



INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CELAYA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**MODELO PARA CORRELACIONAR LA
TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLAS
LÍQUIDAS BINARIAS NO ELECTROLÍTICAS**

POR
JOSÉ DE LOS SANTOS LÓPEZ LÁZARO

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

CELAYA, GTO.

SEPTIEMBRE 2012



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Celaya, Gto., ~~2012 SEPTIEMBRE 03~~

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 0167/2012

Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de DOCTORADO

DRA. GLORIA MARÍA MARTÍNEZ GONZÁLEZ
JEFA DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de DOCTORADO, titulado:

"MODELO PARA CORRELACIONAR LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLAS LÍQUIDAS BINARIAS NO ELECTROLÍTICAS"

El (la) **C. JOSÉ DE LOS SANTOS LÓPEZ LÁZARO**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"

Dr. Alejandro Estrada Baltazar
Presidente

Dr. Gustavo A. Iglesias Silva
Secretario

Dr. Juan Francisco Javier Alvarado
Vocal

Dr. Guillermo González Alatorre
Vocal suplente



Dr. Juan Barajas Fernández
Sinodal externo

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA.

c.c.p. expediente

/crt



Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P. 57 C.P. 38010 Celaya, Gto.
Commutador: (461) 611 75 75 Fax: 611 79 79 Correo electrónico: lince@itc.mx
www.itcelaya.edu.mx



MODELO PARA LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLAS LÍQUIDAS BINARIAS NO ELECTROLÍTICAS

por: José de los Santos López Lázaro

Dirigida por: Dr. Alejandro Estrada Baltazar

RESUMEN

En el presente trabajo se propone una nueva expresión para la tensión superficial, la cual se obtiene a partir de la analogía entre la tensión superficial y el fenómeno de adsorción mediante la isoterma de Langmuir. La modificación aquí propuesta consta de dos partes, una que contempla los efectos del fenómeno de adsorción y la otra debida a las interacciones entre las moléculas. Se encontró que la tensión superficial puede ser descrita sólo en función del fenómeno de adsorción. Se analizaron 41 sistemas, en los cuales se incluyen tanto componentes no polares como componentes polares. Los valores predichos por el modelo propuesto concuerdan con los reportados en la literatura, de 830 datos se obtuvo un error relativo porcentual promedio de 0.25% y un error relativo porcentual máximo de 3.58%; incluso el modelo propuesto resultó ser mejor que otros similares reportados en la literatura. El modelo es menos satisfactorio para aquellas mezclas cuya tensión superficial sea mayor o menor a la tensión superficial de los componentes puros, conocidos como aneótropos.

También se plantean modelos obtenidos a partir de la definición termodinámica de tensión superficial y de la ecuación de Wohl para la energía de Gibbs de exceso en una mezcla binaria; éstos aunque superan la parte no satisfactoria del modelo de adsorción que se propone, se desvían cuando la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros es grande.

También se midió la tensión superficial de ocho mezclas binarias formadas por isooctano con n-alcanos (C_6 - C_8) o con 1-alcoholes (C_6 - C_8), y de benceno con etil acetato o butanonitrilo, en todo el intervalo de composición y a temperaturas entre 293.15 y 313.15 K. Estas mezclas fueron propuestas ya que no se encuentran reportadas en la literatura,

además permitieron observar el comportamiento de la tensión superficial de mezclas de dos componentes no polares como el caso del isooctano con los alcanos lineales, o de un componente polar con uno no polar como las mezclas de isooctano con los alcoholes primarios y las mezclas de dos componentes polares o débilmente polares, tal como lo son las mezclas de benceno con etil acetato o butanonitrilo. El equipo utilizado es un tensiómetro de volumen de gota TVT2 (Lauda). Los valores de tensión superficial obtenidos fueron representados por el modelo de adsorción propuesto, obteniendo errores porcentuales promedios inferiores a 0.3% y errores porcentuales máximos inferiores a 0.6%. Puesto que el tensiómetro necesita como dato de entrada la densidad del líquido en estudio, fue necesario medir dicha propiedad a las mezclas antes mencionadas con un densímetro de tubo vibrante marca Anton Paar modelo DMA 5000. Con los datos de densidad se calculó el volumen molar de exceso para cada mezcla binaria, siendo de signo negativo para casi todas las mezclas.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que directa o indirectamente han colaborado en la realización del presente trabajo. Todo mi agradecimiento supera absolutamente aquello que pueda expresar con palabras, aunque espero que el intento se acerque al menos un poco.

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Dr. Alejandro Estrada Baltazar, por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección, por su soporte científico y humano, su paciencia y confianza que ha depositado en mí desde el inicio, por sus conocimientos invaluable, por sus continuas propuestas de mejora y por sus aportaciones a la tesis. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

A los miembros de la comisión revisora, Drs. Gustavo A. Iglesias Silva, Juan Francisco Javier Alvarado, Guillermo González Alatorre y Juan Barajas Fernández por las valiosas contribuciones que enriquecieron el manuscrito de la presente memoria y por el tiempo que dedicaron para revisarlo, aún a pesar de tantas actividades que los ocupan.

Un especial agradecimiento al Dr. Juan Barajas Fernández, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por sus consejos, su apoyo y la constante ayuda desinteresada que de él he recibido.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique así como también a José Luis López Cervantes del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por su hospitalidad, enseñanza y ayuda durante mi estancia en dicho laboratorio.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de investigación: Micael, Adriana, y Julián, por la sana convivencia, además por su valiosa ayuda y apoyo en diferentes momentos del desarrollo de mi trabajo de investigación.

A Evelin Yuridia, Lluvia Marisol, y a todos mis amigos por sus constantes dosis de ánimo y soporte, muy en especial cuando en algún momento necesité de que ayudaran a reducir la carga de trabajo y la ausencia de mi familia que podían alejarme de la concentración en la investigación.

A Chayo, por todo su apoyo cuando abatido me sentía, inyectándome ánimo para continuar lo que había empezado, por recordarme constantemente que las cosas valiosas merecen un esfuerzo extra y que el primer requisito para la realización de grandes empresas es la confianza en uno mismo, aunque me parece que en más de una ocasión opuse demasiada resistencia para creerlo.

Y por supuesto a mis padres, por su ejemplo de lucha y honestidad, que de forma incondicional entendieron mi ausencia y mis malos momentos, que a pesar de la distancia siempre estuvieron atentos a mis avances.

ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Agradecimientos	iii
Índice	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xvi
Símbolos	xx
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	3
1.1.1 Objetivos específicos	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Métodos para medir la tensión superficial	6
2.1.1 Método de la placa wilhelmy	7
2.1.2 Método de ascensión capilar	8
2.1.3 Método de la máxima presión de burbuja	11
2.1.4 Método del anillo (tensiómetro de Du Noüy)	12
2.1.5 Método del peso (volumen) de gota	13
2.2 Aspecto termodinámico de la tensión superficial	15
2.3 Predicción de la tensión superficial	19
3. PLANTEAMIENTO DE MODELOS PARA LA TENSIÓN SUPERFICIAL	26
3.1 Modificación de la isoterma de Langmuir	26

3.1.1	Isoterma de Langmuir	28
3.1.2	Modificación de la isoterma de Langmuir	29
3.1.3	Modelo de adsorción para la tensión superficial	30
3.2	Modelo basado en la ecuación de Wohl	31
3.2.1	Ecuación de Wohl de dos sufijos	32
3.2.2	Ecuación de Wohl de tres sufijos	33
3.2.3	Ecuación de Wohl de cuatro sufijos	33
3.2.4	Modelos termodinámicos para la tensión superficial	34
3.2.5	Isoterma de adsorción acoplada a un modelo termodinámico	35
4.	APLICACIÓN DE LOS MODELOS PROPUESTOS	37
4.1	Aplicación del modelo de adsorción	37
4.1.1	Excepciones del modelo	49
4.2	Aplicación de los modelos basados en las ecuaciones de Wohl de dos y tres sufijos	50
4.3	Aplicación del modelo basado en la ecuación de Wohl de cuatro sufijos	68
4.4	Aplicación del modelo MTW2SIA	73
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	83
5.1	Materiales y mezclas	83
5.2	Densidad de las mezclas binarias	84
5.2.1	Principio de operación del densímetro de tubo vibrante	85
5.3	Tensiómetro de volumen de gota TVT2	87
5.3.1	Sistema de dosificación y determinación del volumen de la gota	88
5.3.2	Detección del desprendimiento de la gota	88
5.3.3	Control de la temperatura	88

5.3.4	Capilares	89
5.3.5	Opciones de medición	89
5.3.6	Cálculo de la tensión superficial	90
5.3.7	Efectos hidrodinámicos	91
5.3.8	Procedimiento de medición	92
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	94
6.1	Tensión superficial	94
6.2	Desviación de la tensión superficial	103
6.3	Volumen molar de exceso	109
7.	CONCLUSIONES	117
	REFERENCIAS	121
Anexo A.	Constantes K y λ para algunos sistemas binarios	128
Anexo B.	Medición de la tensión superficial en el tensiómetro de volumen de gota TVT2	130
Anexo C.	Pruebas realizadas para establecer el tiempo de equilibrio térmico, el número de gotas y número de ciclos necesarios para la medición de la tensión superficial	151
Anexo D.	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de los sistemas binarios estudiados	154
Anexo E.	Densidad y volumen molar de exceso de los sistemas binarios estudiados	162

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1	Orientación de las moléculas en un sistema líquido-gas 6
Figura 2.2	Método de la placa Wilhelmy 8
Figura 2.3	Ascensión capilar en un tubo cilíndrico de radio r_{cap} 9
Figura 2.4	Dispositivo para el método de presión máxima de burbuja 11
Figura 2.5	Método del anillo de Du Noüy 13
Figura 2.6	Formación de la gota 14
Figura 2.7	Gota un instante antes de caer 14
Figura 2.8	Atracción entre moléculas de un líquido 16
Figura 3.1	Adsorción de moléculas de soluto sobre una superficie para formar una monocapa 27
Figura 4.1	Tensión superficial a 298.15 K de sec-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (▲) e i-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004) 38
Figura 4.2	Desviación de la tensión superficial a 298.15 K de sec-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (▲) e i-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004) 38
Figura 4.3	Tensión superficial de ácido propanoico (1) + nitrobenceno (2) a 298.15 K (▲) y 308.15 K (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los 39

	datos fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996)	
Figura 4.4	Desviación de la tensión superficial de ácido propanoico (1) + nitrobenceno (2) a 298.15 K (▲) y 308.15 K (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996)	39
Figura 4.5	Tensión superficial de acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007)	40
Figura 4.6	Desviación de la tensión superficial de acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007)	40
Figura 4.7	Tensión superficial de ácido acético (1) + nitrobenceno (2) a 318.15 K (◆), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos experimentales fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996)	41
Figura 4.8	Desviación de la tensión superficial de ácido acético (1) + nitrobenceno (2) a 318.15 K (◆), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (--) y de adsorción propuesto (—). Los datos experimentales fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996)	41
Figura 4.9	Fracción molar de bulto y superficie a 298.15 K para n-butanol (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (...); etanol (1) + etilbenzoato (2) (- -); y ciclohexano (1) + 1,4-dioxano (2) (—...)	48
Figura 4.10	Tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) (◆) a 288.15 K. Datos tomados de Kahl y cols. (2003)	49
Figura 4.11	Tensión superficial de <i>sec</i> -butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) a 298.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos de adsorción	51

	propuesto (—...), MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004)	
Figura 4.12	Desviación de la tensión superficial de <i>sec</i> -butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) a 298.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—...), MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004)	51
Figura 4.13	Tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (▲) (Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—...), MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—)	52
Figura 4.14	Desviación de la tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (▲) (Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—...), MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—)	52
Figura 4.15	Tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) a 288.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Kahl y cols., (2003)	62
Figura 4.16	Desviación de la tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) a 288.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos MSTSW2S (--) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Kahl y cols., (2003)	62
Figura 4.17	Tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (●), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (--) y MSTSW4S (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007)	69
Figura 4.18	Tensión superficial a 303.15 K de etilenglicol (1) + agua (2) (●, Nakanishi y cols., 1971) y metanol (1) + agua (2) (▲, Vázquez y cols., 1995); así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (--) y MSTSW4S (—)	69
Figura 4.19	Tensión superficial de etilenglicol (1) + agua (2) a 303.15 K (●,	81

	Nakanishi y cols., 1971), metanol (1) + agua (2) a 303.15 K (♦, Vázquez y cols., 1995), y acetona (1) + agua (2) a 308.15 K (▲, Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (— —), MSTSW4S (— ***) y MTW2SIA (—)	
Figura 4.20	Desviación de la tensión superficial de etilenglicol (1) + agua (2) a 303.15 K (●, Nakanishi y cols., 1971), metanol (1) + agua (2) a 303.15 K (♦, Vázquez y cols., 1995), y acetona (1) + agua (2) a 308.15 K (▲, Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (— —), MSTSW4S (— ***) y MTW2SIA (—)	81
Figura 4.21	Tensión superficial a 298.15 K de tetrahidrofuran (1) + 1-octanol (2) (●, Piñeiro y cols., 2001), dimetil carbonato (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (♦, Deng y cols., 2006); butilamina (1) + n-butanol (2) (▲, Papaioannou y Panayiotou, 1994), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (— —), MSTSW4S (— ***) y MTW2SIA (—)	82
Figura 4.22	Desviación de la tensión superficial a 298.15 K de tetrahidrofuran (1) + 1-octanol (2) (●, Piñeiro y cols., 2001), dimetil carbonato (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (♦, Deng y cols., 2006); butilamina (1) + n-butanol (2) (▲, Papaioannou y Panayiotou, 1994), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (— —), MSTSW4S (— ***) y MTW2SIA (—)	82
Figura 5.1	Diagrama esquemático de un densímetro de tubo vibrante	86
Figura 5.2	Esquema del mecanismo del tensiómetro de volumen de gota	87
Figura 6.1	Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) a: (■) 293.15 K, (♦) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (— —) y tipo Redlich-Kister (— ...)	97
Figura 6.2	Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) a: (■) 293.15 K, (♦) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x)	97

- 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.3** Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.4** Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.5** Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.6** Tensión superficial de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.7** Tensión superficial de etil acetato (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.8** Tensión superficial de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), MSTSW3S (--) y tipo Redlich-Kister (—...).

Figura 6.9	Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	104
Figura 6.10	Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	104
Figura 6.11	Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	105
Figura 6.12	Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	105
Figura 6.13	Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	106
Figura 6.14	Desviación de la tensión superficial de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).	106
Figura 6.15	Desviación de la tensión superficial de etil acetato (1) + benceno	107

- (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.16** Desviación de la tensión superficial de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), MSTSW3S (--) y tipo Redlich-Kister (—...).
- Figura 6.17** Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.18** Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.19** Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.20** Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.21** Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.22** Volumen molar de exceso, V^E , de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K
- Figura 6.23** Volumen molar de exceso, V^E , de etil acetato (1) + benceno (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇)

	313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K	
Figura 6.24	Volumen molar de exceso, V^E , de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K	114
Figura B.1	Módulo mecánico del TVT2	130
Figura B.2	Unidad de control electrónica	131
Figura B.3	Piezas que están en contacto directo con las muestras	132
Figura B.4	Celda de medición	133
Figura B.5	Jeringa con su capilar	133
Figura B.6	Bloque de atemperamiento	134
Figura B.7	Deslizador del módulo mecánico	135
Figura B.8	Conectores del bloque de atemperamiento	135
Figura B.9	Bloque de acrílico acoplado a la celda de medición	136
Figura B.10	Ventana principal del programa del TVT2	137
Figura B.11	Ventana para la captura de parámetros	138
Figura B.12	Radios de los capilares	139
Figura B.13	Volúmenes de jeringas	140
Figura B.14	Métodos de medición	141
Figura B.15	Parámetros del Modo Estándar	141
Figura B.16	Parámetros del Modo Dinámico	142
Figura B.17	Parámetros del Modo Cuasiestático	143
Figura B.18	Información mostrada durante una medición	144
Figura B.19	Información de las gotas de un ciclo	145
Figura B.20	Información al final de una medición	147
Figura B.21	Representación gráfica de la tensión superficial	147
Figura B.22	Representación tabular de la tensión superficial	148

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 4.1	Valores de los parámetros K , Q y K_{AB} obtenidos al ajustar el modelo de adsorción propuesto a datos de tensión superficial tomados de la literatura	42
Tabla 4.2	Resultados de la comparación entre valores experimentales de tensión superficial y los obtenidos con el modelo de adsorción propuesto (MAP), y con el modelo de Langmuir extendido (MLE)	45
Tabla 4.3	Valores de los parámetros para el modelo MSTSW2S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial tomados de la literatura	54
Tabla 4.4	Valores de los parámetros para el modelo MSTSW3S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial tomados de la literatura	56
Tabla 4.5	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW2S	58
Tabla 4.6	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW3S	60
Tabla 4.7	Valores del parámetro $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$ del modelo MSTSW2S obtenido al ajustar datos de sistemas aneotrópicos	63
Tabla 4.8	Valores de los parámetros $\frac{\partial A'}{\partial A}$ y $\frac{\partial B}{\partial A}$ del modelo MSTSW3S obtenidos al ajustar datos de sistemas aneotrópicos	64
Tabla 4.9	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW2S en sistemas aneotrópicos	65
Tabla 4.10	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW3S en sistemas aneotrópicos	66
Tabla 4.11	Valores de los parámetros de interacción al reajustar el modelo	67

	MSTSW3S	
Tabla 4.12	Valores de los parámetros para el modelo MSTSW4S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial reportados en la literatura	70
Tabla 4.13	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW4S	71
Tabla 4.14	Valores de los parámetros de interacción al reajustar el modelo MSTSW4S	73
Tabla 4.15	Valores de los parámetros del modelo MTW2SIA obtenidos al ajustar datos de tensión superficial reportados en la literatura	75
Tabla 4.16	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MTW2SIA	77
Tabla 4.17	Valores de los parámetros del modelo MTW2SIA obtenidos al ajustar datos de tensión superficial de sistemas complejos reportados en la literatura	79
Tabla 4.18	Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MTW2SIA para sistemas complejos	80
Tabla 5.1	Sustancias empleadas en este trabajo	83
Tabla 6.1	Tensión superficial experimental de los componentes puros comparada con valores de literatura desde 293.15 hasta 313.15 K.	96
Tabla 6.2	Parámetros de ajuste, K y Q , error promedio, error máximo y desviación estándar del modelo de adsorción para la tensión superficial de las mezclas estudiadas	101
Tabla A.1	Valores de los parámetros K y λ obtenidos al ajustar el modelo de Langmuir extendido a datos de tensión superficial tomados de la literatura	128
Tabla C.1	Tensión superficial (mN/m) de n-butanol a 20°C a diferentes tiempos de equilibrio térmico, con 10 ciclos de medición y 5 gotas por cada ciclo	151

Tabla C.2	Tensión superficial (mN/m) de n-butanol a 20°C para 10 ciclos de medición y a diferentes número de gotas	152
Tabla C.3	Tensión superficial (mN/m) de n-butanol a 20°C para distintos ciclos de medición y con 5 gotas por cada ciclo	153
Tabla D.1	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	154
Tabla D.2	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	155
Tabla D.3	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	156
Tabla D.4	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	157
Tabla D.5	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	158
Tabla D.6	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) desde 293.15 K hasta 303.15 K	159
Tabla D.7	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de etil acetato (1) + benceno (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	160
Tabla D.8	Tensión superficial y desviación de la tensión superficial de butanonitrilo (1) + benceno (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K	161
Tabla E.1	Densidad y volumen molar de exceso de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	162
Tabla E.2	Densidad y volumen molar de exceso de 2,2,4-trimetilpentano	164

	(1) + n-octano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	
Tabla E.3	Densidad y volumen molar de exceso de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	166
Tabla E.4	Densidad y volumen molar de exceso de 2,2,4-trimetilpentano (1)+ n-heptano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	168
Tabla E.5	Densidad y volumen molar de exceso de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	170
Tabla E.6	Densidad y volumen molar de exceso de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	172
Tabla E.7	Densidad y volumen molar de exceso de etil acetato (1) + benceno (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	174
Tabla E.8	Densidad y volumen molar de exceso de butanonitrilo (1) + benceno (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K	176

SÍMBOLOS

A	Área
a	Constante del capilar
a_{12}	Parámetro de interacción entre dos moléculas en la ecuación de Wohl
a_{112}, a_{122}	Parámetros de interacción entre tres moléculas en la ecuación de Wohl
$a_{1112}, a_{1122}, a_{1222}$	Parámetros de interacción entre cuatro moléculas en la ecuación de Wohl
A'	Parámetro de la ecuación de Wohl de tres sufijos
A_D	Molécula de adsorbato
$A_D S_{superficie}$	Sitio superficial ocupado
$A_W, B_W, C_W,$	Constantes del polinomio de Wilkinson (1972)
D_W, E_W	
B	Parámetro de la ecuación de Wohl de tres sufijos
c_0, c_1, c_2, c_j	Constantes del polinomio de Redlich-Kister
C_{D1}, C_{D2}	Constantes de calibración para un densímetro de tubo vibrante
D	Parámetro de la ecuación de Wohl de cuatro sufijos
dw_{rev}	Diferencial de trabajo reversible
E	Empuje aplicado a un anillo en el método del anillo
f	Factor de corrección del método de volumen de gota
f_a	Función de adsorción
f_d	Función de desorción
G	Energía libre de Gibbs
g	Constante gravitacional
g	Energía libre molar de Gibbs
H	Entalpía
h	Altura de la columna líquida en el método de ascensión capilar
h_m	Diferencia de altura de un fluido manométrico
h_b	Distancia entre una superficie líquida y una burbuja formada en un

	capilar sumergido
K	Parámetros del modelo de adsorción propuesto en este trabajo
K_{AB}	Constante de interacción
l	Longitud de una placa Wilhelmy
k_a	Constante de velocidad de adsorción
k_d	Constante de velocidad de desorción
M	Masa molecular
m	Masa
N_A	Número de Avogadro
n	Número de moles del componente i
$n_i^{(\alpha_1)}$	Número de moles del componente i en la fase α_1
$n_i^{(\alpha_2)}$	Número de moles del componente i en la fase α_2
P	Presión
P_c	Presión crítica
P_i	Paracoro del componente i
P_p	Perímetro de una placa Wilhelmy
Q	Parámetros del modelo de adsorción propuesto en este trabajo
q_i	Medida del tamaño volumétrico de la molécula i en la ecuación de Wohl
R	Constante universal de los gases
r_a	Radio de un anillo
r_{cap}	Radio de un capilar
S	Entropía
s	Desviación estándar
$S_{superficie}$	Sitio desocupado en la superficie
T	Temperatura
t	Grosor de una placa Wilhelmy
T_{br}	Temperatura reducida en el punto de ebullición normal
T_c	Temperatura crítica

T_r	Temperatura reducida
U	Energía interna
V	Volumen
v_{ads}	Velocidad de adsorción
v_{des}	Velocidad de desorción
w	Peso del menisco en el método de la placa Wilhelmy
X	Factor de corrección para la tensión superficial
x	Fracción molar en una mezcla líquida
y	Fracción molar en una mezcla vapor
Z	Relación entre el radio del capilar y el volumen de una gota
z	Fracción volumen generalizado

Letras griegas

α_1, α_2	Fases de dos fluidos en contacto
β	Factor de corrección en el método del anillo
$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$	Constantes para el factor de corrección X
γ	Coefficiente de actividad
Γ	Concentración superficial de exceso del componente i
$\Delta\rho$	Diferencia de densidad entre dos fluidos
$\Delta\sigma$	Desviación de la tensión superficial
δq	Calor absorbido por un sistema termodinámico
η	Viscosidad
Θ	Ángulo de contacto en el método de ascensión capilar
θ	Ángulo de contacto de la placa Wilhelmy
Λ_{ij}	Parámetro de interacción de la ecuación de Wilson
λ	Parámetro de interacción en el modelo de Langmuir extendido para la tensión superficial
λ_{ij}	Energía de interacción entre pares de moléculas en la ecuación de Wilson
μ	Potencial químico

ρ	Densidad
ρ_m	Densidad de un fluido manométrico
ρ_{L_m}	Densidad de una mezcla líquida
ρ_{V_m}	Densidad de una mezcla vapor
σ	Tensión superficial
$\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$	Constante de proporcionalidad
τ	Periodo de oscilación en un densímetro de tubo vibrante
ϕ	Fracción volumen
φ	Fracción de superficie cubierta en un proceso de adsorción

Subíndices

i	Propiedad del componente i
α_i	Propiedad de la fase α_i

Superíndices

exp	Propiedad medida experimentalmente
lit	Propiedad tomada de la literatura
s	Denota que la propiedad o variable es evaluada en la fase superficial
E	Propiedad molar de exceso

1. INTRODUCCIÓN

Existen diversos procesos industriales en los que el uso de ciertas propiedades físicas de las materias primas es fundamental para la calidad y rendimientos de los productos que se pueden obtener. Dentro de esas propiedades están la densidad, la viscosidad y la tensión superficial.

El conocimiento de propiedades termofísicas tales como la densidad o la tensión superficial es de gran utilidad para aplicaciones tanto en la industria como también en investigación. Las interacciones intermoleculares y las estructuras internas de mezclas líquidas siguen siendo un área de interés. Para interpretar mejor el comportamiento termodinámico de las mezclas de líquidos se necesitan datos experimentales de propiedades físicas de dichas mezclas. El interés tanto en la tensión superficial como en la tensión interfacial se ha incrementado considerablemente porque esta propiedad juega un rol importante en el diseño en procesos de transferencia de masa tales como extracción líquido-líquido, absorción de gases, destilación, condensación y adsorción, entre otros. Productos como las pinturas o las tintas necesitan un valor de tensión superficial específico, de modo que sean capaces de adherirse a las superficies y además que su secado sea realizado en forma rápida. Por ejemplo, durante el proceso de impresión la tinta debe impregnarse eficientemente en el papel y su secado debe ser casi instantáneo, evitando que la tinta fluya sobre la hoja de papel. La rama de los detergentes es otro campo para el cual la tensión superficial es muy importante, éstos deben ser capaces de disminuir la tensión superficial del agua y así poder penetrar en las fibras y extraer la suciedad que éstas contengan.

Determinar la tensión superficial de líquidos en la industria es de suma importancia, ya que es indispensable conocer su valor en una gran cantidad de procesos como la producción de jabones, artículos de limpieza, medicamentos, alimentos, recuperación y refinación de crudo. La tensión superficial depende de la naturaleza de la mezcla líquida, por ejemplo, en una solución acuosa que contenga electrolitos la tensión superficial es mayor a la del agua pura, mientras que si la solución contiene surfactantes la tensión superficial es inferior a la presentada por el agua. Una consecuencia de la reducción de la

tensión superficial, especialmente en los sistemas de tratamientos de aguas residuales, es la producción de espuma. Dependiendo del surfactante utilizado en el proceso, es la cantidad de espuma producida o la persistencia a formarla.

En el área de polímeros, Araki y cols. en el 2002 evaluaron indirectamente la actividad interfacial de una solución polimérica al determinar la constante de equilibrio de adsorción, la cuál es función de la tensión interfacial. Para sustancias emulsionantes (Shimada y Ohashi, 2003), la adsorción a la interfase aceite-agua de un emulsionador es estudiada con la ayuda de la curva de adsorción de Gibbs, en ésta se ve como varía la tensión interfacial con respecto a la concentración de la mezcla hasta que alcanza un punto en el que ya no hay variación de la tensión interfacial, este punto es conocido como concentración micelar crítica. Nakajima y cols. (2002) estudiaron la estabilidad de emulsiones base etanol-aceite con tres ácidos grasos de diferentes pesos moleculares, y aunque no encontraron diferencias en los valores de la tensión interfacial sí observaron que la estabilidad de las emulsiones se incrementaba con el grado de polimerización del agente emulsificante.

No obstante las múltiples aplicaciones, y de ahí la gran importancia que tiene la tensión superficial, la información experimental de esta propiedad es limitada. Esta situación hace necesario el desarrollo de modelos que predigan satisfactoriamente la tensión superficial. Aunque ya hay algunos modelos predictivos, la mayoría de ellos funcionan bien cuando la tensión superficial presenta desviaciones de un solo tipo, ya sean positivas o negativas; pero dichos modelos fallan cuando se observa un cambio de signo en la desviación de la tensión superficial.

En el presente trabajo se hace una revisión de los fundamentos de la tensión superficial, los métodos experimentales más utilizados, definición termodinámica de esta propiedad, así como también las correlaciones existentes para su predicción. Todo esto está expuesto en el Capítulo 2. Una modificación a la isoterma de Langmuir se plantea en el Capítulo 3, en base a ésta y con una regla de mezclado se plantea un modelo de adsorción para la tensión superficial de mezclas binarias no electrolíticas. Además se plantean otros modelos que se originan de la definición termodinámica de la tensión superficial y de la ecuación de Wohl para la energía de Gibbs de exceso para una mezcla binaria. En el

Capítulo 4 estos modelos fueron aplicados a datos de tensión superficial que han sido reportados en la literatura.

En el Capítulo 5 se presenta la metodología utilizada así como el funcionamiento y el principio básico de los equipos utilizados. La tensión superficial se obtuvo con un tensiómetro Lauda modelo TVT2, que utiliza el método de volumen de gota; además se necesitó la densidad como propiedad necesaria para la determinación de tensión superficial, para medir esta propiedad se utilizó un densímetro de tubo vibrante Anton Paar modelo DMA 5000.

En el Capítulo 6 se concentran la densidad y la tensión superficial de isooctano + n-hexano, + n-heptano, + n-octano, + 1-hexanol, + 1-heptanol, + 1-octanol, etil acetato + benceno, y butanonitrilo + benceno desde 293.15 K hasta 313.15 K en incrementos de 5 grados para la tensión superficial y, desde 293.15 K hasta 323.15 K en incrementos de 5 grados para la densidad. Las mezclas se prepararon gravimétricamente, abarcando todo el intervalo de fracción molar. Una vez realizada la obtención de datos experimentales, éstos fueron ajustados por el modelo de adsorción propuesto.

1.1 Objetivo general

Desarrollar una ecuación para predecir la tensión superficial de mezclas líquidas, que sea capaz de describir desviaciones positivas y negativas de la idealidad, así como de las que presentan ambas desviaciones.

1.1.1 Objetivos específicos

- Medir la tensión superficial de mezclas binarias no reportadas en la literatura, sobre todo de aquellas que presentan desviaciones positivas y negativas de la idealidad, en amplios intervalos de composición y de temperatura.
- Medir la densidad de las mezclas binarias en los intervalos de composición y de temperatura a los que se midió la tensión superficial.

- Desarrollar un nuevo modelo para predecir la tensión superficial.
- Comprobar la capacidad predictiva y correlativa del nuevo modelo con respecto a datos experimentales y los modelos existentes para predecir la tensión superficial.

2. ANTECEDENTES

Los fenómenos superficiales son muy importantes en la industria. Son vitales para llevar a cabo reacciones químicas a través de catalizadores para la generación de productos químicos industriales. Además, estos efectos superficiales son de gran importancia en procesos tales como lubricación, corrosión o adhesión.

Los fenómenos superficiales son aquellos fenómenos físicos en los que intervienen fundamentalmente las moléculas que se encuentran en la superficie de separación entre dos medios no miscibles. Estas moléculas se orientan en la superficie de forma que se reduzca la energía libre superficial a su valor mínimo, como ejemplo, las moléculas orgánicas se arreglan en la capa superficial de modo que sus partes más activas son jaladas hacia el seno del líquido, dejando la porción menos activa de la molécula a formar dicha capa.

