125	1.0093	1.2387	0.9907
0.7035	0.0993	1.0231	1.0269	1.0318	1.0017	1.2739	1.0462
0.0996	0.5964	1.4996	0.9008	0.6543	1.2556	0.9583	0.6583
0.2006	0.4994	1.3817	0.8816	0.7087	1.1176	1.0101	0.7736
0.2986	0.3975	1.2806	0.8620	0.7804	1.0581	1.0643	0.8762
0.3982	0.2998	1.1876	0.8528	0.8615	1.0287	1.1107	0.9568
0.4982	0.1993	1.1043	0.8470	0.9655	1.0114	1.1417	1.0278
0.5969	0.1000	1.0305	0.8466	1.0944	0.9994	1.1589	1.0920
0.0999	0.4988	1.5452	0.8245	0.7439	1.2472	0.9117	0.7400
0.1982	0.3971	1.4006	0.7826	0.8173	1.1007	0.9583	0.8750
0.3004	0.2926	1.2716	0.7539	0.9120	1.0405	1.0093	0.9835
0.3994	0.1992	1.1484	0.7210	1.0068	1.0135	1.0381	1.0629
0.4991	0.1005	1.0427	0.6953	1.1372	0.9956	1.0489	1.1329
0.0997	0.3994	1.5823	0.7231	0.8427	1.2206	0.8466	0.8393
0.2005	0.2993	1.3903	0.6654	0.9284	1.0704	0.8965	0.9865
0.2999	0.2000	1.2221	0.6118	1.0326	1.0177	0.9300	1.0912
0.3971	0.1016	1.0735	0.5598	1.1608	0.9907	0.9352	1.1709
0.1001	0.3004	1.6094	0.6030	0.9423	1.1677	0.7681	0.9551
0.1991	0.1999	1.3602	0.5236	1.0422	1.0307	0.8132	1.1081
0.3000	0.1003	1.1392	0.4523	1.1637	0.9857	0.8281	1.2030
0.1002	0.2004	1.6449	0.4722	1.0315	1.0891	0.6837	1.0869
0.1999	0.1005	1.3054	0.3770	1.1377	0.9844	0.7251	1.2236
0.0997	0.0998	1.7574	0.3499	1.0859	1.0006	0.6173	1.2204

Tabla 5.15 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1090	0.7967	0.2736	0.6673	42.41	43.11	-1.66
0.2009	0.6909	0.4779	0.4676	41.42	40.52	2.18
0.2997	0.5979	0.6175	0.3357	38.81	38.34	1.20
0.2992	0.5954	0.6174	0.3343	38.54	38.35	0.49
0.3986	0.4972	0.7158	0.2391	37.55	36.52	2.74
0.5003	0.3984	0.7876	0.1695	34.31	34.94	-1.84
0.5967	0.2990	0.8392	0.1164	33.67	33.65	0.06
0.6897	0.1974	0.8783	0.0720	33.04	32.54	1.51
0.7973	0.1013	0.9182	0.0355	31.17	31.38	-0.68
0.1005	0.7021	0.2874	0.5947	43.15	43.47	-0.73
0.1989	0.5965	0.4940	0.3993	40.63	40.69	-0.15
0.2992	0.4982	0.6329	0.2707	38.59	38.35	0.62
0.3986	0.3995	0.7241	0.1841	35.07	36.47	-3.99
0.4991	0.2996	0.7877	0.1215	33.72	34.90	-3.49
0.5968	0.1998	0.8324	0.0740	32.48	33.61	-3.49
0.7035	0.0993	0.8710	0.0345	30.62	32.39	-5.76
0.0996	0.5964	0.3039	0.5085	43.13	43.93	-1.86
0.2006	0.4994	0.5162	0.3237	40.21	40.78	-1.42
0.2986	0.3975	0.6448	0.2053	38.08	38.39	-0.81
0.3982	0.2998	0.7258	0.1298	36.24	36.47	-0.65
0.4982	0.1993	0.7787	0.0756	34.24	34.95	-2.06
0.5969	0.1000	0.8142	0.0345	32.11	33.71	-4.97
0.0999	0.4988	0.3251	0.4225	43.47	44.36	-2.06
0.1982	0.3971	0.5334	0.2458	40.29	41.01	-1.79
0.3004	0.2926	0.6553	0.1401	38.73	38.37	0.94
0.3994	0.1992	0.7197	0.0790	34.84	36.55	-4.91
0.4991	0.1005	0.7593	0.0347	33.22	35.12	-5.72
0.0997	0.3994	0.3503	0.3319	44.50	44.85	-0.79
0.2005	0.2993	0.5544	0.1706	40.90	41.09	-0.47
0.2999	0.2000	0.6526	0.0861	37.74	38.55	-2.14
0.3971	0.1016	0.7004	0.0357	33.19	36.84	-10.99
0.1001	0.3004	0.3847	0.2381	42.24	45.28	-7.19
0.1991	0.1999	0.5682	0.1011	38.98	41.27	-5.86
0.3000	0.1003	0.6422	0.0369	35.59	38.79	-8.99
0.1002	0.2004	0.4303	0.1441	42.79	45.52	-6.39
0.1999	0.1005	0.5785	0.0418	39.08	41.29	-5.65
0.0997	0.0998	0.4893	0.0587	42.19	45.12	-6.93

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.16 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bullo y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3721	0.9890	0.5276	1.2340	1.0092	0.5619
0.2009	0.6909	1.3024	0.9888	0.5696	1.1275	1.0553	0.6572
0.2997	0.5979	1.2351	0.9985	0.6086	1.0712	1.1154	0.7388
0.2992	0.5954	1.2365	0.9973	0.6110	1.0714	1.1147	0.7406
0.3986	0.4972	1.1779	1.0132	0.6616	1.0408	1.1739	0.8156
0.5003	0.3984	1.1253	1.0399	0.7215	1.0233	1.2292	0.8809
0.5967	0.2990	1.0829	1.0727	0.7974	1.0133	1.2744	0.9404
0.6897	0.1974	1.0475	1.1111	0.8962	1.0068	1.3105	0.9994
0.7973	0.1013	1.0167	1.1923	0.9994	1.0022	1.3585	1.0468
0.1005	0.7021	1.4305	0.9599	0.5949	1.2482	0.9911	0.6161
0.1989	0.5965	1.3462	0.9486	0.6468	1.1289	1.0351	0.7234
0.2992	0.4982	1.2643	0.9475	0.7007	1.0686	1.0944	0.8172
0.3986	0.3995	1.1924	0.9528	0.7658	1.0380	1.1485	0.8973
0.4991	0.2996	1.1284	0.9667	0.8462	1.0206	1.1943	0.9673
0.5968	0.1998	1.0730	0.9859	0.9450	1.0098	1.2286	1.0301
0.7035	0.0993	1.0239	1.0297	1.0653	1.0020	1.2637	1.0872
0.0996	0.5964	1.4913	0.9052	0.6805	1.2574	0.9570	0.6888
0.2006	0.4994	1.3762	0.8865	0.7357	1.1206	1.0050	0.8054
0.2986	0.3975	1.2775	0.8675	0.8079	1.0604	1.0567	0.9097
0.3982	0.2998	1.1866	0.8590	0.8894	1.0302	1.1019	0.9923
0.4982	0.1993	1.1050	0.8540	0.9936	1.0125	1.1327	1.0650
0.5969	0.1000	1.0329	0.8548	1.1223	1.0002	1.1504	1.1303
0.0999	0.4988	1.5383	0.8322	0.7682	1.2511	0.9108	0.7698
0.1982	0.3971	1.3973	0.7914	0.8415	1.1048	0.9533	0.9056
0.3004	0.2926	1.2715	0.7638	0.9362	1.0433	1.0023	1.0160
0.3994	0.1992	1.1508	0.7320	1.0303	1.0154	1.0310	1.0969
0.4991	0.1005	1.0474	0.7078	1.1595	0.9971	1.0426	1.1681
0.0997	0.3994	1.5785	0.7350	0.8637	1.2273	0.8465	0.8670
0.2005	0.2993	1.3912	0.6785	0.9487	1.0755	0.8922	1.0150
0.2999	0.2000	1.2268	0.6262	1.0515	1.0211	0.9251	1.1215
0.3971	0.1016	1.0814	0.5757	1.1774	0.9933	0.9315	1.2022
0.1001	0.3004	1.6114	0.6196	0.9588	1.1776	0.7688	0.9795
0.1991	0.1999	1.3682	0.5412	1.0565	1.0367	0.8112	1.1334
0.3000	0.1003	1.1517	0.4708	1.1751	0.9898	0.8271	1.2300
0.1002	0.2004	1.6567	0.4933	1.0420	1.1013	0.6860	1.1061
0.1999	0.1005	1.3244	0.3981	1.1447	0.9910	0.7270	1.2456
0.0997	0.0998	1.7873	0.3755	1.0898	1.0120	0.6217	1.2360

Tabla 5.17 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 343.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}(mN \cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}(mN \cdot m^{-1})$	%e:
0.1090	0.7967	0.2677	0.6714	41.08	42.23	-2.80
0.2009	0.6909	0.4693	0.4742	40.39	39.65	1.84
0.2997	0.5979	0.6089	0.3423	37.56	37.47	0.23
0.2992	0.5954	0.6088	0.3409	37.36	37.48	-0.33
0.3986	0.4972	0.7083	0.2447	36.47	35.64	2.26
0.5003	0.3984	0.7816	0.1738	33.22	34.05	-2.51
0.5967	0.2990	0.8344	0.1195	32.39	32.75	-1.10
0.6897	0.1974	0.8746	0.0739	31.56	31.62	-0.19
0.7973	0.1013	0.9156	0.0364	29.40	30.45	-3.56
0.1005	0.7021	0.2804	0.5983	41.60	42.57	-2.33
0.1989	0.5965	0.4842	0.4055	39.45	39.81	-0.92
0.2992	0.4982	0.6234	0.2766	37.44	37.47	-0.08
0.3986	0.3995	0.7160	0.1888	34.24	35.58	-3.91
0.4991	0.2996	0.7812	0.1248	32.67	33.99	-4.04
0.5968	0.1998	0.8272	0.0761	30.97	32.69	-5.54
0.7035	0.0993	0.8672	0.0355	29.45	31.44	-6.76
0.0996	0.5964	0.2956	0.5119	41.70	43.01	-3.15
0.2006	0.4994	0.5053	0.3295	39.22	39.89	-1.71
0.2986	0.3975	0.6347	0.2104	37.03	37.49	-1.25
0.3982	0.2998	0.7175	0.1336	35.12	35.56	-1.26
0.4982	0.1993	0.7721	0.0779	32.67	34.01	-4.11
0.5969	0.1000	0.8090	0.0356	30.93	32.75	-5.88
0.0999	0.4988	0.3153	0.4262	42.28	43.43	-2.72
0.1982	0.3971	0.5215	0.2513	39.18	40.10	-2.35
0.3004	0.2926	0.6453	0.1442	37.45	37.45	0.01
0.3994	0.1992	0.7116	0.0816	33.62	35.61	-5.91
0.4991	0.1005	0.7532	0.0359	32.34	34.15	-5.58
0.0997	0.3994	0.3389	0.3358	43.35	43.90	-1.26
0.2005	0.2993	0.5424	0.1754	39.78	40.16	-0.95
0.2999	0.2000	0.6431	0.0891	36.52	37.60	-2.95
0.3971	0.1016	0.6933	0.0371	32.24	35.85	-11.19
0.1001	0.3004	0.3716	0.2427	41.06	44.30	-7.90
0.1991	0.1999	0.5567	0.1048	38.15	40.30	-5.64
0.3000	0.1003	0.6341	0.0385	34.58	37.78	-9.26
0.1002	0.2004	0.4163	0.1487	41.65	44.53	-6.92
0.1999	0.1005	0.5691	0.0438	37.70	40.27	-6.82
0.0997	0.0998	0.4773	0.0619	41.47	44.10	-6.33

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.18 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulo y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 343.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3649	0.9894	0.5542	1.2339	1.0079	0.5896
0.2009	0.6909	1.2968	0.9892	0.5973	1.1295	1.0510	0.6859
0.2997	0.5979	1.2309	0.9988	0.6376	1.0731	1.1084	0.7689
0.2992	0.5954	1.2322	0.9976	0.6399	1.0733	1.1076	0.7707
0.3986	0.4972	1.1748	1.0133	0.6918	1.0422	1.1650	0.8476
0.5003	0.3984	1.1232	1.0397	0.7532	1.0242	1.2192	0.9149
0.5967	0.2990	1.0816	1.0720	0.8305	1.0138	1.2639	0.9765
0.6897	0.1974	1.0469	1.1101	0.9306	1.0072	1.2998	1.0373
0.7973	0.1013	1.0167	1.1899	1.0357	1.0023	1.3478	1.0868
0.1005	0.7021	1.4226	0.9615	0.6211	1.2495	0.9896	0.6443
0.1989	0.5965	1.3403	0.9506	0.6738	1.1319	1.0301	0.7526
0.2992	0.4982	1.2602	0.9497	0.7287	1.0712	1.0865	0.8475
0.3986	0.3995	1.1897	0.9551	0.7947	1.0397	1.1390	0.9298
0.4991	0.2996	1.1271	0.9691	0.8761	1.0217	1.1840	1.0016
0.5968	0.1998	1.0727	0.9885	0.9757	1.0105	1.2182	1.0664
0.7035	0.0993	1.0246	1.0321	1.0969	1.0024	1.2536	1.1254
0.0996	0.5964	1.4836	0.9092	0.7054	1.2605	0.9557	0.7168
0.2006	0.4994	1.3711	0.8909	0.7612	1.1247	0.9996	0.8337
0.2986	0.3975	1.2746	0.8727	0.8338	1.0634	1.0487	0.9395
0.3982	0.2998	1.1855	0.8647	0.9157	1.0322	1.0928	1.0241
0.4982	0.1993	1.1057	0.8605	1.0200	1.0137	1.1234	1.0987
0.5969	0.1000	1.0351	0.8624	1.1482	1.0011	1.1417	1.1657
0.0999	0.4988	1.5318	0.8393	0.7910	1.2566	0.9099	0.7967
0.1982	0.3971	1.3942	0.7996	0.8642	1.1101	0.9480	0.9326
0.3004	0.2926	1.2713	0.7730	0.9588	1.0466	0.9947	1.0449
0.3994	0.1992	1.1530	0.7422	1.0522	1.0176	1.0233	1.1276
0.4991	0.1005	1.0518	0.7194	1.1800	0.9987	1.0358	1.2003
0.0997	0.3994	1.5749	0.7462	0.8833	1.2357	0.8467	0.8913
0.2005	0.2993	1.3920	0.6908	0.9674	1.0816	0.8876	1.0399
0.2999	0.2000	1.2311	0.6397	1.0689	1.0249	0.9196	1.1483
0.3971	0.1016	1.0888	0.5907	1.1926	0.9961	0.9270	1.2305
0.1001	0.3004	1.6131	0.6352	0.9738	1.1892	0.7698	1.0001
0.1991	0.1999	1.3755	0.5580	1.0695	1.0435	0.8088	1.1551
0.3000	0.1003	1.1633	0.4885	1.1854	0.9942	0.8252	1.2540
0.1002	0.2004	1.6675	0.5136	1.0513	1.1148	0.6876	1.1221
0.1999	0.1005	1.3421	0.4185	1.1510	0.9979	0.7275	1.2647
0.0997	0.0998	1.8148	0.4004	1.0931	1.0239	0.6241	1.2493

Tabla 5.19 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 333.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1009	0.7967	0.2631	0.6742	39.70	41.33	-4.11
0.2009	0.6909	0.4625	0.4790	39.36	38.75	1.55
0.2997	0.5979	0.6021	0.3474	36.20	36.57	-1.01
0.2992	0.5954	0.6019	0.3460	35.93	36.58	-1.80
0.3986	0.4972	0.7022	0.2491	35.20	34.72	1.36
0.5003	0.3984	0.7765	0.1772	32.21	33.11	-2.81
0.5967	0.2990	0.8303	0.1219	31.22	31.79	-1.82
0.6897	0.1974	0.8713	0.0755	30.23	30.64	-1.37
0.7973	0.1013	0.9134	0.0372	27.95	29.46	-5.38
0.1005	0.7021	0.2749	0.6006	40.00	41.65	-4.13
0.1989	0.5965	0.4762	0.4101	38.18	38.90	-1.88
0.2992	0.4982	0.6156	0.2812	36.60	36.55	0.14
0.3986	0.3995	0.7091	0.1925	33.46	34.64	-3.53
0.4991	0.2996	0.7755	0.1275	31.72	33.03	-4.13
0.5968	0.1998	0.8226	0.0778	29.73	31.71	-6.64
0.7035	0.0993	0.8637	0.0362	28.50	30.44	-6.80
0.0996	0.5964	0.2888	0.5140	40.42	42.08	-4.10
0.2006	0.4994	0.4962	0.3339	38.17	38.96	-2.07
0.2986	0.3975	0.6261	0.2145	35.76	36.55	-2.21
0.3982	0.2998	0.7102	0.1365	33.73	34.60	-2.58
0.4982	0.1993	0.7662	0.0798	31.13	33.02	-6.08
0.5969	0.1000	0.8044	0.0365	29.75	31.73	-6.67
0.0999	0.4988	0.3072	0.4286	40.96	42.47	-3.69
0.1982	0.3971	0.5114	0.2555	38.04	39.15	-2.91
0.3004	0.2926	0.6364	0.1476	36.22	36.48	-0.71
0.3994	0.1992	0.7045	0.0837	32.38	34.61	-6.88
0.4991	0.1005	0.7476	0.0369	30.87	33.12	-7.28
0.0997	0.3994	0.3293	0.3386	41.66	42.91	-3.00
0.2005	0.2993	0.5318	0.1792	38.58	39.18	-1.55
0.2999	0.2000	0.6345	0.0916	35.64	36.59	-2.67
0.3971	0.1016	0.6867	0.0383	31.24	34.80	-11.41
0.1001	0.3004	0.3604	0.2460	39.74	43.29	-8.94
0.1991	0.1999	0.5463	0.1078	37.13	39.29	-5.81
0.3000	0.1003	0.6266	0.0398	33.60	36.72	-9.30
0.1002	0.2004	0.4038	0.1523	40.64	43.50	-7.03
0.1999	0.1005	0.5603	0.0456	36.26	39.20	-8.11
0.0997	0.0998	0.4660	0.0645	40.52	43.03	-6.19