La energía de las moléculas depende de factores tales como la naturaleza del líquido, la temperatura, la presión, las moléculas vecinas, además de la posición en que se encuentran las moléculas dentro del líquido. La energía de éstas en el interior del líquido es diferente de la energía de las moléculas de la superficie, pues estas últimas sólo están ligadas a otras moléculas del propio líquido por un lado de la superficie divisoria. De este modo, las partículas que están en la capa superficial de un líquido poseen exceso de energía con relación a las que están en el interior, dentro del líquido cada partícula está rodeada por vecinas próximas que ejercen sobre ella fuerzas intermoleculares de cohesión; por simetría estas fuerzas se ejercen en todos sentidos y direcciones por lo que la resultante es nula.

Sin embargo, las partículas de la superficie del líquido se encuentran rodeadas en su parte superior por las moléculas que conforman la fase adyacente, que puede ser gas o un líquido inmisible, como se ilustra en la Figura 2.1. Como en un gas, la concentración de partículas es muy pequeña, la interacción entre las moléculas del gas exterior y las del líquido es despreciable, por lo que existe una fuerza tangencial neta en la superficie del líquido dirigida hacia su interior que se opone a que las moléculas de líquido se escapen de su superficie. Esta fuerza superficial lleva asociada una energía (que sería el trabajo

necesario para arrancar una molécula de la superficie), definida como la diferencia entre la energía de todas las moléculas junto a la superficie divisoria (de los dos medios) y la que tendrían si estuvieran en el interior de sus respectivos fluidos.

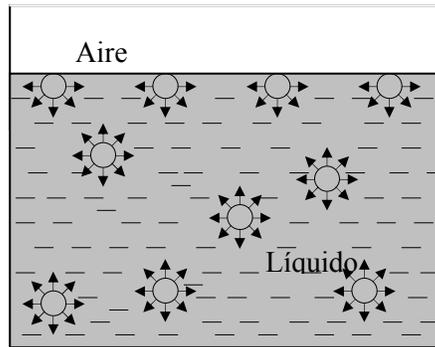


Figura 2.1 Orientación de las moléculas en un sistema líquido-gas.

La tensión superficial puede definirse como la fuerza que ejerce un líquido sobre una determinada superficie debido a la existencia de una atracción no compensada hacia el interior del mismo sobre las moléculas individuales de la superficie. Es la forma en que se refleja la cohesión entre moléculas en un líquido (Maron y Prutton, 1990).

La tensión superficial depende de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. En general, disminuye con la temperatura (Pereiro y cols., 2006; Pereiro y cols., 2007; Azizian y Hemmati, 2003), ya que las fuerzas de cohesión disminuyen al aumentar la agitación térmica. La influencia del medio exterior se comprende ya que las moléculas del medio ejercen acciones atractivas sobre las moléculas situadas en la superficie del líquido, contrarrestando las acciones de las moléculas del líquido.

2.1 Métodos para medir la tensión superficial

Existen varios métodos para la medición de la tensión superficial, los cuáles se pueden dividir en estáticos y dinámicos; entre los métodos estáticos están el método de la placa Wilhelmy, el método de ascensión capilar y el método del anillo. Dentro de los métodos dinámicos se tienen el método de la máxima presión de burbuja, el método del

peso (volumen) de gota, y el método del estalagmómetro; cabe señalar que el volumen de gota es una extensión del método del estalagmómetro. Todos estos métodos requieren de correcciones y de consideraciones que se tienen que tomar en cuenta para obtener un resultado adecuado.

2.1.1 Método de la placa Wilhelmy

La Figura 2.2 representa el diagrama esquemático del principio de la placa Wilhelmy (Hiemenz, 1986), en el cual una placa delgada es suspendida en una superficie líquida, dicha placa está unida del brazo de una balanza. Por simplicidad, la placa está posicionada así para que el borde inferior esté en el mismo plano que la superficie horizontal del líquido como se muestra en la figura.

La formación de un menisco alrededor del perímetro de la placa suspendida es la manifestación de la tensión superficial y del ángulo de contacto. Considerando que el aparato está balanceado antes que la placa sea colocada en el líquido de interés de tal forma que toque ligeramente la superficie líquida, el desequilibrio que ocurre en el contacto es debido al peso del menisco elevado. Se puede obtener un valor para la tensión superficial de la muestra líquida en estudio al hacer un balance de fuerzas entre el peso de la columna de líquido y las fuerzas superficiales que generan dicha columna.

El peso w del menisco debe igualar la fuerza hacia arriba suministrado por la superficie. Éste es igual al componente vertical de la tensión superficial σ ($\sigma \cos \theta$, donde θ es el ángulo de contacto) multiplicado por el perímetro de la placa, P_p , ya que la tensión superficial es una fuerza por unidad de longitud de la frontera superficial. Por lo tanto, en el equilibrio,

$$w = P_p \sigma \cos \theta \quad (2.1)$$

Para una placa de sección transversal rectangular que tiene longitud l y grosor t ,

$$P_p = 2(l + t) \quad (2.2)$$

Estas dimensiones pueden ser medidas con precisión. Al suspender la placa de una balanza con alta sensibilidad, se puede también medir w con precisión considerable. Así, si

el ángulo de contacto es conocido, entonces σ se evalúa por la Ecuación (2.1). Comúnmente la placa es hecha de platino para asegurar un mojado completo, consecuentemente el ángulo de contacto θ es igual a cero. La desventaja de este método es que se necesita grandes cantidades de líquido.

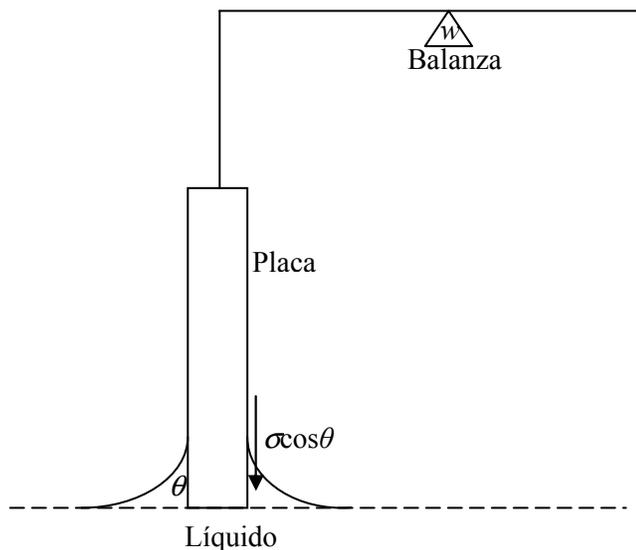


Figura 2.2 Método de la placa Wilhelmy.

2.1.2 Método de ascensión capilar

Uno de los métodos más simple y con muchos años utilizándose para la medición de la tensión superficial es la técnica de elevación capilar. Este método utiliza el hecho que cuando un tubo se sumerge en un líquido, las fuerzas de tensión superficial causan que el líquido ascienda dentro del tubo, como se muestra en la Figura 2.3.

Convencionalmente, se mide en un capilar la altura de una columna líquida por encima de un nivel de referencia en un recipiente conteniendo el líquido en estudio. Es importante que el recipiente tenga un diámetro lo suficientemente grande para que el nivel de referencia tenga una superficie horizontal bien definida. En el capilar el líquido tendrá un menisco curvo y, normalmente, se mide la altura que alcanza el líquido por encima de la horizontal tomando al fondo del menisco como el punto máximo de la columna. Cabe mencionarse que los líquidos que mojan la pared de los capilares forman un menisco

cóncavo; sin embargo, los líquidos que no tienen un efecto de mojado, el mercurio por ejemplo, forman un menisco convexo. Para ambos casos, el análisis sigue siendo el mismo. El objetivo de este método es relacionar la altura (h) de la columna líquida en equilibrio a la tensión superficial del líquido.

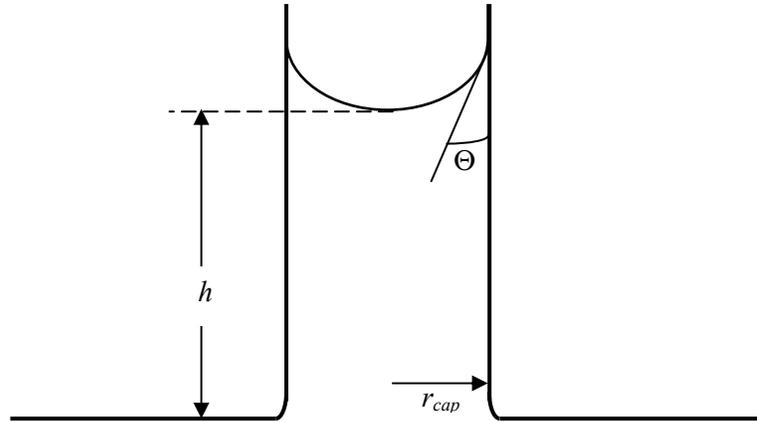


Figura 2.3 Ascensión capilar en un tubo cilíndrico de radio r_{cap} .

Existe una relación entre la altura a la que se eleva el líquido en el capilar, el radio del tubo capilar, el ángulo de contacto, y la tensión superficial. El líquido en el capilar es jalado por una fuerza en la dirección vertical dada por $2\pi r_{cap}\sigma\cos\Theta$, donde r_{cap} es el radio del tubo capilar y Θ es el ángulo de contacto. Cuando se alcanza el equilibrio, esta fuerza será balanceada por el peso del líquido que está en el capilar, el cual es dado por $\pi r_{cap}^2 h\Delta\rho g$, donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades de la solución en estudio y su fluido adyacente, que podría ser un segundo líquido o una fase vapor, y g es la constante gravitacional. De aquí que:

$$2\pi r_{cap}\sigma\cos\Theta = \pi r_{cap}^2 h\Delta\rho g \quad (2.3)$$

Rearreglando la Ecuación (2.3), se obtiene

$$\frac{r_{cap}h}{\cos\Theta} = \frac{2\sigma}{g\Delta\rho} \quad (2.4)$$

donde el grupo de constantes del lado derecho de la ecuación se llama constante del capilar y está dado por el símbolo a :

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{g\Delta\rho}} \quad (2.5)$$

Note que la altura a la cual un líquido asciende en un capilar (suponiendo $\theta < 90^\circ$) se incrementa cuando r_{cap} disminuye, además que se obtienen mediciones más precisas. Como se esperaría, h es más grande para σ grande y $\Delta\rho$ pequeña. Al medir la altura (h) para un capilar de radio conocido, la Ecuación (2.4) permite determinar un valor aproximado de la tensión superficial si el ángulo Θ es conocido. La aproximación que limita este análisis de ascensión capilar se origina al hecho de despreciar el peso del líquido en el menisco, para lo cual ya se han hecho correcciones a la Ecuación (2.4), una de las cuales es (Holmberg, 2002).

$$\sigma = \frac{r_{cap}\Delta\rho g}{2} \left(h + \frac{r_{cap}}{3} + \frac{0.1288r_{cap}^2}{h} + \frac{0.1312r_{cap}^3}{h^2} + \dots \right) \quad (2.6)$$

Park y cols. (2001) determinaron la tensión superficial de soluciones acuosas de bromuro de litio y mezclas de bromuro de litio + 1,3-Propanodiol + agua, en un amplio rango de temperaturas, por medio del método de ascensión capilar, utilizando la Ecuación (2.7). Estas soluciones mojan totalmente las paredes de los capilares, implicando con ello que el ángulo de contacto sea esencialmente cero (Laidler y Meiser, 2002).

$$\sigma = \frac{1}{2}hr_{cap}\rho g \quad (2.7)$$

donde σ es la tensión superficial de la mezcla, en dinas/cm, h la altura alcanzada por la solución en el capilar, en cm, r_{cap} el radio del tubo capilar, en cm, ρ la densidad de la solución, en g/cm³ y g la constante gravitacional, en cm/s².

Entre las ventajas de esta técnica están: (a) es relativamente rápida, fácil y barata de construir, (b) es un método estático, es decir el área interfacial permanece sin cambios durante las mediciones, y (c) aunque es comúnmente utilizada para medir la tensión superficial en interfases líquido vapor, también puede ser usada para medir tensiones entre las fases líquido/líquido. Las desventajas: (a) es necesaria una cantidad relativamente

grande de la muestra líquida en estudio, (b) los resultados dependen de un ángulo de contacto que es difícil de medir y por tanto, usualmente se considera que es igual a cero, y (c) para mejorar la precisión se necesitan correcciones teóricas.

2.1.3 Método de la máxima presión de burbuja

El procedimiento consiste en formar burbujas de un gas inerte lentamente en el líquido en estudio por medio de un tubo inmerso en dicha muestra líquida. El objetivo es medir la máxima presión del gas en el tubo de tal forma que las burbujas sean incapaces de crecer y separarse. El dispositivo experimental se muestra en la Figura 2.4. Se inyecta con cuidado aire o cualquier otro gas inerte por el tubo, una vez que las burbujas formadas en el capilar han alcanzado su volumen máximo, éstas se desprenden ascendiendo hasta la superficie del líquido al cuál se le desea conocer la tensión superficial. El manómetro mide la presión requerida para formar la burbuja. En el laboratorio, para inyectar aire se emplea un embudo lleno de agua, con una llave que se abre muy poco. El agua que cae del embudo va llenando el matraz y el aire desalojado sale hacia el dispositivo formando así burbujas.

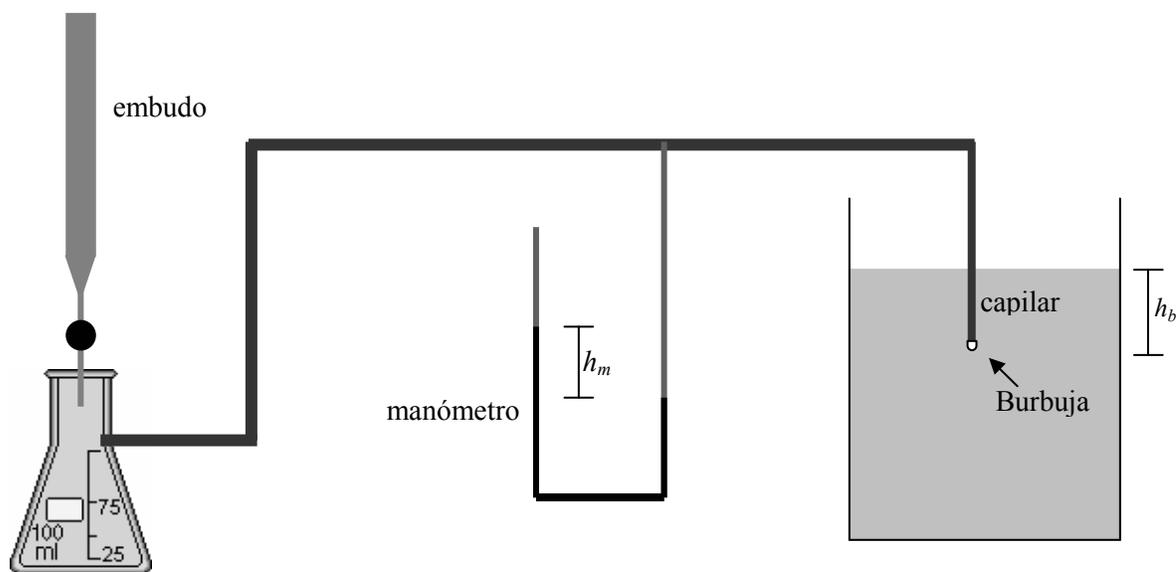


Figura 2.4 Dispositivo para el método de presión máxima de burbuja.

Posteriormente, se realiza un balance de fuerzas y se obtiene la correlación para medir la tensión superficial con el método de la máxima presión de burbuja:

$$\sigma = \frac{r_{cap}g(\rho_m h_m - \rho h_b)}{2} \quad (2.8)$$

en donde r_{cap} es el radio del capilar, ρ la densidad del líquido del que se desea conocer la tensión superficial, ρ_m la densidad del fluido dentro del manómetro, h_m la diferencia de altura medida en el manómetro, h_b la distancia entre la superficie del líquido y la burbuja formada en el capilar y g el factor de gravedad.

Las ventajas de este método incluyen: (a) la relativa facilidad de construir un aparato experimental para este método, (b) puede ser usado en ambientes extremos a presiones y temperaturas muy altas (Chen y cols., 2008), como la determinación de la tensión superficial de metales fundidos, (c) los resultados no dependen de un ángulo de contacto, difícil de medir, y (d) en teoría, esta técnica puede ser aplicada a interfases líquido-líquido.

2.1.4 Método del anillo (tensiómetro de Du-Noüy)

Este método se basa en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de una superficie líquida (Figura 2.5); este anillo, a través de un brazo de palanca, está suspendido de una balanza de torsión, mediante el cual se mide la fuerza. La tensión superficial o interfacial está relacionada con la fuerza para despegar al anillo (Castellan, 1987) por medio de la expresión:

$$\sigma = \frac{\beta E}{4\pi r_a} \quad (2.9)$$

donde E es el empuje aplicado al anillo en dinas, r_a es el radio medio del anillo y β es un factor de corrección. Para tener un ángulo de contacto cero, se utilizan anillos de platino perfectamente limpios. Es esencial que el anillo repose plano sobre la superficie líquida. Para medidas en interfases, es preferible que el líquido inferior moje al anillo.

La tensión superficial actúa sobre toda la circunferencia de este anillo, y la nueva superficie que se forma posee dos lados. Al momento de la ruptura, el peso del líquido desprendido será igual al producto de la tensión superficial por dos veces (la superficie externa y la superficie interna) el perímetro del círculo. Si m es la masa medida entonces $E = mg = 4\pi r_a \sigma$ y por lo tanto

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi r_a} \quad (2.10)$$

En realidad, es necesario tomar en cuenta el factor de corrección β , el cual varía de 0.75 a 1.07, que depende de una pequeña porción de líquido que quedó adherido al anillo. La ventaja principal de este método es que el equipo utilizado es muy sencillo y la tensión superficial puede calcularse muy fácilmente. Sin embargo, la principal desventaja es que no puede utilizarse en rangos amplios de temperatura y presión.

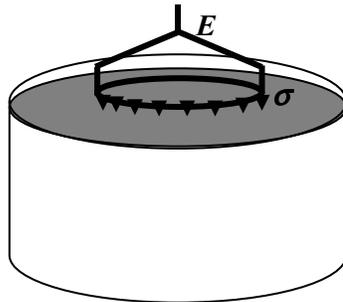


Figura 2.5 Método del anillo de Du Noüy.

2.1.5 Método del peso (volumen) de gota

Es un método muy conveniente para la medición de la tensión superficial en una interfase aire-líquido o la tensión interfacial líquido-líquido.

Consiste en conocer el peso o medir el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo capilar montado verticalmente. El momento de desprendimiento de las gotas ocurre cuando su peso ya no está equilibrado por la tensión superficial que se ejerce a lo largo de la circunferencia de la boquilla del tubo capilar. La tensión superficial actúa a lo largo de la circunferencia de la gota $2\pi r_{cap}$ y contrarresta el peso de la misma.

Por medio de balance de fuerzas entre el peso y la tensión superficial, el peso de la gota (y el volumen) se relaciona con la fuerza debida a la tensión superficial por:

$$2\pi r_{cap}\sigma \sim mg \quad (2.11)$$

donde m es la masa de la gota, g es la aceleración debida a la gravedad (980 cm/seg^2), r_{cap} es el radio del capilar.

Como la gota no cae directamente desde la boquilla del capilar sino que se va estrechando formando un cuello la ecuación anterior necesita una corrección. En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la evolución de la gota desde que empieza a formarse hasta que cae y en la Figura 2.7 se puede apreciar la gota un instante antes de caer, con el estrechamiento mencionado. Así la fórmula final para calcular la tensión superficial a partir del peso de la gota es (Harkins y Humphery, 1916):

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r_{cap} f} = \frac{\Delta\rho g V}{2\pi r_{cap} f} \quad (2.12)$$

donde f es el factor de corrección. Este factor ha sido estudiado y se ha encontrado que es función del radio del capilar, la constante del capilar dada por la Ecuación (2.5) y el volumen de la gota. Empleando una variedad de compuestos puros con densidades desde 0.7 hasta 2.2 g/ml y con capilares con diámetros desde 0.2 a 1.65 mm Wilkinson (1972) mostró que el factor de corrección puede ser presentado en la forma $r_{cap}/a = f(r_{cap}/V^{1/3})$. Basado en sus datos experimentales Wilkinson expresó la funcionalidad r_{cap}/a para $0.0276 \geq r_{cap}/a \leq 1.4650$ y $0.0638 \geq r_{cap}/V^{1/3} \leq 1.0358$ mediante el polinomio:

$$r_{cap}/a = A_W (r_{cap}/V^{1/3}) + B_W (r_{cap}/V^{1/3})^2 + C_W (r_{cap}/V^{1/3})^3 + D_W (r_{cap}/V^{1/3})^4 + E_W \quad (2.13)$$

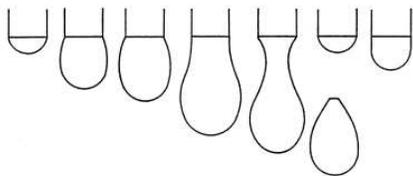


Figura 2.6 Formación de la gota.
Tomado de Lauda (1993).

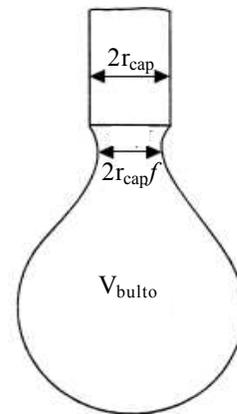


Figura 2.7 Gota un instante antes de caer.
Tomado de Lauda (1993).

La técnica de volumen de gota es aplicable para mediciones de tensión superficial de líquidos puros y soluciones así como también de tensiones interfaciales en interfases líquido-líquido sin la necesidad de hacerle ninguna modificación. Como se necesitan pocos mililitros de líquido para las mediciones, es especialmente importante en pruebas de laboratorio en donde usualmente se tienen pocas cantidades de muestras de nuevos compuestos sintetizados. Se pueden realizar medidas de tensión superficial en función del tiempo (Daimer y Kulozik, 2008) para estudios dinámicos de adsorción. Como el sistema está perfectamente sellado, se puede trabajar con líquidos altamente volátiles o agentes tóxicos. Sin embargo, una de las desventajas podría ser el tiempo necesario para una medida, el cual podría ser prolongado dependiendo de las características del líquido a medir (Arashiro y Demarquette, 1999).

Uno de los equipos comercialmente disponible para determinar experimentalmente la tensión superficial mediante el método del volumen de gota es el tensiómetro modelo TVT2 (Lauda). El procedimiento de medición consiste de un sistema de dosificación el cual se encarga de formar gotas continuamente en un extremo del capilar. Se determina el volumen de la gota y el tiempo necesario para la formación de dicha gota. Así, conocido el volumen de la gota es posible obtener la tensión superficial. Piñeiro y cols. en el 2006 utilizaron un tensiómetro similar para determinar la tensión superficial de mezclas de n-Nonano + 1-Hexanol, ellos evaluaron también la tensión superficial de los líquidos puros y encontraron concordancia con datos reportados en la literatura. A su vez, la tensión superficial de líquidos iónicos también ha sido determinada con un tensiómetro TVT2 (Pereiro y cols., 2007).

2.2 Aspecto termodinámico de la tensión superficial

Se considera un líquido en equilibrio con su vapor como en la Figura 2.8. Las moléculas situadas en la superficie del líquido experimentan menos atracciones por parte de otras moléculas del líquido que las moléculas que se encuentran en el interior de la fase líquida. Para aumentar el área de la interfase líquido-vapor de la Figura 2.8, es necesario realizar trabajo, 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.

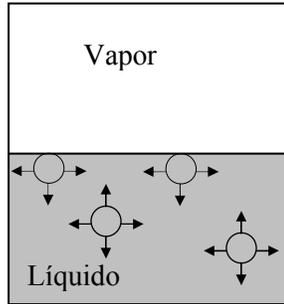


Figura 2.8 Atracción entre moléculas de un líquido.

Sea A el área de la interfase comprendida entre las fases α_1 y α_2 . El número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional al área A . Si se considera que se lleva a cabo un proceso reversible que aumenta el área de la interfase en dA , entonces ello implica que el aumento en el número de moléculas en la interfase será proporcional a dA , por lo que el trabajo necesario para aumentar el área interfacial también será proporcional a dA . Si se emplea el símbolo $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ para la constante de proporcionalidad, donde los superíndices indican que el valor de esta constante depende de la naturaleza de las fases en contacto, entonces, el trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es $\sigma^{\alpha_1\alpha_2} dA$. La magnitud $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ se denomina tensión interfacial o tensión superficial. Cuando una de las fases es un gas, el término “tensión superficial” es el que se usa con mayor frecuencia. El valor de $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ es positivo puesto que es necesario realizar un trabajo positivo para aumentar A . Cuanto mayores son las interacciones moleculares en un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior hasta la superficie, por lo que el valor de $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ es también mayor.

Además del trabajo $\sigma^{\alpha_1\alpha_2} dA$ necesario para cambiar la interfase, existe un trabajo $-PdV$ asociado con cualquier cambio de volumen, siendo P la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto, el trabajo realizado sobre un sistema cerrado formado por las fases α_1 y α_2 es

$$dw_{\text{rev}} = -PdV + \sigma^{\alpha_1\alpha_2} dA \quad (2.14)$$

El término tensión superficial del líquido α_1 se refiere a la tensión interfacial $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ de un sistema compuesto por un líquido α_1 en equilibrio con su vapor α_2 . Las tensiones

superficiales de los líquidos se miden normalmente frente al aire. Cuando la fase α_2 es un gas inerte a una presión baja o moderada, el valor de $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ es casi independiente de la composición de α_2 . Se considerarán sistemas con una sola interfase y se denotará $\sigma^{\alpha_1\alpha_2}$ simplemente como σ .

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, el cambio en energía interna U de un sistema cerrado es igual a

$$dU = \delta q + dw \quad (2.15)$$

en el cual dw es el trabajo que se divide en trabajo de expansión o trabajo presión-volumen y en trabajo de superficie (Ecuación 2.14), y δq es el calor absorbido por el sistema.

La segunda ley de la termodinámica enuncia que para procesos reversibles:

$$\delta q_{rev} = TdS \quad (2.16)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.14) y (2.16) en la Ecuación (2.15), con la estipulación de reversibilidad como es requerida por la Ecuación (2.16), se obtiene:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA \quad (2.17)$$

La energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (2.18)$$

Puede ser diferenciada para obtener

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.19)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.17) en la Ecuación (2.19) resulta

$$dG = TdS - PdV + \sigma dA + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.20)$$

La ecuación anterior muestra que para un proceso reversible a temperatura y presión constantes:

$$dG = \sigma dA \quad (2.21)$$

Si se reordena:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (2.22)$$

Esta relación identifica la tensión superficial de una sustancia pura como el incremento de la energía libre de Gibbs por incremento unitario de área cuando el proceso es realizado a T y P constantes.

Por otra parte, para un sistema de múltiples componentes, la variación en la energía de Gibbs está dada por

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.23)$$

en la que σdA es el aumento en la energía de Gibbs del sistema asociado con una variación en el área. Los aumentos en la energía de Gibbs para las dos fases están dados por

$$dG_{\alpha_1} = -S_{\alpha_1} dT + V_{\alpha_1} dP + \sum_i \mu_i dn_i^{(\alpha_1)} \quad (2.24)$$

$$dG_{\alpha_2} = -S_{\alpha_2} dT + V_{\alpha_2} dP + \sum_i \mu_i dn_i^{(\alpha_2)} \quad (2.25)$$

en la que $n_i^{(\alpha_1)}$ y $n_i^{(\alpha_2)}$ son el número de moles de i en las fases α_1 y α_2 , respectivamente. Si se restan las Ecuaciones (2.24) y (2.25) de la Ecuación (2.23), resulta

$$\begin{aligned} d(G - G_{\alpha_1} - G_{\alpha_2}) = & -(S - S_{\alpha_1} - S_{\alpha_2}) dT + (V - V_{\alpha_1} - V_{\alpha_2}) dP + \sigma dA + \\ & + \sum_i \mu_i d(n_i - n_i^{(\alpha_1)} - n_i^{(\alpha_2)}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Si se define la energía de Gibbs superficial como $G^s = G - G_{\alpha_1} - G_{\alpha_2}$, entonces por similitud $S^s = S - S_{\alpha_1} - S_{\alpha_2}$, y $n_i^s = n_i - n_i^{(\alpha_1)} - n_i^{(\alpha_2)}$. El volumen total del sistema sigue siendo $V = V_{\alpha_1} + V_{\alpha_2}$. La Ecuación (2.26) se transforma en

$$dG^s = -S^s dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (2.27)$$

Si se considera el proceso a temperatura, presión y composición constantes en el cual se aumenta el área superficial desde cero hasta A , entonces el número de moles en la superficie aumentará desde cero hasta n_i^s y a su vez la energía de Gibbs hará lo mismo desde cero hasta G^s mientras que los valores de σ y de todas las μ_i permanecerán constantes. Integrando la ecuación anterior con dichas condiciones límites resulta:

$$G^s = \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (2.28)$$

Si esta ecuación se diferencia se obtendrá

$$dG^s = \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (2.29)$$

Restando la Ecuación (2.29) de la Ecuación (2.27)

$$0 = S^s dT + Ad\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (2.30)$$

Esta ecuación es similar a $SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$, que es la ecuación de Gibbs-Duhem.

Dividiendo entre A , además de considerar la temperatura constante, se obtiene:

$$d\sigma = -\sum_i \frac{n_i^s}{A} d\mu_i \quad (2.31)$$

A esta expresión se le conoce como isoterma de adsorción de Gibbs, que desarrollada resulta:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \dots) \quad (2.32)$$

en donde $\Gamma_i \equiv n_i^s/A$, la concentración superficial (de exceso) del componente i . La Ecuación (2.32) relaciona la variación en la tensión superficial de una mezcla con la variación en los potenciales químicos, los cuales, a T y P constantes, están determinados por la variación en la composición.

2.3 Predicción de la tensión superficial

Como en una mezcla líquida la composición de la superficie líquida no es la misma que la del seno de la mezcla, entonces la tensión superficial no es una simple función de las

tensiones superficiales de los componentes puros. De hecho, en la práctica se conoce la composición del seno líquido pero no la de la superficie. Dado que no es sencillo obtener la composición superficial, casi todas las correlaciones que estiman la tensión superficial lo hacen en función de la composición del seno. Se han escrito correlaciones tan generales como han sido posibles así como también las hay muy específicas para mezclas líquidas determinadas.

A continuación se presentan algunas de las relaciones sugeridas para la estimación de la tensión superficial que tienen un enfoque general, pueden ser divididas en dos categorías: las que se basan en relaciones empíricas y las que se derivan de la termodinámica.

Relaciones empíricas para mezclas

A) Correlación de Macleod-Sugden

Esta técnica de estimación sugiere una relación entre la tensión superficial y las densidades del vapor y del líquido (Poling y cols., 2004).

$$\sigma^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{L_m} x_i - \rho_{v_m} y_i) \quad (2.33)$$

donde σ es la tensión superficial de la mezcla, P_i es el paracoro del componente i , este parámetro es independiente de la temperatura y puede ser estimado a partir de la estructura de la molécula, ρ_{L_m} es la densidad de la mezcla líquida y ρ_{v_m} es la densidad de la mezcla vapor. A bajas presiones, el término que implica la densidad y la composición del vapor puede ser despreciado. Los mejores resultados se han obtenido para líquidos que presentan enlaces de puentes de hidrógeno, con un error de 5 al 10% (Poling y cols., 2004).

B) Correlación de estados correspondientes

Esta técnica relaciona las propiedades termodinámicas a la fase superficial de los fluidos y muestra que la tensión superficial puede ser correlacionada con el término $(1-T_r)$ en el punto crítico (Darwish y Al-Sahhaf, 1994).

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \left(0.1196 \left[1 + \frac{T_{br} \ln(P_c / 1.01325)}{1 - T_{br}} \right] - 0.279 \right) (1 - T_r)^{11/9} \quad (2.34)$$

donde P_c es la presión crítica, T_c es la temperatura crítica, T_r es la temperatura reducida, y T_{br} es la temperatura en el punto de ebullición normal reducida.

El método de estados correspondientes funciona bien para líquidos no polares, pero falla para compuestos que exhiben fuertes enlaces de puentes de hidrógeno. Sin embargo, este método ha tenido poca aplicación para mezclas.

Correlaciones termodinámicas

El hecho de que la tensión superficial de una mezcla es casi siempre menor a la calculada a partir de la fracción mol promedio de las tensiones superficiales de los componentes puros es interpretado como la indicación de que el componente o componentes con los valores más bajos en la tensión superficial se concentran preferentemente en la fase superficial.

La energía libre de Gibbs es una propiedad termodinámica relacionada directamente con la tensión superficial. A partir de esta energía se han obtenido algunos de los modelos para predecir y/o correlacionar la tensión superficial de mezclas líquidas. La expresión para la energía de Gibbs para una solución general es (Smith y cols., 2007):

$$g = \sum_i x_i g_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + g^E \quad (2.35)$$

Los primeros dos términos de la derecha representan a la energía de Gibbs de una solución ideal, mientras que el último término, la energía de Gibbs de exceso, representa la desviación de la idealidad.

Como ya se mencionó anteriormente, la tensión superficial es la variación de la energía de Gibbs con respecto al área superficial, siendo evaluada la energía en la fase superficial. En una mezcla:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^{(s)}}{\partial A} \right)_{T, P, n_i^{(s)}} = \left(\frac{\partial g^{(s)}}{\partial A} \right)_{T, P, x_i^{(s)}} \quad (2.36)$$

donde $G^{(s)}=N^{(s)}g^{(s)}$ y son la energía libre total de Gibbs, el número total de moles y la energía libre molar de Gibbs en la fase superficial, respectivamente.

Para obtener la tensión superficial de una mezcla, la Ecuación (2.35) se deriva con respecto al área superficial, a T, P y x_i constantes. Resultando:

$$\sigma = \sum_i x_i^s \sigma_i + \left(\frac{\partial g^{E(s)}}{\partial A} \right)_{T,P,x_i^s} \quad (2.37)$$

La Ecuación (2.37) representa a la tensión superficial de una mezcla como la suma de un promedio de las tensiones superficiales de componentes puros más una desviación,

descrita por $\left(\frac{\partial g^{E(s)}}{\partial A} \right)_{T,P,x_i^s}$. Para determinar esta desviación se hace uso de alguna de las

correlaciones para la energía de Gibbs de exceso.

Debe notarse que la tensión superficial es determinada a las condiciones imperantes en la fase superficial; sin embargo, es difícil conocer las propiedades y composiciones de dicha fase. Debido a esto, se han realizado diferentes consideraciones. Chunxi y cols. (2000) suponen que tanto la composición como la energía de Gibbs en la superficie son proporcionales a las del seno líquido. En base a lo anterior, obtuvieron un modelo para correlacionar la tensión superficial basándose en la ecuación de Wilson para la energía de Gibbs de exceso, ellos supusieron además que la energía de interacción entre dos moléculas era igual al promedio de las energías de los componentes puros y con esto lograron disminuir el número de parámetros en el modelo; la ecuación propuesta fue aplicada a 124 sistemas binarios, 13 ternarios y 3 cuaternarios. Aún cuando su promedio total de la desviación relativa absoluta fue de 0.54%, algunas de sus mezclas estudiadas rebasaron esta desviación promedio, alcanzando hasta 2.6%, denotando con ello que este modelo no es capaz de predecir bien a todas las mezclas líquidas.

Se cuenta con un número importante de expresiones para la energía de Gibbs de exceso, y por lo regular ésta es función de T, P y de la composición, aunque para líquidos a presiones de bajas a moderadas es una función muy débil de P.

I) Expansión de Redlich-Kister.

En sistemas binarios, una función cuya única variable independiente es la fracción mol de uno de los componentes, es la conocida como expansión de Redlich-Kister.

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = c_0 + c_1(x_1 - x_2) + c_2(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (2.38)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones mol de los componentes 1 y 2 respectivamente, c_0 , c_1 , y c_2 son constantes.

Diferenciando esta expresión con respecto al área se obtiene la expansión para la desviación de la tensión superficial, de la cual los parámetros c_j 's se obtienen al ajustar los datos de tensión superficial de la mezcla líquida en cuestión.

$$\left(\frac{\partial g^{E(s)}}{\partial A} \right)_{T,P,x_i^s} = \Delta\sigma = x_1 x_2 RT \sum_{j=0}^n c_j (x_1 - x_2)^j \quad (2.39)$$

II) Ecuación de Wilson.

Esta ecuación se basa en el concepto de composición local. Dentro de una solución líquida, las composiciones locales consideran un arreglo de corto alcance y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. Para un sistema binario, la ecuación de Wilson contiene sólo dos parámetros, Λ_{12} y Λ_{21} .

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (2.40)$$

Para un sistema multicomponente, la ecuación de Wilson queda de la siguiente manera:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2.41)$$

donde $\Lambda_{ij}=1$ para $i=j$. Este parámetro tiene la siguiente dependencia con la temperatura

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (i \neq j) \quad (2.42)$$

donde V_i y V_j son los volúmenes molares a la temperatura T de los líquidos puros i y j , $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ es la diferencia de la energía de interacción entre pares de moléculas. Con la Ecuación (2.41) es posible obtener la expresión siguiente para la desviación de la tensión superficial.

$$\Delta\sigma = RT \sum_i \frac{x_i}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,x} \quad (2.43)$$

Con las consideraciones acerca de la composición superficial y las energías de interacción, hechas por Chunxi y cols. en el 2000, obtuvieron para un sistema binario:

$$\sigma = (x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2) - \frac{x_1x_2RT}{x_2 + x_1\Lambda_{21}} \frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \left[1 - \frac{1}{\Lambda_{21}} \right] \quad (2.44)$$

Giner y cols. (2007) también partieron de la ecuación de Wilson; para una mezcla binaria tomaron en cuenta 4 parámetros: dos de energía y las dos derivadas de los parámetros de energía con respecto al área; ellos obtuvieron los parámetros de energía ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$ y $\lambda_{21} - \lambda_{22}$) a partir de datos de equilibrio líquido-vapor isotérmico, entonces sólo las derivadas de los parámetros de energía necesitaron ser ajustadas.

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i - x_1 x_2 RT \left[\frac{\left(\frac{\partial \Lambda_{12}}{\partial A} \right)_{T,P,x}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \right)_{T,P,x}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right] \quad (2.45)$$

III) Método de Butler

Si se considera que la capa superficial puede ser tratada termodinámicamente como una fase separada de la fase bulto del líquido, se definen los potenciales químicos tanto para fase bulto como para la fase superficial y si se toma en cuenta que en el equilibrio ambos potenciales deben ser iguales, entonces se llega a la ecuación de Butler:

$$\sigma = \sum_{i=1}^k \left(\sigma_i x_i + x_i \frac{RT}{N_A A_i} \ln \frac{\gamma_i^s x_i^s}{\gamma_i x_i} \right) \quad (2.46)$$

donde A_i es el área molar del componente i en la superficie, N_A es el número de Avogadro, γ_i^s y x_i^s son el coeficiente de actividad y la fracción mol del componente i , respectivamente, en la fase superficial y γ_i y x_i son el coeficiente de actividad y la fracción mol del componente i , respectivamente, en la fase bulto.

La no idealidad de ambas fases puede ser absorbida por el modelo con el que se evalúe el coeficiente de actividad. Enders y cols. (2007) determinaron los coeficientes de actividad con el método NRTL, mientras que Nath (1999) lo hizo con los métodos UNIFAC, NRTL y de Wilson; encontró que con estos métodos no había una diferencia significativa sino que el método para evaluar las áreas superficiales tenía mayor peso en los resultados de tensión superficial.

3. PLANTEAMIENTO DE MODELOS PARA LA TENSIÓN SUPERFICIAL

En esta sección se plantean los modelos para describir la tensión superficial de mezclas líquidas binarias no electrolíticas. La primer parte está enfocada a desarrollar un modelo a partir de isothermas de adsorción, mientras que la segunda se hace a partir de la definición de la tensión superficial, es decir, la variación de la energía de Gibbs con respecto al área superficial, para esto es necesario un modelo que relacione la energía de Gibbs de exceso con las composiciones molares de las especies químicas de la mezcla.

3.1 Modificación de la isoterma de Langmuir

En un proceso de adsorción ciertas moléculas son retenidas en la superficie de un sólido o de un líquido, dicho proceso se origina del hecho de que las moléculas superficiales no tienen balanceadas todas sus fuerzas intermoleculares, por lo que tienden a atraer a otras partículas para compensar el desbalance.

A través de los años, la adsorción ha ganado un amplio campo de acción en muchas áreas de interés tanto científico como industrial. Conforme se ha avanzado en el proceso de adsorción se ha tenido cada vez más la necesidad de describir teóricamente el fenómeno. Para ello se han definido isothermas de adsorción, las cuales describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Una isoterma de adsorción representa la cantidad de soluto que es retenido en la superficie como una función del soluto presente en la fase gas o en la disolución.

De las isothermas de adsorción, la ecuación de Langmuir es particularmente importante debido a su simplicidad y a su razonamiento teórico. En esta isoterma se considera que la superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes, que sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición y que la adsorción de una molécula es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas, es decir, las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí, como se ilustra en la Figura 3.1.

De esto resulta que la velocidad de adsorción irá decayendo conforme la superficie libre disponible disminuya.

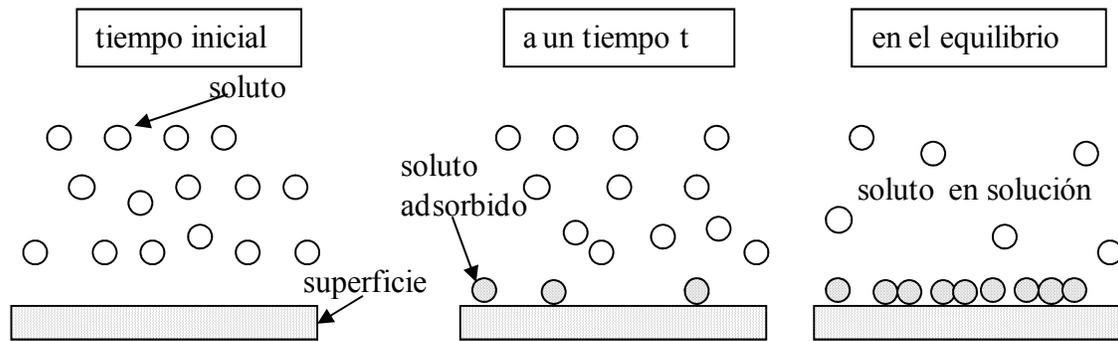


Figura 3.1 Adsorción de moléculas de soluto sobre una superficie para formar una monocapa.

Se puede pensar que las consideraciones de la ecuación de Langmuir son bien observadas en adsorción de gas en superficies homogéneas, pero no así cuando la superficie es heterogénea. Por otra parte, si se analiza la adsorción de solutos en soluciones líquidas, los postulados de Langmuir no son del todo ciertos porque las moléculas superficiales que no estén fuertemente unidas a sus moléculas vecinas pueden ser fácilmente desplazadas por moléculas de mayor afinidad con las demás moléculas superficiales.

El proceso de adsorción se puede representar por medio de la siguiente ecuación (Atkins 1990):



En esta expresión, A_D es la molécula a adsorberse (adsorbato), $S_{\text{superficie}}$ es un sitio desocupado sobre la superficie y $A_D S_{\text{superficie}}$ representa un sitio superficial ocupado.

Sean k_a y k_d las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente, además sea la fracción de superficie cubierta (φ) la razón del número de sitios de adsorción ocupados con respecto al número de sitios disponibles. Con base en estos parámetros la velocidad de adsorción está dada por:

$$v_{ads} = k_a f_a(x_1, \varphi) \quad (3.2)$$

donde f_a es una función de adsorción que depende de la concentración del soluto (x_1) y de la superficie cubierta.

Bajo el mismo razonamiento se puede formular una expresión similar para la etapa de desorción.

$$v_{des} = k_d f_d(x_1, \varphi) \quad (3.3)$$

En esta expresión f_d es una función de desorción. En el equilibrio dinámico una molécula adsorbida es capaz de liberarse por la agitación térmica pero a la misma vez una nueva molécula colisiona con la superficie y se adsorbe en ésta, generando que las velocidades de adsorción y desorción sean iguales:

$$k_a f_a(x_1, \varphi) = k_d f_d(x_1, \varphi) \quad (3.4)$$

Definiendo $K = k_a/k_d$ podemos obtener la siguiente ecuación:

$$K = f_d(x_1, \varphi)/f_a(x_1, \varphi) \quad (3.5)$$

El parámetro K mide la tendencia del soluto a ser adsorbido, depende de la naturaleza de las sustancias en consideración y de la temperatura; y pueden darse tres casos:

- (a) $K = 1 \Rightarrow k_a = k_d$ lo que indica que el soluto puede encontrarse indistintamente en el bulto o en la superficie.
- (b) $K > 1 \Rightarrow k_a > k_d$ lo que indica que el soluto tiende preferencialmente a permanecer en la superficie, es decir, a ser adsorbido.
- (c) $K < 1 \Rightarrow k_a < k_d$, indica que el soluto se encuentra con más facilidad en el bulto porque la velocidad de desorción es mayor que la de adsorción.

3.1.1 Isoterma de Langmuir

Para obtener la isoterma de Langmuir se considera que las funciones de adsorción y desorción están dadas por:

$$f_a(x_1, \varphi) = x_1 \cdot (1 - \varphi) \quad (3.6a)$$

$$f_d(x_1, \varphi) = \varphi \quad (3.6b)$$

Con estas expresiones y la Ecuación (3.5) se obtiene la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\varphi = \frac{Kx_1}{1 + Kx_1} \quad (3.7)$$

Note que la superficie cubierta siempre es menor que 1 para todas las fracciones molares x_1 .

3.1.2 Modificación de la isoterma de Langmuir

Piñeiro y cols., en el 2001 modificaron la isoterma de Langmuir, considerando que así como la cantidad de moléculas de soluto afectan la etapa de adsorción, así también afectan a la etapa de desorción; a diferencia de la isoterma de Langmuir que considera que la etapa de desorción se ve afectada sólo por los sitios superficiales ocupados, es decir que no se ve afectada por las moléculas presentes en el bulto de la disolución. Además, consideran a la superficie como una capa delgada de espesor finito que encierra un volumen, de modo que su isoterma la plantearon en función de las fracciones volumétricas de superficie (ϕ_1^S) y de bulto (ϕ_1) en lugar de la fracción cubierta φ y la fracción mol x_1 .

$$\phi_1^S = \frac{K\phi_1}{1 + (K-1)\phi_1} \quad (3.8)$$

Además, Piñeiro y cols. (2001) plantearon el siguiente modelo para la tensión superficial de mezclas binarias, denominado modelo de Langmuir extendido:

$$\sigma = \phi_1^S \sigma_1 + \phi_2^S \sigma_2 - \lambda \phi_1^S \phi_2^S (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (3.9)$$

Los primeros dos términos corresponden al promedio ponderado de la tensión superficial de los componentes puros, y el término adicional corresponde a la desviación de la tensión superficial producida por las interacciones entre las especies químicas presentes en la mezcla. Las fracciones volumen superficiales son determinadas con la isoterma que ellos propusieron.

Por otra parte, para esta investigación se considera que ambas etapas del proceso de adsorción son funciones de la concentración del soluto pero se pensó darle mayor libertad en dichas etapas en términos de la concentración del soluto, esta modificación consiste en asignarle un comportamiento no lineal (como el caso de la isoterma de Freundlich) a ambas etapas del proceso; para esto se designa un exponente Q, siendo este factor una forma de medir la intensidad con que la adsorción depende de la concentración del soluto; además considere que ambas etapas del proceso de adsorción se ven afectadas por el mismo factor; quedando las funciones de adsorción y desorción de la forma:

$$f_a(\phi_1, \phi_1^S) = (\phi_1)^Q \cdot (1 - \phi_1^S) \quad (3.10a)$$

$$f_d(\phi_1, \phi_1^S) = \phi_1^S \cdot (1 - \phi_1)^Q \quad (3.10b)$$

Con estas funciones, la Ecuación (3.5) queda:

$$K = \frac{\phi_1^S \cdot (1 - \phi_1)^Q}{(\phi_1)^Q \cdot (1 - \phi_1^S)}$$

Despejando la superficie cubierta por el componente 1 se obtiene la siguiente isoterma:

$$\phi_1^S = \frac{K \phi_1^Q}{(1 - \phi_1)^Q + K \phi_1^Q} \quad (3.11)$$

Cuando Q=1 la isoterma no es otra que la isoterma de Langmuir extendida de Piñeiro y cols., (2001). Cuando Q es menor que 1, el sistema exhibe menos dependencia de la concentración; mientras que para Q mayor que 1 el sistema experimenta una mayor dependencia. La Ecuación (3.11), tiene la propiedad de que cuando $\phi_1 = 0$ entonces ϕ_1^S también es cero y cuando $\phi_1 = 1$ también ϕ_1^S es igual a 1; es decir, la isoterma propuesta es válida en todo el intervalo de concentraciones.

3.1.3 Modelo de adsorción para la tensión superficial

Para la tensión superficial de mezclas reales debe tenerse en cuenta que las moléculas del componente de menor tensión superficial tienden a adsorberse en la

superficie durante el proceso de mezclado, esto por el mismo balance de cargas de las moléculas. Otro factor que debe tomarse en cuenta es el efecto que pueden tener sobre la tensión superficial de la mezcla las interacciones entre las moléculas.

Basado en estas premisas se plantea el siguiente modelo para una mezcla binaria, que consta de una suma ponderada de la tensión superficial de los componentes puros más un término de interacción entre las moléculas que conforman la mezcla. Para ponderar la suma se considera a la fracción volumétrica superficial, a su vez el término de interacción contiene una media geométrica de las tensiones superficiales de los componentes puros, ya que esta media es más útil para parámetros de energía (Poling y cols., 2004).

$$\sigma = \phi_1^S \sigma_1 + \phi_2^S \sigma_2 + K_{AB} \phi_1^S \phi_2^S \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} \quad (3.12)$$

Siendo 2 el componente de mayor tensión superficial, K_{AB} una constante de interacción. Las fracciones volumétricas para 1 (el de menor tensión superficial) serán determinadas mediante la Ecuación (3.11). En principio este modelo es similar al de Piñeiro y cols., (2001), las diferencias estriban en el término de interacción y en las isothermas que permiten determinar las composiciones en la superficie. Para que ambos modelos fuesen iguales sería necesario que el parámetro Q de la isoterma propuesta fuese la unidad y que ambos términos de interacción fuesen iguales.

3.2 Modelo basado en la ecuación de Wohl

Como se mostró en el Capítulo 2, la tensión superficial puede ser definida en términos energéticos con respecto al área superficial (A), como se aprecia en la Ecuación (2.37):

$$\sigma = \sum_i x_i^s \sigma_i + \left(\frac{\partial g^{E(s)}}{\partial A} \right)_{T,P,x_i^s} \quad (2.37)$$

Esta definición se basa en el área superficial. Como aproximación se tomará el razonamiento de Chunxi y cols. (2000), es decir, considerar que la energía de Gibbs y la concentración en la superficie son proporcionales a las del bulto líquido. Además se considerará que las expresiones de Wohl son representaciones apropiadas para la energía de

Gibbs de exceso en la superficie. Wohl (1946) expresa la energía de Gibbs de exceso de una mezcla binaria como una expansión polinomial que contiene parámetros de interacción lineales, los cuales consideran interacciones de dos cuerpos, tres cuerpos, etc. Una de las ventajas es que a los parámetros presentes en dicha expansión se les puede asignar un cierto significado físico. Además por la forma en que fue escrita la expansión, es en realidad un método general para expresar la energía de Gibbs de exceso a partir del cual se pueden generar las ecuaciones del tipo Margules, van Laar, Redlich-Kister o Scatchard-Hamer. Bajo este contexto y por su fácil aplicación se hacen los siguientes planteamientos.

3.2.1 Ecuación de Wohl de dos sufijos

Wohl en 1946 obtuvo una forma general de la ecuación de Margules de dos sufijos, la cual tiene la siguiente forma:

$$\frac{g^E}{RT} = (q_1x_1 + q_2x_2)z_1z_2(2a_{12}) \quad (3.13)$$

En esta ecuación las q_i 's son una medida directa del tamaño volumétrico de las moléculas constituyentes, de este modo, una molécula grande tiene valores de q más altos que una molécula pequeña; a_{12} es un parámetro de interacción de una molécula del componente 1 y una molécula del componente 2; y las z_i 's son fracciones volumen generalizadas definidas por:

$$z_1 = \frac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (3.14a)$$

$$z_2 = \frac{x_2q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \quad (3.14b)$$

Cabe hacer la observación que cuando $q_1 = q_2 = 1$ se llega a la ecuación de Margules, en donde $(2a_{12})$ sería el parámetro de Margules, que representa de manera adecuada sólo a soluciones regulares, es decir, a mezclas de compuestos que tienen formas y tamaños similares en las cuales no hay formación de complejos. Estas soluciones tienen la particularidad de que su entropía y su volumen de excesos son cero. Sin embargo, con la

introducción de los volúmenes efectivos q , la expresión se hace más general aplicable a sistemas más complejos.

3.2.2 Ecuación de Wohl de tres sufijos

Para obtener una mejor representación de los datos experimentales Wohl partió de la ecuación de van Laar, la cual escrita en funciones de los volúmenes efectivos, y extendida a los términos de tercera potencia es:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{q_1 x_1 q_2 x_2 (2a_{12})}{q_1 x_1 + q_2 x_2} + \frac{(q_1 x_1)^2 q_2 x_2 (3a_{112}) + q_1 x_1 (q_2 x_2)^2 (3a_{122})}{(q_1 x_1 + q_2 x_2)^2} \quad (3.15)$$

De nueva cuenta, los parámetros a_{12} , a_{112} , y a_{122} son parámetros de interacción entre las moléculas.

Al introducir las fracciones q y las abreviaciones siguientes:

$$A' = q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) \quad (3.16a)$$

$$B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112}) \quad (3.16b)$$

Se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{g^E}{RT} = \left[x_1 + \left(\frac{q_2}{q_1} \right) x_2 \right] z_1 z_2 \left[z_1 \left(\frac{q_1}{q_2} \right) B + z_2 A' \right] \quad (3.17)$$

Esta expresión con respecto a la Ecuación (3.15) tiene la ventaja de tener un parámetro menos, y puede ser idéntica a la ecuación de Margules de tres sufijos si $q_1/q_2 = 1$.

3.2.3 Ecuación de Wohl de cuatro sufijos

Para llegar a la ecuación de cuatro sufijos, a la ecuación de tres sufijos (3.15) se le agregan los términos de la cuarta potencia, que aplicándole las fracciones volumen generalizadas (Ecuaciones (3.14)) queda de la siguiente manera:

$$\frac{g^E}{RT} = [q_1 x_1 + q_2 x_2] \left[\begin{array}{l} z_1 z_2 (2a_{12}) + z_1^2 z_2 (3a_{112}) + z_1 z_2^2 (3a_{122}) \\ + z_1^3 z_2 (4a_{1112}) + z_1^2 z_2^2 (6a_{1122}) + z_1 z_2^3 (4a_{1222}) \end{array} \right] \quad (3.18)$$

Los términos que corresponden a la cuarta potencia consideran interacciones entre 4 moléculas. A esta ecuación se le pueden hacer las siguientes abreviaciones:

$$A' = q_1 (2a_{12} + 3a_{122} + 4a_{1222}) \quad (3.19a)$$

$$B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112} + 4a_{1112}) \quad (3.19b)$$

$$D = q_1 (4a_{1112} + 4a_{1222} - 6a_{1122}) \quad (3.19c)$$

Después de reorganizar la Ecuación (3.18) y aplicarle las Ecuaciones (3.19) se tiene:

$$\frac{g^E}{RT} = \left[x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2 \right] z_1 z_2 \left[z_1 \left(\frac{q_1}{q_2} \right) B + z_2 A' - z_1 z_2 D \right] \quad (3.20)$$

3.2.4 Modelos termodinámicos para la tensión superficial

Antes de aplicar las expansiones de Wohl a la Ecuación (2.37) en condiciones de bulto, es necesario pensar en las simplificaciones que se pueden hacer. Por ejemplo, en la ecuación de Scatchard-Hamer los volúmenes efectivos q_i 's son supuestos a ser los respectivos volúmenes molares de los componentes puros (Prausnitz y cols., 2000); mientras que Carlson y Colburn (1942) los tomaron como constantes arbitrarias. En este trabajo se considerará que dichos volúmenes efectivos son los volúmenes molares (V_i) de los componentes puros que constituyen el sistema binario, calculados a partir de la densidad y el peso molecular de cada componente puro. Así las fracciones z serán en realidad fracciones volumen.

Con este razonamiento la ecuación de Wohl de dos sufijos (Ecuación (3.13)) puede ser aplicada:

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + \left(\frac{\partial}{\partial A} \left[RT (V_1 x_1 + V_2 x_2) z_1 z_2 (2a_{12}) \right] \right)_{T,P,x_i} \quad (3.21)$$

Siendo R la constante universal de los gases. Como el único parámetro es el de interacción entre las moléculas y puesto que los volúmenes molares de los componentes puros, las fracciones volumen z_i , y las fracciones mol son variables intensivas, no dependen del área superficial; al derivar la Ecuación (3.21) con respecto al área finalmente se obtiene el modelo MSTSW2S:

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + 2RT(V_1 x_1 + V_2 x_2) z_1 z_2 \left(\frac{\partial a_{12}}{\partial A} \right)_{T,P,x_i} \quad (3.22)$$

Teniendo como único parámetro de ajuste a $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$.

De manera similar, con la ecuación de tres sufijos (Ecuación (3.17)) se puede llegar al modelo MSTSW3S:

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + RT \left[x_1 + \left(\frac{V_2}{V_1} \right) x_2 \right] z_1 z_2 \left[z_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \left(\frac{\partial B}{\partial A} \right) + z_2 \left(\frac{\partial A'}{\partial A} \right) \right] \quad (3.23)$$

En este caso se tiene dos parámetros de ajuste: $\frac{\partial A'}{\partial A}$ y $\frac{\partial B}{\partial A}$.

A su vez, si la ecuación de Wohl de cuatro sufijos (Ecuación (3.20)) es introducida en la Ecuación (2.37), a condiciones de bulto, y considerando las constantes q como volúmenes molares de los componentes puros, se obtiene el modelo MSTSW4S:

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + RT \left[x_1 + \frac{V_2}{V_1} x_2 \right] z_1 z_2 \left[z_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \left(\frac{\partial B}{\partial A} \right) + z_2 \left(\frac{\partial A'}{\partial A} \right) - z_1 z_2 \left(\frac{\partial D}{\partial A} \right) \right] \quad (3.24)$$

3.2.5 Isotherma de adsorción acoplada a un modelo termodinámico

Se recordará de la sección 3.2 que se consideró que las condiciones en la superficie eran proporcionales a las del bulto líquido y entonces los modelos productos de la ecuación de Wohl fueron evaluados a condiciones de bulto. El objetivo de este apartado es tener un modelo derivado de la definición termodinámica de la tensión superficial y de la ecuación de Wohl pero esta vez evaluado a condiciones de superficie.

De nueva cuenta se considerará que las expresiones de Wohl son representaciones apropiadas para la energía de Gibbs de exceso en la fase superficial y además para obtener las composiciones en la superficie se tomará a la isoterma de adsorción propuesta (Ecuación (3.11)) como opción válida para este fin. Con el propósito de tener el menor número de parámetros se aplicó la expansión de dos sufijos a la Ecuación (2.37), que expresada en condiciones de superficie la Ecuación (3.13) resulta en el modelo termodinámico para la tensión superficial obtenido al combinar la ecuación de Wohl de dos sufijos con la isoterma de adsorción (MTW2SIA):

$$\sigma = \sum x_i^s \sigma_i + 2RT \left(x_1^s V_1 + x_2^s V_2 \right) z_1^s z_2^s \left(\frac{\partial a_{12}}{\partial A} \right) \quad (3.25)$$

Al igual que en los modelos anteriores los volúmenes efectivos q_i 's son tomados como los volúmenes molares de los componentes puros, de modo que las fracciones z_i 's serán evaluadas de la siguiente manera:

$$z_i^s = \frac{x_i^s V_i}{\sum x_i^s V_i} \quad (3.26)$$

Para determinar la fracción molar en la superficie es preciso definir a la fracción volumen superficial:

$$\phi_1^s = \frac{x_1^s V_1}{x_1^s V_1 + x_2^s V_2} \quad (3.27)$$

Siendo 1 el componente de menor tensión superficial, x_i^s la fracción mol superficial del componente i , V_i el volumen molar del componente i y ϕ_1^s la fracción volumen superficial del componente 1. Esta fracción volumen es calculada a partir de la isoterma de adsorción propuesta (Ecuación (3.11)).

Si se despeja x_1^s considerando que $x_2^s = 1 - x_1^s$ se obtiene:

$$x_1^s = \frac{\phi_1^s V_2}{V_1 + \phi_1^s (V_2 - V_1)} \quad (3.28)$$

4. APLICACIÓN DE LOS MODELOS PROPUESTOS

En esta sección se presenta el ajuste de datos de tensión superficial reportados en la literatura a los modelos propuestos en la sección anterior. Los valores de los parámetros que se presentan fueron obtenidos con el método Marquardt en el programa SAS® (Statistical Analysis System).

4.1 Aplicación del modelo de adsorción

La validez del modelo de adsorción propuesto fue comprobada al ajustar datos experimentales de diferentes sistemas binarios a la Ecuación (3.12). Se buscaron sistemas que tuvieran comportamientos distintos como los mostrados en las Figuras 4.1 a 4.8. Dichas figuras muestran la tensión superficial y la desviación de la tensión superficial en función de la fracción mol, definiéndose la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) como la diferencia entre la tensión superficial de la mezcla y la suma ponderada de la de los componentes puros ($\Delta\sigma = \sigma - x_1\sigma_1 - x_2\sigma_2$). El ajuste del modelo fue comparado con el obtenido con el modelo de Langmuir extendido de Piñeiro y cols., (2001). En general, el modelo planteado aquí es superior al de Langmuir extendido, especialmente en sistemas que exhiben un cambio de signo en la desviación de la tensión superficial, en los cuales el modelo de Langmuir extendido presenta un mayor error al ser ajustado, como se muestra en la Figura 4.8.