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.20 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulo y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 353.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3581	0.9898	0.5798	1.2330	1.0068	0.6166
0.2009	0.6909	1.2914	0.9897	0.6239	1.1307	1.0475	0.7140
0.2997	0.5979	1.2269	0.9991	0.6653	1.0745	1.1026	0.7984
0.2992	0.5954	1.2282	0.9980	0.6676	1.0747	1.1018	0.8001
0.3986	0.4972	1.1719	1.0134	0.7207	1.0433	1.1574	0.8787
0.5003	0.3984	1.1212	1.0393	0.7835	1.0249	1.2105	0.9479
0.5967	0.2990	1.0805	1.0713	0.8620	1.0143	1.2546	1.0111
0.6897	0.1974	1.0464	1.1090	0.9631	1.0074	1.2901	1.0735
0.7973	0.1013	1.0167	1.1874	1.0701	1.0024	1.3380	1.1248
0.1005	0.7021	1.4152	0.9631	0.6461	1.2499	0.9885	0.6716
0.1989	0.5965	1.3348	0.9525	0.6995	1.1341	1.0261	0.7807
0.2992	0.4982	1.2563	0.9516	0.7553	1.0731	1.0799	0.8773
0.3986	0.3995	1.1872	0.9572	0.8222	1.0411	1.1308	0.9609
0.4991	0.2996	1.1258	0.9712	0.9044	1.0226	1.1750	1.0344
0.5968	0.1998	1.0725	0.9907	1.0046	1.0111	1.2089	1.1008
0.7035	0.0993	1.0252	1.0342	1.1265	1.0028	1.2443	1.1614
0.0996	0.5964	1.4763	0.9129	0.7290	1.2625	0.9547	0.7437
0.2006	0.4994	1.3662	0.8951	0.7853	1.1279	0.9952	0.8612
0.2986	0.3975	1.2718	0.8775	0.8582	1.0659	1.0419	0.9683
0.3982	0.2998	1.1845	0.8700	0.9404	1.0339	1.0848	1.0545
0.4982	0.1993	1.1063	0.8665	1.0446	1.0149	1.1152	1.1306
0.5969	0.1000	1.0371	0.8693	1.1722	1.0019	1.1337	1.1989
0.0999	0.4988	1.5256	0.8460	0.8124	1.2608	0.9092	0.8227
0.1982	0.3971	1.3913	0.8072	0.8854	1.1145	0.9436	0.9586
0.3004	0.2926	1.2711	0.7816	0.9798	1.0497	0.9884	1.0721
0.3994	0.1992	1.1550	0.7517	1.0723	1.0197	1.0167	1.1562
0.4991	0.1005	1.0558	0.7302	1.1989	1.0003	1.0298	1.2300
0.0997	0.3994	1.5714	0.7567	0.9014	1.2427	0.8470	0.9147
0.2005	0.2993	1.3926	0.7023	0.9846	1.0871	0.8840	1.0633
0.2999	0.2000	1.2351	0.6525	1.0848	1.0285	0.9150	1.1731
0.3971	0.1016	1.0957	0.6048	1.2063	0.9988	0.9233	1.2563
0.1001	0.3004	1.6145	0.6500	0.9876	1.1994	0.7713	1.0196
0.1991	0.1999	1.3822	0.5738	1.0814	1.0498	0.8069	1.1752
0.3000	0.1003	1.1740	0.5053	1.1946	0.9985	0.8238	1.2756
0.1002	0.2004	1.6774	0.5329	1.0597	1.1276	0.6901	1.1366
0.1999	0.1005	1.3584	0.4380	1.1565	1.0046	0.7284	1.2816
0.0997	0.0998	1.8400	0.4247	1.0960	1.0358	0.6277	1.2600

Tabla 5.21 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 363.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1009	0.7967	0.2574	0.6779	38.45	40.45	-5.21
0.2009	0.6909	0.4542	0.4853	38.56	37.89	1.74
0.2997	0.5979	0.5936	0.3539	34.70	35.71	-2.92
0.2992	0.5954	0.5935	0.3525	34.63	35.72	-3.15
0.3986	0.4972	0.6947	0.2546	33.97	33.87	0.31
0.5003	0.3984	0.7704	0.1815	31.28	32.25	-3.10
0.5967	0.2990	0.8255	0.1250	29.99	30.91	-3.08
0.6897	0.1974	-	-	-	-	-
0.7973	0.1013	0.8675	0.0774	28.70	29.75	-3.67
0.1005	0.7021	0.2682	0.6038	38.49	40.76	-5.89
0.1989	0.5965	0.4667	0.4158	37.03	38.02	-2.69
0.2992	0.4982	0.6062	0.2870	35.34	35.68	-0.97
0.3986	0.3995	0.7011	0.1971	32.74	33.77	-3.14
0.4991	0.2996	0.7689	0.1308	30.72	32.15	-4.65
0.5968	0.1998	0.8173	0.0799	28.71	30.81	-7.30
0.7035	0.0993	0.8597	0.0372	27.50	29.52	-7.36
0.0996	0.5964	0.2810	0.5170	38.79	41.16	-6.11
0.2006	0.4994	0.4856	0.3393	36.97	38.07	-2.98
0.2986	0.3975	0.6162	0.2194	34.80	35.67	-2.49
0.3982	0.2998	0.7018	0.1402	32.64	33.71	-3.27
0.4982	0.1993	0.7594	0.0821	29.91	32.11	-7.36
0.5969	0.1000	0.7991	0.0376	28.52	30.80	-8.00
0.0999	0.4988	0.2980	0.4316	39.77	41.53	-4.42
0.1982	0.3971	0.4999	0.2605	36.88	38.24	-3.68
0.3004	0.2926	0.6263	0.1515	34.97	35.57	-1.71
0.3994	0.1992	0.6963	0.0862	31.28	33.68	-7.68
0.4991	0.1005	0.7412	0.0381	29.77	32.17	-8.05
0.0997	0.3994	0.3186	0.3419	40.37	41.95	-3.91
0.2005	0.2993	0.5198	0.1836	37.53	38.25	-1.92
0.2999	0.2000	0.6248	0.0945	33.94	35.65	-5.04
0.3971	0.1016	0.6792	0.0396	30.24	33.83	-11.89
0.1001	0.3004	0.3479	0.2496	38.51	42.31	-9.86
0.1991	0.1999	0.5346	0.1113	36.21	38.33	-5.84
0.3000	0.1003	0.6181	0.0414	32.58	35.73	-9.68
0.1002	0.2004	0.3900	0.1561	39.63	42.49	-7.23
0.1999	0.1005	0.5503	0.0476	35.07	38.19	-8.90
0.0997	0.0998	0.4531	0.0675	39.83	42.01	-5.46

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.22 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulo y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 363.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3516	0.9902	0.6044	1.2329	1.0057	0.6420
0.2009	0.6909	1.2864	0.9901	0.6494	1.1326	1.0437	0.7399
0.2997	0.5979	1.2231	0.9993	0.6919	1.0764	1.0963	0.8252
0.2992	0.5954	1.2244	0.9982	0.6941	1.0766	1.0955	0.8270
0.3986	0.4972	1.1691	1.0134	0.7484	1.0448	1.1493	0.9070
0.5003	0.3984	1.1194	1.0390	0.8123	1.0259	1.2014	0.9779
0.5967	0.2990	1.0793	1.0705	0.8920	1.0149	1.2449	1.0430
0.6897	0.1974	-	-	-	-	-	-
0.7973	0.1013	1.0459	1.1078	0.9940	1.0078	1.2803	1.1071
0.1005	0.7021	1.4082	0.9645	0.6700	1.2511	0.9872	0.6971
0.1989	0.5965	1.3295	0.9542	0.7240	1.1372	1.0217	0.8063
0.2992	0.4982	1.2526	0.9535	0.7805	1.0757	1.0729	0.9039
0.3986	0.3995	1.1849	0.9590	0.8482	1.0429	1.1221	0.9891
0.4991	0.2996	1.1245	0.9731	0.9311	1.0238	1.1655	1.0644
0.5968	0.1998	1.0722	0.9927	1.0317	1.0118	1.1993	1.1324
0.7035	0.0993	1.0258	1.0360	1.1543	1.0032	1.2348	1.1949
0.0996	0.5964	1.4693	0.9164	0.7513	1.2656	0.9535	0.7690
0.2006	0.4994	1.3616	0.8990	0.8080	1.1321	0.9904	0.8861
0.2986	0.3975	1.2692	0.8819	0.8811	1.0691	1.0344	0.9941
0.3982	0.2998	1.1836	0.8749	0.9635	1.0360	1.0762	1.0819
0.4982	0.1993	1.1068	0.8721	1.0675	1.0163	1.1063	1.1596
0.5969	0.1000	1.0390	0.8756	1.1946	1.0028	1.1253	1.2294
0.0999	0.4988	1.5198	0.8523	0.8324	1.2662	0.9085	0.8463
0.1982	0.3971	1.3885	0.8144	0.9052	1.1199	0.9389	0.9817
0.3004	0.2926	1.2709	0.7897	0.9994	1.0532	0.9814	1.0964
0.3994	0.1992	1.1568	0.7606	1.0910	1.0221	1.0092	1.1820
0.4991	0.1005	1.0596	0.7402	1.2163	1.0019	1.0229	1.2571
0.0997	0.3994	1.5681	0.7666	0.9183	1.2511	0.8470	0.9358
0.2005	0.2993	1.3931	0.7132	1.0006	1.0934	0.8796	1.0839
0.2999	0.2000	1.2388	0.6644	1.0994	1.0326	0.9093	1.1952
0.3971	0.1016	1.1021	0.6180	1.2189	1.0016	0.9183	1.2795
0.1001	0.3004	1.6156	0.6640	1.0002	1.2112	0.7724	1.0365
0.1991	0.1999	1.3883	0.5888	1.0921	1.0569	0.8038	1.1924
0.3000	0.1003	1.1840	0.5213	1.2029	1.0030	0.8208	1.2948
0.1002	0.2004	1.6863	0.5514	1.0673	1.1419	0.6918	1.1484
0.1999	0.1005	1.3735	0.4568	1.1614	1.0118	0.7275	1.2960
0.0997	0.0998	1.8631	0.4482	1.0985	1.0489	0.6293	1.2684

Tabla 5.23 Comparación del valor de tensión superficial experimental y calculado con el modelo para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 373.15 K. Se incluyen valores de la concentración en la superficie.

x_1	x_2	x_1^s	x_2^s	$\sigma_{exp}/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma_{calc}/(mN\cdot m^{-1})$	%e
0.1009	0.7967	0.2542	0.6792	37.17	39.57	-6.46
0.2009	0.6909	0.4492	0.4883	37.50	36.99	1.36
0.2997	0.5979	0.5885	0.3573	33.44	34.80	-4.06
0.2992	0.5954	0.5882	0.3559	33.54	34.81	-3.78
0.3986	0.4972	0.6899	0.2577	32.95	32.93	0.06
0.5003	0.3984	0.7664	0.1839	30.32	31.30	-3.22
0.5967	0.2990	0.8221	0.1267	28.78	29.94	-4.02
0.6897	0.1974	-	-	-	-	-
0.7973	0.1013	0.8647	0.0785	27.25	28.76	-5.53
0.1005	0.7021	0.2641	0.6046	37.10	39.85	-7.42
0.1989	0.5965	0.4605	0.4186	35.54	37.10	-4.40
0.2992	0.4982	0.5999	0.2900	34.18	34.75	-1.66
0.3986	0.3995	0.6953	0.1998	32.01	32.81	-2.50
0.4991	0.2996	0.7640	0.1327	29.79	31.17	-4.62
0.5968	0.1998	0.8132	0.0811	27.60	29.80	-7.98
0.7035	0.0993	0.8564	0.0378	26.49	28.50	-7.57
0.0996	0.5964	0.2758	0.5175	37.35	40.22	-7.69
0.2006	0.4994	0.4782	0.3420	35.70	37.13	-3.99
0.2986	0.3975	0.6088	0.2222	33.83	34.70	-2.57
0.3982	0.2998	0.6954	0.1424	31.47	32.72	-3.96
0.4982	0.1993	0.7540	0.0835	28.38	31.10	-9.58
0.5969	0.1000	0.7945	0.0382	27.51	29.76	-8.18
0.0999	0.4988	0.2916	0.4322	38.55	40.56	-5.21
0.1982	0.3971	0.4913	0.2631	35.91	37.26	-3.76
0.3004	0.2926	0.6184	0.1539	33.56	34.57	-3.01
0.3994	0.1992	0.6895	0.0878	30.10	32.66	-8.49
0.4991	0.1005	0.7355	0.0389	28.49	31.11	-9.19
0.0997	0.3994	0.3106	0.3431	38.78	40.94	-5.57
0.2005	0.2993	0.5104	0.1863	36.33	37.24	-2.50
0.2999	0.2000	0.6166	0.0964	32.46	34.61	-6.62
0.3971	0.1016	0.6726	0.0405	29.18	32.76	-12.25
0.1001	0.3004	0.3382	0.2514	37.18	41.26	-10.97
0.1991	0.1999	0.5248	0.1136	35.31	37.27	-5.55
0.3000	0.1003	0.6104	0.0425	30.48	34.64	-13.63
0.1002	0.2004	0.3788	0.1582	38.65	41.41	-7.14
0.1999	0.1005	0.5413	0.0490	33.64	37.08	-10.23
0.0997	0.0998	0.4417	0.0696	38.83	40.88	-5.29

$$\%e = ((\sigma_{exp} - \sigma_{calc}) / \sigma_{exp}) \cdot 100$$

Tabla 5.24 Resultados de los valores del coeficiente de actividad de bulto y superficie, utilizando el modelo de UNIFAC, para el sistema ternario x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O, a 373.15 K.

x_1	x_2	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1^s	γ_2^s	γ_3^s
0.1090	0.7967	1.3454	0.9905	0.6280	1.2315	1.0049	0.6672
0.2009	0.6909	1.2816	0.9904	0.6738	1.1331	1.0410	0.7662
0.2997	0.5979	1.2194	0.9995	0.7172	1.0772	1.0918	0.8526
0.2992	0.5954	1.2208	0.9985	0.7195	1.0775	1.0910	0.8544
0.3986	0.4972	1.1665	1.0134	0.7747	1.0455	1.1433	0.9357
0.5003	0.3984	1.1176	1.0387	0.8397	1.0264	1.1943	1.0081
0.5967	0.2990	1.0783	1.0697	0.9204	1.0153	1.2371	1.0744
0.6897	0.1974	-	-	-	-	-	-
0.7973	0.1013	1.0454	1.1067	1.0232	1.0081	1.2719	1.1397
0.1005	0.7021	1.4016	0.9658	0.6927	1.2509	0.9863	0.7224
0.1989	0.5965	1.3245	0.9558	0.7473	1.1387	1.0186	0.8323
0.2992	0.4982	1.2491	0.9551	0.8045	1.0772	1.0675	0.9309
0.3986	0.3995	1.1826	0.9608	0.8728	1.0441	1.1153	1.0173
0.4991	0.2996	1.1234	0.9748	0.9563	1.0246	1.1578	1.0938
0.5968	0.1998	1.0720	0.9945	1.0572	1.0124	1.1911	1.1630
0.7035	0.0993	1.0263	1.0375	1.1803	1.0035	1.2264	1.2266
0.0996	0.5964	1.4627	0.9197	0.7724	1.2669	0.9526	0.7938
0.2006	0.4994	1.3572	0.9026	0.8295	1.1347	0.9868	0.9113
0.2986	0.3975	1.2667	0.8861	0.9027	1.0712	1.0287	1.0199
0.3982	0.2998	1.1826	0.8794	0.9851	1.0375	1.0692	1.1088
0.4982	0.1993	1.1073	0.8771	1.0889	1.0173	1.0988	1.1878
0.5969	0.1000	1.0408	0.8814	1.2153	1.0036	1.1179	1.2580
0.0999	0.4988	1.5142	0.8581	0.8512	1.2694	0.9080	0.8697
0.1982	0.3971	1.3857	0.8211	0.9237	1.1238	0.9353	1.0048
0.3004	0.2926	1.2706	0.7972	1.0176	1.0560	0.9761	1.1200
0.3994	0.1992	1.1585	0.7688	1.1084	1.0241	1.0032	1.2066
0.4991	0.1005	1.0630	0.7495	1.2322	1.0035	1.0171	1.2824
0.0997	0.3994	1.5647	0.7758	0.9339	1.2570	0.8469	0.9570
0.2005	0.2993	1.3934	0.7234	1.0153	1.0984	0.8762	1.1044
0.2999	0.2000	1.2421	0.6757	1.1128	1.0360	0.9048	1.2161
0.3971	0.1016	1.1080	0.6305	1.2303	1.0043	0.9142	1.3010
0.1001	0.3004	1.6165	0.6773	1.0118	1.2205	0.7734	1.0536
0.1991	0.1999	1.3939	0.6031	1.1019	1.0631	0.8016	1.2090
0.3000	0.1003	1.1932	0.5364	1.2104	1.0073	0.8186	1.3122
0.1002	0.2004	1.6944	0.5690	1.0742	1.1538	0.6948	1.1600
0.1999	0.1005	1.3875	0.4748	1.1657	1.0184	0.7271	1.3092
0.0997	0.0998	1.8843	0.4709	1.1008	1.0611	0.6313	1.2759

Las tablas 5.13, 5.15, 5.17, 5.19, 5.21 y 5.23, recopilan la comparación de 220 puntos, donde se comparan los valores experimentales de tensión superficial obtenidos en este trabajo con los calculados con el modelo y metodología ya descritos, para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA-(1- x_1 - x_2)H₂O, el promedio del error relativo para los 220 puntos, a seis temperaturas diferentes es de 4.08 %. Este resultado muestra fehacientemente que el modelo empleado en este trabajo es capaz de generar resultados altamente confiables.