Los valores de los parámetros para los sistemas en los cuales fue probado el modelo planteado se muestran en la Tabla 4.1, a su vez los parámetros para el modelo de Langmuir extendido se encuentran en el anexo A. El resultado del ajuste se comparó con los datos experimentales, cuya estadística se presenta en la Tabla 4.2. Estos resultados demuestran que este modelo describe bien la conducta de la tensión superficial de las diferentes mezclas, con errores que en su mayoría son menores al 1%, a excepción del sistema acetona-agua que alcanza un error mayor a 3%.

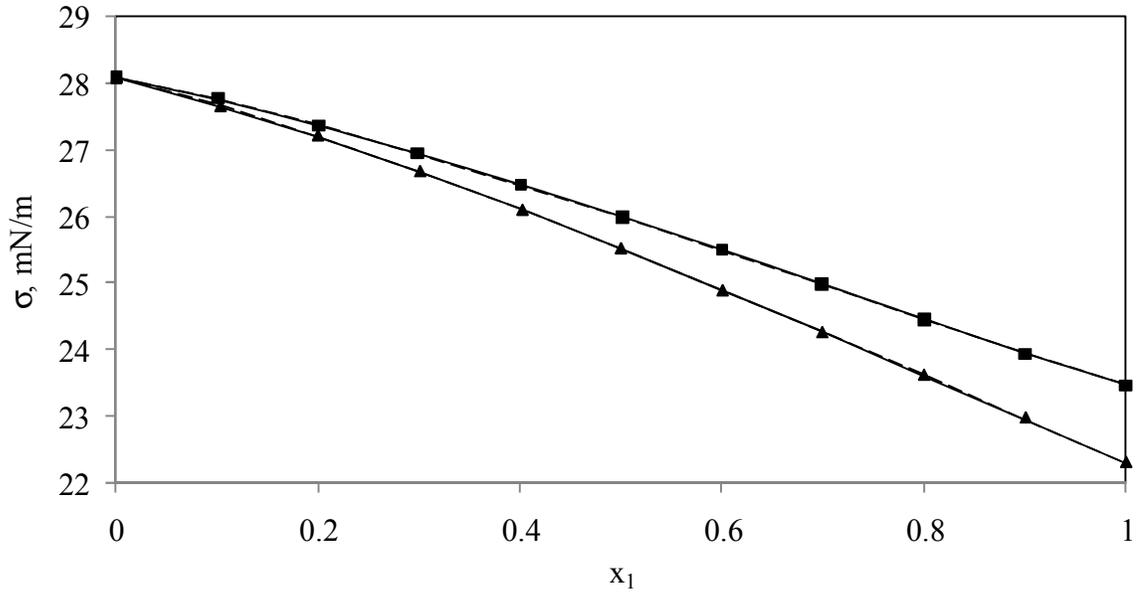


Figura 4.1 Tensión superficial a 298.15 K de sec-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2)(▲) e i-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004).

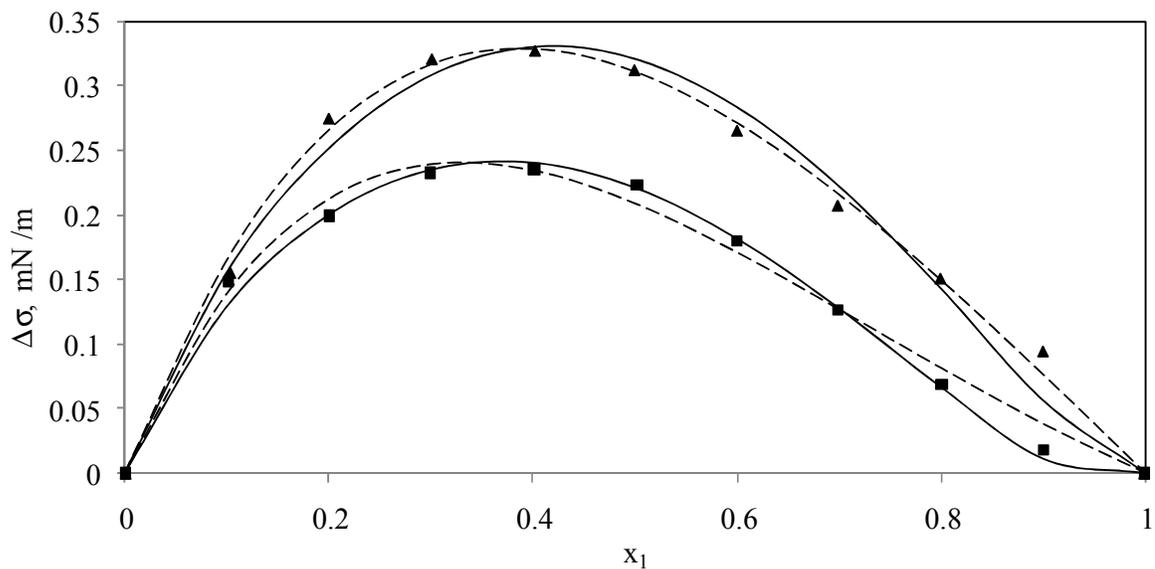


Figura 4.2 Desviación de la tensión superficial a 298.15 K de sec-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (▲) e i-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004).

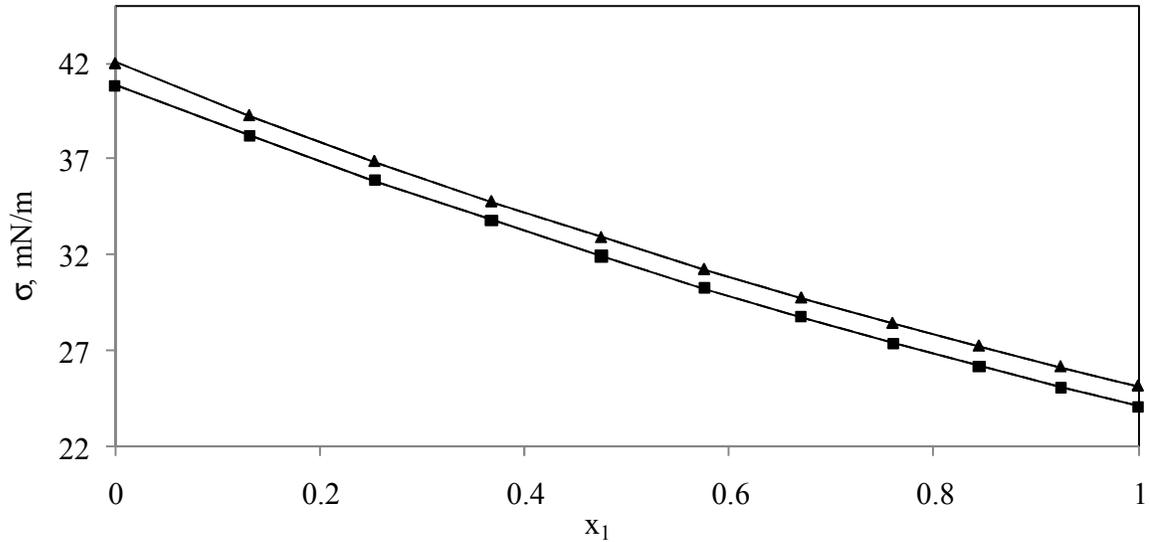


Figura 4.3 Tensión superficial de ácido propanoico (1) + nitrobenzeno (2) a 298.15 K (▲) y 308.15 K (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996).

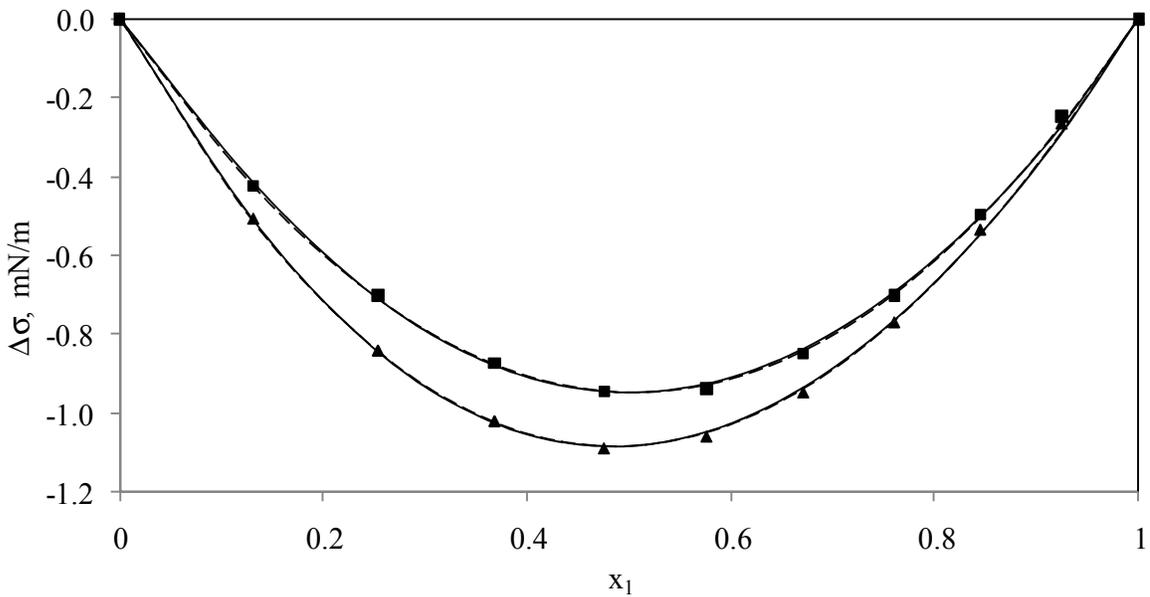


Figura 4.4 Desviación de la tensión superficial de ácido propanoico (1) + nitrobenzeno (2) a 298.15 K (▲) y 308.15 K (■), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996).

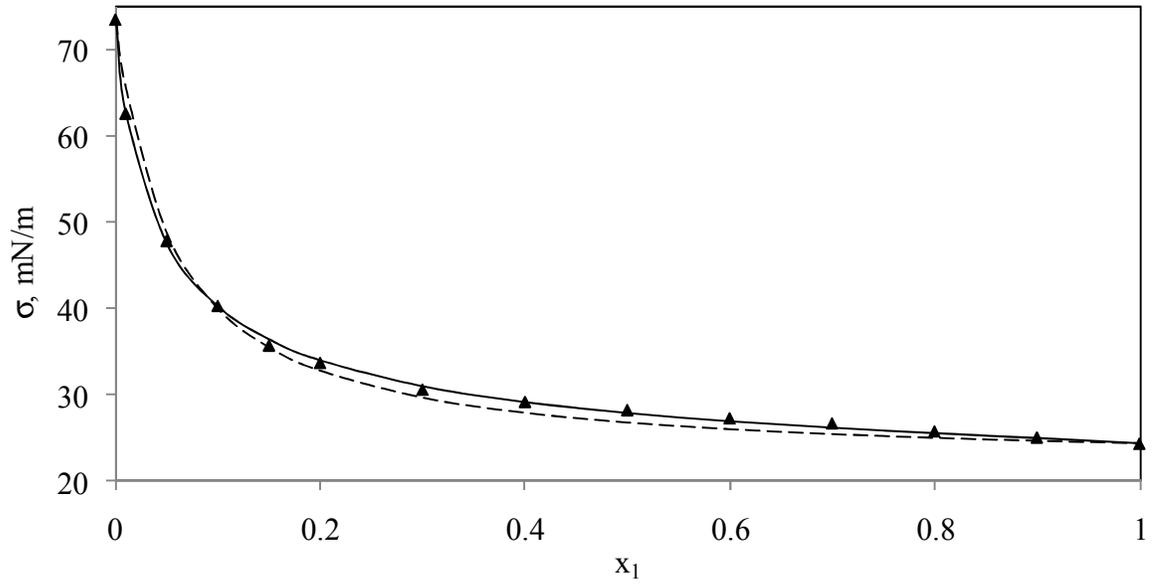


Figura 4.5 Tensión superficial de acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (\blacktriangle), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007).

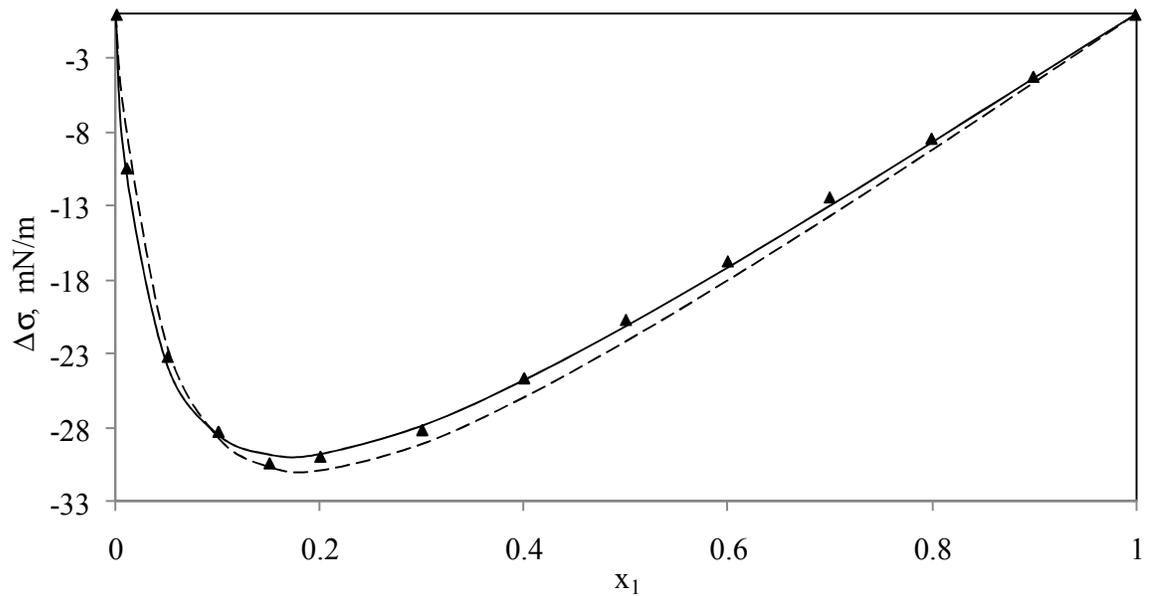


Figura 4.6 Desviación de la tensión superficial de acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (\blacktriangle), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007).

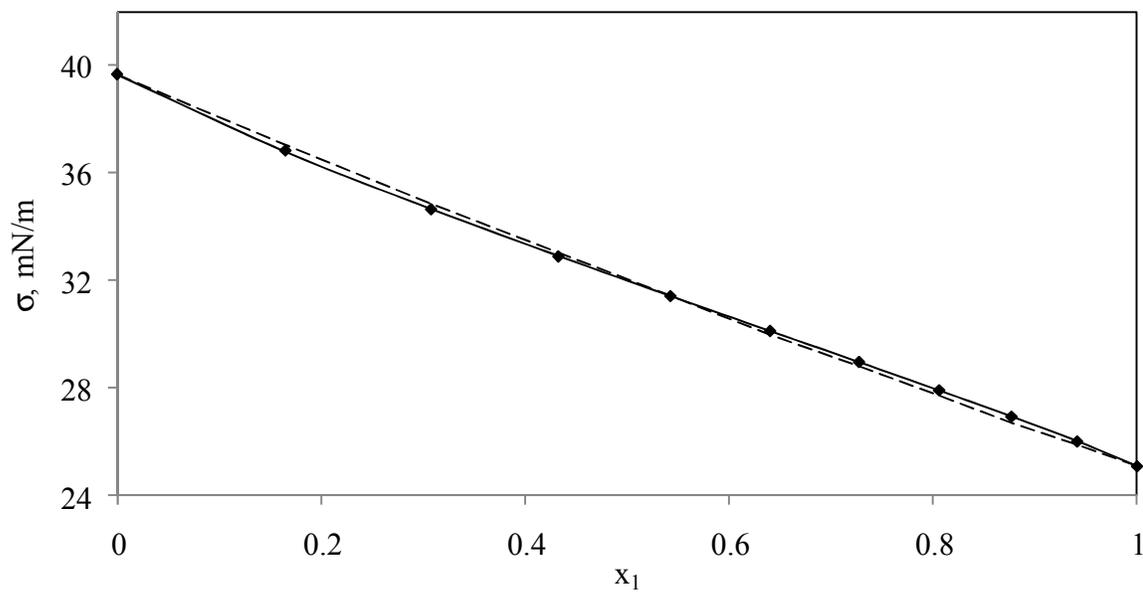


Figura 4.7 Tensión superficial de ácido acético (1) + nitrobenzeno (2) a 318.15 K (\blacklozenge), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos experimentales fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996).

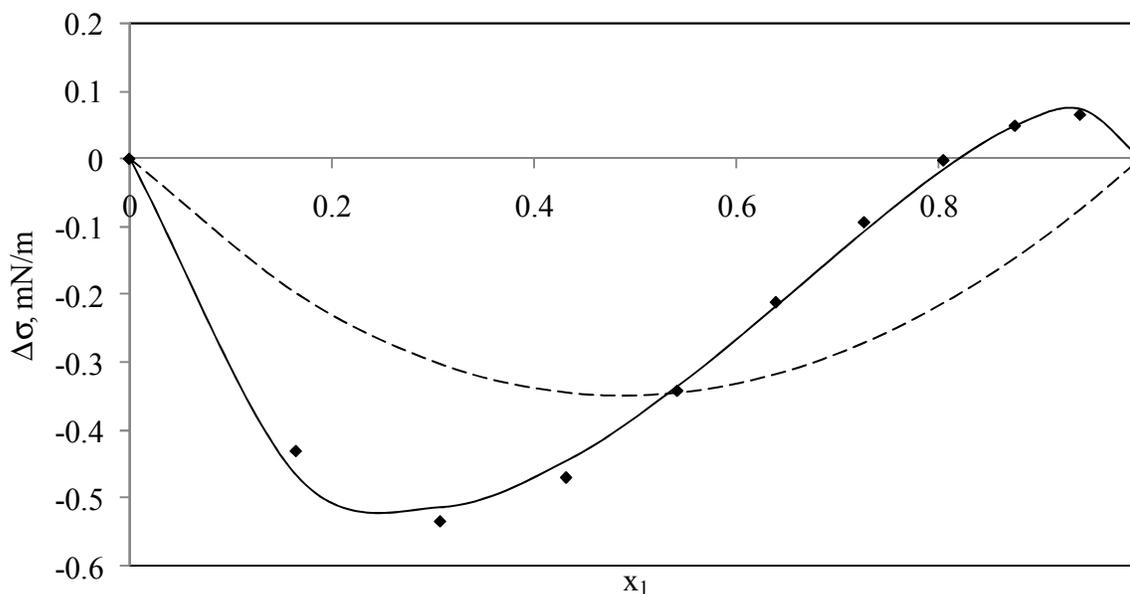


Figura 4.8 Desviación de la tensión superficial de ácido acético (1) + nitrobenzeno (2) a 318.15 K (\blacklozenge), así como el ajuste de los modelos Langmuir extendido (---) y de adsorción propuesto (—). Los datos experimentales fueron tomados de Ahluwalia y cols. (1996).

Puede verse por el factor Q de la Tabla 4.1 que el proceso de adsorción no es función lineal de la concentración, ya que muy pocas veces dicho factor adquiere la unidad como valor. Para mezclas de compuestos similares, como las de compuestos polares, los valores de K y Q son cercanos a la unidad, indicando que las etapas de adsorción y de desorción compiten casi a la misma proporción. Pero para sistemas de compuestos de distinta naturaleza química, como hidrocarburos con alcoholes o con éteres como el 1,4-dioxano, o como el sistema acetona-agua en el cual la diferencia de tensiones superficiales entre los componentes puros es grande, el fenómeno se ve favorecido por la etapa de adsorción como lo muestran los valores de K . Los sistemas en los cuales los valores de Q son menores a 0.9, también presentan valores de K mayores a 2, indicando que la tensión superficial de la mezcla tiene poca dependencia con la concentración y que dicha propiedad es debida a la adsorción del compuesto de menor tensión superficial producto de la diferencia entre las fuerzas moleculares de los compuestos.

Algo importante obtenido de este modelo es que la desviación de la tensión superficial de la idealidad puede ser explicada en función sólo del proceso de adsorción, ya que se encontró que se puede despreciar el término de interacciones moleculares de la Ecuación (3.12), puesto que el parámetro K_{AB} resultó ser cero. El modelo es función entonces de los parámetros K y Q de la isoterma de adsorción, y la tensión superficial queda como función sólo de las fracciones volumen en la superficie.

$$\sigma = \phi_1^S \sigma_1 + \phi_2^S \sigma_2 \quad (4.1)$$

Tabla 4.1 Valores de los parámetros K , Q y K_{AB} obtenidos al ajustar el modelo de adsorción propuesto a datos de tensión superficial tomados de la literatura.

Sistema	T(K)	K	Q	K_{AB}
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	1.1748 (± 0.0121)	0.9326 (± 0.0110)	0
	298.15	1.1451 (± 0.0148)	0.9228 (± 0.0137)	0
	308.15	1.0949 (± 0.0151)	0.8972 (± 0.0145)	0
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	1.3048 (± 0.0096)	1.0117 (± 0.0076)	0
	313.15	1.2923 (± 0.0105)	1.0106 (± 0.0085)	0

Tabla 4.1 Continuación.

Sistema	T(K)	K	Q	K_{AB}
Clorociclohexano + Tetrahidropirano	298.15	1.1931 (± 0.0057)	1.0537 (± 0.0053)	0
Etil benzoato + Etanol	298.15	2.0119 (± 0.0269)	0.8699 (± 0.0105)	0
	308.15	2.0002 (± 0.0350)	0.8589 (± 0.0137)	0
	318.15	2.0140 (± 0.0289)	0.8621 (± 0.0112)	0
Etil caprilato + Etanol	288.15	1.1933 (± 0.0223)	0.9468 (± 0.0174)	0
	298.15	1.2220 (± 0.0164)	0.9555 (± 0.0125)	0
	308.15	1.1722 (± 0.0121)	0.9299 (± 0.0096)	0
	318.15	1.2345 (± 0.0136)	0.9263 (± 0.0100)	0
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	1.3937 (± 0.1083)	1.8656 (± 0.1346)	0
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	2.0683 (± 0.0061)	1.1108 (± 0.0031)	0
	308.15	1.9856 (± 0.0070)	1.1075 (± 0.0038)	0
	318.15	1.8969 (± 0.0051)	0.9307 (± 0.0026)	0
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	1.7788 (± 0.0026)	1.0079 (± 0.0015)	0
	308.15	1.7227 (± 0.0025)	1.0131 (± 0.0016)	0
	318.15	1.5413 (± 0.0117)	0.8590 (± 0.0075)	0
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	2.4186 (± 0.0442)	0.9359 (± 0.0168)	0
	308.15	2.2413 (± 0.0628)	0.8511 (± 0.0254)	0
	318.15	3.3454 (± 0.0277)	1.0918 (± 0.0073)	0
i-Butanol + n-Decanol	298.15	1.1098 (± 0.0164)	1.0241 (± 0.0169)	0
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	1.1076 (± 0.0162)	1.0420 (± 0.0179)	0
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	1.1864 (± 0.0167)	1.0498 (± 0.0161)	0
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	1.0744 (± 0.0109)	0.9805 (± 0.0112)	0
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	1.2372 (± 0.0081)	1.0541 (± 0.0073)	0
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	1.2787 (± 0.0040)	1.0753 (± 0.0035)	0
2-Butanona + o-Xileno	298.15	0.9928 (± 0.0070)	1.0198 (± 0.0081)	0
2-Butanona + m-Xileno	298.15	1.1168 (± 0.0044)	1.0000 (± 0.0044)	0
2-Butanona + p-Xileno	298.15	1.1195 (± 0.0050)	0.9998 (± 0.0050)	0
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	1.3779 (± 0.0162)	0.9134 (± 0.0125)	0
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	1.3414 (± 0.0140)	0.9027 (± 0.0112)	0
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	1.2395 (± 0.0091)	0.9268 (± 0.0079)	0
n-Hexano + Etanol	298.15	3.3644 (± 0.0924)	1.3075 (± 0.0272)	0
n-Hexano + Propanol	298.15	2.6556 (± 0.0550)	1.2530 (± 0.0217)	0

Tabla 4.1 Continuación.

Sistema	T(K)	K	Q	K_{AB}
n-Heptano + Etanol	298.15	5.2353 (± 0.2247)	1.3076 (± 0.0343)	0
n-Heptano + Propanol	298.15	3.2255 (± 0.0944)	1.1787 (± 0.0252)	0
Benceno + n-Hexano	293.15	2.1322 (± 0.0332)	0.9313 (± 0.0138)	0
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	3.4480 (± 0.0905)	0.8706 (± 0.0222)	0
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	3.5593 (± 0.0742)	0.8656 (± 0.0136)	0
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	3.7464 (± 0.1270)	0.8841 (± 0.0266)	0
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	3.7321 (± 0.0955)	0.8838 (± 0.0166)	0
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	3.9189 (± 0.0703)	0.8476 (± 0.0129)	0
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	1.5887 (± 0.0158)	1.0022 (± 0.0097)	0
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	3.8229 (± 0.0775)	1.0422 (± 0.0149)	0
	298.15	3.4697 (± 0.0604)	1.0142 (± 0.0131)	0
	313.15	2.9089 (± 0.1017)	0.9633 (± 0.0272)	0
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	5.0905 (± 0.3393)	0.9888 (± 0.0425)	0
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	1.6840 (± 0.0196)	1.0167 (± 0.0110)	0
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	1.9064 (± 0.0253)	0.9703 (± 0.0143)	0
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	1.7927 (± 0.0142)	0.9971 (± 0.0089)	0
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	1.8442 (± 0.0194)	0.9810 (± 0.0106)	0
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	1.8670 (± 0.0132)	1.0132 (± 0.0084)	0
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	3.2684 (± 0.0859)	0.9270 (± 0.0207)	0
	303.15	3.2022 (± 0.0944)	0.9703 (± 0.0241)	0
	313.15	3.1096 (± 0.0816)	0.9621 (± 0.0216)	0
Acetona + Agua	288.15	4.0747 (± 0.0852)	0.8304 (± 0.0137)	0
	298.15	4.0110 (± 0.0864)	0.8211 (± 0.0142)	0
	308.15	3.9184 (± 0.0949)	0.8105 (± 0.0159)	0
	318.15	3.7625 (± 0.0978)	0.8147 (± 0.0175)	0
	328.15	3.6779 (± 0.1075)	0.8465 (± 0.0205)	0

Tabla 4.2 Resultados de la comparación entre valores experimentales de tensión superficial y los obtenidos con el modelo de adsorción propuesto (MAP), y con el modelo de Langmuir extendido (MLE).

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error ^a			Error max. (%)			Desv. Est. ^b			Referencias
			MAP		MLE	MAP		MLE	MAP		MLE	
			MAP	MLE	MAP	MLE	MAP	MLE	MAP	MLE		
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	21	0.17	0.28	0.43	0.87	0.12	0.26	0.13	0.29	Hsu-Chen Ku y cols. (2008)	
	298.15	21	0.21	0.33	0.43	0.92	0.13	0.29	0.14	0.33		
	308.15	21	0.23	0.43	0.39	1.05	0.14	0.33				
Clorociclohexano+ Tetrahidrofuran	298.15	13	0.03	0.03	0.09	0.09	0.03	0.03	0.03	0.03	Villares y cols. (2005)	
	313.15	13	0.05	0.05	0.09	0.09	0.03	0.03	0.03	0.03		
Clorociclohexane + Tetrahidropirano	298.15	13	0.02	0.04	0.06	0.08	0.02	0.03	0.02	0.03	Villares y cols. (2005)	
Etil benzoato + Etanol	298.15	11	0.17	0.80	0.43	1.41	0.15	0.54	0.15	0.54	Yaw-Wen Sheu y cols. (2006)	
	308.15	11	0.22	0.87	0.69	1.63	0.20	0.58	0.20	0.58		
	318.15	11	0.17	0.85	0.70	1.57	0.20	0.61	0.20	0.61		
Etil caprilato + Etanol	288.15	11	0.08	0.13	0.21	0.33	0.08	0.11	0.08	0.11	Yaw-Wen Sheu y cols. (2006)	
	298.15	11	0.06	0.10	0.15	0.21	0.05	0.09	0.05	0.09		
	308.15	11	0.05	0.15	0.11	0.28	0.04	0.11	0.04	0.11		
318.15	11	0.05	0.17	0.14	0.33	0.05	0.13	0.05	0.13			
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	13	0.37	0.59	1.10	1.60	0.33	0.53	0.33	0.53	Giner y cols. (2004)	
	298.15	11	0.03	0.10	0.11	0.23	0.03	0.07	0.03	0.07		
	308.15	11	0.04	0.09	0.13	0.21	0.04	0.07	0.04	0.07		
Acido acético + Nitrobenceno	318.15	11	0.04	0.42	0.10	0.75	0.03	0.30	0.03	0.30	Ahluwalia y cols. (1996)	
	298.15	11	0.03	0.02	0.10	0.09	0.03	0.03	0.03	0.03		
Ácido propanoico + Nitrobenceno	308.15	11	0.03	0.02	0.10	0.09	0.03	0.03	0.03	0.03	Ahluwalia y cols. (1996)	
	318.15	11	0.15	1.09	0.39	1.97	0.12	0.73	0.12	0.73		
	298.15	11	0.30	0.53	0.63	1.31	0.23	0.45	0.23	0.45		
Ácido butanoico + Nitrobenceno	308.15	11	0.48	1.20	0.95	2.68	0.37	0.92	0.37	0.92	Ahluwalia y cols. (1996)	
	318.15	11	0.12	0.14	0.35	0.33	0.11	0.11	0.11	0.11		
i-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.10	0.10	0.27	0.25	0.10	0.09	0.10	0.09	Lam y cols. (1973)	

Tabla 4.2 Continuación.

Sistema	T(K)	No. de		Error ^a		Error max.		Desv. Est. ^b		Referencias
		puntos	MAP	MLE	(%)	MAP	MLE	MAP	MLE	
<i>sec</i> -Butanol + n-Decanol	298.15	11	0.11	0.12	0.20	0.21	0.07	0.08	Lam y cols. (1973)	
<i>tert</i> -Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.14	0.13	0.44	0.45	0.15	0.16	Lam y cols. (1973)	
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.07	0.06	0.15	0.21	0.05	0.08	Pan y cols. (2004)	
<i>sec</i> -Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.05	0.02	0.17	0.08	0.05	0.03	Pan y cols. (2004)	
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.01	0.03	0.06	0.08	0.02	0.03	Pan y cols. (2004)	
2-Butanona + o-Xileno	298.15	11	0.05	0.04	0.14	0.13	0.04	0.04	Ouyang y cols. (2004)	
2-Butanona + m-Xileno	298.15	11	0.02	0.02	0.06	0.06	0.02	0.02	Ouyang y cols. (2004)	
2-Butanona + p-Xileno	298.15	11	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	Ouyang y cols. (2004)	
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	11	0.20	0.62	0.98	1.23	0.28	0.51	Ouyang y cols. (2004)	
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	11	0.19	0.66	0.67	1.24	0.21	0.47	Ouyang y cols. (2004)	
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	11	0.14	0.47	0.27	0.99	0.10	0.33	Ouyang y cols. (2004)	
n-Hexano + Etanol	298.15	20	0.16	0.14	0.57	0.34	0.16	0.11	Papaioannou y Panayiotou (1994)	
n-Hexano + Propanol	298.15	20	0.21	0.12	0.53	0.28	0.14	0.09	Papaioannou y Panayiotou (1994)	
n-Heptano + Etanol	298.15	20	0.13	0.06	0.27	0.26	0.08	0.07	Papaioannou y Panayiotou (1994)	
n-Heptano + Propanol	298.15	20	0.13	0.08	0.30	0.20	0.10	0.06	Papaioannou y Panayiotou (1994)	
Benceno + n-Hexano	293.15	12	0.24	0.48	0.60	1.21	0.20	0.39	Papaioannou y Panayiotou (1989)	
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	14	0.49	1.15	1.18	2.48	0.40	0.80	Penas y cols. (2000)	
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	14	0.30	1.01	0.71	2.09	0.25	0.70	Penas y cols. (2000)	
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	14	0.42	0.80	1.15	1.58	0.37	0.54	Penas y cols. (2000)	
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	14	0.27	0.67	0.71	1.37	0.22	0.49	Penas y cols. (2000)	
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	14	0.18	0.65	0.51	1.40	0.14	0.49	Penas y cols. (2000)	
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	16	0.15	0.15	0.28	0.31	0.10	0.11	Calvo y cols. (2004)	
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	13	0.20	0.20	0.50	0.47	0.18	0.16	Romero y cols. (2006)	

Tabla 4.2 Continuación.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error ^a				Error max. (%)				Referencias
			MAP		MLE		MAP		MLE		
			MAP	MLE	MAP	MLE	MAP	MLE	MAP	MLE	
1,4-Dioxano + Ciclopentano	298.15	13	0.17	0.16	0.58	0.57	0.21	0.21	Romero y cols. (2006)		
	313.15	13	0.51	0.55	1.09	1.40	0.36	0.47			
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	13	0.45	0.44	1.12	1.15	0.38	0.41	Calvo y cols. (2004)		
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	13	0.14	0.13	0.30	0.28	0.11	0.11	Calvo y cols. (2004)		
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	14	0.22	0.30	0.59	0.88	0.20	0.26	Calvo y cols. (2004)		
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	16	0.10	0.10	0.29	0.29	0.09	0.09	Calvo y cols. (2004)		
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	14	0.16	0.17	0.32	0.41	0.12	0.16	Calvo y cols. (2004)		
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	16	0.08	0.08	0.33	0.34	0.09	0.09	Calvo y cols. (2004)		
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	12	0.41	0.69	0.87	1.68	0.35	0.54	Tsierkezos y cols. (2000)		
	303.15	12	0.48	0.51	1.49	1.63	0.42	0.52			
Acetona + Agua	313.15	12	0.42	0.53	1.05	1.24	0.38	0.44	Enders y cols. (2007)		
	288.15	14	0.83	2.75	2.13	5.27	0.70	1.90			
Acetona + Agua	298.15	14	0.96	3.11	2.28	6.02	0.72	2.05	Enders y cols. (2007)		
	308.15	14	1.12	3.41	2.60	6.62	0.83	2.29			
Acetona + Agua	318.15	14	1.24	3.53	2.86	6.85	1.00	2.47	Enders y cols. (2007)		
	328.15	14	1.56	3.32	3.58	6.78	1.18	2.52			

a: Error relativo absoluto promedio, $Error = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\sigma_i^{exp} - \sigma_i^{cal}|}{\sigma_i^{exp}}$, N es el número de datos.

b: Desv. Est. es la desviación estándar, $s = \sqrt{\frac{\sum (Error_i - Error)^2}{N-1}}$; con $Error_i = \frac{\sigma_i^{exp} - \sigma_i^{cal}}{\sigma_i^{exp}} * 100$.

Ya se mencionó antes que el parámetro K es el que explica el fenómeno que predomina en el proceso de adsorción; es decir, para sistemas cuya etapa de adsorción sea la que gobierne dicho proceso este parámetro será más grande que para aquellos sistemas en los cuales haya una competencia más equilibrada entre las etapas de adsorción y desorción. Como consecuencia, estos resultados se verán reflejados en la composición de la superficie.

Como se puede observar en la Figura 4.9, para sistemas con valores de K cercanos a la unidad las composiciones tanto de bulto como de superficie serán muy cercanas entre sí indicando que así como una molécula del seno del líquido se adsorbe en la superficie así también una molécula de la superficie se desorbe hacia el bulto con la misma facilidad. Para sistemas con valores de K mayores a la unidad, lo cual ocurre en mezclas entre compuestos de naturalezas distintas, las moléculas del compuesto con menor tensión superficial preferencialmente se adsorben sobre la superficie explicando el por qué la concentración de superficie es mayor respecto a la concentración de bulto, siendo más notoria la diferencia conforme el valor de K sea más grande.

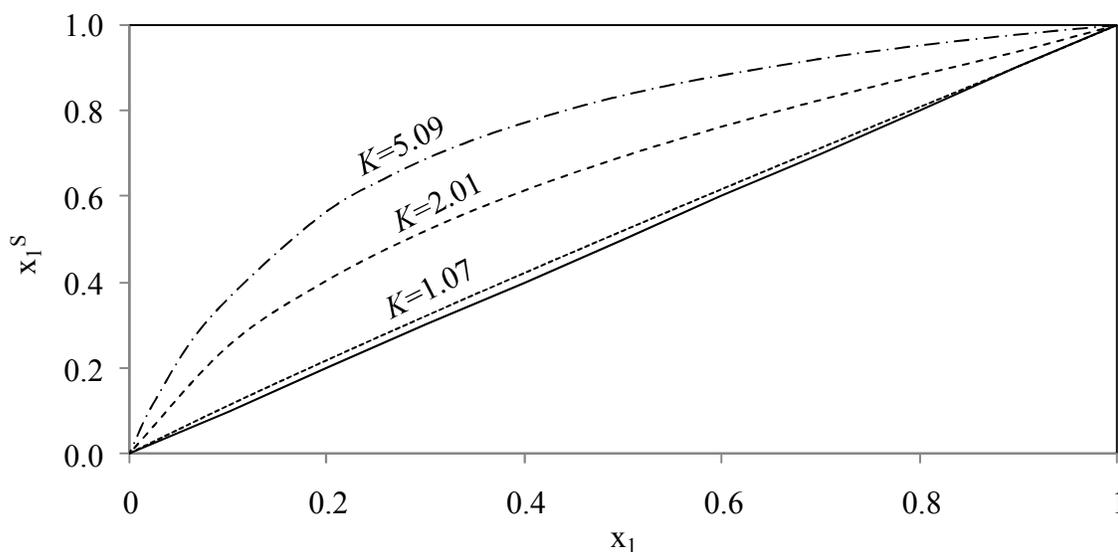


Figura 4.9 Fracción molar de bulto y superficie a 298.15 K para n-butanol (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (...); etanol (1) + etilbenzoato (2) (- -); y ciclohexano (1) + 1,4-dioxano (2) (-...).

La línea de 45° (línea continua) de la Figura 4.9 sirve de referencia para observar la diferencia entre las concentraciones de bulto y superficie. La fracción molar en la superficie fue calculada con la Ecuación (3.28), que a su vez necesita de la isoterma de adsorción (Ecuación (3.11)) para determinar la fracción volumen superficial.

4.1.1 Excepciones del modelo

El modelo propuesto funciona bien para sistemas en los cuales la tensión superficial de los compuestos puros es el límite para la tensión superficial de la mezcla. Sin embargo, existe un comportamiento poco común y muy especial en el cual la tensión superficial presenta un mínimo o un máximo en el cual la tensión superficial de la mezcla es menor o mayor que la tensión superficial de las sustancias puras, llamado punto aneotrópico. En el sistema acetona-ciclohexano de la Figura 4.10, el punto aneotrópico está alrededor de la fracción mol $x \approx 0.8$. Este comportamiento se presenta cuando los componentes de la mezcla pueden formar heterocomplejos y sus valores de tensión superficial están muy cercanos entre sí (Piñeiro y cols., 2001).

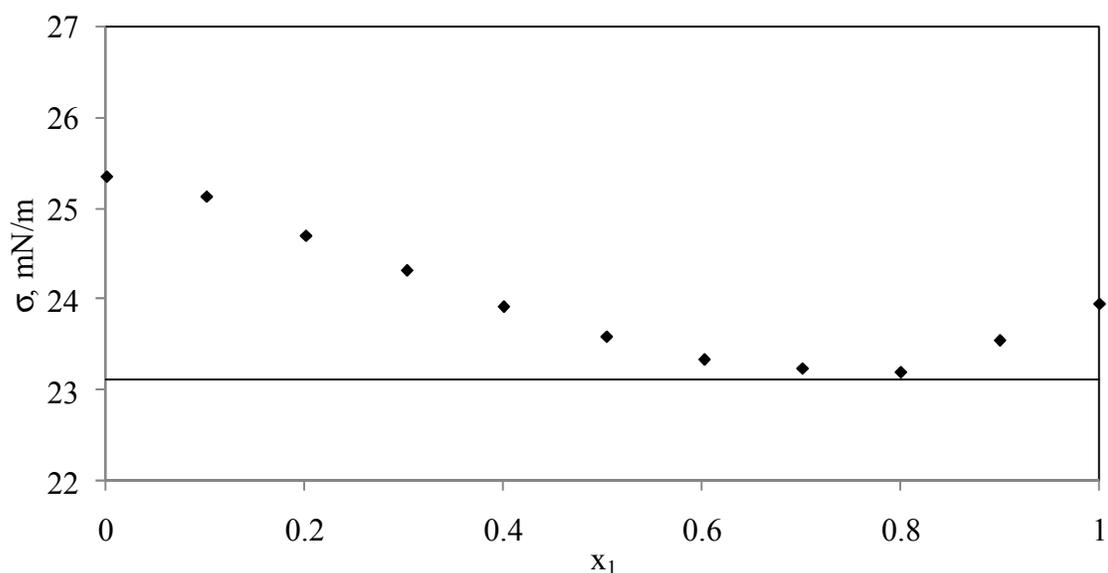


Figura 4.10 Tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) (♦) a 288.15 K. Datos tomados de Kahl y cols., 2003.

Dada la desventaja del modelo de adsorción en mezclas que forman aneótrofos se decidió estudiar la capacidad de los modelos basados en la ecuación de Wohl para describir la conducta de este tipo de mezclas, buscando además que estos modelos sean capaces de describir a los sistemas que no presentan aneotropía.

4.2 Aplicación de los modelos basados en las ecuaciones de Wohl de dos y tres sufijos

Al igual que el modelo basado en una isoterma de adsorción (Ecuación (3.12)), los modelos de solución para la tensión superficial obtenidos a partir de la ecuación de Wohl de dos sufijos (MSTSW2S, Ecuación (3.22)) y de la ecuación de tres sufijos (MSTSW3S, Ecuación (3.23)) fueron aplicados a distintos sistemas. Con la finalidad de realizar una comparación con el modelo de adsorción propuesto, se ajustaron los sistemas concentrados en la Tabla 4.1 además de algunos sistemas que presentan aneotropía.

Del ajuste de los datos de los sistemas mostrados en la Tabla 4.1 se encontró que el modelo MSTSW2S no describe muy bien el comportamiento de la tensión superficial, como se puede apreciar en las Figuras 4.11 a 4.14. Se puede observar también que la Ecuación (3.23), basada en la ecuación de Wohl de tres sufijos, mejora el ajuste de los datos, aunque esta ventaja ha sido alcanzada al poseer un parámetro más. Sin embargo, es preciso hacer notar que para sistemas cuya diferencia de tensión superficial de los componentes puros sea mayor a 20 mN/m aún el modelo MSTSW3S muestra un error considerable; si se comparan con el modelo de adsorción, se obtienen mejores resultados con éste tal como se ve en las Figuras 4.13 y 4.14. Para estos casos en donde los componentes puros tienen tensiones superficiales muy distintas cabría esperar que aplicar la ecuación de Wohl de cuatro sufijos mejoraría los resultados.

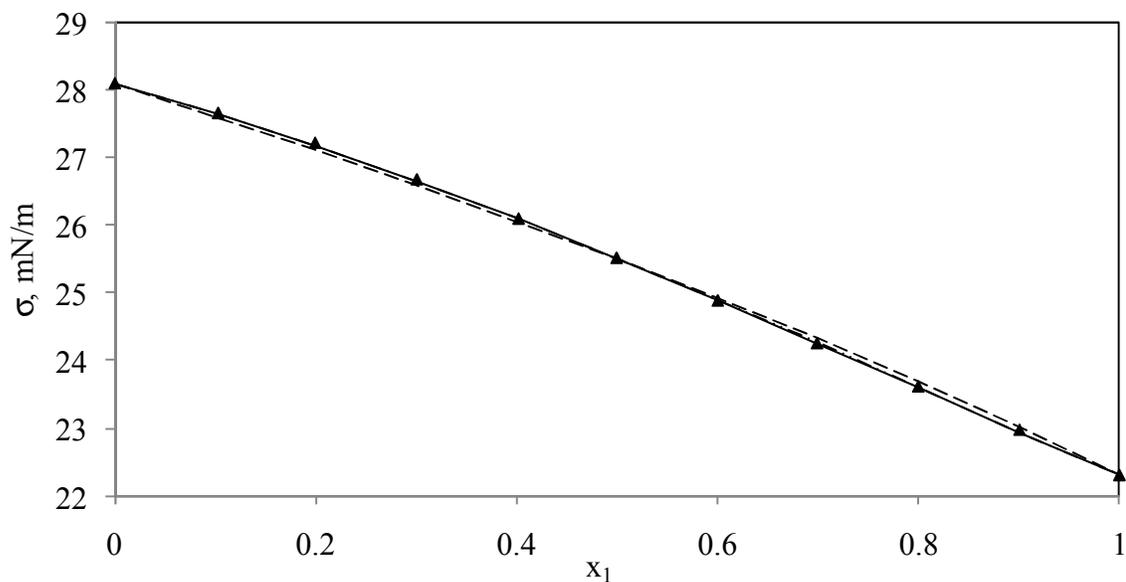


Figura 4.11 Tensión superficial de *sec*-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) a 298.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—...), MSTSW2S (---) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004).

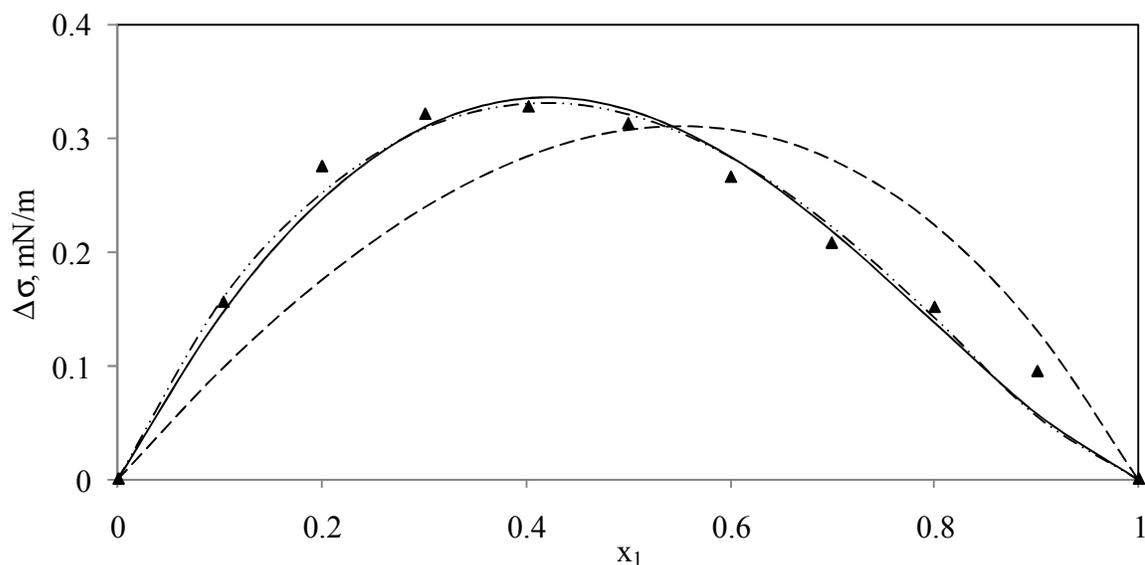


Figura 4.12 Desviación de la tensión superficial de *sec*-butanol (1) + 1,3,5-trimetilbenceno (2) a 298.15 K (▲), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—...), MSTSW2S (---) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Pan y cols. (2004).

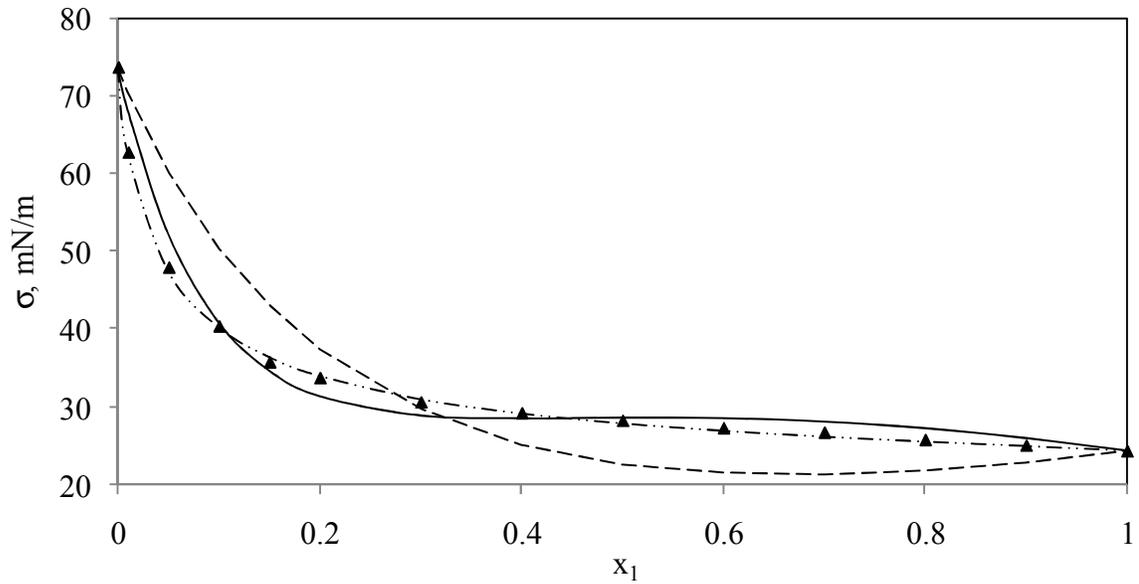


Figura 4.13 Tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (\blacktriangle) (Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto ($- \dots$), MSTSW2S ($- -$) y MSTSW3S ($-$).

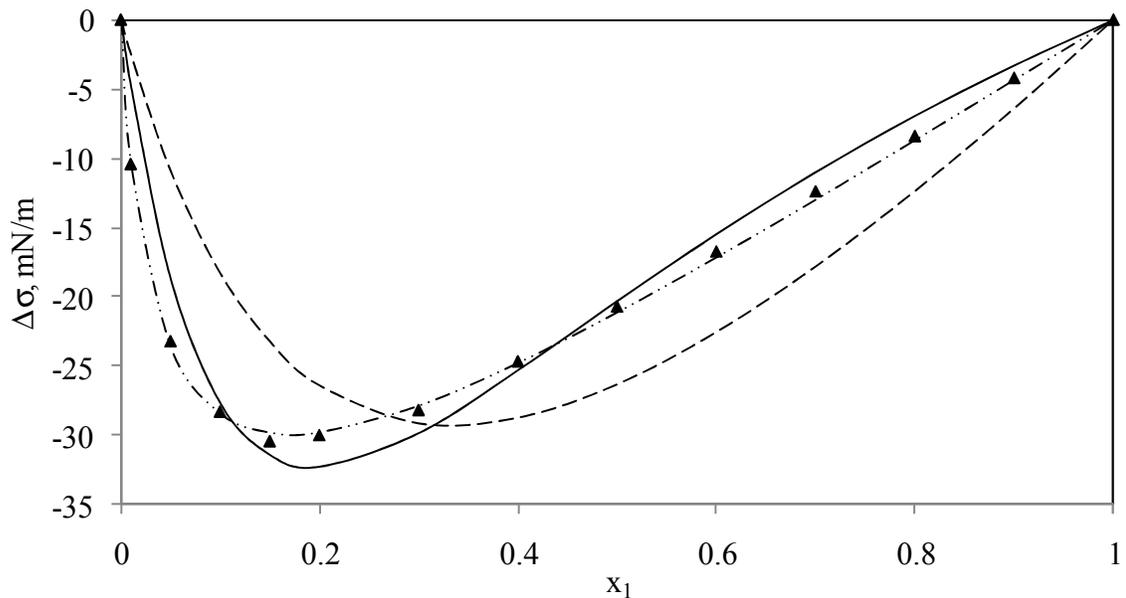


Figura 4.14 Desviación de la tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (\blacktriangle) (Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto ($- \dots$), MSTSW2S ($- -$) y MSTSW3S ($-$).

Los valores de los parámetros reportados en las Tablas 4.3 y 4.4 fueron obtenidos al ajustar los datos experimentales de las distintas fuentes bibliográficas con la constante universal de los gases, R , igual a $8314 \text{ mPa m}^3/\text{mol K}$, el volumen molar de los compuestos puros en m^3/mol obtenido en las respectivas fuentes bibliográficas o en su defecto en la base de datos DIPPR[®] y la tensión superficial en mN/m . En esta tabla se muestran los parámetros para los modelos MSTSW2S y MSTSW3S y los errores de cada modelo están en las Tablas 4.5 y 4.6. De éstas se puede deducir lo que ya se mencionó, que el modelo obtenido a partir de la ecuación de Wohl de tres sufijos describe mejor el comportamiento de los datos experimentales.

Para estudiar la utilidad de estos modelos en los sistemas en donde se presenta un aneótropo se seleccionaron algunos sistemas que tienen datos confiables, es decir aquellos datos para los cuales la desviación de la tensión superficial es descrita por una curva continua cuando es graficada en función de la fracción mol de uno de los componentes del sistema. El sistema aneotrópico de la Figura 4.10 se muestra, comparado con los resultados obtenidos de los modelos MSTSW2S y MSTSW3S, en la Figura 4.15 así como en la 4.16. Definitivamente, el modelo de tres sufijos se adapta mejor a los valores experimentales.

Los sistemas de aneótropos que se seleccionaron fueron ajustados con los modelos MSTSW2S y MSTSW3S, y los valores de los parámetros se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8. Por el análisis estadístico, resumido en las Tablas 4.9 y 4.10, es claro que con el modelo derivado de la expansión de tres sufijos de Wohl se obtienen mejores resultados.

Hasta aquí es evidente que con el modelo obtenido a partir de la isoterma de adsorción se alcanza un buen acuerdo con la mayoría de los sistemas binarios, a excepción claro, de sistemas más complejos como los que presentan aneotropía. Y de los modelos derivados de la ecuación de Wohl de dos y tres sufijos, el originado de la expansión de tres sufijos es el más adecuado.

Tabla 4.3 Valores de los parámetros para el modelo MSTSW2S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial tomados de la literatura.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	-0.0019 (± 0.0003)
	298.15	-0.0013 (± 0.0003)
	308.15	-0.0005 (± 0.0000)
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	0.0009 (± 0.0001)
	313.15	0.0010 (± 0.0001)
Etil benzoato + Etanol	298.15	0.0030 (± 0.0002)
	308.15	0.0027 (± 0.0001)
	318.15	0.0024 (± 0.0003)
Etil caprilato + Etanol	288.15	0.0089 (± 0.0001)
	298.15	0.0082 (± 0.0001)
	308.15	0.0078 (± 0.0001)
	318.15	0.0073 (± 0.0001)
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	0.0031 (± 0.0001)
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	-0.0043 (± 0.0009)
	308.15	-0.0028 (± 0.0009)
	318.15	-0.0030 (± 0.0008)
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	-0.0099 (± 0.0003)
	308.15	-0.0083 (± 0.0001)
	318.15	-0.0052 (± 0.0016)
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	-0.0265 (± 0.0021)
	308.15	-0.0236 (± 0.0027)
	318.15	-0.0311 (± 0.0015)
i-Butanol + n-Decanol	298.15	0.0057 (± 0.0001)
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	0.0054 (± 0.0001)
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	0.0069 (± 0.0003)
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	0.0030 (± 0.0001)
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.0022 (± 0.0002)
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.0015 (± 0.0002)
2-Butanona + o-Xileno	298.15	0.0030 (± 0.0001)
2-Butanona + m-Xileno	298.15	0.0016 (± 0.0000)
2-Butanona + p-Xileno	298.15	0.0014 (± 0.0000)
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	-0.0088 (± 0.0007)

Tabla 4.3 Continuación.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	-0.0073 (± 0.0006)
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	-0.0056 (± 0.0004)
n-Hexano + Etanol	298.15	-0.0170 (± 0.0003)
n-Hexano + Propanol	298.15	-0.0156 (± 0.0001)
n-Heptano + Etanol	298.15	-0.0108 (± 0.0004)
n-Heptano + Propanol	298.15	-0.0116 (± 0.0004)
Benceno + n-Hexano	293.15	-0.0221 (± 0.0014)
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	-0.0444 (± 0.0038)
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	-0.0396 (± 0.0040)
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	-0.0345 (± 0.0030)
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	-0.0305 (± 0.0027)
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	-0.0300 (± 0.0027)
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	-0.0078 (± 0.0003)
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	-0.0348 (± 0.0024)
	298.15	-0.0315 (± 0.0022)
	313.15	-0.0271 (± 0.0022)
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	-0.0293 (± 0.0029)
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	-0.0151 (± 0.0004)
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	-0.0239 (± 0.0011)
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	-0.0183 (± 0.0005)
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	-0.0211 (± 0.0008)
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	-0.0179 (± 0.0004)
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	-0.0628 (± 0.0049)
	303.15	-0.0582 (± 0.0041)
	313.15	-0.0538 (± 0.0003)
Acetona + Agua	288.15	-0.7610 (± 0.0666)
	298.15	-0.7270 (± 0.0640)
	308.15	-0.6929 (± 0.0609)
	318.15	-0.6570 (± 0.0564)
	328.15	-0.6229 (± 0.0512)

Tabla 4.4 Valores de los parámetros para el modelo MSTSW3S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial tomados de la literatura.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial A'}{\partial A}$	$\frac{\partial B}{\partial A}$
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	0.1973 (± 0.0774)	-0.7545 (± 0.0708)
	298.15	0.3044 (± 0.0852)	-0.6641 (± 0.0779)
	308.15	0.5365 (± 0.0831)	-0.6493 (± 0.0758)
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	0.1182 (± 0.0032)	0.2132 (± 0.0020)
	313.15	0.1391 (± 0.0038)	0.2183 (± 0.0024)
Etil benzoato + Etanol	298.15	3.7500 (± 0.4709)	-0.3458 (± 0.0122)
	308.15	3.6155 (± 0.5970)	-0.3729 (± 0.0155)
	318.15	3.3537 (± 0.5747)	-0.3576 (± 0.0150)
Etil caprilato + Etanol	288.15	3.6551 (± 0.1775)	1.0173 (± 0.0281)
	298.15	3.2239 (± 0.1354)	0.9669 (± 0.0215)
	308.15	3.4380 (± 0.0908)	0.8851 (± 0.0144)
	318.15	3.2146 (± 0.0861)	0.8336 (± 0.0137)
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	-2.4302 (± 0.1334)	1.6438 (± 0.1659)
Acido acético + Nitrobenzeno	298.15	-2.6642 (± 0.1322)	0.3552 (± 0.0641)
	308.15	-2.3466 (± 0.1063)	0.5259 (± 0.0517)
	318.15	0.9071 (± 0.0966)	-1.0903 (± 0.0472)
Ácido propanoico + Nitrobenzeno	298.15	-1.5705 (± 0.0144)	-1.7964 (± 0.0097)
	308.15	-1.4762 (± 0.0180)	-1.4317 (± 0.0122)
	318.15	1.8582 (± 0.1590)	-2.7835 (± 0.1079)
Ácido butanoico + Nitrobenzeno	298.15	-1.7041 (± 0.0952)	-8.1551 (± 0.0835)
	308.15	0.0000 (± 0.0000)	-8.6814 (± 0.0673)
	318.15	-3.8905 (± 0.0372)	-8.1576 (± 0.0328)
i-Butanol + n-Decanol	298.15	1.8164 (± 0.1388)	1.1880 (± 0.0484)
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	1.5914 (± 0.1422)	1.1337 (± 0.0481)
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	1.7620 (± 0.1835)	1.6173 (± 0.0664)
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenzeno	298.15	0.9151 (± 0.0719)	0.5088 (± 0.0391)
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenzeno	298.15	0.1549 (± 0.0052)	0.6574 (± 0.0281)
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenzeno	298.15	0.0000 (± 0.0000)	0.5113 (± 0.0135)
2-Butanona + o-Xileno	298.15	0.6065 (± 0.0419)	0.6182 (± 0.0269)
2-Butanona + m-Xileno	298.15	0.3679 (± 0.0202)	0.3049 (± 0.0126)
2-Butanona + p-Xileno	298.15	0.3276 (± 0.0201)	0.2707 (± 0.0125)

Tabla 4.4 Continuación.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial A'}{\partial A}$	$\frac{\partial B}{\partial A}$
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	-0.9250 (± 0.0145)	-4.0846 (± 0.1847)
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	-0.6258 (± 0.0134)	-3.5422 (± 0.1659)
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	-0.5840 (± 0.0081)	-2.6192 (± 0.1014)
n-Hexano + Etanol	298.15	-1.6282 (± 0.0298)	-5.6849 (± 0.0951)
n-Hexano + Propanol	298.15	-2.1943 (± 0.0346)	-4.4813 (± 0.0869)
n-Heptano + Etanol	298.15	-0.8357 (± 0.0206)	-4.8266 (± 0.0723)
n-Heptano + Propanol	298.15	-1.3298 (± 0.0316)	-4.5940 (± 0.0851)
Benceno + n-Hexano	293.15	-1.9629 (± 0.1906)	-9.2655 (± 0.3297)
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	-2.0285 (± 0.4956)	-21.2911 (± 0.8444)
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	-1.7191 (± 0.5686)	-22.7439 (± 1.2003)
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	-2.0646 (± 0.3624)	-21.6659 (± 0.9358)
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	-1.9332 (± 0.4229)	-21.9152 (± 1.3296)
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	-1.6751 (± 0.4494)	-22.4442 (± 1.3376)
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	-0.9366 (± 0.0866)	-1.4863 (± 0.0705)
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	-2.4720 (± 0.1538)	-10.2662 (± 0.1723)
	298.15	-2.3719 (± 0.1942)	-9.4083 (± 0.2187)
	313.15	-1.6151 (± 0.0569)	-8.7658 (± 0.0645)
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	-1.0043 (± 0.0303)	-11.9934 (± 0.4198)
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	-1.6124 (± 0.0868)	-2.7737 (± 0.0885)
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	-1.8123 (± 0.0729)	-5.2938 (± 0.0772)
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	-1.7405 (± 0.0437)	-4.3966 (± 0.0551)
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	-1.9078 (± 0.0342)	-5.5209 (± 0.0520)
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	-1.9234 (± 0.0507)	-5.0764 (± 0.1009)
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	-3.8309 (± 0.5252)	-29.8790 (± 1.3216)
	303.15	-3.9601 (± 0.3390)	-27.0408 (± 0.8565)
	313.15	-3.7191 (± 0.3155)	-25.2953 (± 0.8005)
Acetona + Agua	288.15	-12.9742 (± 1.8625)	-219.80 (± 12.7505)
	298.15	-12.3938 (± 1.7991)	-213.80 (± 12.5338)
	308.15	-11.9024 (± 1.7256)	-207.00 (± 12.2253)
	318.15	-11.5833 (± 1.5403)	-197.90 (± 11.0932)
	328.15	-11.3745 (± 1.2379)	-188.40 (± 9.0601)

Tabla 4.5 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW2S.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	21	0.30	0.88	0.26
	298.15	21	0.34	0.93	0.29
	308.15	21	0.43	1.04	0.32
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	13	0.05	0.13	0.03
	313.15	13	0.06	0.13	0.05
Etil benzoato + Etanol	298.15	11	0.71	1.25	0.45
	308.15	11	0.75	1.59	0.54
	318.15	11	0.75	1.54	0.54
Etil caprilato + Etanol	288.15	11	0.08	0.19	0.07
	298.15	11	0.06	0.17	0.06
	308.15	11	0.07	0.17	0.05
	318.15	11	0.07	0.17	0.06
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	13	1.30	2.50	0.85
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	11	0.50	0.88	0.34
	308.15	11	0.54	0.92	0.36
	318.15	11	0.50	0.88	0.33
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	11	0.16	0.34	0.12
	308.15	11	0.10	0.22	0.08
	318.15	11	1.18	2.03	0.78
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	11	1.55	2.87	1.05
	308.15	11	2.14	3.94	1.45
	318.15	11	1.27	2.44	0.88
i-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.13	0.42	0.13
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	11	0.16	0.40	0.15
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.26	0.97	0.31
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.06	0.19	0.07
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.18	0.37	0.13
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.19	0.34	0.13
2-Butanona + o-Xileno	298.15	11	0.06	0.13	0.05
2-Butanona + m-Xileno	298.15	11	0.02	0.05	0.02
2-Butanona + p-Xileno	298.15	11	0.02	0.06	0.02
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	11	0.84	1.61	0.63

Tabla 4.5 Continuación.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	11	0.83	1.48	0.56
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	11	0.56	1.22	0.40
n-Hexano + Etanol	298.15	20	0.50	0.97	0.30
n-Hexano + Propanol	298.15	20	0.20	0.49	0.17
n-Heptano + Etanol	298.15	20	0.63	1.17	0.40
n-Heptano + Propanol	298.15	20	0.39	0.92	0.33
Benceno + n-Hexano	293.15	12	1.51	2.85	0.97
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	14	4.62	8.79	3.06
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	14	4.30	8.08	2.79
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	14	3.64	7.56	2.40
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	14	2.97	7.35	2.32
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	14	3.17	6.75	2.23
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	16	0.22	0.51	0.18
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	13	1.74	3.01	1.12
	298.15	13	1.78	3.10	1.13
	313.15	13	2.04	3.82	1.40
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	13	2.46	4.74	1.56
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	13	0.26	0.71	0.23
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	14	0.86	1.96	0.60
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	16	0.46	1.04	0.30
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	14	0.68	1.16	0.47
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	16	0.39	0.84	0.29
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	12	3.33	8.44	2.50
	303.15	12	3.12	7.25	2.15
	313.15	12	3.07	7.06	2.09
Acetona + Agua	288.15	14	14.08	25.52	8.61
	298.15	14	14.68	26.91	8.88
	308.15	14	15.20	27.34	9.05
	318.15	14	15.39	26.87	9.05
	328.15	14	15.42	25.80	9.11

^a Definidos igual que en la Tabla 4.2.