CONTRIBUCIONES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONTRIBUCIONES.

El trabajo desarrollado hace varias contribuciones en el campo de la fisicoquímica, específicamente, al estudio del comportamiento de la tensión superficial de un sistema con tres componentes. Este trabajo, muestra un estudio completo de la tensión superficial para el sistema ternario AMP+DEA+H₂O, junto con sus respectivos sistemas binarios y componentes puros. El comportamiento de la tensión superficial líquido-vapor bajo condiciones ortobáricas, se obtuvo como función de la temperatura en todo el intervalo de concentración.

Los resultados experimentales de tensión superficial son de alta calidad, como lo ilustran las comparaciones realizadas y por los cuidados experimentales que se tomaron en cuenta para su determinación. Los métodos utilizados (ascenso capilar y gota pendiente) son sumamente confiables y en general tienen una excelente exactitud.

Dado que para obtener los valores experimentales de tensión superficial con los métodos de ascenso capilar y gota pendiente se necesitan valores de densidad determinados a las mismas condiciones de concentración y temperatura a las cuales se determinaron los valores de tensión superficial; en este trabajo se determinaron algunos puntos experimentales de densidad, a diferentes temperaturas para el sistema ternario AMP+DEA+H₂O, y se obtuvieron algunos otros valores de densidad reportados en varios artículos de literatura. Los valores de densidad que se pueden obtener a partir del volumen de exceso, que a su vez utiliza una ecuación del tipo de Redlich-Kister, la cual tiene adaptada una funcionalidad lineal con la temperatura, son altamente confiables, como lo muestran las comparaciones realizadas con puntos experimentales de densidad y volumen de exceso reportados en la literatura.

El diagrama tridimensional en forma de prisma, utilizado para representar el comportamiento de la tensión superficial como función de la concentración para sistemas ternarios, es una contribución importante de este trabajo, ya que permite visualizar el comportamiento experimental y las tendencias de una manera global, esto es digno de resaltarse, ya que si se quisieran mostrar los resultados experimentales de tensión superficial para sistemas ternarios en diagramas convencionales en dos dimensiones, difícilmente se apreciaría todo el comportamiento experimental obtenido, y la visión sería muy limitada. Además, este diagrama puede ser utilizado para representar otras propiedades fisicoquímicas, hay que notar que todas ellas requieren ser normalizadas. Por

lo que, se pueden construir diagramas del prisma para observar el comportamiento de la densidad, viscosidad, capacidad calorífica, índice de refracción, etc. para sistemas ternarios.

Una aportación importante de este trabajo, fue la de proponer una metodología de cálculo para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes, dicha metodología nace de un desarrollo de la termodinámica de superficies, la cual permite establecer las relaciones que existen entre las concentraciones superficiales en fracción molar con la tensión superficial de las mezclas, esto queda expresado por medio de las ecuaciones (2.28), (2.29) y (2.31). En este trabajo se presenta la forma de resolver estas ecuaciones, lo cual se logra incorporando un algoritmo análogo al que se usa para calcular el punto de burbuja de un equilibrio líquido-vapor, el algoritmo utiliza el modelo de UNIFAC para calcular los coeficientes de actividad del bulto y de la superficie. La metodología desarrollada es sumamente valiosa, porque estima los valores de tensión superficial de sistemas multicomponentes de manera adecuada, tanto cualitativa como cuantitativamente, como se ve manifestado por los resultados en las tablas: 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.9, 5.11, 5.13, 5.15, 5.17, 5.19, 5.21, y 5.23.

CONCLUSIONES.

Se puso de manifiesto que la AMP disminuye de manera más significativa la tensión superficial del agua comparándola con la DEA. De los diagramas de la isoterma de adsorción de Gibbs se corrobora que las moléculas de AMP se sitúan en la interfase en mayor proporción que las moléculas de DEA, con la consecuente disminución de la tensión superficial, esto es más significativo en la región donde la concentración de la alcanolamina es baja, menor a 0.1 en fracción molar.

Se piensa que el hecho de que la AMP abata la tensión superficial del agua que la DEA sea una de las muchas razones por la cual las soluciones acuosas con AMP tengan una mayor capacidad de absorción hacia los gases ácidos H_2S y CO_2 , que las soluciones acuosas que tienen DEA.

Los resultados experimentales de tensión superficial de sistemas ternarios, son una información de gran utilidad para las personas involucradas en la búsqueda de nuevos disolventes para la purificación de hidrocarburos gaseosos. Ya que junto con el estudio de otras propiedades como son la capacidad de absorción, corrosión, viscosidad, densidad, etc., es posible proponer nuevas formulaciones de soluciones acuosas con mezclas de dos alcanolaminas para hacer más eficientes el proceso de endulzamiento. Actualmente se empiezan a utilizar en la industria este tipo de formulaciones.

Se han utilizado dos formas para calcular la isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial $\Gamma_2^{(1)}$.

La primera de ellas es la manera convencional de hacerlo, considera que todos los sistemas binarios se comportan idealmente, con lo cual el coeficiente de actividad de ambas sustancias es la unidad, con lo cual sólo se logran desde nuestro punto de vista, buenos

resultados sólo para mezclas cercanas a la idealidad, como por ejemplo, una mezcla de dos hidrocarburos (pentano+hexano).

La segunda forma de calcular la isoterma de adsorción de Gibbs o exceso superficial (la cual creemos es la manera correcta de realizar estos cálculos), es considerar que las mezclas no se comportan de manera ideal, con lo cual sus coeficientes de actividad se alejan de la unidad en mayor o menor proporción dependiendo de la naturaleza química de las sustancias que formen la mezcla binaria. Dado que se pueden obtener los coeficientes de actividad con un modelo confiable, como lo es el modelo de contribución de grupos **UNIFAC**, se piensa que esta forma de realizar este tipo de cálculos en un futuro será más utilizada de lo que es actualmente.

El modelo utilizado para predecir los valores de tensión superficial de sistemas multicomponentes, es capaz de predecir la tensión superficial de sistemas binarios de diferente naturaleza química, tanto de manera cualitativa como cuantitativa, ya que se obtiene un error relativo absoluto promedio de 0.96 %, para los cuatro sistemas binarios utilizados a manera de ilustración en la sección 5.1, y un 2.28 % para los 31 sistemas de la tabla 5.6.

El modelo utilizado para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes, utiliza el modelo de contribución de grupos (**UNIFAC**), el cual permite calcular los coeficientes de actividad del bulto y de la superficie de manera confiable, y es sumamente versátil, ya que permite trabajar con sistemas de distinta naturaleza química.

El modelo utilizado para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes, también es capaz de predecir valores de tensión superficial de sistemas ternarios, como lo demuestran las comparaciones hechas con la tensión superficial calculada con el modelo y la tensión superficial experimental para el sistema ternario estudiado en este trabajo. Se obtienen los siguientes errores relativos absolutos promedio:

- a) Para el sistema $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{DEA}$, comparando 48 puntos a 6 temperaturas, un 0.82 %.
- b) Para el sistema $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, comparando 58 puntos a 6 temperaturas, un 9.54 %.
- c) Para el sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, comparando 47 puntos a 6 temperaturas, un 2.09 %.
- d) Para el sistema $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$, comparando 220 puntos a 6 temperaturas, un 4.08 %.

Se cree así mismo que el modelo es también capaz de predecir la tensión superficial para sistemas de más de tres componentes. Esto no ha sido probado en su totalidad, debido a que en la literatura abierta no hay reportados resultados experimentales de tensión superficial para este tipo de sistemas. El modelo también es capaz de calcular la concentración en la interfase.

RECOMENDACIONES.

Se recomienda utilizar el método de ascenso capilar para realizar determinaciones de tensión superficial de mezclas binarias y ternarias con las siguientes condiciones: que las sustancias bajo estudio sean líquidos a temperatura ambiente y que sean miscibles.

Antes de determinar cualquier propiedad fisicoquímica de una sustancia o mezcla debemos asegurarnos que las sustancias tengan un alto grado de pureza.

Si se desean hacer determinaciones por arriba de 323.15 K se recomienda usar aceite de silicón, como sustancia controladora de la temperatura en el baño.

Se recomienda emplear los diagramas en forma de prisma para representar propiedades fisicoquímicas de sistemas ternarios.

Se recomienda emplear el modelo expuesto para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

Se recomienda antes de realizar las mediciones de tensión superficial o de cualquier otra propiedad de sistemas ternarios, ubicar en un diagrama triangular el intervalo de concentraciones que se desee cubrir.

El estudio de propiedades superficiales requiere de una limpieza extrema de todo el equipo, ya que cualquier contaminante introduce fuertes desviaciones de los valores esperados. Por lo que es deseable nunca entrar en contacto manual con las sustancias bajo estudio, y los equipos e instrumental utilizados deben estar perfectamente limpios.

Este tema no está agotado, ya que es necesario para futuros trabajos de investigación, seguir estudiando la tensión superficial de sistemas ternarios, con la finalidad de conocer mejor su comportamiento, y poder tener más datos experimentales para comprobar la validez del modelo desarrollado, para predecir la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

También será útil para posteriores investigaciones el abordar la determinación experimental de la concentración superficial, y poder verificar que los resultados que en este trabajo se han obtenido son correctos.

Así mismo, se pueden dedicar esfuerzos para refinar el modelo de cálculo que predice la tensión superficial, proponiendo mejores aproximaciones a parámetros como: área superficial, coeficientes de actividad etc.

Por último, se puede probar el uso de otros modelos para determinar los coeficientes de actividad como: **UNIQUAC**, **NRTL**, etc.

APÉNDICE A. ANÁLISIS DE ERRORES.

I) Análisis de Errores para el cálculo de la fracción molar de un sistema binario:

Si se denota como:

$$R = m_1MM_2 + m_2MM_1, \quad (\text{A.1})$$

donde: m_i es la masa en g del componente i y MM_i es la masa molecular del componente i , entonces:

$$x_1 = \frac{m_1MM_2}{R} \quad \text{y} \quad x_2 = \frac{m_2MM_1}{R}, \quad (\text{A.2}) \text{ y } (\text{A.3})$$

donde: x_i es la concentración en fracción molar del componente i .

La función de la propagación de errores para x_1 es:

$$\varepsilon_{x_1} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)^2 \varepsilon_{m_1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)^2 \varepsilon_{m_2}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_1}\right)^2 \varepsilon_{MM_1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_2}\right)^2 \varepsilon_{MM_2}^2}. \quad (\text{A.4})$$

Las derivadas parciales de (A.4) son:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right) &= \frac{m_2MM_1MM_2}{R^2}; & \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right) &= -\frac{m_1MM_1MM_2}{R^2}; \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_1}\right) &= -\frac{m_1m_2MM_2}{R^2}; & \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_2}\right) &= \frac{m_1m_2MM_1}{R^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.5}), (\text{A.6}), (\text{A.7}) \text{ y } (\text{A.8})$$

Por razones de simplificación, no se pondrán las fórmulas correspondientes a x_2 , pero son totalmente análogas a las expresiones para x_1 .

El valor del error para la masa molecular de los componentes 1 y 2 es: $\varepsilon_{MM1} = \pm 1 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon_{MM2} = \pm 1 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para conocer el error en la masa de la sustancia, se recurre a la siguiente fórmula:

$$\% \varepsilon_m = (J/P) * 100, \quad (\text{A.9})$$

donde: J = Resolución de la balanza y P = Cantidad de muestra utilizada.

Como se utilizaron $2 \times 10^{-3} \text{ kg}$ de muestra, y la resolución de la balanza es de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}$, entonces, según la ecuación (A.9): $\varepsilon_{m1} = \pm 0.005\%$ y $\varepsilon_{m2} = \pm 0.005\%$.

Lo cual corresponde a: $\epsilon_{m1} = \pm 2 \times 10^{-7}$ kg y $\epsilon_{m2} = \pm 2 \times 10^{-7}$ kg.

Aplicando la ecuación (A. 1), se llega a la conclusión de que: $\epsilon_{x1} = \pm 0.00005$ y $\epsilon_{x2} = \pm 0.00005$.

II) Análisis de Errores para el cálculo de la fracción molar de un sistema ternario:

Si se denota como:

$$S = m_1MM_2MM_3 + m_2MM_1MM_3 + m_3MM_1MM_2, \tag{A.10}$$

donde: m_i es la masa en g del componente i y MM_i es la masa molecular del componente i , entonces:

$$x_1 = \frac{m_1MM_2MM_3}{S}; \quad x_2 = \frac{m_2MM_1MM_3}{S} \quad \text{y} \quad x_3 = \frac{m_3MM_1MM_2}{S}, \tag{A.11}, \tag{A.12} \text{ y } \tag{A.13}$$

donde: x_i es la concentración en fracción molar del componente i .

La función de la propagación de errores para x_1 (la fracción molar del componente 1) es:

$$\epsilon_{x_1} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)^2 \epsilon_{m_1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)^2 \epsilon_{m_2}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_3}\right)^2 \epsilon_{m_3}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_1}\right)^2 \epsilon_{MM1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_2}\right)^2 \epsilon_{MM2}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_3}\right)^2 \epsilon_{MM3}^2} \tag{A.14}$$

Las derivadas parciales de (A.14) son:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right) &= \frac{m_2MM_1MM_2MM_3^2 + m_3MM_1MM_2^2MM_3}{S^2}; \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right) &= \frac{m_1MM_1MM_2MM_3^2}{S^2}; \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_3}\right) = \frac{m_1MM_1MM_2^2MM_3}{S^2}; \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_1}\right) &= \frac{m_1m_2MM_2MM_3^2 + m_1m_3MM_2^2MM_3}{S^2}; \\ \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_2}\right) &= \frac{m_1m_2MM_1MM_3^2}{S^2}; \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial MM_3}\right) = \frac{m_1m_3MM_1MM_2^2}{S^2}. \end{aligned} \tag{A.15}, \tag{A.16}, \tag{A.17}, \tag{A.18}, \tag{A.19} \text{ y } \tag{A.20}$$

Por razones de simplificación, no se pondrán las fórmulas correspondientes a x_2 y x_3 , pero son totalmente análogas a las expresiones para x_1 .

El valor del error para las masas moleculares relativas de cada componente es: $\epsilon_{MM1} = \pm 1 \times 10^{-6}$ kg·mol⁻⁶, $\epsilon_{MM2} = \pm 1 \times 10^{-6}$ kg·mol⁻¹ y $\epsilon_{MM3} = \pm 1 \times 10^{-6}$ kg·mol⁻¹.

El valor del error para la masa de cada componente según la ecuación (A.9) es: $\epsilon_{m1}=\pm 2 \times 10^{-7}$ kg, $\epsilon_{m2}=\pm 2 \times 10^{-7}$ kg y $\epsilon_{m3}=\pm 2 \times 10^{-7}$ kg.

Aplicando la ecuación (A.14), se llega a la conclusión de que: $\epsilon_{x1}=\pm 0.00005$, $\epsilon_{x2}=\pm 0.00005$ y $\epsilon_{x3}=\pm 0.00005$.

III) Análisis de Errores para el cálculo del diámetro del capilar:

Para calcular el error en el diámetro del capilar, utilizamos la fórmula con la cual se calibra el capilar, dicha calibración consiste en introducir una cantidad conocida de mercurio dentro del tubo capilar y medir la longitud que el mercurio ocupa dentro del tubo, se iguala el volumen que ocupa el mercurio con el volumen del capilar suponiendo que este es un cilindro perfecto, con lo cual llegamos a:

$$\phi = 2 \sqrt{\frac{m_m}{\rho_m \pi h}} \tag{A.21}$$

Por lo que la función de propagación de errores para ϕ es:

$$\epsilon_\phi = \sqrt{\left(\frac{\partial \phi}{\partial m_m}\right)^2 \epsilon_{m_m}^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial h}\right)^2 \epsilon_h^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho_m}\right)^2 \epsilon_{\rho_m}^2} \tag{A.22}$$

Las derivadas parciales para (A.22) son:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial m_m}\right) = \frac{1}{\rho_m \pi h} \sqrt{\frac{m_m}{\rho_m \pi h}}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial h}\right) = \frac{m_m}{\rho_m \pi h^2} \sqrt{\frac{m_m}{\rho_m \pi h}}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho_m}\right) = \frac{m_m}{\rho_m^2 \pi h} \sqrt{\frac{m_m}{\rho_m \pi h}} \tag{A.23}, (A.24) \text{ y } (A.25).$$

El error para la masa de mercurio, la altura de la columna de mercurio y la densidad del mercurio son: $\epsilon_m=\pm 2 \times 10^{-7}$ kg; $\epsilon_h=\pm 1 \times 10^{-5}$ m y $\epsilon_\rho=\pm 0.1$ kg·m⁻³.

Aplicando la ecuación (A.22), se obtiene que: $\epsilon_\phi=\pm 1 \times 10^{-5}$ m.

IV) Análisis de Errores para el cálculo de la densidad:

Para determinar el valor de la densidad por el método del tubo vibrante utilizamos:

$$\rho=A+B\tau^2, \tag{A.26}$$

donde: A y B son las constantes de calibración del equipo experimental, estas constantes pueden ser evaluadas utilizando dos sustancias puras como sistema de referencia, es necesario conocer la densidad de estas sustancias puras, de tal manera que:

$$\rho_1 = A + B\tau_1^2 \quad \text{y} \quad \rho_2 = A + B\tau_2^2. \quad (\text{A.27}) \text{ y } (\text{A.28})$$

Entonces, la densidad puede quedar expresada como:

$$\rho = \rho_1 - \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \right) \tau_1^2 + \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \right) \tau^2. \quad (\text{A.29})$$

La función de propagación de errores para ρ es:

$$\varepsilon_\rho = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_1} \right)^2 \varepsilon_{\rho_1}^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_2} \right)^2 \varepsilon_{\rho_2}^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_1} \right)^2 \varepsilon_{\tau_1}^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_2} \right)^2 \varepsilon_{\tau_2}^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)^2 \varepsilon_\tau^2}. \quad (\text{A.30})$$

Las derivadas parciales de (A.30) son:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_1} \right) &= -\frac{(\tau^2 + \tau_2^2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)}, & \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_2} \right) &= \frac{(\tau_1^2 - \tau^2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)}, & \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_1} \right) &= \frac{2\tau_1(\rho_1 - \rho_2)(\tau_2^2 - \tau^2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)^2}, \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_2} \right) &= \frac{2\tau_2(\rho_1 - \rho_2)(\tau^2 - \tau_1^2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)^2}, & \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right) &= \frac{2\tau(\rho_1 - \rho_2)}{(\tau_1^2 - \tau_2^2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.31}), (\text{A.32}), (\text{A.33}), (\text{A.34}) \text{ y } (\text{A.35})$$

El error para la densidad de cada componente es: $\varepsilon_{\rho_1} = \varepsilon_{\rho_2} = \pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\varepsilon_{\tau_1} = \varepsilon_{\tau_2} = \varepsilon_\tau = \pm 0.001 \text{ s}$.

Por lo tanto, el error para la densidad de la mezcla problema, aplicando la ecuación (A.3) es: $\varepsilon_\rho = \pm 0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

V) Análisis de Errores para el cálculo de la tensión superficial:

La fórmula para determinar el valor de la tensión experimental, por el método del ascenso capilar es:

$$\sigma_y = \frac{r_i r_j \rho g (3\Delta h_y - (r_i - r_j))}{6(r_i - r_j)}. \quad (\text{A.36})$$

La función de la propagación de errores para σ_y es:

$$\varepsilon_{\sigma_y} = \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial r_i} \right)^2 \varepsilon_{r_i}^2 + \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial r_j} \right)^2 \varepsilon_{r_j}^2 + \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial \rho} \right)^2 \varepsilon_\rho^2 + \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial g} \right)^2 \varepsilon_g^2 + \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial \Delta h_y} \right)^2 \varepsilon_{\Delta h_y}^2}. \quad (\text{A.37})$$

Las derivadas parciales de (A.37) son:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial r_i} \right) &= \frac{\rho g r_i}{6} \left[-1 - \frac{3r_j \Delta h_y}{(r_i - r_j)^2} \right]; & \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial r_j} \right) &= \frac{\rho g r_i}{6} \left[-1 + \frac{3r_i \Delta h_y}{(r_i - r_j)^2} \right]; & \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial \Delta h_y} \right) &= \frac{r_i r_j \rho g}{2(r_i - r_j)}; \\ \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial \rho} \right) &= \frac{r_i r_j g}{6(r_i - r_j)} [3\Delta h_y - (r_i - r_j)] & \text{y} & \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial g} \right) &= \frac{r_i r_j \rho}{6(r_i - r_j)} [3\Delta h_y - (r_i - r_j)]. \end{aligned}$$

(A.38), (A.39), (A.40), (A.41) y (A.42)

Aplicando todas estas ecuaciones se observa que el valor del error en la tensión superficial es de $\varepsilon_\sigma = \pm 0.5 \text{ mNm}^{-1}$.

APÉNDICE B. CALIBRACIÓN DE LOS CAPILARES.

La calibración de los capilares consiste en conocer el diámetro de los capilares y verificar que sea constante a lo largo del tubo capilar, el método de calibración se basa en el hecho de igualar el volumen de una sustancia de referencia (en este caso el mercurio) y el volumen que formaría un cilindro considerando que es perfecto (es decir, el diámetro del cilindro es uniforme en todo lo largo del cilindro). Se necesita tener mercurio puro, se pesa una cantidad conocida del mercurio, y con la siguiente expresión se determina su volumen:

$$V_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}}, \quad (\text{B.1})$$

donde: V_{Hg} es el volumen del mercurio en m^3 , m_{Hg} es la masa del mercurio en kg, y ρ_{Hg} es la densidad del mercurio en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La fórmula para calcular el volumen de un cilindro (en este caso del capilar) es:

$$V_{\text{cilindro}} = Ah = \pi r^2 h = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 h, \quad (\text{B.2})$$

donde: A es el área transversal del cilindro en m^2 , h es la altura del cilindro en m, r es el radio del cilindro en m y D es el diámetro del cilindro también en m.

Si se igualan las ecuaciones (B.1) y (B.2) y se despeja al diámetro, entonces:

$$D = \sqrt{\frac{4V_{\text{Hg}}}{\pi h}}. \quad (\text{B.3})$$

Por lo tanto, la calibración consiste en poner distintas porciones de mercurio en el capilar y medir la longitud que alcanza, se aplica la ecuación (B.3) para cada caso, y si el diámetro del capilar es constante debe arrojar el mismo valor no importando cual sea la cantidad de mercurio introducida.

APÉNDICE C. TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES.

Primero se expresarán las ecuaciones fundamentales para el potencial termodinámico de la energía interna, tanto globalmente como para las fases vapor o gas, líquida y superficial. posteriormente se realizará el mismo tratamiento para la energía libre de Gibbs.

La energía interna total para un sistema de tres fases α , β y σ , donde el superíndice α se refiere a la fase vapor o gas, β a la fase líquida y σ a la interfase esta dada por:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma. \quad (C.1)$$

La energía interna, para un sistema que permite intercambio de calor con los alrededores, intercambio de trabajo, intercambio de especies, y donde los efectos superficiales son significativos esta dada por:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i. \quad (C.2)$$

Para las fases α y β las expresiones para la energía interna son:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum \mu_i dN_i^\alpha, \quad (C.3)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - pdV^\beta + \sum \mu_i dN_i^\beta. \quad (C.4)$$

De momento no se sabe cuál es la expresión para la energía interna en la superficie, se va a deducir a continuación, para ello se adoptará el modelo de Gibbs el cual considera a la interfase con un volumen nulo, y las demás propiedades termodinámicas distintas de cero, de tal manera que:

$$V = V^\alpha + V^\beta, \quad (C.5)$$

$$U^\sigma = U - U^\alpha + U^\beta, \quad (C.6)$$

$$S^\sigma = S - S^\alpha + S^\beta, \quad (C.7)$$

$$N_i^\sigma = N_i - N_i^\alpha + N_i^\beta. \quad (C.8)$$

Estas expresiones se pueden expresar como ecuaciones diferenciales como:

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta, \quad (C.9)$$

$$dU^\sigma = dU - dU^\alpha + dU^\beta, \quad (C.10)$$

$$dS^\sigma = dS - dS^\alpha + dS^\beta, \quad (C.11)$$

$$dN_i^\sigma = dN_i - dN_i^\alpha + dN_i^\beta. \quad (C.12)$$

De tal manera que sustituyendo las ecuaciones (C.2), (C.3) y (C.4) en la ecuación (C.10), se tiene:

$$dU^\sigma = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i - TdS^\alpha + pdV^\alpha - \sum \mu_i dN_i^\alpha - TdS^\beta + pdV^\beta - \sum \mu_i dN_i^\beta. \quad (C.13)$$

Agrupando términos se tiene:

$$dU^\sigma = T(dS - dS^\alpha - dS^\beta) - p(dV - dV^\alpha - dV^\beta) + \sum \mu_i (dN_i - dN_i^\alpha - dN_i^\beta) + \sigma dA. \quad (C.14)$$

Por las ecuaciones (C.9), (C.11) y (C.12), se tiene que:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\sigma. \quad (C.15)$$

Dado que la ecuación diferencial (C.15) es exacta, también se puede expresar como:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sigma A + \sum \mu_i N_i^\sigma. \quad (C.16)$$

Si se realizan las diferenciales para la ecuación (C.16), se tiene:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sigma dA + Ad\sigma + \sum (\mu_i dN_i^\sigma + N_i^\sigma d\mu_i). \quad (C.17)$$

Comparando la ecuación (C.15) con la ecuación (C.17), se tiene que:

$$S^\sigma dT + Ad\sigma + \sum N_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad (C.18)$$

La ecuación (C.18), es la ecuación de Gibbs-Duhem para la interfase.

En un proceso a temperatura constante la ecuación (C.18) se expresa como:

$$Ad\sigma + \sum N_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad (C.19)$$

Ahora se va a realizar un análisis similar, pero ahora utilizando el potencial termodinámico de la energía libre de Gibbs.

Se sabe que:

$$G \equiv U + pV - TS. \quad (C.20)$$

De tal manera que la ecuación diferencial correspondiente es:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (C.21)$$

Sustituyendo la ecuación (C.2) en la ecuación (C.21) se tiene:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i. \quad (C.22)$$

Las ecuaciones para la energía libre de Gibbs para las fases α y β son:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\alpha, \quad (C.23)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\beta. \quad (C.24)$$

De momento no se conoce cual es la ecuación correspondiente para dG^σ , a continuación se realiza la deducción para esta expresión:

Se sabe que según el modelo de Gibbs la interfase tiene un volumen nulo pero las demás propiedades termodinámicas distintas de cero, de tal manera que:

$$dG^\sigma = dG - dG^\alpha - dG^\beta. \quad (C.25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (C.22), (C.23) y (C.24) en (C.25), se tiene:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i + S^\alpha dT - V^\alpha dp - \sum \mu_i dN_i^\alpha + S^\beta dT - V^\beta dp - \sum \mu_i dN_i^\beta. \quad (C.26)$$

Agrupando términos se tiene:

$$dG^\sigma = (-S + S^\alpha + S^\beta) dT + (V - V^\alpha - V^\beta) dp + \sum \mu_i (dN_i - dN_i^\alpha - dN_i^\beta) + \sigma dA. \quad (C.27)$$

Debido a las ecuaciones (C.5), (C.7) y (C.12), se tiene que:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\sigma. \quad (C.28)$$

En un proceso a temperatura constante la ecuación (C.28) se transforma en:

$$dG^\sigma = \sigma dA + \sum \mu_i dN_i^\sigma. \quad (C.29)$$

Dado que la ecuación (C.29) es una ecuación diferencial exacta entonces:

$$G^\sigma = \sigma A + \sum \mu_i N_i^\sigma. \quad (C.30)$$

Si se diferencia la ecuación (C.30) se tiene que:

$$dG^\sigma = \sigma dA + A d\sigma + \sum (\mu_i dN_i^\sigma + N_i^\sigma d\mu_i). \quad (C.31)$$

Si se comparan las ecuaciones (C.28) con (C.31), entonces:

$$A d\sigma + \sum N_i^\sigma d\mu_i = 0. \quad (C.32)$$

La ecuación (C.32) es totalmente equivalente a la ecuación (C.19), las cuales representan la ecuación de Gibbs-Duhem en procesos a temperatura constante.

APÉNDICE D. VALORES DE DENSIDAD Y VOLUMEN DE EXCESO PARA EL SISTEMA AMP+DEA+H₂O A VARIAS TEMPERATURAS.

En este apéndice se presentan los resultados experimentales de densidad y volumen de exceso del sistema ternario AMP+DEA+H₂O y de los sistemas binarios AMP+DEA, AMP+H₂O y DEA+H₂O, utilizados para ajustar los parámetros de la ecuación de **Redlich-Kister**, descrita en la sección 4.2 del capítulo 1 a varias temperaturas y concentraciones.

La notación que se seguirá es x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O.

Como se puede notar de las tablas, se utilizaron: 9 puntos experimentales a 298.15 K, 15 puntos a 303.15 K, 1 punto a 305.25 K, 78 a 313.15 K, 1 a 316.55 K, 76 a 323.15 K, 3 a 328.65 K, 68 a 333.15 K, 3 a 339.15 K, 37 a 343.15 K, 3 a 350.95 K, 25 a 353.15 K, 2 a 361.85 K. Lo que da un total de 321 puntos experimentales utilizados para ajustar los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister.

Tabla D.1 T=298.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9970	-0.006 ^[c]
0.0001	0.1028	1.0457	-0.300 ^[c]
0.0001	0.1469	1.0586	-0.424 ^[c]
0.0001	0.6059	1.0915	-0.455 ^[c]
0.0001	0.7764	1.0928	-0.237 ^[c]
0.0001	0.8012	1.0930	-0.203 ^[c]
0.0001	0.8989	1.0933	-0.065 ^[c]
0.0001	0.9438	1.0934	0.005 ^[c]
0.0001	0.9998	1.0937	0.075 ^[c]

Tabla D.2 T=303.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9966	-0.022 ^[c]
0.0000	0.0090	1.0011	-0.026 ^[c]
0.0000	0.1028	1.0434	-0.296 ^[c]
0.0000	0.1469	1.0557	-0.408 ^[c]
0.0000	0.2054	1.0670	-0.521 ^[c]
0.0000	0.2884	1.0768	-0.607 ^[c]
0.0000	0.4026	1.0837	-0.620 ^[c]
0.0000	0.6059	1.0884	-0.467 ^[c]
0.0000	0.7764	1.0898	-0.264 ^[c]
0.0000	0.8012	1.0899	-0.232 ^[c]
0.0000	0.8989	1.0903	-0.096 ^[c]
0.0000	0.9438	1.0904	-0.033 ^[c]
0.0000	0.9998	1.0905	0.052 ^[c]
0.0481	0.0271	1.0086	-0.381 ^[b]
0.0639	0.0135	1.0007	-0.427 ^[b]

Tabla D.3 T=305.25 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0706	0.0000	0.9931	-0.439 ^[a]

Tabla D.4 T=313.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0002	0.0001	0.9922	-0.002 ^[c]
0.0000	0.0090	0.9976	-0.024 ^[c]
0.0000	0.0188	1.0032	-0.050 ^[c]
0.0000	0.0414	1.0146	-0.111 ^[c]
0.0000	0.0690	1.0265	-0.190 ^[c]
0.0000	0.1028	1.0386	-0.292 ^[c]
0.0000	0.1469	1.0501	-0.395 ^[c]
0.0000	0.2054	1.0610	-0.505 ^[c]
0.0000	0.2884	1.0706	-0.594 ^[c]

(Tabla D.4 continuación)