Tabla 4.6 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW3S.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	21	0.16	0.44	0.13
	298.15	21	0.20	0.45	0.13
	308.15	21	0.21	0.42	0.13
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	13	0.03	0.09	0.03
	313.15	13	0.05	0.09	0.03
Etil benzoato + Etanol	298.15	11	0.30	0.70	0.22
	308.15	11	0.39	0.93	0.32
	318.15	11	0.39	0.90	0.31
Etil caprilato + Etanol	288.15	11	0.08	0.19	0.07
	298.15	11	0.07	0.16	0.05
	308.15	11	0.05	0.11	0.04
	318.15	11	0.04	0.14	0.05
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	13	0.27	0.58	0.20
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	11	0.10	0.22	0.07
	308.15	11	0.08	0.18	0.07
	318.15	11	0.08	0.18	0.06
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	11	0.01	0.05	0.02
	308.15	11	0.02	0.07	0.02
	318.15	11	0.17	0.38	0.13
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	11	0.10	0.27	0.09
	308.15	11	0.15	0.37	0.12
	318.15	11	0.05	0.10	0.04
i-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.10	0.25	0.10
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	11	0.11	0.21	0.07
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.14	0.42	0.15
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.07	0.16	0.05
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.05	0.16	0.05
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.03	0.13	0.04
2-Butanona + o-Xileno	298.15	11	0.05	0.13	0.04
2-Butanona + m-Xileno	298.15	11	0.02	0.06	0.02
2-Butanona + p-Xileno	298.15	11	0.02	0.04	0.02
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	11	0.26	1.03	0.28

Tabla 4.6 Continuación.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	11	0.24	0.67	0.23
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	11	0.14	0.31	0.13
n-Hexano + Etanol	298.15	20	0.14	0.35	0.11
n-Hexano + Propanol	298.15	20	0.13	0.32	0.09
n-Heptano + Etanol	298.15	20	0.11	0.33	0.08
n-Heptano + Propanol	298.15	20	0.10	0.24	0.08
Benceno + n-Hexano	293.15	12	0.42	1.04	0.34
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	14	1.30	2.33	0.81
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	14	1.48	2.48	0.89
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	14	1.02	2.27	0.68
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	14	1.17	2.61	0.79
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	14	1.14	3.02	0.91
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	16	0.13	0.25	0.08
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	13	0.22	0.46	0.15
	298.15	13	0.29	0.74	0.24
	313.15	13	0.11	0.25	0.08
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	13	0.52	0.99	0.37
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	13	0.11	0.28	0.10
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	14	0.10	0.34	0.10
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	16	0.08	0.21	0.06
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	14	0.06	0.18	0.06
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	16	0.11	0.39	0.10
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	12	0.96	1.86	0.67
	303.15	12	0.65	1.42	0.52
	313.15	12	0.65	1.31	0.49
Acetona + Agua	288.15	14	4.10	9.15	3.00
	298.15	14	4.23	9.84	3.16
	308.15	14	4.26	9.82	3.27
	318.15	14	4.09	9.38	3.11
	328.15	14	3.64	8.58	2.75

^a Definidos igual que en la Tabla 4.2.

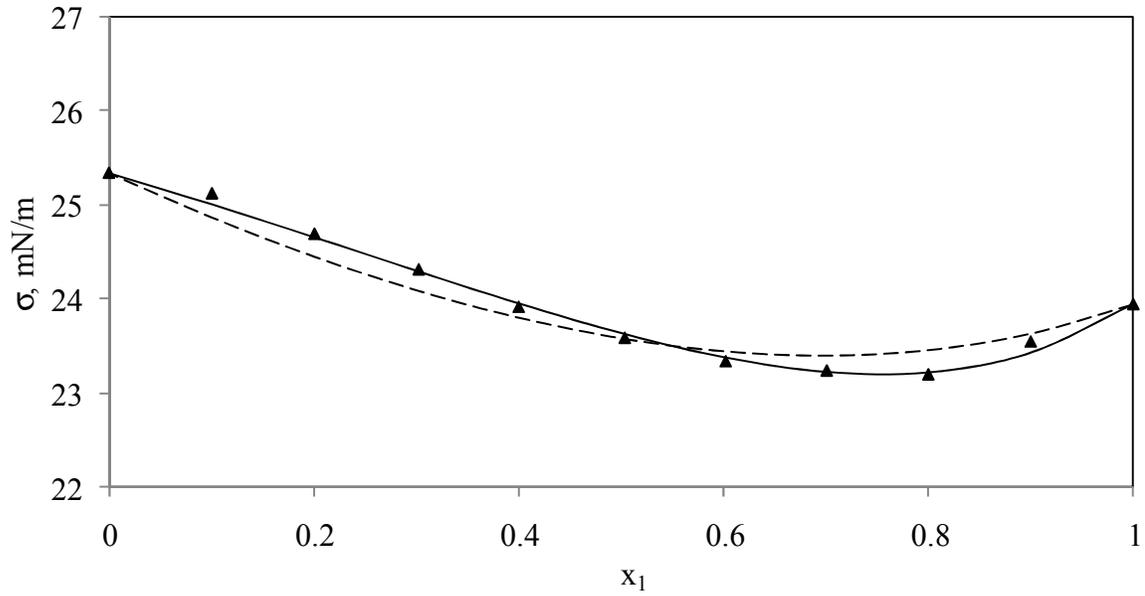


Figura 4.15 Tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) a 288.15 K (\blacktriangle), así como el ajuste de los modelos MSTSW2S (---) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Kahl y cols., (2003).

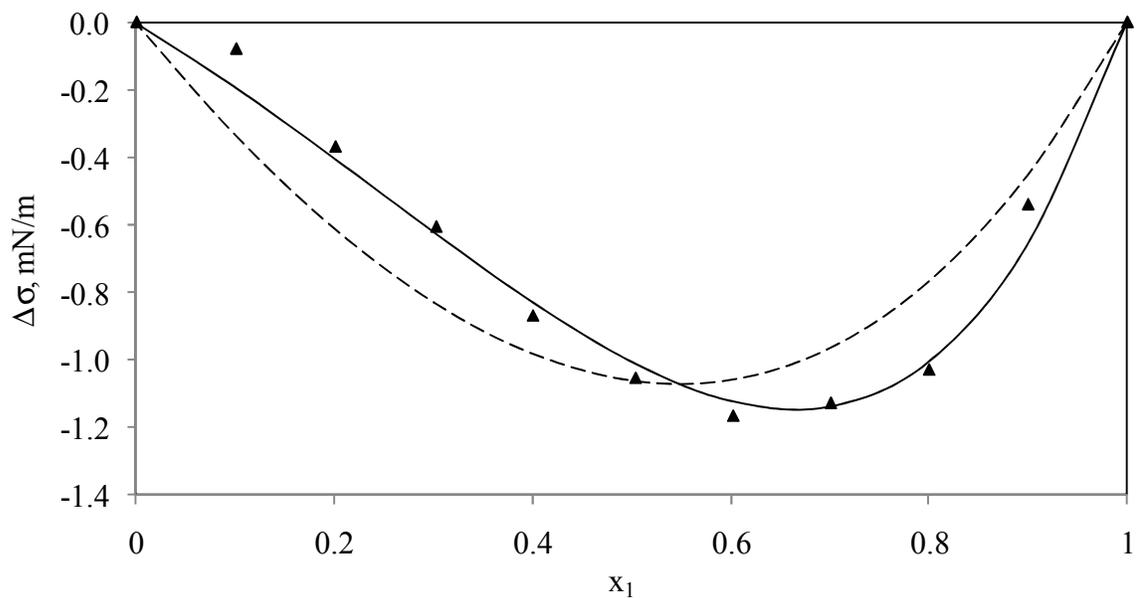


Figura 4.16 Desviación de la tensión superficial del sistema acetona (1) + ciclohexano (2) a 288.15 K (\blacktriangle), así como el ajuste de los modelos MSTSW2S (---) y MSTSW3S (—). Los datos fueron tomados de Kahl y cols., (2003).

Tabla 4.7 Valores del parámetro $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$ del modelo MSTSW2S obtenido al ajustar datos de sistemas aneotrópicos.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Metanol + Butilamina	298.15	0.01620 (± 0.0005)
Etanol + Butilamina	298.15	0.00846 (± 0.0002)
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	0.00854 (± 0.0002)
Butanol + Butilamina	298.15	0.00430 (± 0.0000)
Octano + Etanol	298.15	-0.00649 (± 0.0001)
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	-0.00350 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	0.00243 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	0.00242 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	0.00289 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	0.00376 (± 0.0001)
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	-0.00284 (± 0.0001)
Ciclohexano + Acetona	288.15	-0.01020 (± 0.0007)
Ciclohexano + Acetona	298.15	-0.01160 (± 0.0003)
	308.15	-0.01110 (± 0.0004)
	318.15	-0.00953 (± 0.0004)
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	-0.00631 (± 0.0003)
	313.15	-0.00720 (± 0.0002)
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	-0.00724 (± 0.0004)
	313.15	-0.00766 (± 0.0004)

Tabla 4.8 Valores de los parámetros $\frac{\partial A'}{\partial A}$ y $\frac{\partial B}{\partial A}$ del modelo MSTSW3S obtenidos al ajustar datos de sistemas aneotrópicos.

Sistema	T(K)	$\frac{\partial A'}{\partial A}$	$\frac{\partial B}{\partial A}$
Metanol + Butilamina	298.15	3.1891 (± 0.3478)	1.3273 (± 0.1032)
Etanol + Butilamina	298.15	1.4706 (± 0.1118)	1.0892 (± 0.0505)
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	1.1597 (± 0.0767)	1.5624 (± 0.0886)
Butanol + Butilamina	298.15	0.8354 (± 0.0186)	0.8090 (± 0.0212)
Octano + Etanol	298.15	-0.7546 (± 0.0141)	-2.1703 (± 0.0759)
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	-0.7339 (± 0.0556)	-0.6395 (± 0.0675)
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	0.3154 (± 0.0211)	0.7685 (± 0.0403)
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	0.3117 (± 0.0197)	0.8943 (± 0.0465)
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	1.0544 (± 0.0675)	0.4239 (± 0.0245)
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	1.4080 (± 0.0607)	0.5888 (± 0.0185)
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	-0.3584 (± 0.0380)	-0.8090 (± 0.0342)
Ciclohexano + Acetona	288.15	-3.5444 (± 0.1709)	-0.7419 (± 0.0955)
	298.15	-3.1198 (± 0.1164)	-1.3850 (± 0.0653)
	308.15	-3.0759 (± 0.1438)	-1.3109 (± 0.0809)
	318.15	-2.9306 (± 0.0927)	-1.0082 (± 0.0525)
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	-1.0814 (± 0.0607)	-1.3747 (± 0.0292)
	313.15	-1.5179 (± 0.0313)	-1.4729 (± 0.0151)
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	-1.5974 (± 0.0877)	-1.2093 (± 0.1858)
	313.15	-1.0206 (± 0.0991)	-1.8481 (± 0.0471)

Tabla 4.9 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW2S en sistemas aneotrópicos.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a	Referencias
Metanol + Butilamina	298.15	14	0.33	0.64	0.24	Papaioannou y Panayiotou (1994)
Etanol + Butilamina	298.15	11	0.13	0.36	0.13	Papaioannou y Panayiotou (1994)
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	13	0.15	0.35	0.12	Papaioannou y cols. (1993)
Butanol + Butilamina	298.15	13	0.04	0.10	0.03	Papaioannou y Panayiotou (1994)
Octano + Etanol	298.15	19	0.07	0.22	0.06	Segade y cols. (2003)
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	13	0.12	0.28	0.09	Giner y cols. (2004)
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	16	0.07	0.24	0.07	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	18	0.07	0.26	0.07	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	15	0.06	0.22	0.07	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	14	0.05	0.19	0.05	Piñeiro y cols. (2001)
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	13	0.14	0.31	0.10	Lafuente y cols. (2005)
Ciclohexano + Acetona	288.15	11	0.55	1.13	0.43	Kahl y cols. (2003)
	298.15	11	0.26	0.67	0.26	
	308.15	11	0.33	0.87	0.31	
	318.15	11	0.46	0.91	0.28	
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.22	0.43	0.14	Deng y cols. (2006)
	313.15	11	0.18	0.34	0.12	
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.30	0.71	0.24	Deng y cols. (2006)
	313.15	11	0.42	0.85	0.32	

^a Definidos igual que en la Tabla 4.2.

Tabla 4.10 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW3S en sistemas aneotrópicos.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error^a	Error max. (%)	s^a	Referencias
Metanol + Butilamina	298.15	14	0.33	0.61	0.24	Papaioannou y Panayiotou (1994)
Etanol + Butilamina	298.15	11	0.11	0.32	0.10	Papaioannou y Panayiotou (1994)
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	13	0.14	0.33	0.11	Papaioannou y cols. (1993)
Butanol + Butilamina	298.15	13	0.03	0.08	0.03	Papaioannou y Panayiotou (1994)
Octano + Etanol	298.15	19	0.07	0.23	0.06	Segade y cols. (2003)
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	13	0.10	0.24	0.08	Giner y cols. (2004)
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	16	0.04	0.19	0.05	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	18	0.05	0.17	0.05	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	15	0.06	0.18	0.05	Piñeiro y cols. (2001)
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	14	0.05	0.16	0.04	Piñeiro y cols. (2001)
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	13	0.06	0.12	0.04	Lafuente y cols. (2005)
Ciclohexano + Acetona	288.15	11	0.17	0.51	0.17	Kahl y cols. (2003)
	298.15	11	0.13	0.40	0.12	
	308.15	11	0.18	0.45	0.16	
	318.15	11	0.13	0.30	0.10	
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.05	0.11	0.05	Deng y cols. (2006)
	313.15	11	0.03	0.07	0.02	
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.16	0.49	0.14	Deng y cols. (2006)
	313.15	11	0.10	0.21	0.08	

^a Definidos igual que en la Tabla 4.2.

Para poder analizar los parámetros $\frac{\partial A'}{\partial A}$ y $\frac{\partial B}{\partial A}$ del modelo MSTSW3S en función de los parámetros de interacción entre las distintas moléculas se ajustó la Ecuación (3.23) a datos experimentales, pero esta vez obteniendo dicho modelo a partir de la expresión original de la energía de Gibbs de exceso (Ecuación (3.15)) y no a partir de la Ecuación (3.17) con sus respectivas abreviaciones como inicialmente se realizó, obteniendo finalmente:

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + RT(x_1 V_1 + x_2 V_2) z_1 z_2 \left(2 \left(\frac{\partial a_{12}}{\partial A} \right) + 3 z_1 \left(\frac{\partial a_{112}}{\partial A} \right) + 3 z_2 \left(\frac{\partial a_{122}}{\partial A} \right) \right) \quad (4.2)$$

De este modo se tienen tres parámetros: $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{112}}{\partial A}$ y $\frac{\partial a_{122}}{\partial A}$. De las Ecuaciones (3.16) se tiene que el parámetro A' es función del tamaño de la molécula del componente 1 y de los parámetros a_{12} y a_{122} , mientras que el parámetro B lo es del tamaño de la molécula del componente 2 y de los parámetros a_{12} y a_{112} .

Del ajuste de datos se encontró que sólo se necesitan el parámetro de interacción entre dos moléculas y uno de los parámetros de interacción entre tres moléculas, tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Valores de los parámetros de interacción al reajustar el modelo MSTSW3S.

Sistema	T (K)	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$	$\frac{\partial a_{112}}{\partial A}$	$\frac{\partial a_{122}}{\partial A}$
Isobutanol + n-Decanol	298.15	0.0047 (± 0.0004)	0.0011 (± 0.0004)	0.0000
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	-0.0083 (± 0.0004)	-0.0239 (± 0.0006)	0.0000
Acetona + Agua	288.15	-0.3597 (± 0.0516)	-0.7637 (± 0.0858)	0.0000
DMSO + Butil acetato	293.15	-0.0270 (± 0.0037)	-0.0576 (± 0.0055)	0.0000
1,4-Dioxano + Hexano	298.15	-0.0118 (± 0.0029)	-0.0462 (± 0.0038)	0.0000
1,4-Dioxano + Heptano	298.15	-0.0100 (± 0.0033)	-0.0449 (± 0.0046)	0.0000
1,4-Dioxano + Octano	298.15	-0.0121 (± 0.0021)	-0.0361 (± 0.0031)	0.0000

Se puede apreciar de las Tablas 4.4 y 4.11 que para cuando el parámetro $\frac{\partial A'}{\partial A}$ es mayor que $\frac{\partial B}{\partial A}$ se tiene que $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$ es mayor que $\frac{\partial a_{112}}{\partial A}$, es decir, la interacción entre dos moléculas es de mayor magnitud que la de tres moléculas. En el caso contrario, $\frac{\partial B}{\partial A}$ es mayor que $\frac{\partial A'}{\partial A}$ cuando la interacción entre tres moléculas es la de mayor importancia.

Es claro que el modelo obtenido a partir de la ecuación de Wohl de tres sufijos funciona bien para la mayoría de los sistemas binarios en los que fue probado, incluyendo los sistemas de aneótropos, pero que tiene problemas al tratar de describir el comportamiento de la tensión superficial en sistemas que presentan una diferencia grande en la tensión superficial de los componentes puros, como es el caso del sistema acetona – agua. Dado este antecedente se decidió estudiar el beneficio del modelo para la tensión superficial obtenido a partir la ecuación de Wohl de cuatro sufijos (Ecuación (3.24)).

4.3 Aplicación del modelo basado en la ecuación de Wohl de cuatro sufijos

Esta ecuación fue evaluada en sistemas para los cuales la ecuación de tres sufijos no es suficiente y que muestran discrepancias considerables entre los datos experimentales y los ajustados. Los parámetros resultados de los ajustes se muestran en la Tabla 4.12. A modo de comparación se utilizará el caso del sistema Acetona + Agua a 288.15 K, en la Figura 4.14 se muestran los modelos MSTSW2S y MSTSW3S y en la Figura 4.17 se muestran los modelos MSTSW3S y MSTSW4S, de la cual se puede apreciar que el modelo derivado de la ecuación de cuatro sufijos se ajusta mejor a los datos experimentales pero que sin embargo muestra errores promedios superiores a 2% como se observa en la Tabla 4.13.

La capacidad correlativa de la Ecuación (3.24) también fue evaluada en otros sistemas que presentan una clara diferencia entre la tensión superficial de los componentes puros que forman la mezcla, que a modo de ejemplo se muestra la Figura 4.18 para dos sistemas acuosos. Y como en el caso de la Figura 4.17 también se muestra el ajuste del modelo MSTSW3S con el fin de poder observar que con el modelo MSTSW4S se obtienen mejores resultados.

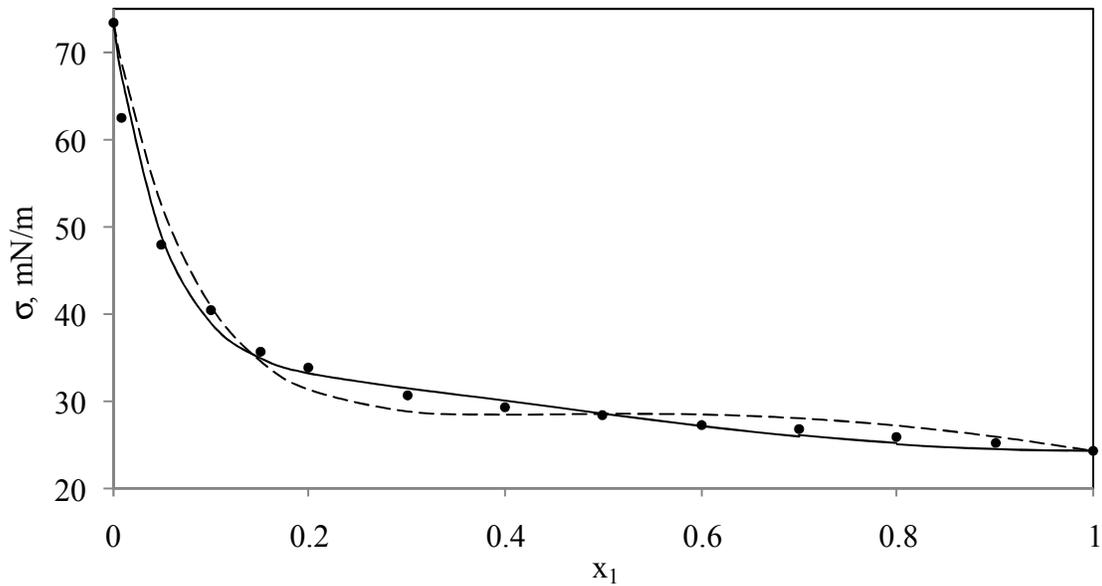


Figura 4.17 Tensión superficial del sistema acetona (1) + agua (2) a 288.15 K (●), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---) y MSTSW4S (—). Los datos fueron tomados de Enders y cols. (2007).

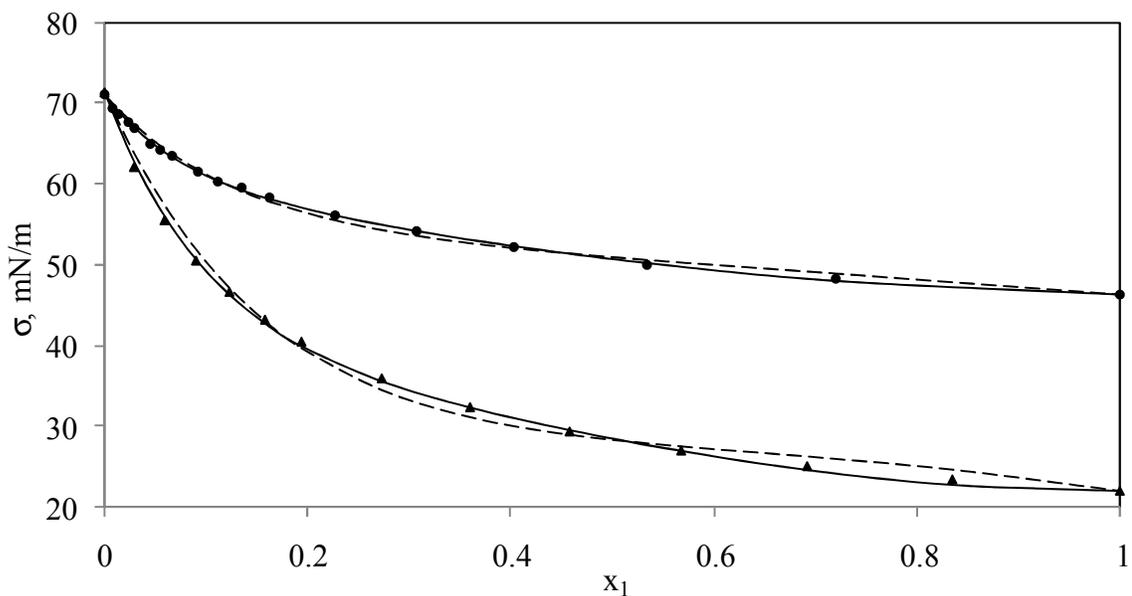


Figura 4.18 Tensión superficial a 303.15 K de etilenglicol (1) + agua (2) (●, Nakanishi y cols., 1971) y metanol (1) + agua (2) (▲, Vázquez y cols., 1995); así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---) y MSTSW4S (—).

Tabla 4.12 Valores de los parámetros para el modelo MSTSW4S obtenidos al ajustar datos de tensión superficial reportados en la literatura.

Sistema	T (K)	$\frac{\partial A'}{\partial A}$	$\frac{\partial B}{\partial A}$	$\frac{\partial D}{\partial A}$
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	-6.1525 (± 0.4919)	-36.9530 (± 1.4295)	-13.9754 (± 2.5053)
	303.15	-5.3649 (± 0.3779)	-31.3411 (± 1.1031)	-8.4662 (± 1.9267)
	313.15	-5.1101 (± 0.2976)	-29.5736 (± 0.8728)	-8.3932 (± 1.5191)
1,4-Dioxano + Hexano	298.15	-4.7388 (± 0.1886)	-26.9812 (± 0.3766)	-14.9616 (± 0.8841)
1,4-Dioxano + Heptano	298.15	-4.6533 (± 0.3918)	-29.1014 (± 0.8428)	-15.9348 (± 1.8015)
1,4-Dioxano + Octano	298.15	-4.0650 (± 0.1655)	-28.2917 (± 0.5181)	-12.6724 (± 0.8946)
1,4-Dioxano + Nonano	298.15	-4.2133 (± 0.2288)	-29.9624 (± 0.7841)	-14.1692 (± 1.2094)
1,4-Dioxano + Decano	298.15	-3.9895 (± 0.3541)	-30.9056 (± 1.2327)	-13.8835 (± 1.807)
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	-2.3913 (± 0.3232)	-14.3280 (± 0.5191)	-7.6809 (± 1.5243)
Benceno + n-Hexano	293.15	-2.9658 (± 0.1240)	-10.9371 (± 0.2086)	-4.9548 (± 0.5317)
Acetona + Agua	288.15	-20.4405 (± 1.9265)	-302.2 (± 18.958)	-63.2669 (± 13.3206)
	298.15	-19.5482 (± 1.8742)	-294.7 (± 18.8517)	-61.0416 (± 13.0327)
	308.15	-18.5773 (± 1.8764)	-284.2 (± 19.2774)	-57.3286 (± 13.1202)
	318.15	-17.4952 (± 1.6845)	-267.8 (± 17.6647)	-51.1042 (± 11.8411)
	328.15	-16.2975 (± 1.2554)	-247.9 (± 13.4336)	-42.8259 (± 8.8714)
Metanol + Agua	293.15	-20.3020 (± 0.9844)	-116.8 (± 2.6608)	-40.7065 (± 4.5810)
	298.15	-19.7938 (± 0.9526)	-114.7 (± 2.5972)	-39.8069 (± 4.4424)
	303.15	-19.2925 (± 0.9297)	-112.8 (± 2.5566)	-39.1122 (± 4.3443)
	308.15	-18.8042 (± 0.9069)	-111.2 (± 2.5164)	-38.7200 (± 4.2471)
	313.15	-18.0409 (± 0.8910)	-107.8 (± 2.7615)	-36.1085 (± 4.3732)
	318.15	-17.7371 (± 0.8399)	-107.3 (± 2.3737)	-36.5580 (± 3.9505)
	323.15	-17.1730 (± 0.7855)	-105.2 (± 2.2405)	-35.6852 (± 3.7029)
Etanol + Agua	293.15	-25.7302 (± 2.7849)	-290.9 (± 12.5058)	-97.9337 (± 13.9775)
	298.15	-25.1411 (± 2.7026)	-285.7 (± 12.2325)	-95.6661 (± 13.5912)
	303.15	-24.4864 (± 2.6058)	-279.9 (± 11.8879)	-93.2691 (± 13.1297)
	308.15	-23.8868 (± 2.5193)	-274.5 (± 11.5855)	-91.1796 (± 12.7190)
	313.15	-23.2279 (± 2.4285)	-267.9 (± 11.259)	-88.3114 (± 12.2854)
	318.15	-22.7379 (± 2.3686)	-263.9 (± 11.0758)	-86.6870 (± 12.0078)
	323.15	-22.1540 (± 2.2967)	-258.4 (± 10.8308)	-84.6340 (± 11.6677)
Etilenglicol + Agua	303.15	-8.7840 (± 0.4188)	-56.844 (± 1.4028)	-14.6530 (± 1.8491)
1,2-Propanodiol + Agua	303.15	-16.9178 (± 1.349)	-173.7 (± 6.7304)	-38.3815 (± 6.1625)
1,3-Butanodiol + Agua	303.15	-15.2897 (± 1.5098)	-273.0 (± 12.6768)	-59.3569 (± 8.8928)

Tabla 4.13 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MSTSW4S.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error			Referencias
			Error prom.	(%)	s ^a	
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	12	0.51	1.01	0.36	Tsierkezos y cols. (2000)
	303.15	12	0.38	1.15	0.39	
	313.15	12	0.36	0.80	0.27	
1,4-Dioxano + Hexano	298.15	14	0.27	0.51	0.15	Penas y cols. (2000)
1,4-Dioxano + Heptano	298.15	14	0.43	1.32	0.35	Penas y cols. (2000)
1,4-Dioxano + Octano	298.15	14	0.20	0.64	0.18	Penas y cols. (2000)
1,4-Dioxano + Nonano	298.15	14	0.30	0.66	0.24	Penas y cols. (2000)
1,4-Dioxano + Decano	298.15	14	0.39	1.61	0.40	Penas y cols. (2000)
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	13	0.26	0.74	0.24	Romero y cols. (2006)
Benceno + n-Hexano	293.15	12	0.12	0.33	0.10	Papaioannou y Panayiotou (1989)
Acetona + Agua	288.15	14	2.16	6.29	1.64	Enders y cols. (2007)
	298.15	14	2.25	6.44	1.75	
	308.15	14	2.31	7.03	1.95	
	318.15	14	2.24	6.65	1.85	
	328.15	14	1.97	4.89	1.51	
Metanol + Agua	293.15	14	0.83	2.23	0.59	Vázquez y cols. (1995)
	298.15	14	0.84	2.23	0.60	
	303.15	14	0.84	2.21	0.59	
	308.15	14	0.83	2.21	0.61	
	313.15	14	1.27	3.56	1.03	
	318.15	14	0.81	2.15	0.59	
	323.15	14	0.79	2.12	0.57	
Etanol + Agua	293.15	14	2.87	6.41	2.11	Vázquez y cols. (1995)
	298.15	14	2.90	6.44	2.11	
	303.15	14	2.88	6.52	2.13	
	308.15	14	2.90	6.58	2.12	
	313.15	14	2.90	6.69	2.14	
	318.15	14	2.93	6.83	2.17	
	323.15	14	2.95	6.87	2.17	
Etilenglicol + Agua	303.15	18	0.24	0.70	0.23	Nakanishi y cols. (1971)
1,2-Propanodiol + Agua	303.15	18	1.28	2.92	0.87	Nakanishi y cols. (1971)
1,3-Butanodiol + Agua	303.15	18	1.80	4.01	1.34	Nakanishi y cols. (1971)

^a Definida igual que en la Tabla 4.2.