0.0000	0.4026	1.0773	-0.613 ^[a]
0.0000	0.4992	1.0802	-0.565 ^[a]
0.0000	0.6059	1.0819	-0.474 ^[a]
0.0000	0.7764	1.0833	-0.286 ^[a]
0.0000	0.8012	1.0834	-0.256 ^[a]
0.0000	0.8989	1.0838	-0.128 ^[a]
0.0000	0.9438	1.0839	-0.069 ^[a]
0.0000	0.9998	1.0840	0.008 ^[a]
0.0000	0.0685	1.0260	-0.184 ^[b]
0.0134	0.0567	1.0198	-0.240 ^[b]
0.0267	0.0458	1.0136	-0.292 ^[b]
0.0407	0.0345	1.0072	-0.344 ^[b]
0.0538	0.0226	1.0006	-0.389 ^[b]
0.0668	0.0114	0.9943	-0.433 ^[b]
0.0799	0.0001	0.9879	-0.475 ^[b]
0.0001	0.1019	1.0384	-0.291 ^[b]
0.0149	0.0890	1.0317	-0.346 ^[b]
0.0299	0.0766	1.0253	-0.402 ^[b]
0.0447	0.0640	1.0186	-0.449 ^[b]
0.0593	0.0505	1.0120	-0.503 ^[b]
0.0746	0.0379	1.0054	-0.552 ^[b]
0.0895	0.0258	0.9989	-0.599 ^[b]
0.1041	0.0128	0.9921	-0.638 ^[b]
0.1183	0.0001	0.9853	-0.670 ^[b]
0.0001	0.1451	1.0494	-0.384 ^[b]
0.0177	0.1315	1.0435	-0.469 ^[b]
0.0345	0.1172	1.0368	-0.527 ^[b]
0.0510	0.1012	1.0296	-0.577 ^[b]
0.0685	0.0868	1.0227	-0.633 ^[b]
0.0845	0.0718	1.0158	-0.678 ^[b]
0.1010	0.0572	1.0089	-0.721 ^[b]
0.1179	0.0431	1.0019	-0.761 ^[b]
0.1342	0.0283	0.9947	-0.796 ^[b]
0.1516	0.0145	0.9875	-0.825 ^[b]
0.1677	0.0000	0.9803	-0.847 ^[b]
0.3923	0.4647	1.0170	-0.792 ^[a]
0.2034	0.1019	1.0032	-1.017 ^[a]
0.1097	0.1980	1.0367	-0.880 ^[a]
0.1917	0.1945	1.0207	-1.011 ^[a]
0.0000	0.9995	1.0841	0.003 ^[a]
0.0000	0.9997	1.0844	-0.028 ^[a]
0.0000	0.9998	1.0845	-0.033 ^[a]
0.0000	0.9994	1.0840	0.005 ^[a]
0.0000	0.9996	1.0842	-0.006 ^[a]
0.0000	0.9995	1.0835	0.053 ^[a]
0.1994	0.4022	1.0408	-0.993 ^[a]
0.0519	0.0000	0.9895	-0.316 ^[a]
0.0871	0.0783	1.0168	-0.686 ^[a]
0.0051	0.0000	0.9916	-0.027 ^[a]
0.0226	0.0000	0.9902	-0.125 ^[a]
0.0411	0.0000	0.9894	-0.238 ^[a]

(Tabla D.4 continuación)

0.0712	0.0000	0.9883	-0.423 ^[a]
0.1187	0.0000	0.9852	-0.671 ^[a]
0.1291	0.0000	0.9841	-0.710 ^[a]
0.2177	0.0000	0.9743	-0.956 ^[a]
0.1015	0.0000	0.9867	-0.593 ^[a]
0.1983	0.0000	0.9766	-0.919 ^[a]
0.7035	0.0000	0.9325	-0.707 ^[a]
0.7978	0.0000	0.9264	-0.426 ^[a]
0.8799	0.0000	0.9222	-0.207 ^[a]
0.4028	0.5023	1.0180	-0.710 ^[a]
0.0797	0.0000	0.9896	-0.511 ^[c]
0.0161	0.0546	1.0192	-0.266 ^[f]
0.0321	0.0408	1.0113	-0.321 ^[f]
0.0481	0.0272	1.0045	-0.399 ^[f]
0.0639	0.0135	0.9960	-0.434 ^[f]
0.0121	0.0308	1.0085	-0.163 ^[f]
0.0241	0.0205	1.0021	-0.206 ^[f]
0.0361	0.0102	0.9956	-0.245 ^[f]

Tabla D.5 T=316.55 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^3 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0706	0.0000	0.9866	-0.423 ^[d]

Tabla D.6 T=323.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^3 / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9880	0.003 ^[e]
0.0000	0.0090	0.9934	-0.020 ^[e]
0.0000	0.0188	0.9988	-0.045 ^[e]
0.0000	0.0414	1.0099	-0.107 ^[e]
0.0000	0.0690	1.0214	-0.185 ^[e]
0.0000	0.1028	1.0329	-0.278 ^[e]
0.0000	0.1469	1.0442	-0.383 ^[e]
0.0000	0.2054	1.0549	-0.493 ^[e]
0.0000	0.2884	1.0642	-0.583 ^[e]
0.0000	0.4026	1.0707	-0.601 ^[e]
0.0000	0.4992	1.0736	-0.565 ^[e]
0.0000	0.6059	1.0753	-0.481 ^[e]
0.0000	0.7764	1.0766	-0.299 ^[e]
0.0000	0.8012	1.0768	-0.270 ^[e]
0.0000	0.8989	1.0771	-0.145 ^[e]
0.0000	0.9438	1.0771	-0.084 ^[e]
0.0000	0.9998	1.0773	-0.017 ^[e]
0.0000	0.0689	1.0213	-0.183 ^[b]
0.0141	0.0566	1.0142	-0.233 ^[b]
0.0271	0.0454	1.0078	-0.281 ^[b]
0.0407	0.0343	1.0014	-0.335 ^[b]
0.0538	0.0228	0.9948	-0.379 ^[b]
0.0666	0.0106	0.9878	-0.416 ^[b]
0.0793	0.0000	0.9816	-0.456 ^[b]
0.0000	0.1023	1.0326	-0.273 ^[b]
0.0157	0.0891	1.0256	-0.333 ^[b]

(Tabla D.6 continuación)

0.0314	0.0770	1.0191	-0.394 ^[a]
0.0446	0.0637	1.0125	-0.435 ^[b]
0.0602	0.0511	1.0057	-0.491 ^[b]
0.0742	0.0382	0.9989	-0.530 ^[b]
0.0889	0.0262	0.9923	-0.573 ^[b]
0.1032	0.0136	0.9855	-0.611 ^[b]
0.1199	0.0000	0.9779	-0.651 ^[b]
0.0000	0.1476	1.0443	-0.381 ^[b]
0.0182	0.1310	1.0368	-0.446 ^[b]
0.0350	0.1178	1.0302	-0.507 ^[b]
0.0522	0.1010	1.0227	-0.561 ^[b]
0.0669	0.0865	1.0161	-0.603 ^[b]
0.0836	0.0718	1.0089	-0.648 ^[b]
0.1030	0.0575	1.0014	-0.702 ^[b]
0.1186	0.0436	0.9946	-0.737 ^[b]
0.1331	0.0278	0.9871	-0.759 ^[b]
0.1524	0.0155	0.9801	-0.797 ^[b]
0.1675	0.0000	0.9726	-0.818 ^[b]
0.0921	0.6998	1.0605	-0.470 ^[a]
0.0001	0.9999	1.0771	0.002 ^[a]
0.2034	0.1019	0.9954	-0.990 ^[a]
0.1097	0.1980	1.0287	-0.830 ^[a]
0.1917	0.1945	1.0137	-1.020 ^[a]
0.1024	0.3006	1.0416	-0.828 ^[a]
0.1970	0.2899	1.0211	-0.962 ^[a]
0.0985	0.3886	1.0487	-0.789 ^[a]
0.0949	0.4856	1.0556	-0.806 ^[a]
0.2572	0.5118	1.0273	-0.619 ^[a]
0.2572	0.5118	1.0272	-0.617 ^[a]
0.0051	0.0000	0.9876	-0.028 ^[a]
0.0226	0.0000	0.9858	-0.127 ^[a]
0.0411	0.0000	0.9845	-0.239 ^[a]
0.0519	0.0000	0.9867	-0.369 ^[a]
0.0712	0.0000	0.9824	-0.416 ^[a]
0.1187	0.0000	0.9785	-0.657 ^[a]
0.1015	0.0000	0.9801	-0.579 ^[a]
0.1983	0.0000	0.9686	-0.886 ^[a]
0.8980	0.1020	0.9283	-0.169 ^[a]
0.7975	0.2025	0.9455	-0.208 ^[a]
0.7000	0.3000	0.9619	-0.212 ^[a]
0.4987	0.5013	0.9966	-0.311 ^[a]
0.1968	0.5943	1.0408	-0.595 ^[a]
0.0797	0.0000	0.9840	-0.511 ^[a]
0.0161	0.0546	1.0138	-0.256 ^[a]
0.0321	0.0408	1.0057	-0.311 ^[a]
0.0481	0.0272	0.9982	-0.377 ^[a]
0.0639	0.0135	0.9898	-0.417 ^[a]
0.0121	0.0308	1.0032	-0.149 ^[a]
0.0241	0.0205	0.9972	-0.204 ^[a]
0.0361	0.0102	0.9904	-0.239 ^[a]

Tabla D.7 $T=328.65$ K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0197	0.0000	0.9830	-0.103 ^[b]
0.0706	0.0000	0.9789	-0.405 ^[d]
0.1734	0.0000	0.9688	-0.859 ^[d]

Tabla D.8 $T=333.15$ K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9832	0.007 ^[e]
0.0000	0.0090	0.9884	-0.017 ^[c]
0.0000	0.0188	0.9937	-0.041 ^[e]
0.0000	0.0414	1.0047	-0.104 ^[c]
0.0000	0.0690	1.0159	-0.181 ^[c]
0.0000	0.1028	1.0271	-0.273 ^[c]
0.0000	0.1469	1.0381	-0.376 ^[c]
0.0000	0.2054	1.0485	-0.485 ^[c]
0.0000	0.2884	1.0576	-0.576 ^[c]
0.0000	0.4026	1.0642	-0.606 ^[c]
0.0000	0.4992	1.0668	-0.563 ^[c]
0.0000	0.6059	1.0686	-0.490 ^[c]
0.0000	0.7764	1.0699	-0.310 ^[c]
0.0000	0.8012	1.0700	-0.279 ^[c]
0.0000	0.8989	1.0703	-0.161 ^[c]
0.0000	0.9438	1.0704	-0.102 ^[c]
0.0000	0.0691	1.0144	-0.145 ^[b]
0.0136	0.0572	1.0074	-0.193 ^[a]
0.0265	0.0456	1.0003	-0.232 ^[b]
0.0396	0.0340	0.9942	-0.292 ^[b]
0.0530	0.0226	0.9879	-0.350 ^[b]
0.0671	0.0110	0.9813	-0.404 ^[b]
0.0796	0.0000	0.9733	-0.405 ^[b]
0.0000	0.1028	1.0265	-0.259 ^[b]
0.0153	0.0886	1.0193	-0.317 ^[b]
0.0307	0.0771	1.0129	-0.378 ^[b]
0.0449	0.0633	1.0057	-0.423 ^[b]
0.0599	0.0504	0.9987	-0.471 ^[b]
0.0751	0.0382	0.9919	-0.519 ^[b]
0.0899	0.0250	0.9846	-0.558 ^[b]
0.1047	0.0130	0.9778	-0.596 ^[b]
0.1180	0.0000	0.9707	-0.620 ^[b]
0.0000	0.1475	1.0377	-0.362 ^[b]
0.0176	0.1322	1.0305	-0.426 ^[b]
0.0337	0.1162	1.0232	-0.477 ^[b]
0.0526	0.1015	1.0157	-0.543 ^[b]
0.0678	0.0868	1.0089	-0.586 ^[b]
0.0861	0.0726	1.0015	-0.638 ^[b]
0.1029	0.0578	0.9941	-0.678 ^[b]
0.1182	0.0428	0.9869	-0.712 ^[b]
0.1349	0.0287	0.9795	-0.743 ^[b]
0.1510	0.0145	0.9723	-0.771 ^[b]
0.1675	0.0000	0.9647	-0.792 ^[b]
0.0000	0.9998	1.0704	-0.021 ^[a]

(Tabla D.8 continuación)

0.9998	0.0001	0.9017	-0.051 ^[a]
0.9997	0.0002	0.9013	-0.009 ^[a]
0.9996	0.0003	0.9007	0.052 ^[a]
0.0226	0.0000	0.9814	-0.142 ^[a]
0.0411	0.0000	0.9796	-0.252 ^[a]
0.0712	0.0000	0.9766	-0.421 ^[a]
0.1187	0.0000	0.9717	-0.653 ^[a]
0.1291	0.0000	0.9700	-0.683 ^[a]
0.2177	0.0000	0.9585	-0.910 ^[a]
0.1015	0.0000	0.9733	-0.570 ^[a]
0.1983	0.0000	0.9611	-0.878 ^[a]
0.4015	0.5985	1.0023	-0.028 ^[a]
0.0991	0.1009	1.0068	-0.742 ^[a]
0.1985	0.0996	0.9885	-0.990 ^[a]
0.1009	0.1966	1.0239	-0.828 ^[a]
0.0981	0.3959	1.0409	-0.720 ^[a]
0.0797	0.0000	0.9778	-0.509 ^[c]
0.0161	0.0546	1.0081	-0.252 ^[d]
0.0321	0.0408	0.9996	-0.302 ^[e]
0.0481	0.0272	0.9919	-0.366 ^[f]
0.0639	0.0135	0.9825	-0.386 ^[g]
0.0121	0.0308	0.9981	-0.153 ^[h]
0.0241	0.0205	0.9914	-0.195 ^[i]
0.0361	0.0102	0.9849	-0.240 ^[j]

Tabla D.9 T=339.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0197	0.0000	0.9769	-0.095 ^[a]
0.0706	0.0000	0.9716	-0.389 ^[a]
0.1734	0.0000	0.9606	-0.844 ^[c]

Tabla D.10 T=343.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9778	0.009 ^[a]
0.0000	0.0090	0.9830	-0.016 ^[c]
0.0000	0.0188	0.9883	-0.043 ^[c]
0.0000	0.0414	0.9990	-0.105 ^[c]
0.0000	0.0690	1.0101	-0.183 ^[c]
0.0000	0.1028	1.0210	-0.272 ^[c]
0.0000	0.1469	1.0318	-0.375 ^[c]
0.0000	0.2054	1.0420	-0.484 ^[c]
0.0000	0.2884	1.0510	-0.578 ^[c]
0.0000	0.4026	1.0575	-0.610 ^[c]
0.0000	0.4992	1.0602	-0.576 ^[c]
0.0000	0.6059	1.0620	-0.503 ^[c]
0.0000	0.7764	1.0632	-0.331 ^[c]
0.0000	0.8012	1.0634	-0.308 ^[c]
0.0000	0.8989	1.0636	-0.187 ^[c]
0.0000	0.9438	1.0637	-0.130 ^[c]
0.0000	0.9999	1.0643	-0.103 ^[c]
0.0000	0.9998	1.0637	-0.043 ^[c]

(Tabla D.10 continuación)

0.0051	0.0000	0.9781	-0.042 ^[a]
0.0411	0.0000	0.9735	-0.254 ^[a]
0.0712	0.0000	0.9702	-0.426 ^[a]
0.1187	0.0000	0.9647	-0.655 ^[a]
0.1291	0.0000	0.9627	-0.677 ^[a]
0.2177	0.0000	0.9509	-0.916 ^[a]
0.1015	0.0000	0.9669	-0.582 ^[a]
0.1983	0.0000	0.9535	-0.879 ^[a]
0.0991	0.1009	1.0003	-0.761 ^[a]
0.1009	0.1966	1.0151	-0.764 ^[a]
0.0797	0.0000	0.9713	-0.512 ^[e]
0.0161	0.0546	1.0024	-0.261 ^[f]
0.0321	0.0408	0.9941	-0.319 ^[f]
0.0481	0.0272	0.9853	-0.361 ^[f]
0.0639	0.0135	0.9762	-0.391 ^[f]
0.0121	0.0308	0.9925	-0.158 ^[f]
0.0241	0.0205	0.9855	-0.196 ^[f]
0.0361	0.0102	0.9787	-0.238 ^[f]
0.0226	0.0000	0.9755	-0.140 ^[f]

Tabla D.11 T=350.95 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3} / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0197	0.0000	0.9696	-0.095 ^[d]
0.0706	0.0000	0.9632	-0.383 ^[d]
0.1734	0.0000	0.9507	-0.817 ^[d]

Tabla D.12 T=353.15 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3} / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$V^E \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.0001	0.0001	0.9718	0.007 ^[c]
0.0000	0.0090	0.9771	-0.021 ^[c]
0.0000	0.0188	0.9822	-0.044 ^[c]
0.0000	0.0414	0.9928	-0.107 ^[c]
0.0000	0.0690	1.0036	-0.180 ^[c]
0.0000	0.1028	1.0143	-0.268 ^[c]
0.0000	0.1469	1.0249	-0.368 ^[c]
0.0000	0.2054	1.0349	-0.472 ^[c]
0.0000	0.2884	1.0439	-0.566 ^[c]
0.0000	0.4026	1.0504	-0.602 ^[c]
0.0000	0.4992	1.0521	-0.512 ^[c]
0.0000	0.6059	1.0551	-0.510 ^[c]
0.0000	0.7764	1.0562	-0.325 ^[c]
0.0000	0.8012	1.0563	-0.299 ^[c]
0.0000	0.8989	1.0566	-0.180 ^[c]
0.0000	0.9438	1.0567	-0.123 ^[c]
0.0000	0.9998	1.0570	-0.072 ^[c]
0.4987	0.5013	0.9711	-0.130 ^[h]
0.0161	0.0546	0.9946	-0.231 ^[h]
0.0321	0.0408	0.9867	-0.303 ^[h]
0.0481	0.0272	0.9783	-0.358 ^[h]
0.0639	0.0135	0.9692	-0.392 ^[h]
0.0121	0.0308	0.9860	-0.156 ^[h]

(Tabla D.12 continuación)

0.0241	0.0205	0.9794	-0.206 ^[h]
0.0361	0.0102	0.9725	-0.249 ^[h]

Tabla D.13 T=361.85 K.

x_1	x_2	$\rho \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$V^L \times 10^6/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0760	0.0000	0.9550	-0.426 ^[d]
0.1734	0.0000	0.9415	-0.804 ^[d]

[a] Resultados obtenidos en este trabajo con el método de tubo vibrante.

[b] Águila-Hernández et al., 2000.

[c] Maham et al., 1994.

[d] Xu et al., 1991.

[e] Li et al., 1994.

[f] Hsu et al., 1997.

APÉNDICE E. VALIDACIÓN DE LA CORRELACIÓN PARA CALCULAR EL VOLUMEN DE EXCESO CON LA ECUACIÓN DE REDLICH-KISTER.

Comparación de la densidad calculada con la correlación y datos de literatura. Nuevamente la notación será: $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$, para la comparación se utilizaron 41 puntos experimentales no tomados en cuenta en la lista de valores del apéndice D para realizar el ajuste de parámetros, el objetivo que se persigue con esta comparación es validar la correlación hecha para la ecuación de Redlich-Kister.

Tabla E.1 T=293.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}}-\rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0706	0.0001	0.9967 ^[c]	0.9984	-0.0017
0.3606	0.0001	0.9778 ^[c]	0.9897	-0.0119

Tabla E.2 T=293.18 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}}-\rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0197	0.0001	0.9975 ^[c]	0.9987	-0.0012
0.1734	0.0001	0.9960 ^[c]	0.9943	0.0017

Tabla E.3 T=298.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}}-\rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0001	0.009	1.0026 ^[b]	1.0026	0.0001
0.0001	0.0188	1.0084 ^[b]	1.0085	-0.0001
0.0001	0.0414	1.0204 ^[b]	1.0206	-0.0002
0.0001	0.069	1.0331 ^[b]	1.0329	0.0002
0.0001	0.2054	1.0699 ^[b]	1.0698	0.0001
0.0001	0.2884	1.0798 ^[b]	1.0811	-0.0013

Tabla E.4 T=303.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}}-\rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0161	0.0546	1.0227 ^[c]	1.0230	-0.0003
0.0321	0.0408	1.0157 ^[c]	1.0155	0.0002
0.0121	0.0308	1.0120 ^[c]	1.0126	-0.0006
0.0241	0.0205	1.0066 ^[c]	1.0065	0.0001

(Tabla E.4 continuación)

0.0361	0.0102	1.0003 ^[c]	1.0005	-0.0002
0.0001	0.0188	1.0068 ^[b]	1.0069	-0.0001
0.0001	0.0414	1.0182 ^[b]	1.0188	-0.0006
0.0001	0.069	1.0311 ^[b]	1.0308	0.0003
0.0481	0.0001	0.9946 ^[d]	0.9954	-0.0008
0.0797	0.0001	0.9941 ^[d]	0.9952	-0.0011

Tabla E.5 T=305.05 K.

x_1	x_2	$\rho_{exp} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{cal} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0197	0.0001	0.9940 ^[e]	0.9946	-0.0006
0.1734	0.0001	0.9879 ^[e]	0.9864	0.0015
0.3606	0.0001	0.9685 ^[e]	0.9742	-0.0057
0.6045	0.0001	0.9483 ^[e]	0.9594	-0.0111

Tabla E.6 T=313.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{exp} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{cal} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0481	0.0001	0.9888 ^[a]	0.9905	-0.0017
0.5396	0.2751	0.9888 ^[a]	0.9714	0.0174
0.2995	0.0989	0.9884 ^[a]	0.9888	-0.0004
0.288	0.2943	1.0189 ^[a]	1.0183	0.0007
0.407	0.2961	1.0063 ^[a]	0.9979	0.0085
0.2976	0.4021	1.0201 ^[a]	1.0260	-0.0059
0.3895	0.0001	0.9613 ^[a]	0.9609	0.0004
0.4987	0.5013	1.0104 ^[a]	1.0047	0.0056
0.4923	0.2922	0.9986 ^[a]	0.9822	0.0165
0.1024	0.3006	1.0490 ^[a]	1.0512	-0.0023
0.3893	0.0986	0.9813 ^[a]	0.9749	0.0064
0.3884	0.1921	0.9932 ^[a]	0.9881	0.0051
0.5904	0.0001	0.9391 ^[a]	0.9422	-0.0031
0.3007	0.4982	1.0336 ^[a]	1.0307	0.0029

Tabla E.7 T=315.05 K.

x_1	x_2	$\rho_{exp} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{cal} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0197	0.0001	0.9893 ^[e]	0.9905	-0.0012
0.1734	0.0001	0.9797 ^[e]	0.9794	0.0003

Tabla E.8 T=316.25 K.

x_1	x_2	$\rho_{exp} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{cal} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.3606	0.0001	0.9593 ^[e]	0.9597	-0.0004
0.6045	0.0001	0.9393 ^[e]	0.9340	0.0053

Tabla E.9 T=323.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{exp} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{cal} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{exp}-\rho_{cal}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0481	0.0001	0.9827 ^[a]	0.9850	-0.0023
0.0797	0.0001	0.9840 ^[a]	0.9836	0.0005
0.2858	0.5609	1.0287 ^[a]	1.0243	0.0045
0.1994	0.4022	1.0347 ^[a]	1.0306	0.0041
0.1940	0.4932	1.0343 ^[a]	1.0362	-0.0019
0.1000	0.5885	1.0546 ^[a]	1.0565	-0.0020
0.1038	0.7022	1.0615 ^[a]	1.0579	0.0036

(Tabla E.9 continuación)

0.6001	0.3999	0.9779 ^[a]	0.9793	-0.0013
0.1876	0.6472	1.0456 ^[a]	1.0427	0.0029
0.0800	0.9200	1.0672 ^[a]	1.0648	0.0024
0.3923	0.4647	1.0065 ^[a]	1.0038	0.0027

Tabla E.10 T=333.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0481	0.0001	0.9757 ^[d]	0.9789	-0.0032
0.4987	0.5013	0.9858 ^[a]	0.9879	-0.0021
0.1958	0.2016	0.9991 ^[a]	1.0041	-0.0050
0.101	0.2935	1.0306 ^[a]	1.0335	-0.0029

Tabla E.11 T=338.95 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.3606	0.0001	0.9403 ^[c]	0.9304	0.0100

Tabla E.12 T=343.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0481	0.0001	0.9689 ^[d]	0.9723	-0.0034
0.0226	0.0001	0.9755 ^[a]	0.9750	0.0005
0.4987	0.5013	0.9788 ^[a]	0.9795	-0.0008
0.9998	0.0001	0.9023 ^[a]	0.8928	0.0095

Tabla E.13 T=350.95 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.3606	0.0001	0.9299 ^[c]	0.9150	0.0150
0.6054	0.0001	0.9096 ^[c]	0.8617	0.0479

Tabla E.14 T=353.15 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0481	0.0001	0.9610 ^[a]	0.9652	-0.0042

Tabla E.15 T=361.85 K.

x_1	x_2	$\rho_{\text{exp}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho_{\text{cal}} \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0.0197	0.0001	0.9615 ^[c]	0.9625	-0.0010
0.3606	0.0001	0.9181 ^[c]	0.9010	0.0171

[a] Resultados obtenidos en este trabajo.

[b] Maham et al., 1994.

[c] Xu et al., 1991.

[d] Li et al., 1994.

[e] Hsu et al., 1997.

El promedio de las diferencias en valor absoluto es $4.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; lo cual indica que la correlación es útil para obtener valores de densidad interpolando en concentración y extrapolar en temperatura.

APÉNDICE F. EJERCICIO DE CÁLCULO DE LA DENSIDAD Y LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Este ejercicio es para determinar que la desviación estándar de $0.0009 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, obtenida del ajuste de parámetros de la ecuación de **Redlich-Kister** es adecuada para derivar valores de densidad, los cuales se utilizarán posteriormente para determinar los valores de tensión superficial.

Si se sabe que para una mezcla del sistema ternario AMP+DEA+H₂O tiene la siguiente concentración: $x_{\text{AMP}}=0.5968$, $x_{\text{DEA}}=0.1998$ y $x_{\text{H}_2\text{O}}=0.2034$.

Su densidad es $954.7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Utilizando las ecuaciones (1.53) y (1.54) del capítulo 1 a estas condiciones, se obtiene que la tensión superficial es $32.01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

Si al valor de la densidad le sumamos y luego restamos el valor de la desviación estándar, se obtendrán los siguientes valores por arriba y por abajo para la densidad:

Densidad(arriba)= $955.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Densidad(abajo)= $953.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ahora, si nuevamente utilizamos las ecuaciones (1.53) y (1.54), se obtendrán los siguientes valores de tensión superficial por arriba y por abajo:

Tensión superficial(arriba)= $32.04 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Tensión superficial(abajo)= $31.97 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Que corresponden a +0.09 % y -0.12 % de error relativo, respectivamente, estos son valores que caen dentro del error experimental para obtener la tensión superficial con el método de ascenso capilar.

APÉNDICE G. VALORES DE ENTRADA DEL ALGORITMO DE CÁLCULO PARA PREDECIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL. PARA LOS SISTEMAS PRESENTADOS EN ESTE TRABAJO.

En el diagrama de flujo presentado en el capítulo 2, se puede observar que se necesitan datos de entrada para iniciar el cálculo de la predicción de la tensión superficial, estos valores son: la masa molecular, densidad y tensión superficial de los componentes puros, por ello a continuación se presentan los valores que se emplearon para la predicción de la tensión superficial de los sistemas expuestos anteriormente.

Las masas moleculares son las siguientes: $MM_{\text{Benceno}}=78.1146\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $MM_{\text{Nitrobenceno}}=123.1121\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $MM_{\text{Isobutanol}}=74.124\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $MM_{\text{Decanol}}=158.2864\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $MM_{\text{Pentano}}=72.151\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$MM_{\text{Butanonitrilo}}=69.107 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad MM_{\text{Hexadecano}}=226.432 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$MM_{\text{Eicosano}}=282.536 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Tabla G.1 Datos de entrada para el algoritmo que calcula la tensión superficial de sistemas multicomponentes.

Sistema	T/K	$\rho(1) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho(2) \times 10^{-3}/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\sigma(1)/(mN\cdot m^{-1})$	$\sigma(2)/(mN\cdot m^{-1})$
Benceno(1) + Nitrobenceno(2)	293.15	0.8790	1.2035	28.85	43.40
Benceno(1) + Nitrobenceno(2)	303.15	0.8685	1.1933	27.55	42.20
Isobutanol(1) + Decanol(2)	298.15	0.7978	0.82615	22.44	28.30
Pentano(1) + Butanonitrilo(2)	293.15	0.6250	0.7911	16.17	27.48
Pentano(1) + Butanonitrilo(2)	303.15	0.61481	0.78183	14.98	26.43
Hexadecano(1) + Eicosano(2)	323.15	0.75278	0.76875	25.08	26.52
Hexadecano(1) + Eicosano(2)	333.15	0.74587	0.76213	24.25	25.58
Hexadecano(1) + Eicosano(2)	343.15	0.73891	0.75547	23.38	24.71
Hexadecano(1) + Eicosano(2)	353.15	0.73191	0.74878	22.41	23.93

Para calcular los coeficientes de actividad del bulto y la interfase, se emplea el modelo de **UNIFAC**, a continuación se muestran los valores de los parámetros R_k y Q_k , que dan información del volumen y el área superficial de los diferentes grupos que contribuyen en las moléculas. También se necesitan los parámetros de interacción para los sistemas anteriores, toda esta información se obtuvo de Gmehling et al. (1982).

Para el caso del sistema ternario estudiado en este trabajo, las densidades de los componentes puros se obtuvieron con las ecuaciones (4.1), (4.2), y (4.3), las tensiones superficiales de los componentes puros se determinaron experimentalmente en nuestro laboratorio y sus valores se encuentran en la tabla 4.4, nuevamente los parámetros de **UNIFAC** se obtuvieron de Gmehling et al. (1982), a excepción de los parámetros R_k y Q_k para la AMP, ya que el grupo molecular CNH_2 no se encuentra reportado, es por ello que en este trabajo se calculan sus valores, la metodología de cálculo se encuentra en el apéndice H, los valores que se obtuvieron fueron $R_k=0.9143$ y $Q_k=0.696$ para el grupo molecular CNH_2 .

La masa molecular de la AMP, DEA y H_2O es la siguiente: $MM_{\text{AMP}}=89.137 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $MM_{\text{DEA}}=105.1364 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $MM_{\text{H}_2\text{O}}=18.0152 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se toma un valor de la constante universal de los gases de $R=8314 \text{ mN}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, y un valor para la constante de Avogadro $N_A=6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

APÉNDICE H. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS R_k Y Q_k PARA EL GRUPO CNH_2 .

Los parámetros R_k y Q_k , son los correspondientes al volumen y área superficial, y tendrán diferentes valores, dependiendo del grupo molecular del cual se haga referencia. Gmehling et al., 1982 reportan valores de R_k y Q_k para un gran número de grupos moleculares, así por ejemplo, para el grupo CH_3 $R_k=0.9011$ y $Q_k=0.848$, para el grupo OH $R_k=1.000$ y $Q_k=1.200$.

La razón de este Apéndice es calcular los parámetros R_k y Q_k del grupo CNH_2 , esta necesidad surge del hecho de que el subgrupo CNH_2 no está identificado, por Gmehling et al., 1982, y por lo tanto los valores no se encuentran incluidos en la lista antes mencionada, afortunadamente el grupo principal CNH_2 si esta caracterizado, por lo que los valores de los parámetros de interacción a_{mn} si están identificados. A continuación se presentan las relaciones para derivar los parámetros R_k y Q_k . Se utilizarán algunos ejemplos para ilustrar el procedimiento de cálculo e ir verificando que la metodología se está aplicando correctamente, esto último lo lograremos por comparación directa de los valores obtenidos con los valores reportados por Gmehling.

Se utilizarán las siguientes ecuaciones:

$$R_k = V_k / 15.17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (\text{H.1})$$

$$Q_k = A_k / 2.5 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (\text{H.2})$$

donde: R_k y Q_k son los parámetros correspondientes al volumen y área superficial molecular de un grupo dado, V_k y A_k son el volumen y el área de la molécula definida por van der Waals, sus unidades son $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, estos valores se pueden encontrar en las tablas reportadas por Bondi et al., 1968. Los valores de $15.17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $2.5 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ son factores de normalización, los cuales fueron derivados por Abrams y Prausnitz 1952. De tal manera que, si por ejemplo, se desean calcular los valores de R_k y Q_k para el grupo CH_2 , se tiene que consultar los valores de V_k y A_k para este grupo reportados por Bondi, así se observa que $V_k=10.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $A_k=1.35 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, de tal manera que aplicando las ecuaciones (H.1) y (H.2) se obtiene que $R_k=0.6744$ y $Q_k=0.54$, los cuales son los valores reportados por Gmehling, para este grupo molecular.

Para calcular los parámetros R_k y Q_k para grupos moleculares más grandes, donde intervengan a su vez subgrupos de diferente naturaleza química (como por ejemplo el grupo CH_2NH_2 , el cual a su vez esta construido a partir de los subgrupos CH_2 y NH_2) se tiene que hacer uso de las siguientes ecuaciones:

$$V_k = \sum V_i, \quad (\text{H.3})$$

$$A_k = \sum A_i, \quad (\text{H.4})$$

donde: V_i y A_i son los valores del volumen y área superficial de los subgrupos moleculares.

Así, por ejemplo, si se desea obtener los valores de R_k y Q_k para el grupo CH_2NH_2 , entonces se los valores de V_i y A_i reportados por Bondi que se tienen que considerar son: $V_{\text{CH}_2}=10.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_{\text{CH}_2}=1.35 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{\text{NH}_2}=10.54 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_{\text{NH}_2}=1.74 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. De tal manera que aplicando las ecuaciones (H.3) y (H.4) se obtiene que: $V_k=20.77 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $A_k=3.09 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el grupo molecular CH_2NH_2 , ahora si se utilizan las ecuaciones (H.1) y (H.2) se obtiene que $R_k=1.3691$ y $Q_k=1.236$ para el grupo molecular CH_2NH_2 , si se consultan los valores reportados por Gmehling, se observara que son los mismos valores que se acaban de calcular.

Ahora se van a calcular los parámetros R_k y Q_k para el grupo que nos interesa, que es CNH_2 , cuyos valores no están incluidos en la lista de Gmehling. De las tablas de Bondi se obtiene que los valores de V_i y A_i son: $V_C=3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_C=0.0 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_{\text{NH}_2}=10.54 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_{\text{NH}_2}=1.74 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. De tal manera que al aplicar las ecuaciones (H.3) y (H.4) se obtiene que: $V_k=13.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $A_k=1.74 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el grupo molecular CNH_2 , y al aplicar las ecuaciones (H.1) y (H.2) se tiene que $R_k=0.9143$ y $Q_k=0.696$ para el grupo molecular CNH_2 , estos últimos valores se utilizaran para calcular los coeficientes de actividad tanto del bulto como de la superficie en las mezclas donde este involucrada la 2-Amino-2-Metil-1-Propanol, es decir en los sistemas AMP+DEA, AMP+H₂O, y AMP+DEA+H₂O.

APÉNDICE I. AJUSTE DE LOS RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y PRESIÓN SUPERFICIAL COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN PARA LOS SISTEMAS BINARIOS AMP+DEA, AMP+H₂O Y DEA+H₂O.