Al igual que en el caso del modelo de tres sufijos, el modelo de cuatro sufijos fue ajustado a datos experimentales pero con el modelo obtenido a partir de la expresión original de la energía de Gibbs de exceso (Ecuación (3.18)), esto con el fin de analizar los parámetros $\frac{\partial A'}{\partial A}$, $\frac{\partial B}{\partial A}$ y $\frac{\partial D}{\partial A}$ en función de los parámetros de interacción entre las moléculas. Por consiguiente, en lugar de tener tres parámetros ahora se tienen seis: $\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{112}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{122}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{1112}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{1122}}{\partial A}$ y $\frac{\partial a_{1222}}{\partial A}$.

$$\sigma = \sum x_i \sigma_i + RT(x_1 V_1 + x_2 V_2) z_1 z_2 \left(\begin{array}{l} 2 \left(\frac{\partial a_{12}}{\partial A} \right) + 3 z_1 \left(\frac{\partial a_{112}}{\partial A} \right) + 3 z_2 \left(\frac{\partial a_{122}}{\partial A} \right) \\ + 4 z_1^2 \left(\frac{\partial a_{1112}}{\partial A} \right) + 6 z_1 z_2 \left(\frac{\partial a_{1122}}{\partial A} \right) + 4 z_2^2 \left(\frac{\partial a_{1222}}{\partial A} \right) \end{array} \right) \quad (4.3)$$

Del ajuste de datos se dedujo que de los seis parámetros de ajuste sólo son necesarios tres de ellos para predecir la tensión superficial puesto que se encontró que $\frac{\partial a_{112}}{\partial A}$, $\frac{\partial a_{122}}{\partial A}$ y $\frac{\partial a_{1112}}{\partial A}$ son iguales a cero. De esto resulta que, el parámetro A' es la suma de las interacciones entre dos y cuatro moléculas, B es puramente las interacciones de dos moléculas y D es la suma de las interacciones entre cuatro moléculas, tal y como se puede deducir de las Ecuaciones (3.19).

Analizando la Tabla 4.12 en conjunto con la Tabla 4.14 se puede concluir que las interacciones entre dos moléculas existen en mayor proporción con respecto a las interacciones entre cuatro moléculas, prueba de ello es la diferencia notoria entre el parámetro $\frac{\partial B}{\partial A}$ y los parámetros $\frac{\partial A'}{\partial A}$ y $\frac{\partial D}{\partial A}$. De la Tabla 4.14 es posible deducir que las interacciones entre dos moléculas de componente 1 y dos moléculas de componente 2 son de mayor probabilidad a ocurrir que las interacciones entre una molécula de componente 1 y tres moléculas de componente 2.

En resumen, es cierto que el modelo MSTSW4S es superior al modelo MSTSW3S, quizás lógico al poseer un parámetro más, en sistemas cuya diferencia de tensión superficial es de unas decenas de mN/m. Sin embargo, al observar la Tabla 4.13 puede notarse que se tienen

errores promedios de ajuste superior al 2% en sistemas como acetona – agua o metanol – agua, por ejemplo; es conveniente mencionar que estas sustancias tienen una diferencia de tensión superficial mayor a 30 mN/m. En conclusión, aún el modelo derivado de la ecuación de cuatro sufijos no es capaz de describir completamente los sistemas binarios cuyas tensiones superficiales sean tan dispares.

Tabla 4.14 Valores de los parámetros de interacción al reajustar el modelo MSTSW4S.

Sistema	T (K)	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$	$\frac{\partial a_{1122}}{\partial A}$	$\frac{\partial a_{1222}}{\partial A}$
Acetona + Agua	288.15	-2.0699 (± 0.1299)	1.0857 (± 0.1504)	0.7516 (± 0.0538)
DMSO + Butil acetato	293.15	-0.1402 (± 0.0054)	0.0651 (± 0.0066)	0.0484 (± 0.0022)
1,4-Dioxano + Hexano	298.15	-0.1027 (± 0.0014)	0.0541 (± 0.0019)	0.0375 (± 0.0006)
1,4-Dioxano + Heptano	298.15	-0.0990 (± 0.0029)	0.0549 (± 0.0038)	0.0359 (± 0.0013)
1,4-Dioxano + Octano	298.15	-0.0865 (± 0.0016)	0.0456 (± 0.0020)	0.0314 (± 0.0006)
Metanol + Agua	293.15	-1.4477 (± 0.0330)	0.6706 (± 0.0450)	0.4431 (± 0.0137)
Etanol + Agua	293.15	-2.4957 (± 0.1073)	1.4974 (± 0.1413)	0.8921 (± 0.0437)

4.4 Aplicación del modelo MTW2SIA

Si se analiza lo expuesto hasta este punto, se puede concluir que se tiene un modelo que con una isoterma de adsorción es capaz de ajustar sistemas binarios, a excepción de los sistemas que forman heterocomplejos como lo son los aneótrofos. Además se tienen tres modelos que son derivados de la expansión de Wohl para la energía de Gibbs de exceso, estos modelos sí pueden ajustar los aneótrofos pero tienen el inconveniente de presentar errores mayores a 2% cuando se trata de sistemas con una diferencia grande entre las tensiones superficiales de los componentes puros.

Por lo anterior y para determinar la capacidad del modelo MTW2SIA los sistemas presentados en la Tabla 4.1 fueron ajustados con la Ecuación (3.25) de lo cual los parámetros resultantes y los resultados de la comparación entre datos experimentales y ajustados se muestran en las Tablas 4.15 y 4.16, respectivamente. En estas tabulaciones se puede observar que para la mayoría de los sistemas el parámetro que es proveniente de la

derivada de la energía de Gibbs de exceso $\left(\frac{\partial a_{12}}{\partial A}\right)$ es insignificante, comprobando que esos sistemas pueden ser descritos sólo con el promedio ponderado de la tensión superficial como lo dicho en la sección 4.1.

Para determinar la validez de este modelo en sistemas complejos se ajustaron los sistemas concentrados en la Tabla 4.17. Los últimos cinco sistemas de esta tabla pertenecen a sistemas con tensiones superficiales dispares y como se puede observar, la parte del modelo MTW2SIA que es similar al modelo de adsorción describe adecuadamente a estos sistemas con errores promedio menores a 1% como se puede apreciar en la Tabla 4.18. Analizando los resultados para estos tipos de sistemas puede deducirse que la variación de la tensión superficial es debida a la migración de las moléculas del compuesto de menor tensión superficial desde el seno del líquido hacia la superficie ocasionado por el fenómeno de adsorción. La concordancia del modelo MTW2SIA, que para estos tipos de sistemas es prácticamente similar al modelo de adsorción, con los datos experimentales puede apreciarse en las Figuras 4.19 y 4.20 para tres sistemas acuosos, los cuales ya han sido comentados con anterioridad para los modelos derivados de la expansión de Wohl, y con la finalidad de observar la diferencia entre estos y el modelo de adsorción dichas figuras también incluyen el ajuste con los modelos MSTSW3S y MSTSW4S que como ya se ha ilustrado antes presentan problemas para representar adecuadamente estos tipos de sistemas.

La ventaja que se encontró del modelo MTW2SIA es que describe adecuadamente, al igual que como lo hacen los modelos MSTSW3S y MSTSW4S, los sistemas que presentan aneótropos, como los que se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22 en donde la tensión superficial de la mezcla puede ser mayor o menor que la de los componentes puros. Los resultados mostrados en la Tabla 4.18 indican que con el modelo MTW2SIA se obtuvieron errores menores al 0.5%. En conclusión, el modelo termodinámico derivado de la ecuación de Wohl de dos sufijos aplicado en condiciones de superficie, determinando la fase superficial con la isoterma de adsorción propuesta en este trabajo, puede describir con buen acuerdo la tensión superficial de sistemas binarios no electrolíticos como los que se estudiaron aquí.

Tabla 4.15 Valores de los parámetros del modelo MTW2SIA obtenidos al ajustar datos de tensión superficial reportados en la literatura.

Sistema	T(K)	K	Q	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	2.4329 (± 0.0834)	0.8247 (± 0.0077)	0.0151 (± 0.0007)
	298.15	2.5536 (± 0.0837)	0.7966 (± 0.0077)	0.0147 (± 0.0006)
	308.15	2.5635 (± 0.0807)	0.7621 (± 0.0075)	0.0142 (± 0.0006)
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	0.8932 (± 0.0066)	1.0117 (± 0.0076)	0
	313.15	0.8886 (± 0.0072)	1.0106 (± 0.0085)	0
Clorociclohexano + Tetrahidropirano	298.15	0.9792 (± 0.0047)	1.0537 (± 0.0052)	0
Etil benzoato + Etanol	298.15	0.8192 (± 0.0109)	0.8699 (± 0.0105)	0
	308.15	0.8161 (± 0.0143)	0.8589 (± 0.0137)	0
	318.15	0.8238 (± 0.0118)	0.8621 (± 0.0112)	0
Etil caprilato + Etanol	288.15	0.3504 (± 0.0065)	0.9468 (± 0.0174)	0
	298.15	0.3591 (± 0.0048)	0.9555 (± 0.0125)	0
	308.15	0.3449 (± 0.0036)	0.9299 (± 0.0096)	0
	318.15	0.3637 (± 0.0040)	0.9263 (± 0.0100)	0
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	1.1585 (± 0.0034)	1.1108 (± 0.0031)	0
	308.15	1.1149 (± 0.0039)	1.1075 (± 0.0038)	0
	318.15	1.0678 (± 0.0028)	0.9307 (± 0.0026)	0
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	1.2980 (± 0.0019)	1.0079 (± 0.0015)	0
	308.15	1.2605 (± 0.0019)	1.0131 (± 0.0016)	0
	318.15	1.1309 (± 0.0086)	0.8590 (± 0.0075)	0
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	2.1760 (± 0.0398)	0.9359 (± 0.0168)	0
	308.15	2.0208 (± 0.0566)	0.8511 (± 0.0254)	0
	318.15	3.0228 (± 0.0250)	1.0918 (± 0.0073)	0
i-Butanol + n-Decanol	298.15	0.5373 (± 0.0079)	1.0241 (± 0.0169)	0
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	0.5309 (± 0.0078)	1.0420 (± 0.0179)	0
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	0.5869 (± 0.0082)	1.0498 (± 0.0161)	0
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	0.7168 (± 0.0073)	0.9805 (± 0.0112)	0
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.8188 (± 0.0054)	1.0541 (± 0.0073)	0
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.8511 (± 0.0026)	1.0753 (± 0.0035)	0
2-Butanona + o-Xileno	298.15	0.7386 (± 0.0052)	1.0198 (± 0.0081)	0
2-Butanona + m-Xileno	298.15	0.8155 (± 0.0032)	1.0000 (± 0.0044)	0
2-Butanona + p-Xileno	298.15	0.8147 (± 0.0036)	0.9998 (± 0.0050)	0
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	1.6170 (± 0.0190)	0.9134 (± 0.0125)	0
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	1.5451 (± 0.0161)	0.9027 (± 0.0112)	0

Tabla 4.15 Continuación.

Sistema	T(K)	K	Q	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	1.4228 (± 0.0104)	0.9268 (± 0.0079)	0
n-Hexano + Etanol	298.15	7.5404 (± 0.2071)	1.3075 (± 0.0272)	0
n-Hexano + Propanol	298.15	4.6497 (± 0.0962)	1.2530 (± 0.0217)	0
n-Heptano + Etanol	298.15	13.1505 (± 0.5640)	1.3076 (± 0.0343)	0
n-Heptano + Propanol	298.15	6.3294 (± 0.1852)	1.1787 (± 0.0252)	0
Benceno + n-Hexano	293.15	3.1351 (± 0.0489)	0.9313 (± 0.0138)	0
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	5.2853 (± 0.1388)	0.8706 (± 0.0222)	0
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	6.1086 (± 0.1273)	0.8656 (± 0.0136)	0
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	7.1487 (± 0.2424)	0.8841 (± 0.0266)	0
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	7.8208 (± 0.2002)	0.8838 (± 0.0166)	0
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	8.9580 (± 0.1606)	0.8476 (± 0.0129)	0
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	1.3945 (± 0.0138)	1.0022 (± 0.0097)	0
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	4.2134 (± 0.0854)	1.0422 (± 0.0149)	0
	298.15	3.8377 (± 0.0668)	1.0142 (± 0.0131)	0
	313.15	3.2303 (± 0.1129)	0.9633 (± 0.0272)	0
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	6.4603 (± 0.4306)	0.9888 (± 0.0425)	0
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	1.8090 (± 0.0211)	1.0167 (± 0.0110)	0
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	2.0969 (± 0.0278)	0.9703 (± 0.0143)	0
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	2.3570 (± 0.0186)	0.9971 (± 0.0089)	0
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	2.4347 (± 0.0256)	0.9810 (± 0.0101)	0
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	2.8961 (± 0.0205)	1.0132 (± 0.0084)	0
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	6.0666 (± 0.1595)	0.9270 (± 0.0207)	0
	303.15	5.9596 (± 0.1757)	0.9703 (± 0.0241)	0
	313.15	5.8027 (± 0.1523)	0.9621 (± 0.0216)	0
Acetona + Agua	288.15	16.4917 (± 0.3440)	0.8304 (± 0.0137)	0
	298.15	16.4340 (± 0.3540)	0.8211 (± 0.0142)	0
	308.15	16.2458 (± 0.3930)	0.8105 (± 0.0159)	0
	318.15	15.7798 (± 0.4100)	0.8147 (± 0.0175)	0
	328.15	15.6007 (± 0.4550)	0.8465 (± 0.0205)	0

Tabla 4.16 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MTW2SIA.

Sistema	T(K)	No. de Puntos	Error prom.	Error max. (%)	s^a
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	21	0.07	0.19	0.05
	298.15	21	0.08	0.15	0.05
	308.15	21	0.07	0.14	0.05
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	13	0.03	0.09	0.03
	313.15	13	0.05	0.09	0.03
Clorociclohexano + Tetrahidropirano	298.15	13	0.02	0.06	0.02
Etilbenzoato + Etanol	298.15	11	0.17	0.43	0.15
	308.15	11	0.16	0.45	0.13
	318.15	11	0.08	0.20	0.06
Etil caprilato + Etanol	288.15	11	0.08	0.21	0.08
	298.15	11	0.06	0.15	0.05
	308.15	11	0.05	0.11	0.04
	318.15	11	0.05	0.14	0.05
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	11	0.03	0.11	0.03
	308.15	11	0.04	0.13	0.04
	318.15	11	0.04	0.10	0.03
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	11	0.03	0.10	0.03
	308.15	11	0.03	0.10	0.03
	318.15	11	0.15	0.39	0.12
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	11	0.30	0.63	0.23
	308.15	11	0.48	0.95	0.37
	318.15	11	0.12	0.35	0.11
i-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.10	0.27	0.10
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	11	0.11	0.20	0.07
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	10	0.14	0.44	0.15
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.07	0.15	0.05
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.05	0.17	0.05
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.01	0.06	0.02
2-Butanona + o-Xileno	298.15	11	0.05	0.14	0.04
2-Butanona + m-Xileno	298.15	11	0.02	0.06	0.02

Tabla 4.16 Continuación.

Sistema	T(K)	No. de Puntos	Error prom.	Error max. (%)	s^a
2-Butanona + p-Xileno	298.15	11	0.02	0.04	0.01
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	11	0.20	0.98	0.28
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	11	0.19	0.67	0.21
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	11	0.14	0.27	0.10
n-Hexano + Etanol	298.15	20	0.16	0.57	0.16
n-Hexano + Propanol	298.15	20	0.21	0.53	0.14
n-Heptano + Etanol	298.15	20	0.13	0.27	0.08
n-Heptano + Propanol	298.15	20	0.13	0.30	0.10
Benceno + n-Hexano	293.15	12	0.24	0.60	0.20
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	14	0.49	1.18	0.40
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	14	0.30	0.71	0.25
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	14	0.42	1.15	0.37
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	14	0.27	0.71	0.22
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	14	0.18	0.51	0.14
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	16	0.15	0.28	0.10
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	13	0.20	0.50	0.18
	298.15	13	0.17	0.58	0.21
	313.15	13	0.28	0.54	0.19
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	13	0.45	1.12	0.38
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	13	0.14	0.30	0.11
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	14	0.22	0.59	0.20
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	16	0.10	0.29	0.09
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	14	0.16	0.32	0.12
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	16	0.08	0.33	0.09
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	12	0.41	0.87	0.35
	303.15	12	0.48	1.49	0.42
	313.15	12	0.42	1.05	0.38
Acetona + Agua	288.15	14	0.83	2.13	0.70
	298.15	14	0.96	2.28	0.72
	308.15	14	1.12	2.60	0.83
	318.15	14	1.24	2.86	1.00
	328.15	14	1.56	3.58	1.18

^a Definida igual que en la Tabla 4.2.

Tabla 4.17 Valores de los parámetros del modelo MTW2SIA obtenidos al ajustar datos de tensión superficial de sistemas complejos reportados en la literatura.

Sistema	T(K)	K	Q	$\frac{\partial a_{12}}{\partial A}$
Metanol + Butilamina	298.15	0.9662 (± 0.0263)	1.2937 (± 0.0262)	0.0171 (± 0.0002)
Etanol + Butilamina	298.15	1.0310 (± 0.0481)	1.1362 (± 0.0363)	0.0088 (± 0.0002)
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	1.0061 (± 0.0751)	1.0780 (± 0.0438)	0.0088 (± 0.0003)
Butanol + Butilamina	298.15	0.9241 (± 0.0346)	1.0181 (± 0.0200)	0.0042 (± 0.0001)
Octano + Etanol	298.15	1.0267 (± 0.0130)	0.9115 (± 0.0100)	-0.0063 (± 0.0000)
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	0.6576 (± 0.0128)	0.8420 (± 0.0096)	-0.0046 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	1.4420 (± 0.0660)	0.9039 (± 0.0218)	0.0031 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	1.3645 (± 0.0730)	0.9290 (± 0.0333)	0.0026 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	0.8435 (± 0.0340)	0.8471 (± 0.0302)	0.0027 (± 0.0001)
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	0.9872 (± 0.0194)	0.8829 (± 0.0153)	0.0037 (± 0.0000)
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	1.4951 (± 0.1070)	1.0341 (± 0.0549)	-0.0029 (± 0.0001)
Ciclohexano + Acetona	288.15	0.7135 (± 0.0288)	1.1639 (± 0.0331)	-0.0124 (± 0.0002)
	298.15	0.8181 (± 0.0430)	0.9972 (± 0.0377)	-0.0124 (± 0.0003)
	308.15	0.7586 (± 0.0418)	0.9396 (± 0.0382)	-0.0119 (± 0.0003)
	318.15	0.7697 (± 0.0332)	1.0478 (± 0.0316)	-0.0107 (± 0.0002)
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	1.4632 (± 0.0615)	1.0726 (± 0.0290)	-0.0061 (± 0.0001)
	313.15	1.2658 (± 0.0248)	1.0306 (± 0.0128)	-0.0069 (± 0.0000)
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.7033 (± 0.0223)	1.2355 (± 0.0311)	-0.0081 (± 0.0001)
	313.15	1.6709 (± 0.0554)	1.1606 (± 0.0268)	-0.0080 (± 0.0001)
Metanol + Agua	293.15	6.8375 (± 0.0470)	0.9605 (± 0.0053)	0
	298.15	6.8421 (± 0.0453)	0.9586 (± 0.0052)	0
	303.15	6.8324 (± 0.0415)	0.9548 (± 0.0047)	0
	308.15	6.8050 (± 0.0359)	0.9487 (± 0.0041)	0
	313.15	6.8257 (± 0.0270)	0.9508 (± 0.0032)	0
	318.15	6.8200 (± 0.0230)	0.9441 (± 0.0026)	0
	323.15	6.8144 (± 0.0207)	0.9405 (± 0.0024)	0
Etanol + Agua	293.15	19.1239 (± 0.2548)	0.9253 (± 0.0083)	0
	298.15	19.1438 (± 0.2554)	0.9243 (± 0.0084)	0
	303.15	19.1761 (± 0.2775)	0.9234 (± 0.0091)	0
	308.15	19.2131 (± 0.2879)	0.9220 (± 0.0094)	0
	313.15	19.2128 (± 0.2815)	0.9222 (± 0.0092)	0
	318.15	19.3360 (± 0.2959)	0.9214 (± 0.0096)	0
	323.15	19.3246 (± 0.3085)	0.9186 (± 0.0101)	0
Etilenglicol + Agua	303.15	5.2695 (± 0.0635)	0.8812 (± 0.0093)	0
1,2-Propanodiol + Agua	303.15	13.2402 (± 0.4027)	0.9324 (± 0.0184)	0
1,3-Butanodiol + Agua	303.15	19.4365 (± 0.4503)	0.7985 (± 0.0140)	0

Tabla 4.18 Resultados de la comparación entre valores experimentales y el modelo MTW2SIA para sistemas complejos.

Sistema	T(K)	No. de puntos	Error prom.	Error max. (%)	s
Metanol + Butilamina	298.15	14	0.08	0.18	0.06
Etanol + Butilamina	298.15	11	0.06	0.19	0.06
1-Propanol + n-Propilamina	298.15	13	0.12	0.24	0.09
Butanol + Butilamina	298.15	13	0.03	0.08	0.03
Octano + Etanol	298.15	19	0.02	0.11	0.03
2-Clorobutano + 2-Butanol	298.15	13	0.02	0.05	0.02
Tetrahidrofuran + 1-Hexanol	298.15	16	0.03	0.11	0.03
Tetrahidrofuran + 1-Heptanol	298.15	18	0.04	0.12	0.04
Tetrahidrofuran + 1-Octanol	298.15	15	0.03	0.07	0.03
Tetrahidrofuran + 1-Nonanol	298.15	14	0.02	0.05	0.02
Ciclohexano + 2-Metiltetrahidrofuran	298.15	13	0.06	0.14	0.04
Ciclohexano + Acetona	288.15	11	0.09	0.23	0.09
	298.15	11	0.12	0.42	0.12
	308.15	11	0.13	0.39	0.14
	318.15	11	0.12	0.33	0.10
Dimetil carbonato + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	11	0.04	0.10	0.04
	313.15	11	0.03	0.06	0.02
Dimetil carbonato + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	11	0.05	0.16	0.06
	313.15	11	0.06	0.13	0.05
Metanol + Agua	293.15	14	0.31	0.78	0.26
	298.15	14	0.30	0.74	0.26
	303.15	14	0.28	0.69	0.23
	308.15	14	0.25	0.67	0.23
	313.15	14	0.74	3.58	0.87
	318.15	14	0.16	0.46	0.17
	323.15	14	0.14	0.41	0.14
Etanol + Agua	293.15	14	0.41	0.98	0.36
	298.15	14	0.41	1.01	0.38
	303.15	14	0.47	1.12	0.41
	308.15	14	0.50	1.16	0.41
	313.15	14	0.50	1.17	0.40
	318.15	14	0.53	1.20	0.42
	323.15	14	0.55	1.28	0.46
Etilenglicol + Agua	303.15	18	0.21	0.55	0.17
1,2-Propanodiol + Agua	303.15	18	0.44	1.72	0.43
1,3-Butanodiol + Agua	303.15	18	0.51	1.45	0.43

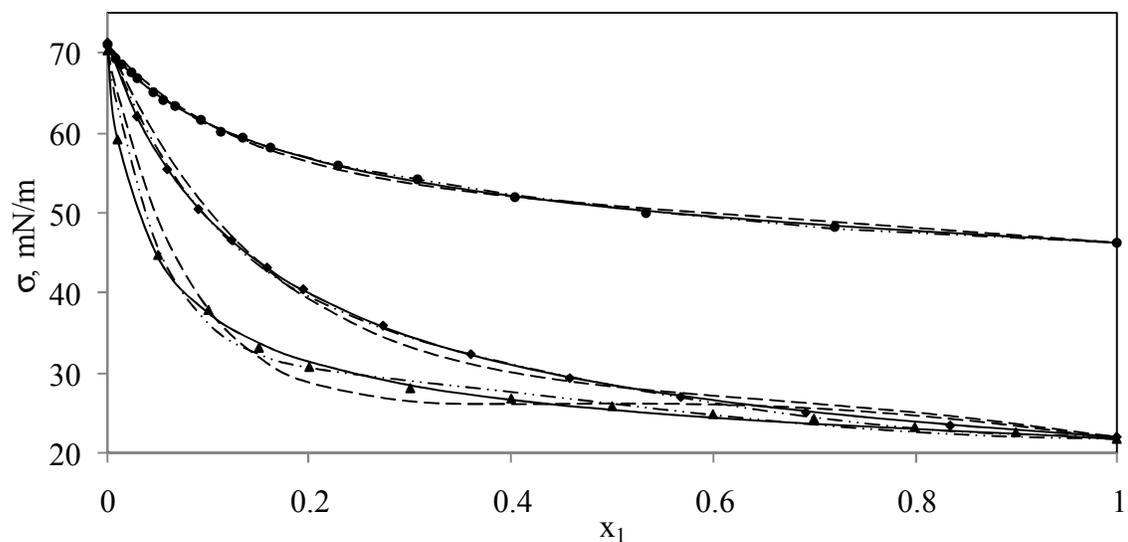


Figura 4.19 Tensión superficial de etilenglicol (1) + agua (2) a 303.15 K (●, Nakanishi y cols., 1971), metanol (1) + agua (2) a 303.15 K (◆, Vázquez y cols., 1995), y acetona (1) + agua (2) a 308.15 K (▲, Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---), MSTSW4S (-·-·-) y MTW2SIA (—).

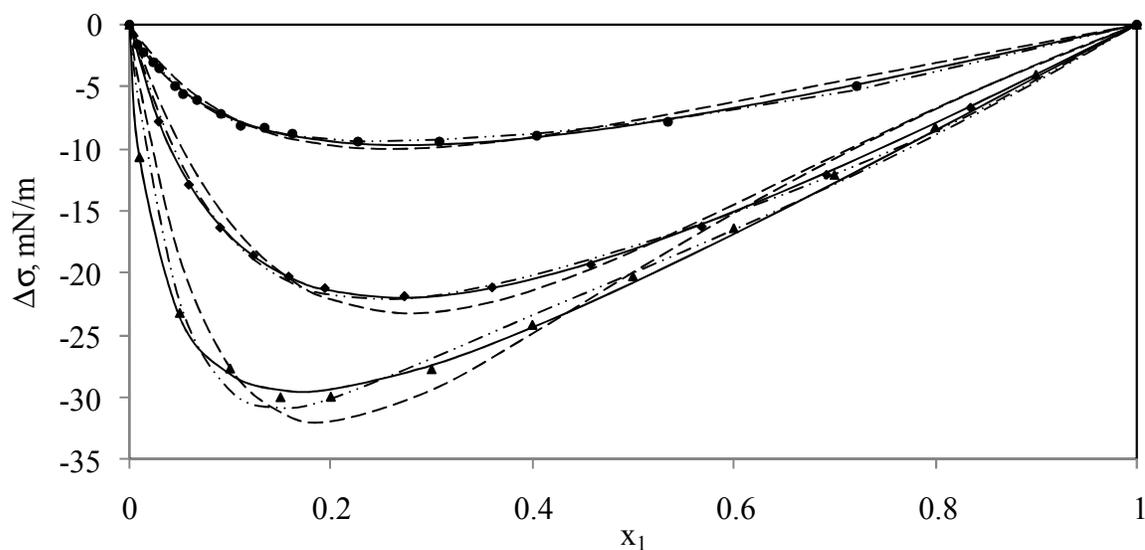


Figura 4.20 Desviación de la tensión superficial de etilenglicol (1) + agua (2) a 303.15 K (●, Nakanishi y cols., 1971), metanol (1) + agua (2) a 303.15 K (◆, Vázquez y cols., 1995), y acetona (1) + agua (2) a 308.15 K (▲, Enders y cols., 2007), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---), MSTSW4S (-·-·-) y MTW2SIA (—).

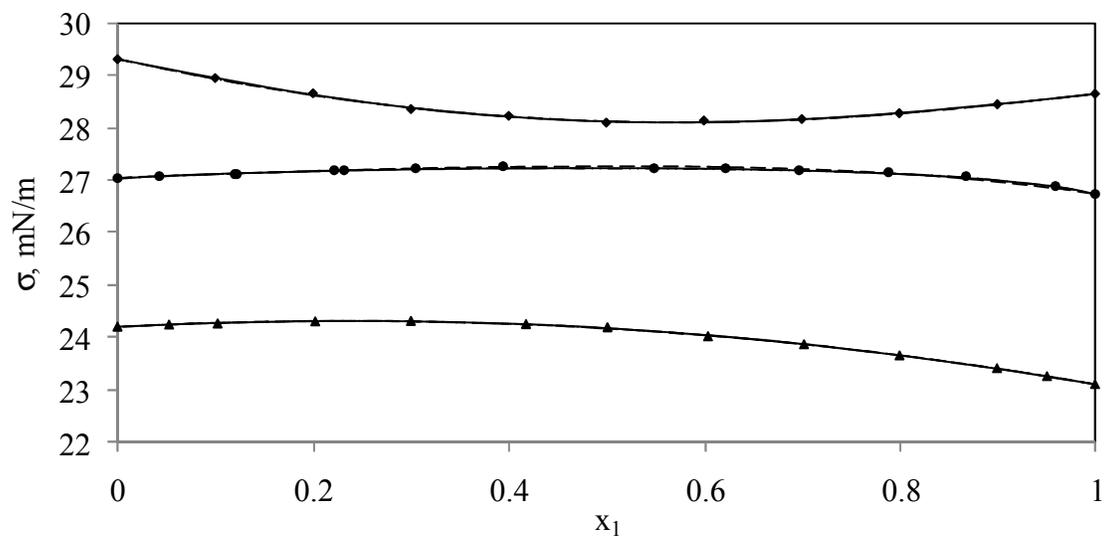


Figura 4.21 Tensión superficial a 298.15 K de tetrahidrofuran (1) + 1-octanol (2) (●, Piñeiro y cols., 2001), dimetil carbonato (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (◆, Deng y cols., 2006); butilamina (1) + n-butanol (2) (▲, Papaioannou y Panayiotou, 1994), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---), MSTSW4S (- ···) y MTW2SIA (—).