Con la finalidad de obtener la funcionalidad de los resultados de tensión superficial y presión superficial con respecto a la concentración, se van a ajustar los puntos experimentales para obtener los parámetros correspondientes. Esto será de gran utilidad, ya que permitirá hacer comparaciones a una misma concentración, además de que las descripciones de la variación de la tensión superficial se puede expresar por medio de ($d\sigma/x_1$).

Antes de realizar el ajuste de funciones, hay que realizar una aclaración. En la mayoría de los libros de texto que tratan acerca de las superficies (ver, Adamson et al., 1967; Levine et al., 1991) consideran al componente 2 como aquel que tiene la menor tensión superficial y que actúa como tensoactivo, y al componente 1 como el de mayor tensión superficial. En nuestro caso, se tomará el componente 2 como el de mayor tensión superficial, y al componente 1 como el de menor tensión superficial, de tal forma que este último actúe como tensoactivo, la razón de esto es simplemente porque así se ha estado manejado a lo largo de todo este trabajo. Por lo cual el componente 2 para el sistema AMP+DEA es la DEA, para el sistema AMP+H₂O el componente 2 es el H₂O y para el sistema DEA+H₂O el componente 2 es la H₂O. Lo descrito anteriormente tomará mayor relevancia cuando se realicen los cálculos de exceso superficial, también conocido como isoterma de adsorción de Gibbs, en este mismo capítulo.

Entonces, para realizar los ajustes de polinomios o funciones, se tendrá que poner la tensión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1, esto lo denotamos como:

$$\sigma = \sigma(x_1). \quad (I.1)$$

Así mismo, se tiene que poner la presión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1, expresado como:

$$\pi = \pi(x_1). \quad (I.2)$$

Los ajustes se realizaron con la ayuda de un software llamado "Curve Expert", este software permite probar una gran cantidad de funciones que ajusten curvas de los puntos experimentales, clasificándolas de mejor a peor. Las funciones que dieron los mejores ajustes de los puntos experimentales de las mezclas binarias para todas las temperaturas, son las siguientes:

$$\sigma = \frac{1}{(a + bx_1^c)}, \quad (I.3)$$

$$\sigma = \frac{a + bx_1}{1 + cx_1 + dx_1^2}, \quad (I.4)$$

$$\pi = a(1 - e^{-bx_1}), \quad (I.5)$$

$$\pi = \frac{ab + cx_1^d}{b + x_1^d}, \quad (I.6)$$

donde: a , b , c y d son los parámetros ajustados y e es la función exponencial.

A continuación, se muestran en tablas los parámetros ajustados con su respectiva desviación estándar, coeficiente de correlación y número de puntos considerados para el ajuste, para los diferentes sistemas binarios estudiados en este trabajo.

Tabla I.1 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, tensión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación I.3.

T/K	a	b	c	Desviación estándar/($mN \cdot m^{-1}$)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	0.021569821	0.011328214	0.91576440	0.17	0.9996	10
333.15	0.021938590	0.012128094	0.89558668	0.15	0.9997	10
343.15	0.022393854	0.012793449	0.89012767	0.12	0.9998	10
353.15	0.022865111	0.013583247	0.88945016	0.10	0.9998	10
363.15	0.023344716	0.014437649	0.88061001	0.16	0.9996	10
373.15	0.023827356	0.015425875	0.87405451	0.20	0.9994	10

Tabla I.2 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, tensión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación I.4.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos.
323.15	67.790949	1644.4104	45.424382	11.155446	0.65	0.9989	12
333.15	66.067574	1528.0813	44.136320	10.047163	0.57	0.9991	12
343.15	64.315517	1432.1442	43.166196	9.3115945	0.57	0.9991	12
353.15	62.536774	1333.6214	42.245262	8.6100143	0.59	0.9990	12
363.15	60.709267	1233.1967	41.052825	7.5284287	0.55	0.9990	11
373.15	58.817471	1190.7100	41.237788	7.6892427	0.54	0.9989	11

Tabla I.3 Sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, tensión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación I.3.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos.
323.15	0.014677213	0.007019964	0.40665063	0.48	0.9981	11
333.15	0.015106757	0.006899173	0.39773054	0.25	0.9994	10
343.15	0.015522445	0.006880459	0.40703200	0.27	0.9992	10
353.15	0.015961560	0.006905796	0.42555259	0.26	0.9992	10
363.15	0.016438294	0.006956025	0.45314519	0.26	0.9992	9
373.15	0.016958702	0.006961329	0.47736395	0.33	0.9987	9

Tabla I.4 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA, presión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación I.5.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos.
323.15	22.521531	1.1999029	0.15	0.9996	10
333.15	21.697253	1.3324560	0.12	0.9997	10
343.15	21.403895	1.3806524	0.17	0.9995	10
353.15	21.313905	1.4148996	0.21	0.9993	10
363.15	20.900103	1.4916860	0.25	0.9990	10
373.15	20.693337	1.5602785	0.32	0.9985	10

Tabla I.5 Sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, presión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación I.6.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos.
323.15	-0.1209038	0.12965101	42.022113	0.67042743	0.67	0.9988	12
333.15	-0.1193651	0.11422328	40.522629	0.69600461	0.62	0.9989	12
343.15	-0.1214848	0.10341895	39.213005	0.71720094	0.65	0.9988	12
353.15	-0.1167634	0.09423628	38.161641	0.73660747	0.65	0.9987	12
363.15	-0.0209620	0.11027741	37.861555	0.68356250	0.51	0.9991	11
373.15	-0.0229745	0.10870333	36.893049	0.68609448	0.53	0.9990	11

Tabla 1.6 Sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, presión superficial como función de la concentración en fracción molar. Los parámetros de esta tabla se ajustaron para la ecuación 1.6.

T/K	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Desviación estándar/(mN·m ⁻²)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
323.15	-0.050391746	0.60097778	34.172731	0.56777764	0.30	0.9993	11
333.15	0.00048324829	0.88659254	38.663015	0.50437082	0.18	0.9997	10
343.15	-0.012013146	1.06724110	40.484572	0.48974516	0.25	0.9994	10
353.15	-0.012698616	1.04902600	38.320848	0.51592195	0.23	0.9994	10
363.15	-0.00040862329	0.84976047	32.891380	0.58774816	0.15	0.9998	9
373.15	0.0034563062	0.70326619	28.548572	0.66010112	0.18	0.9996	9

En las figuras (I.1), (I.2), (I.3), (I.4), (I.5) y (I.6), se muestran los puntos experimentales de tensión superficial y de presión superficial para cada uno de los sistemas binarios estudiados en este trabajo, junto con las funciones ajustadas.

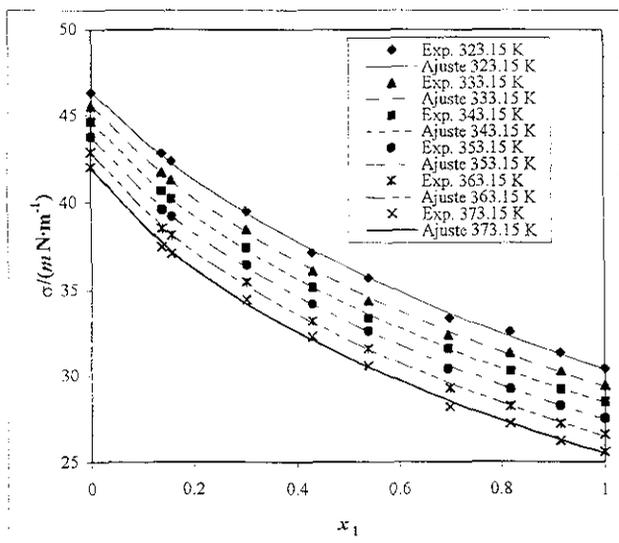


Figura I.1 Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.

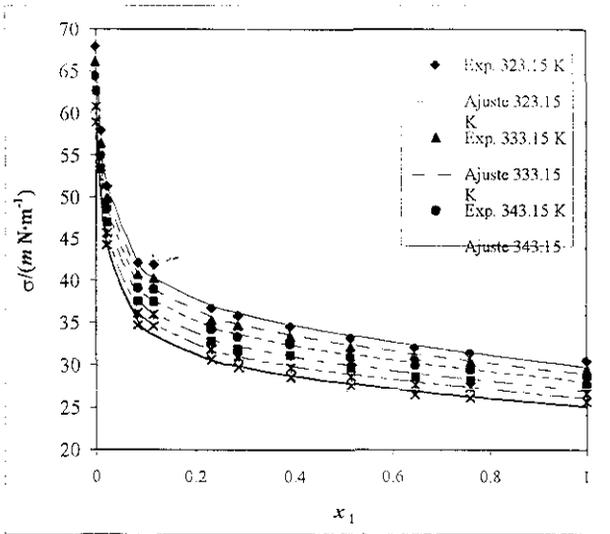


Figura I.2 Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

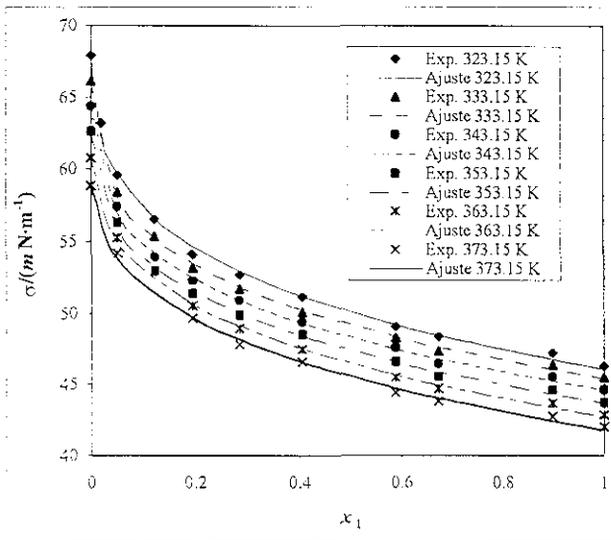


Figura I.3 Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario x_1 DEA+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

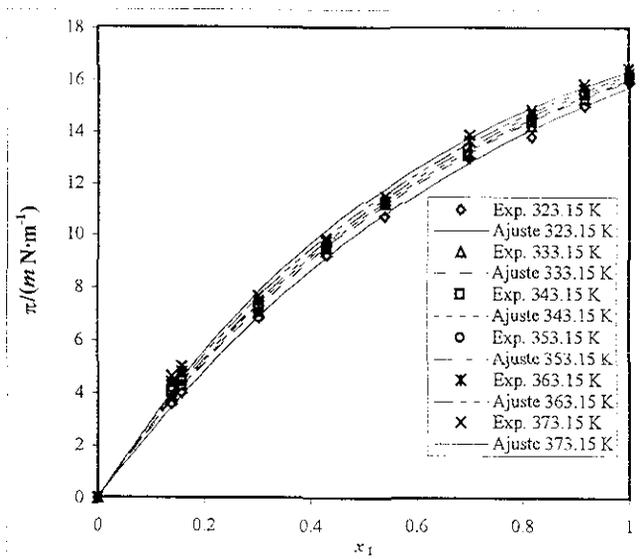


Figura 1.4 Presión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)DEA, a diferentes temperaturas.

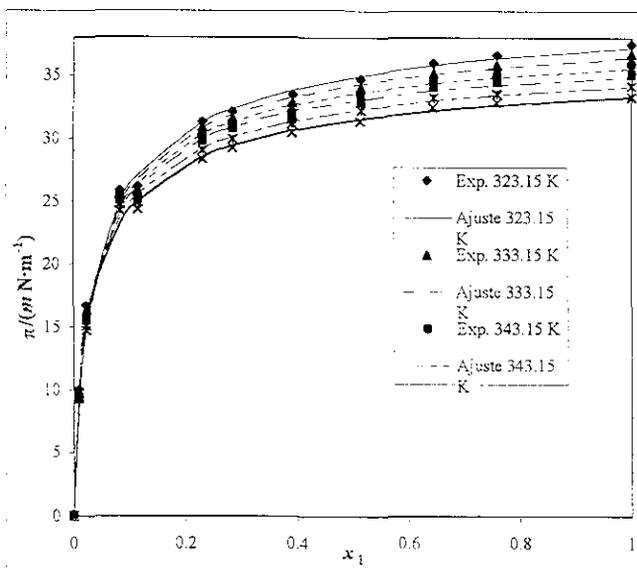


Figura 1.5 Presión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario x_1 AMP+(1- x_1)H₂O, a diferentes temperaturas.

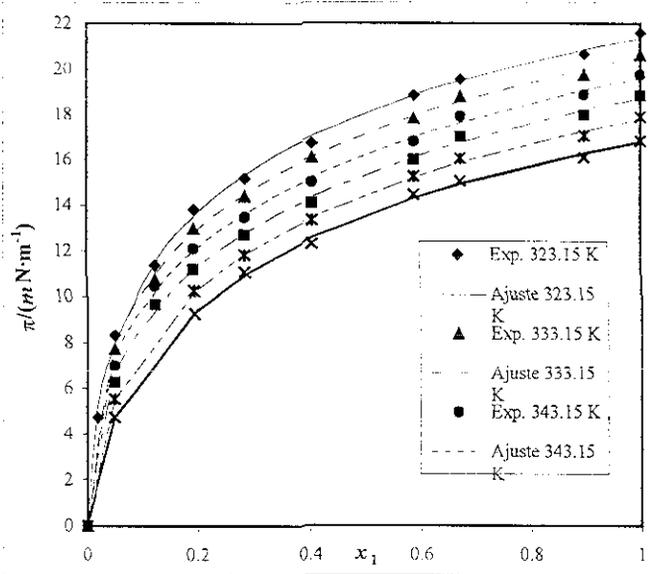


Figura I.6 Presión superficial como función de la concentración en fracción molar, para el sistema binario $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, a diferentes temperaturas.

Con las ecuaciones de ajuste anteriores para cada sistema binario, se puede realizar la interpolación que servirá para comparar datos experimentales obtenidos en este trabajo con los de literatura. A continuación, se va a realizar un ejemplo en el cual se va a calcular la tensión superficial de los sistemas binarios AMP+H₂O y DEA+H₂O, para observar el abatimiento de tensión superficial que provoca la AMP y la DEA cuando se varía la concentración. Para ello se emplearán la ecuación (I.4) con los parámetros de la tabla I.2, y la ecuación (I.3) con los parámetros de la tabla I.3, este ejemplo sólo se realizará para la temperatura de 323.15 K.

Recordando que el agua líquida pura en contacto con su vapor a 323.15 K, tiene una tensión superficial de $67.87 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, se observa que el agua ya tiene solo un 85.28 % de su valor original con un 0.1 en concentración en fracción molar de AMP, mientras que el agua tiene un 93.52 % de su valor original en 0.1 en concentración en fracción molar de DEA.

Con estas comparaciones, se establece que el AMP tiene un mayor efecto tensoactivo que la DEA, esto es especialmente útil en los estudios de absorción del endulzamiento de corrientes ácidas, en procesos donde se utilizan soluciones acuosas de alcanolaminas para remover CO₂ y H₂S de corrientes de hidrocarburos en la refinación del petróleo. Diversos estudios llevados a cabo en el laboratorio del Área de Investigación en Termofísica del IMP, han mostrado que las soluciones acuosas con AMP, absorben de manera más eficaz los gases ácidos que las soluciones acuosas que contienen DEA.

Tabla I.7 Comparación del abatimiento de la tensión superficial del agua agregando distintas alcanolaminas.

$x_{\text{alcanolamina}}$ (AMP o DEA)	σ (mN·m ⁻¹) (AMP+H ₂ O)	σ (mN·m ⁻¹) (DEA+H ₂ O)
0.01	57.88	63.47
0.02	52.63	62.08
0.03	49.36	61.11
0.04	47.12	60.34
0.05	45.47	59.69
0.1	41.07	57.37
0.2	37.67	54.57
0.3	35.90	52.69
0.4	34.63	51.25
0.5	33.58	50.07
0.6	32.67	49.07
0.7	31.86	48.19
0.8	31.10	47.42

Debido a que es necesario realizar comparaciones a las mismas condiciones de concentración y temperatura de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los métodos de ascenso capilar y gota pendiente, y además con los resultados experimentales reportados por Vázquez et al. (1996 y 1997), a continuación se presentan los ajustes correspondientes, la ecuación que se derivó de los ajustes tiene la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{ab + cx_1^d}{b + x_1^d} \quad (1.7)$$

Tabla I.8 Parámetros del ajuste para la ecuación (1.7) del sistema $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a 323.15 K, datos experimentales de Vázquez et al., 1997. Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1.

a	b	c	d	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
68.117515	0.071372554	27.096198	0.76794993	0.74	0.9982	14

Tabla I.9 Parámetros del ajuste para la ecuación (1.7) del sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a 323.15 K, datos experimentales de Vázquez et al., 1996. Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1.

a	b	c	d	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
68.052986	0.44568353	32.898738	0.59224732	0.53	0.9981	11

Tabla I.10 Parámetros del ajuste para la ecuación (1.7) del sistema $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a 323.15 K, datos experimentales obtenidos en este trabajo con el método de gota pendiente. Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1.

a	b	c	d	Desviación estándar/(mN·m ⁻¹)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
67.942895	0.19358285	23.094592	0.58352431	0.39	0.9996	11

Tabla 1.11 Parámetros del ajuste para la ecuación (1.7) del sistema $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ a 323.15 K, datos experimentales obtenidos en este trabajo con el método de gota pendiente. Tensión superficial como función de la concentración en fracción molar del componente 1.

a	b	c	d	Desviación estándar/($m\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Coefficiente de correlación	Número de puntos
68.047965	0.55574945	35.646822	0.5639938	0.80	0.9948	11

APÉNDICE J. PARÁMETROS UNIFAC, EMPLEADOS EN ESTE TRABAJO, PARA ESTIMAR LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL BULTO Y DE LA INTERFASE.

En el capítulo 5, se presentaron cuatro sistemas binarios, para mostrar la manera de predecir la tensión superficial, así mismo, se determinó la tensión superficial del sistema ternario AMP+DEA+H₂O, junto con sus respectivos sistemas binarios, para realizar estas predicciones se necesita conocer los coeficientes de actividad, tanto del bulto como de la interfase, esto se logra con la utilización del modelo de UNIFAC, es por ello que en este apéndice se presentaron los parámetros UNIFAC que reporta Gmehling et al. (1982), únicamente para los sistemas: $x_1\text{Benceno}+(1-x_1)\text{Nitrobenceno}$, $x_1\text{n-Pentano}+(1-x_1)\text{Butanonitrilo}$, $x_1\text{n-Hexadecano}+(1-x_1)\text{n-Eicosano}$, $x_1\text{Isobutanol}+(1-x_1)\text{Decanol}$, $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{DEA}$, $x_1\text{AMP}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$, $x_1\text{DEA}+(1-x_1)\text{H}_2\text{O}$ y $x_1\text{AMP}+x_2\text{DEA}+(1-x_1-x_2)\text{H}_2\text{O}$.

Los parámetros de interacción para estos sistemas se muestran en las siguientes tablas.

Tabla J.1 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 Benceno+(1- x_1)Nitrobeneno.

	3	26
3 ACH	0	168.0
26 CNO ₂	10.38	0

Tabla J.2 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 n-Pentano+(1- x_1)Butanonitrilo.

	1	19
1 CH ₂	0	597.0
19 CCN	24.82	0

Tabla J.3 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 n-Hexadecano+(1- x_1)n-Eicosano.

	1
1 CH ₂	0

Tabla J.4 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 Isobutanol+(1- x_1)Decanol.

	1	15
1 CH ₂	0	986.5
15 OH	156.4	0

Tabla J.5 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)DEA.

	1	5	14	15
1 CH ₂	0	986.5	391.5	255.7
5 OH	156.4	0	83.02	42.70
14 CNH ₂	-30.48	-164.0	0	63.72
15 CNH	65.33	-150.0	108.8	0

Tabla J.6 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 AMP+(1- x_1)H₂O.

	1	5	7	14
1 CH ₂	0	986.5	1318.0	391.5
5 OH	156.4	0	353.5	83.02
7 H ₂ O	300.0	-229.1	0	48.89
14 CNH ₂	-30.48	-164.0	-330.4	0

Tabla J.7 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 DEA+(1- x_1)H₂O.

	1	5	7	15
1 CH ₂	0	986.5	1318.0	255.7
5 OH	156.4	0	353.5	42.7
7 H ₂ O	300.0	-229.1	0	168.0
15 CNH	65.33	-150.0	-448.2	0

Tabla J.8 Parámetros de interacción UNIFAC para el sistema x_1 AMP+ x_2 DEA+(1- x_1 - x_2)H₂O.

	1	5	7	14	15
1 CH ₂	0	986.5	1318.0	391.5	255.7
5 OH	156.4	0	353.5	83.02	42.70
7 H ₂ O	300.0	-229.1	0	48.89	168.0
14 CNH ₂	-30.48	-164.0	-330.4	0	63.72
15 CNH	65.33	-150.0	-448.2	108.8	0

Tabla J.9 Parámetros UNIFAC (Contribución de grupos) para el volumen y área superficial.

Sustancia	Grupo Principal	Subgrupo	No.	R_k	Q_k	Asignación de Grupos
Benceno	3 "ACH"	ACH	16	0.5313	0.400	6 ACH
Nitrobeneno	3 "ACH" 26 "CNO ₂ "	ACH	16	0.5313	0.400	5 ACH, 1 ACNO ₂
		ACNO ₂	58	1.4199	1.104	
n-Pentano	1 "CH ₂ "	CH ₁	1	0.9011	0.848	2 CH ₁ , 3 CH ₂
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
Butanonitrilo	1 "CH ₂ " 19 "CCN"	CH ₃	1	0.9011	0.848	1 CH ₁ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ CN
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
		CH ₂ CN	42	1.6434	1.416	
n-Hexadecano	1 "CH ₂ "	CH ₁	1	0.9011	0.848	2 CH ₁ , 14 CH ₂
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
n-Eicosano	1 "CH ₂ "	CH ₃	1	0.9011	0.848	2 CH ₁ , 18 CH ₂
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
Isobutanol	1 "CH ₂ " 5 "OH"	CH ₃	1	0.9011	0.848	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH, 1 OH
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
		CH	3	0.4469	0.228	
		OH	15	1.0000	1.200	
n-Decanol	1 "CH ₂ " 5 "OH"	CH ₃	1	0.9011	0.848	1 CH ₃ , 9 CH ₂ , 1 OH
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
		OH	15	1.0000	1.200	
Agua	7 "H ₂ O"	H ₂ O	17	0.9200	1.400	1 H ₂ O
Dietanolamina	1 "CH ₂ " 5 "OH" 15 "CNH"	CH ₂	2	0.6744	0.540	3 CH ₂ , 2 OH, 1 CH ₂ NH
		OH	15	1.0000	1.200	
		CNH ₂	33	1.2070	0.936	
2-Amino-2-Metil-1-Propanol	1 "CH ₂ " 5 "OH" 14 "CNH ₂ "	CH ₃	1	0.9011	0.848	2 CH ₁ , 1 CH ₂ , 1 OH, 1 CNH ₂
		CH ₂	2	0.6744	0.540	
		OH	15	1.0000	1.200	
		CNH ₂	*	0.9143	0.696	

*Los valores no están reportados por Gmehling et al. (1982), sin embargo los valores de R_k y Q_k para el grupo CNH₂ se calcula en el apéndice H.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems". *AIChE J.*, Vol. 21, No. 1, pp. 116-126, 1975.
- [2] Adamson, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces". 2nd ed., Interscience Publishers, U.S.A., 1967.
- [3] Aguila-Hernández, J., Hernández, I., and Trejo, A. "Temperature Dependence of the Surface Tension for Binary Mixtures of n-Butanonitrile + n-Alkanes". *Inter. J. Thermophys.*, Vol. 16, No. 1, pp. 45-52, 1995.
- [4] Aguila-Hernández, J. "Tensión Superficial de Mezclas de n-Alcanos y de Cíclicos-Alcanos". Tesis, 1987.
- [5] Alvarez, E., Rendo, R., Sanjurjo, B., Sánchez-Vilas, M. and Navaza, J. M. "Surface Tension of Binary Mixtures of Water+N-Methyldietanolamine and Ternary Mixtures of This Amine and Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol from 25 to 50 °C". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 43, No. 6, pp. 1027-1029, 1998.
- [6] Alvarez, E., Vazquez, G., Sánchez-Vilas, M., Sanjurjo, B. and Navaza, J. M. "Surface Tension of Organic Acids + Water Binary Mixtures from 20 °C to 50 °C". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, pp. 957-960, 1997.
- [7] Ball, T. and Veldman, R. "Improve Gas Treating". *Chem. Eng. Progress*. January, pp. 67-72, 1991.
- [8] Carroll, J. J. "Converting Amine Concentrations". *Hydrocarbon Processing*. March, pp. 91-94, 1994.
- [9] Castellan, G. W. "Fisicoquímica". 2^a ed., Addison-Wesley, México, 1987.
- [10] Chatteraj, D. K. and Birdi, K. S. "Adsorption and the Gibbs Surface Excess". 1^a ed., Plenum Press, U.S.A., 1984.
- [11] Darwish, E. I., Al-Sahhaf, T. A. and Fahim, M. A. "Predicción and Correlation of Surface Tension of Naphtha Reformate and Crude Oil". *Fuel*, Vol. 74., No. 4, pp. 575-581, 1995.
- [12] Darwish, E., Al-Sahhaf, T. A. and Fahim, M. A. "Prediction of the Surface Tension of Petroleum Cuts Using a Modified UNIFAC Group Contribution Method". *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 105, pp. 229-239, 1995.
- [13] Davies, J. T. and Rideal, E. K. "Interfacial Phenomena". 2nd ed., Academic Press, U.S.A., 1963.
- [14] Diguillo, R. M., Lee, R.-J., Schaeffer, S. T., Brasher, L. L. and Teja, A. S. "Densities and Viscosities of Ethanolamines". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 37, No. 2, pp. 239-242, 1992.
- [15] Egemen, E., Nirmalakhandan, N. and Trvizo, C. "Predicting Surface Tension of Liquid Organic Solvents". *Env. Sci. Techn.*, Vol. 34, pp. 2596-2600, 2000.
- [16] Gmehling, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, A. "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution". Revision and Extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, Vol. 21, pp. 118-127, 1982.
- [17] Hansen, F. K. and Rodsrud, G. "Surface Tension by Pendant Drop", *J. Coll. Interfacial. Sci.*, Vol. 141, No1, pp. 1-9, 1991.
- [18] Hinestroza, L. V. "Introducción al Estudio de Interfases y Coloides". Cuadernos de la Facultad de Química, México, 1996.

- [19] Hoke, B. C. Jr. and Chen, J. C. "Binary Aqueous-Organic Surface Tension Temperature Dependence". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 36, pp. 322-326, 1991.
- [20] Hoke, B. C. Jr. and Patton, E. F. "Surface Tensions of Propylene Glycol+Water". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 37, pp. 331-333, 1992.
- [21] Hsu, C.-H. and Li, M.-H. "Densities of Aqueous Blended Amines". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, pp. 502-507, 1997.
- [22] Jane, I.-S. and Li, M.-H. "Solubilities of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Water+Diethanolamine+2-Amino-2-methyl-1-propanol". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, pp. 98-105, 1997.
- [23] Jaycock, M. J. and Parfitt, G. D. "Chemistry of Interfaces". 1^a ed., John Wiley and Sons, Great Britan, 1986.
- [24] Lam, V. T., Murakami, S., and Benson, G. C. "Excess Enthalpies, Volumes, and Surface Tension of Isomeric Butanol-n-decanol Mixtures". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 18, No. 1, pp. 63-66, 1973.
- [25] Lee, M.-J., Lin, T.-K., Pai, Y.-H. and Lin, K.-S. "Density and Viscosity for Monoethanolamine+1-Propanol, +1-Hexanol, and +1-Octanol". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, pp. 854-857, 1997.
- [26] Levine, I. N. "Fisicoquímica". 3^a ed., Mc Graw-Hill, México, 1994.
- [27] Li, M.-H. and Chang, B.-C. "Solubilities of Carbon Dioxide in Water+Monoethanolamine+2-Amino-2-methyl-1-propanol". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 39, pp. 448-452, 1994.
- [28] Li, M.-H. and Lie, Y.-C. "Densities and Viscosities of Solutions of Monoethanolamine+N-Methyldiethanolamine+Water and Monoethanolamine+2-Amino-2-methyl-1-propanol+Water". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 39, No. 3, pp. 444-447, 1994.
- [29] Maham, Y., Teng, T. T., Hepler, L. G. and Mather, A. E. "Densities, Excess Molar Volumes, and Partial Molar Volumes for Binary Mixtures of Water with Monoethanolamine, Diethanolamine, and Triethanolamine from 25 to 80°C". *J. Sol. Chem.*, Vol. 23, No. 2, pp. 195-205, 1994.
- [30] Mark, H. Y. "Gas Plant Converts Amine Unit to MDEA Based Solvent". *Hydrocarbon Processing*, October, pp. 91-96, 1992.
- [31] Matijevic, E. "Surface and Colloid Science". Vol. 1, 1^a ed., Wiley-Interscience, U.S.A., 1969.
- [32] Murrieta-Guevara, F. and Trejo, A. "Liquid Density as a Function of Temperature of Five Organic Solvents". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 29, pp. 204-206, 1984.
- [33] Nath, S. "Surface Tension of Nonideal Binary Liquid Mixtures as a Function of Composition". *J. Coll. Interf. Sci.*, Vol. 209, pp. 116-122, 1999.
- [34] Riddick, J. A. and Bunger, W. "Techniques of Organic Chemistry Solvents". Vol II. 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [35] Rinker, E. B., Oelschlager, D. W., Colussi, A. T., Henry, K. R. and Sandail, O. C. "Viscosity, Density, and Surface Tension of Binary Mixtures of Water and N-Methyldiethanolamine and Water and Diethanolamine and Tertiary Mixtures of These Amines with Water over the Temperature Range 20-100°C". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 39, No. 2, pp. 392-395, 1994.
- [36] Shih, Y.-P. and Chen, S. A. "A Note on Thermodynamics of Surface Tension of Binary Solution". *AIChE J.*, Vol. 14, No. 6, pp. 973-975, 1968.
- [37] Smith, J. M. and Van Ness, H. C. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". 4^a ed., Mac Graw-Hill, México, 1991.

- [38] Suarez, J. T., Torres-Marchal, C. and Rasmussen, P. "Prediction of Surface Tension of Nonelectrolyte Solutions". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 44, No. 3, pp. 782-786, 1989.
- [39] Suri, S. K. and Ramakrishna, V. "Adsorption from Solution on a Free Liquid Surface and on an Inert Solid". *J. Phys. Chem.*, Vol. 72, No. 5, pp. 1555-1560, 1968.
- [40] Suri, S. K. and Ramakrishna, V. "Surface Tension of Some Binary Liquid Mixtures". *J. Phys. Chem.*, Vol. 72, No. 9, pp. 3073-3079, 1968.
- [41] Teng, T. T., Maham, Y., Hepler, L. G., and Mather, A. E., "Measurement and Prediction of Density of Aqueous Ternary Mixtures of Methyl-diethanolamine and Diethanolamine at Temperatures from 25 °C to 80 °C". *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 72, February, 125-129, 1994.
- [42] Toral, M. T. "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos". 1ª ed., Ediciones Urmo. México, 1973.
- [43] Vázquez, G., Alvarez, E., Navaza, J. M., Rendo, R. and Romero, E., "Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Monoethanolamine and Water + 2-Amino-2-methyl-1-propanol and Tertiary Mixtures of These Amines with Water from 25 °C to 50 °C". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 42, pp. 57-59, 1997.
- [44] Vázquez, G., Alvarez, E., Rendo, R., Romero, E., and Navaza, J. M., "Surface Tension of Aqueous Solutions of Diethanolamine and Triethanolamine from 25 °C to 50 °C". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 41, pp. 806-808, 1996.
- [45] Weiland, R. H., Dingman, J. C., Cronin, D. B. and Browning, G. J. "Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 43, pp. 378-382, 1998.
- [46] Weissberg, A. "Techniques of Chemistry". Vol. 1. Physical Methods of Chemistry, 1ª ed., Wiley-Interscience, U.S.A., 1971.
- [47] Xu, S., Otto, F. D., and Mather, A. E. "Physical Properties of Aqueous AMP Solutions". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 36, No. 1, pp. 71-75, 1991.

Se han realizado diversos trabajos como fruto de este estudio, a continuación se pone un listado de ellos:

- 1) Luis Felipe Ramírez Verduzco, Ascención Romero Martínez y Arturo Trejo Rodríguez. "Modelo para predecir la tensión superficial y la composición en la superficie de los sistemas binarios". Presentado en el XIV Congreso Anual de Termodinámica, llevado a cabo en la ciudad de Puebla del 6 al 10 de septiembre de 1999.
- 2) Luis Felipe Ramírez Verduzco, Ascención Romero Martínez and Arturo Trejo, "Surface Tension Experimental Study for the Ternary System: 2-Amine-2-Methyl-1-propanol+Diethanolamine+Water in the Temperature Range 323.15-373.15 K in the full concentration range". Presentado en el 14vo Symposium on Thermophysical Properties, llevado a cabo en Boulder, Colorado del 25 al 30 de junio del año 2000.
- 3) Luis Felipe Ramírez Verduzco, Ascención Romero Martínez and Arturo Trejo, "A Model to Estimate and Predict the Surface Tension and Surface Concentration of Liquid Mixtures". Presentado en el 14vo Symposium on Thermophysical Properties, llevado a cabo en Boulder, Colorado del 25 al 30 de junio del año 2000.
- 4) Luis Felipe Ramírez Verduzco, Ascención Romero Martínez y Arturo Trejo Rodríguez. "Estudio experimental de la tensión superficial de mezclas ternarias formadas por 2-amino-2-metil-1-propanol+dietanolamina=agua, en el intervalo de temperatura de 323.15-373.15 K, en todo el intervalo de concentración". Presentado en el XV Congreso Anual de Termodinámica, llevado a cabo en la ciudad de Oaxaca del 5 al 10 de septiembre del 2000.
- 5) Luis Felipe Ramírez Verduzco, Ascención Romero Martínez y Arturo Trejo Rodríguez. "Predicción de la tensión superficial y concentración superficial de 32 sistemas binarios a diferentes temperaturas". Presentado en el XV Congreso Anual de Termodinámica, llevado a cabo en la ciudad de Oaxaca del 5 al 10 de septiembre del 2000.

Actualmente se tiene contemplado escribir tres artículos que se enviarán a la revista Langmuir y un artículo a la revista Journal of Chemical and Engineering Data.