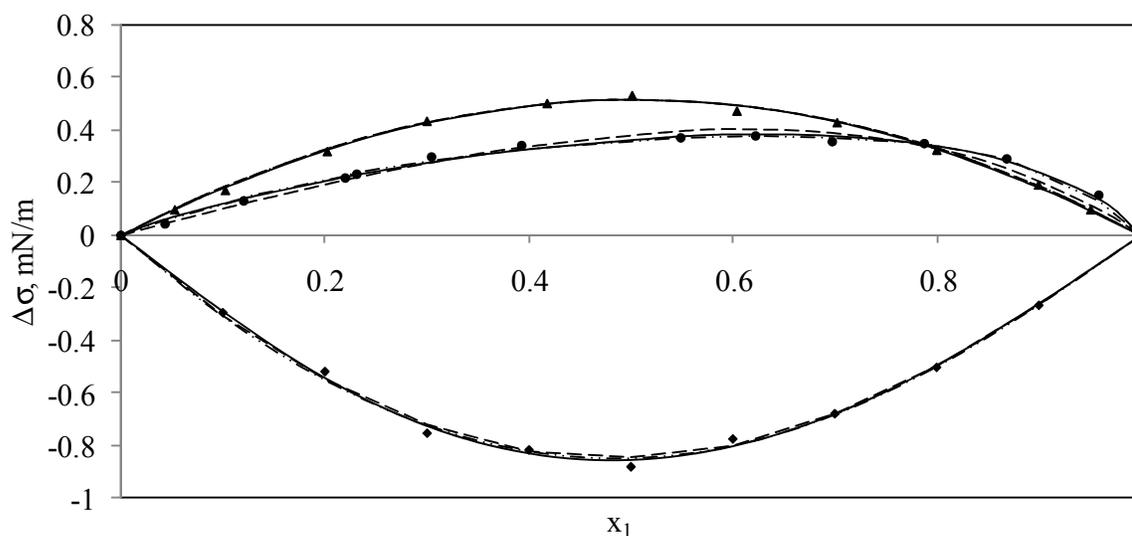


Figura 4.22 Desviación de la tensión superficial a 298.15 K de tetrahidrofuran (1) + 1-octanol (2) (●, Piñeiro y cols., 2001), dimetil carbonato (1) + 1,2,4-trimetilbenceno (2) (◆, Deng y cols., 2006); butilamina (1) + n-butanol (2) (▲, Papaioannou y Panayiotou, 1994), así como el ajuste de los modelos MSTSW3S (---), MSTSW4S (- ···) y MTW2SIA (—).

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para que los datos de tensión superficial obtenidos sean satisfactorios, es necesario que se tomen en consideración factores tales como el método con que se determina la tensión superficial, los detalles que a cada método corresponde, y el control de la temperatura. Para el método de volumen de gota, factores tales como el flujo del líquido, el tiempo en que se forman las gotas, y el diámetro del capilar son las variables características.

5.1 Materiales y mezclas

Se midió la tensión superficial de n-hexano + isooctano, isooctano + n-heptano, isooctano + n-octano, isooctano + 1-hexanol, isooctano + 1-heptanol, isooctano + 1-octanol, butanonitrilo + benceno, y etilacetato + benceno en todo el rango de fracción molar a temperaturas de 20°C a 40°C en incrementos de 5°C, para ello fueron utilizadas sin más purificación las sustancias enlistadas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Sustancias empleadas en este trabajo.

Sustancia	Marca	Pureza	Lote
n-hexano	J.T. Baker	99%	V21435
n-heptano	Fermont	99.9%	325431
n-octano	Sigma-Aldrich	99+%	01638BE
1-hexanol	Sigma-Aldrich	>99%	01363ED
1-heptanol	Fluka	>99%	435377/1
1-octanol	Aldrich	99+%	MI15393CI
isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	Fermont	99.96%	910340
etilacetato	Fermont	99.9%	921132
benceno	Sigma-Aldrich	>99.9%	19196BK
butanonitrilo	Aldrich	99+%	12797TJ

Se plantearon las mezclas binarias mencionadas arriba ya que sus tensiones superficiales no han sido reportadas en la literatura, además se buscó que las mezclas binarias estuvieran formadas por dos componente polares como las mezclas de benceno con butanonitrilo o etil acetato, o por dos componentes no polares como las mezclas de isooctano con los alcanos normales, o por un componente polar con uno no polar como las mezclas de 1-alcoholes con isooctano; con estas mezclas se buscó estudiar los respectivos comportamientos de la tensión superficial. Por otra parte, se midió la densidad de las mezclas ya mencionadas puesto que esta propiedad es un dato necesario para la determinación de la tensión superficial mediante el método de volumen de gota.

5.2 Densidad de las mezclas binarias

Para medir la densidad de las mezclas líquidas se utilizó un densímetro de tubo vibrante modelo DMA 5000 marca Anton Paar, que tiene una precisión de $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ y opera en el rango de temperaturas de 0 a 90 °C con precisión de $\pm 0.001^\circ\text{C}$. El densímetro no mide directamente la densidad, en vez de eso mide la frecuencia de resonancia de un tubo lleno con la muestra líquida en estudio; una vez medida esta propiedad, calcula la densidad a partir de la frecuencia de resonancia, la temperatura y la presión usando una ecuación de calibración. La medición y el control de la temperatura la realiza con dos termómetros de resistencia de platino Pt-100.

La densidad fue determinada bajo el siguiente procedimiento:

- a) Las mezclas se prepararon gravimétricamente utilizando una balanza analítica Ohaus modelo Voyager AS120S, con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g}$. Para esto se fijó un número de moles totales y con esta base se llevaron a cabo los cálculos para determinar los gramos de cada componente en la mezcla necesarios para obtener una composición específica. La cantidad de masa calculada para cada compuesto se agregó gota a gota a un matraz, colocando primero la sustancia menos volátil. Además, para minimizar las pérdidas por evaporación la preparación de la mezcla se hizo en frío.
- b) Antes de utilizar el densímetro es preciso lavarlo con agua grado HPLC, y posteriormente con acetona.

- c) Se seca la celda, utilizando el flujo de aire seco, dispuesto en el equipo.
- d) Una vez listo el equipo, se comprueba su validez midiendo la densidad del agua grado HPLC libre de aire a 20° C.
- e) Una vez comprobado, el equipo se limpia y seca nuevamente, para así determinar las densidades de las mezclas de interés en el intervalo de temperatura deseado. Con una jeringa limpia y seca se introduce la muestra al densímetro. La jeringa debe permanecer en la misma posición para actuar como sello y evitar la salida de la muestra o su evaporación. Las densidades fueron determinadas de 20°C hasta 40°C en intervalos de 5°C.

5.2.1 Principio de operación del densímetro de tubo vibrante

En el densímetro de tubo vibrante un tubo de vidrio en forma de U se hace oscilar por medio de una fuerza electromagnética, el objetivo es medir el periodo natural de vibración del tubo que contiene el líquido cuya densidad se desea conocer, y que es función de la masa del tubo y de la masa del líquido que contiene en su interior. De acuerdo a la Figura 5.1, el densímetro consta de un bloque aislante que sujeta los extremos del tubo y lo aísla de vibraciones externas. En la sección libre del tubo, hay dos magnetos montados y en la base del densímetro se localizan dos bobinas que se prolongan hasta los magnetos. Una fuente de energía eléctrica se conecta a la bobina de impulsión y el contador de frecuencia se conecta a la bobina de captación. El densímetro opera al activar la bobina de impulsión con la fuente de energía eléctrica, aplicando una fuerza en el magneto haciendo que el tubo vibre; un circuito de retroalimentación optimiza el tiempo entre cada pulso. Al vibrar transversalmente, el tubo hace que el segundo magneto se mueva entrando y saliendo de la bobina de captación, este movimiento induce una corriente en una frecuencia o periodo propio de la oscilación, el osciloscopio recibe esta señal y mide la frecuencia de resonancia del tubo. El periodo de oscilación (τ), definido como $\tau = 1/\text{frecuencia}$, del tubo más el líquido está relacionado a la densidad del líquido que él contiene a una temperatura dada mediante la siguiente ecuación (Caballero-Cerón, 2007).

$$\rho = C_{D1}(\tau^2 - C_{D2}) \quad (5.1)$$

Donde ρ es la densidad de la muestra y, C_{D1} y C_{D2} son las constantes de calibración. Para la determinación de estas constantes se utilizan dos fluidos de referencia de densidad conocida, para el DMA 5000 los fluidos de referencia fueron agua grado HPLC y aire.

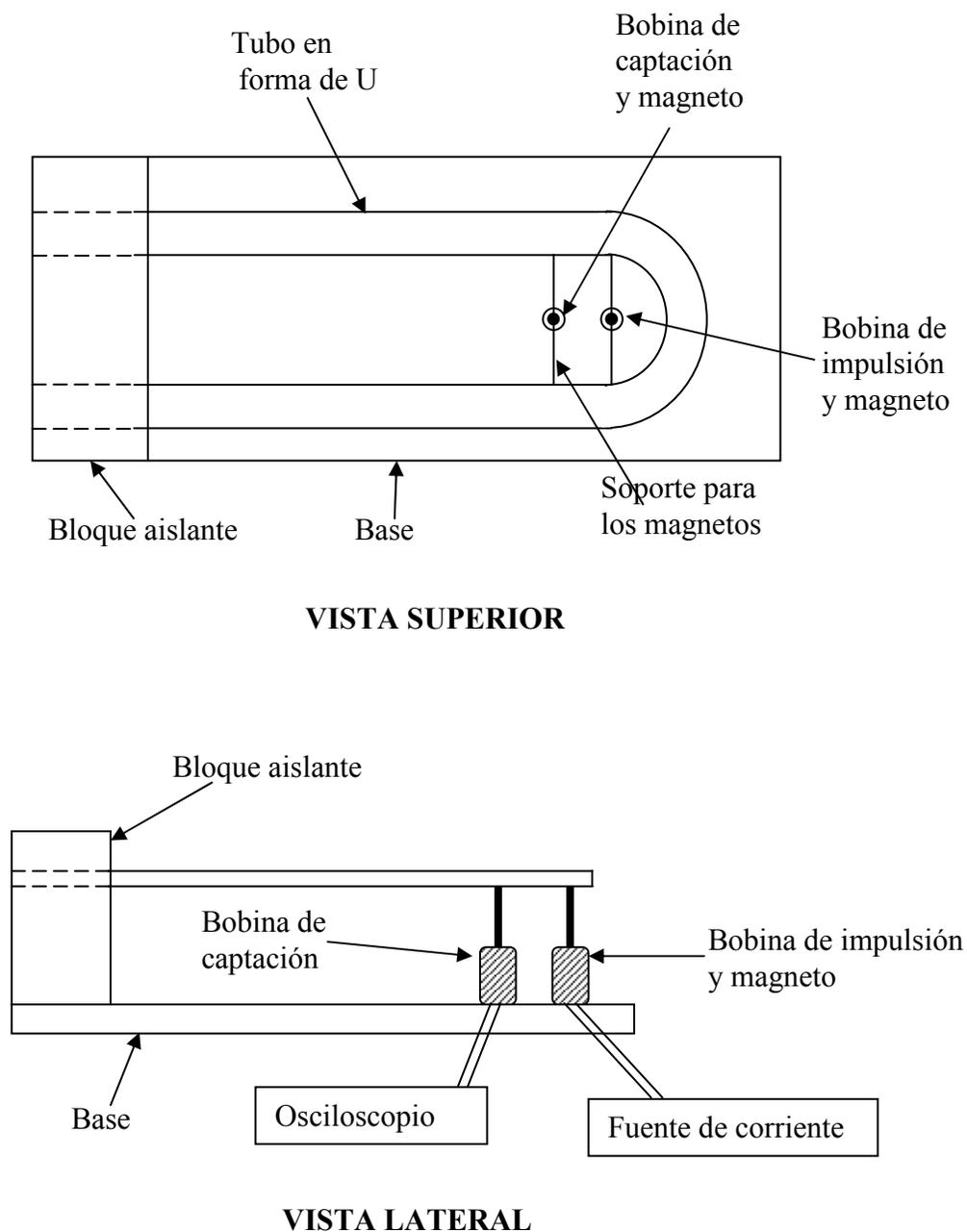


Figura 5.1 Diagrama esquemático de un densímetro de tubo vibrante.

5.3 Tensiómetro de volumen de gota TVT2

El principio de la técnica de volumen de gota es medir el volumen (o el peso) de una gota desprendida de un capilar con una sección transversal circular. La tensión superficial puede ser calculada del volumen de la gota (V) y el radio del capilar. El mecanismo del tensiómetro de volumen de gota TVT2 (Lauda, Alemania) es mostrado esquemáticamente en la Figura 5.2. Básicamente consta de dos partes principales, una unidad de medición que es la parte mecánica donde se llevan a cabo las formaciones de las gotas; y una unidad de control, que es donde se programa la velocidad a la que se formarán las gotas, el número de gotas por cada ciclo y el total de ciclos a realizar, también es en donde se registra el tiempo en el cual cada gota es desprendida, y la distancia que recorrió el émbolo de la jeringa para así hacer los cálculos pertinentes para obtener el valor de la tensión superficial. El software necesita como parámetro de entrada la densidad de la mezcla.

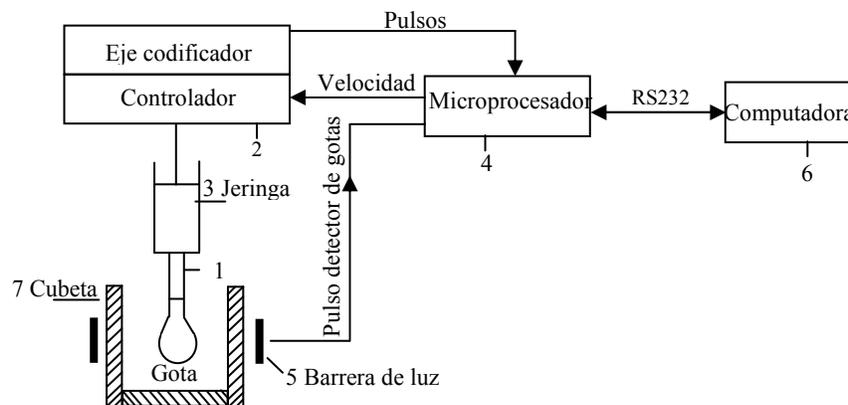


Figura 5.2 Esquema del mecanismo del tensiómetro de volumen de gota.

Las gotas en la punta de un capilar (1) son formadas por un sistema motor-codificador (2) a través de una jeringa (3); el movimiento es controlado por un microprocesador (4). Un sensor (5) dispuesto bajo el capilar posibilita el registro del momento del desprendimiento de las gotas. La conexión a la computadora (6), por medio

de una interfaz RS232C permite la elección de la velocidad del motor y el procedimiento de medición, además que realiza la transferencia de datos de volumen y tiempo de las gotas a la computadora. Las gotas desprendidas son colectadas en una cubeta (7) de la cual la temperatura puede ser controlada en un amplio rango de temperatura.

5.3.1 Sistema de dosificación y determinación del volumen de la gota

La formación de las gotas es controlada mediante un motor que está directamente conectado a un eje codificador, el cuál mueve el pistón de la jeringa vía dos husillos. El volumen de la gota es determinado del número de cuentas del codificador, midiendo el movimiento de sus husillos, y del diámetro de la jeringa. Tomando en cuenta la precisión del sistema motor-codificador, los husillos y la jeringa, el volumen puede ser medido con una exactitud total de $\pm 0.01\mu\text{l}$.

5.3.2 Detección del desprendimiento de la gota

La separación de las gotas del capilar es detectado por un sensor optoelectrónico en el cual las gotas pasan iniciando el registro del tiempo generado por la computadora. El tiempo de la formación de la gota y el volumen de la gota son enviados a la computadora para ser registrados.

5.3.3 Control de la temperatura

El control de la temperatura de la jeringa y la cubeta fue realizado por un baño recirculador marca VWR modelo 1162. El equipo opera a temperaturas que estén en el rango de 10 a 60°C (con una chaqueta especial incluso hasta 90°C). La jeringa, que está insertada en un bloque de acrílico hueco, puede ser llenada fácilmente con el líquido cuya tensión superficial requiere ser determinada. Cabe mencionar que la temperatura de la jeringa se mantiene constante porque el agua de atemperamiento está en constante circulación a través de los huecos que contiene el bloque, y éste está conectado al circuito de agua vía un acoplamiento sellado. La temperatura se midió en la cámara de medición, en un punto cercano a la boquilla del capilar donde las gotas son formadas y desprendidas, con un termómetro digital marca UEi modelo DT150 que usa un termopar tipo K, con una precisión de 0.1% de la temperatura a la cual se lleva a cabo la medición.

5.3.4 Capilares

Los capilares acoplados a las jeringas son de acero, cilíndricos, con diámetros en el rango de 1.2 a 3.4 mm. Para determinar la tensión interfacial de dos líquidos inmiscibles, cuando la densidad del líquido que está dentro de la jeringa es menor que la del líquido que lo rodea, pueden ser usados los así denominados capilares inversos.

Las tensiones superficiales se determinaron con una jeringa de 2.5 ml y un capilar de 2.77 mm de diámetro. El uso de jeringas de mayor capacidad incrementa el número de repeticiones a realizar pero disminuye la exactitud de los datos, mientras que las jeringas de menor volumen disminuyen el número de réplicas pero aumentan la exactitud de los resultados (Lauda, 1993). Usar capilares pequeños ayuda a que incrementen el número de gotas que se puedan formar, pero resulta en una disminución de la exactitud.

5.3.5 Opciones de medición

El tensiómetro automático de volumen de gota TVT2 puede ser aplicado en dos principales versiones. La versión clásica o dinámica está basada en un flujo continuo de líquido con el movimiento del pistón de la jeringa a una velocidad constante. Después que una gota ha sido formada, y alcanzado su peso crítico, ésta se separa y la siguiente gota se empieza a formar. La velocidad de dosificación permite el control de la formación de las gotas en un rango de tiempo de 0.3 segundo hasta 30 minutos para gotas de 10 μl . Como resultado de estos experimentos, se obtiene la tensión interfacial como una función del tiempo de formación de la gota. El equipo permite elegir la velocidad a la cual las gotas se forman, y para esto hay dos opciones; la primera es que la gota se forme a una velocidad constante entre 0.07 s/ μl y 16.21 s/ μl , y la otra es aplicar la formación lenta (Drop Slow Down), en ésta la razón de flujo durante la creación de la gota disminuye hasta en un factor de 20 inmediatamente antes del desprendimiento de la gota, y se puede elegir entre 0.07 s/ μl y 0.8 s/ μl .

Otra versión es el así llamado procedimiento cuasiestático. Este consiste de un proceso de dos pasos y es aplicable sólo cuando el sistema contiene sustancias activas superficiales, tales como surfactantes, polímeros o mezclas de ellos. En el primer paso, una gota con un volumen definido es formada de manera rápida. Este volumen debe ser más

pequeño que el volumen crítico correspondiendo a la tensión superficial actual en la superficie de la gota. Después de que se detiene el flujo de líquido, la gota tiene un volumen constante y solamente la tensión superficial disminuye debido a la adsorción de las sustancias activas superficiales. Previendo que el volumen elegido en el primer paso no sea tan pequeño, la gota se desprenderá después de que una cierta tensión superficial haya sido alcanzada, relacionada a su volumen. Después de la separación del capilar, la siguiente gota es formada con el mismo volumen y el procedimiento empieza de nuevo.

5.3.6 Cálculo de la tensión superficial

Del volumen de la gota la tensión superficial σ es determinada vía la Ecuación (5.2), donde a es la constante del capilar definida por la Ecuación (2.5), y $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad de las dos fases adyacentes, g es la aceleración de la gravedad, V es el volumen de la gota y $2r_{cap}$ es el diámetro externo del capilar. La función $f(r_{cap}/a)$ denota una función corrección necesaria para relacionar la tensión superficial al volumen de la gota desprendida.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g V}{2\pi r_{cap} f(r_{cap}/a)} \quad (5.2)$$

$$a = (2\sigma/\Delta\rho g)^{1/2} \quad (2.5)$$

La exactitud total de la determinación de σ depende directamente de la exactitud de las mediciones del volumen de la gota (V), el diámetro del capilar y la diferencia de densidad.

Para el factor de corrección, el equipo emplea la expresión de Wilkinson (1972), que reordenada resulta:

$$r_{cap}/a = Z \left(A_W + Z \left(B_W + Z \left(C_W + Z D_W \right) \right) \right) + E_W \quad (5.3)$$

con $A_W = 0.50832$, $B_W = 1.5257$, $C_W = -1.2462$, $D_W = 0.60642$, $E_W = -0.0115$, y

$$Z = r_{cap}/V^{1/3}$$

De la Ecuación (2.5) la tensión superficial se puede expresar:

$$\sigma = \frac{a^2 \Delta \rho g}{2} \quad (5.4)$$

El software del tensiómetro TVT2 calcula la tensión superficial de la siguiente manera. Del volumen promedio de la gota se calcula el valor de Z , con la Ecuación (5.3) se determina el valor de r_{cap}/a , y como se conoce el radio del capilar, entonces se puede determinar el valor de la constante, a . Y con esta constante en la Ecuación (5.4) se obtiene la tensión superficial.

5.3.7 Efectos hidrodinámicos

Se le llama efecto hidrodinámico al fenómeno que ocurre cuando las gotas son formadas demasiado rápido, es decir en un tiempo menor a 20 segundos. Esto conduce a cambios significativos en los volúmenes medidos de las gotas y por lo tanto en los valores de la tensión superficial. Las consecuencias del efecto hidrodinámico podrían ser ya sea que incremente el volumen de las gotas que se desprenden y simulen una tensión superficial mayor, o que las gotas se rompan o desprendan antes de alcanzar su volumen crítico y resulte en una tensión superficial menor.

La tensión superficial o interfacial de líquidos puros y de mezclas que no contengan sustancias tensoactivas debe ser independiente del tiempo. Miller y cols. (1998) estudiaron la dependencia de la tensión superficial con el tiempo, producto de los efectos hidrodinámicos. Para evitar dichos efectos ellos recomiendan que las gotas se formen con un tiempo mínimo de 30 segundos. En caso de que la formación sea en un tiempo menor, se podrían adoptar correcciones para obtener la tensión superficial real, es decir, el valor obtenido tiene que ser multiplicado por un factor X , de tal forma que $\sigma = X\sigma^*$, donde σ^* es la tensión superficial incorrecta puesto que fue determinada bajo efectos hidrodinámicos. Miller y cols. (1998) proponen para líquidos de bajas viscosidades ($<5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$):

$$X = \left[1 - \frac{\beta_1 + \beta_2 r_{cap}}{t} \right] \quad (5.5)$$

con $\beta_1 = 0.0008 \text{ s}$, $\beta_2 = 0.0041 \text{ s cm}^{-1}$ y t el tiempo en que se forma la gota.

Y para líquidos de mayor viscosidad:

$$X = \left[1 - \frac{\beta_3 \ln(\eta) + \beta_4}{t} \right] \quad (5.6)$$

Con

$$\begin{aligned} \beta_3 &= 0.0028r_{cap} + 0.0145 \\ \beta_4 &= 0.0134r_{cap} + 0.0096 \end{aligned} \quad (5.7)$$

r_{cap} es dado en mm y la viscosidad η en $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Para demostrar la validez de éstas, realizaron los cálculos para 4 radios de capilares y para líquidos de viscosidades de hasta 30 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

5.3.8 Procedimiento de medición

1. Las mezclas se prepararon gravimétricamente utilizando una balanza analítica Ohaus modelo Voyager AS120S, con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. Para esto se fijó un número de moles totales y con esta base se llevaron a cabo los cálculos para determinar los gramos de cada componente en la mezcla necesarios para obtener una composición específica. La cantidad de masa calculada para cada compuesto se agregó gota a gota a un matraz, colocando primero la sustancia menos volátil. La preparación de la mezcla se hizo en frío para minimizar las pérdidas por evaporación. Se preparó una cantidad suficiente tal que se pudiera medir tanto la densidad como la tensión superficial a la misma muestra.
2. Para asegurar el equilibrio entre el líquido y el vapor, se introduce cerca de 2 ml de la muestra dentro de la cubeta; esto minimiza los cambios locales en temperatura y composición de la mezcla causado por la evaporación en la superficie de la gota.
3. Una vez asegurado que la jeringa está del todo limpia y seca, ésta se llena evitando que contenga burbujas de aire.
4. La jeringa se inserta en el bloque de acrílico de atemperamiento, que a su vez se monta en la unidad de medición del TVT2.
5. Ya que la jeringa esté en su lugar en la unidad de medición, espere por lo menos 10 minutos para que tanto la jeringa como la cámara de medición, de la cual forma parte la cubeta, alcancen el equilibrio térmico.

6. Establezca los datos que el TVT2 necesita para la determinación de la tensión superficial. Si va a trabajar en modo Dinámico, es recomendable que las gotas del primer ciclo (las que se forman con el menor tiempo) se desarrollen en un tiempo mínimo de 30 segundos por cada gota. Establezca la razón de flujo para el primero y el último de los ciclos, así como también el número de gotas (se aconseja como mínimo cinco gotas) y el de ciclos o repeticiones a realizar (mínimo 10 ciclos).
7. Si la medición es en el modo Cuasiestático, lo que se debe establecer es el volumen de las gotas en el primer ciclo, además de la razón de reducción del volumen de las gotas para los ciclos subsecuentes.
8. Una vez establecidos todos los parámetros necesarios, puede proceder a la medición de la tensión superficial.
9. Al término de la medición se realizó la limpieza de la cubeta y de la jeringa, para esto dichas partes fueron enjuagadas primero tres veces con agua, y posteriormente con metanol. El émbolo y el capilar fueron desensamblados de la jeringa para poder ser limpiados eficientemente. Las trazas de metanol fueron eliminadas con una corriente de aire caliente.

Para mayores detalles sobre el funcionamiento del tensiómetro TVT2 véase el anexo B. Cabe mencionar que para establecer el tiempo de equilibrio térmico del paso 4 arriba mencionado, así como también el número de gotas y de ciclos de medición del paso 5, se realizaron mediciones manteniendo variables estos parámetros. Los resultados se muestran en el anexo C.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se determinó la tensión superficial de las siguientes mezclas a temperaturas entre 293.15 K y 313.15 K, a excepción de la mezcla formada con n-hexano en el cual el intervalo de temperatura fue desde 293.15 K hasta 303.15 K, esto por problemas técnicos durante la operación del tensiómetro.

2,2,4-Trimetilpentano		1-Hexanol
2,2,4-Trimetilpentano		1-Heptanol
2,2,4-Trimetilpentano		1-Octanol
2,2,4-Trimetilpentano		n-Hexano
2,2,4-Trimetilpentano	+	n-Heptano
2,2,4-Trimetilpentano		n-Octano
Etil acetato		Benceno
Butanonitrilo		Benceno

6.1 Tensión superficial

En la Tabla 6.1 se muestran los valores experimentales para la tensión superficial de los componentes puros de la mezcla, comparados con valores reportados en la literatura.

En las Figuras 6.1 a 6.8 se muestra la tensión superficial versus la composición del correspondiente componente de menor tensión superficial para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo. Además, la tensión superficial fue ajustada al modelo de adsorción propuesto en la sección 3.1.3; la curva de dicho ajuste se muestra

también en dichas figuras, así como también se muestran las curvas de los ajustes con los modelos Langmuir extendido y un polinomio tipo Redlich-Kister. De dichas figuras se puede observar que para estos sistemas los tres modelos ajustan los datos experimentales de manera similar, salvo que para el modelo tipo Redlich-Kister fueron necesarios más de dos parámetros para obtener resultados comparables a los de los modelos de adsorción propuesto y de Langmuir extendido.

Cabe hacer notar que en el caso de la mezcla butanonitrilo + benceno, que es un caso especial en donde se presenta aneutropía, los modelos de adsorción y de Langmuir extendido presentan problemas para ajustar los datos experimentales mientras que el modelo tipo Redlich-Kister ajusta adecuadamente dichos datos con errores promedio menores a 0.1%. Las Figuras 6.8 y 6.16 no muestran la curva de ajuste del modelo de Langmuir extendido dado que no se encontró un ajuste adecuado. Para este sistema en especial los datos experimentales también se ajustaron al modelo MSTSW3S con el que se obtuvo resultados prácticamente iguales a los del modelo tipo Redlich-Kister y es por eso que de los dos modelos sólo se observa una sola línea en las figuras arriba mencionadas ya que las curvas de ajuste de ambos modelos están traslapadas.

Los parámetros de ajuste del modelo de adsorción, K y Q y los correspondientes errores promedio, máximo y las desviaciones estándar, calculados como en el capítulo 4, para cada una de las mezclas se concentran en la Tabla 6.2. Los valores de los parámetros que se presentan fueron obtenidos con el método Marquardt en el programa SAS®

Los valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para cada mezcla y sus correspondientes desviaciones se encuentran en el anexo D.

Tabla 6.1 Tensión superficial experimental, σ^{exp} , de los componentes puros comparada con valores de la literatura, σ^{lit} , desde 293.15 K hasta 313.15 K.

Compuesto	T(K)	σ^{exp}	σ^{lit}	Compuesto	T(K)	σ^{exp}	σ^{lit}
		(mN/m)	(mN/m) ^a			(mN/m)	(mN/m) ^a
2,2,4-Trimetilpentano	293.15	19.13	19.06	n-Heptano	293.15	20.17	20.21
	298.15	18.62			298.15	19.64	19.70
	303.15	18.16	18.19		303.15	19.13	19.17
	308.15	17.69			308.15	18.65	
	313.15	17.23	17.19		313.15	18.15	18.19
1-Hexanol	293.15	26.23	26.30	n-Octano	293.15	21.89	21.82
	298.15	25.72			298.15	21.35	
	303.15	25.22	25.40		303.15	20.84	20.79
	308.15	24.77			308.15	20.32	
	313.15	24.31	24.60		313.15	19.82	19.78
1-Heptanol	293.15	26.99	26.90	Benceno	293.15	29.22	29.24
	298.15	26.51			298.15	28.52	
	303.15	26.12	26.10		303.15	27.81	27.85
	308.15	25.73			308.15	27.14	
	313.15	25.35	25.40		313.15	26.45	26.46
1-Octanol	293.15	27.60	27.50	Butanonitrilo	293.15	27.35	27.48
	298.15	27.13			298.15	26.80	
	303.15	26.67	26.70		303.15	26.23	26.43
	308.15	26.29			308.15	25.65	
	313.15	25.95	25.91		313.15	25.15	25.19
n-Hexano	293.15	18.87	18.50	Etil acetato	293.15	24.11	24.30
	298.15	18.39			298.15	23.50	
	303.15	17.90	17.52		303.15	22.90	23.00
					308.15	22.35	
					313.15	21.73	21.70

^a Wohlfarth y Wohlfarth, 1997.

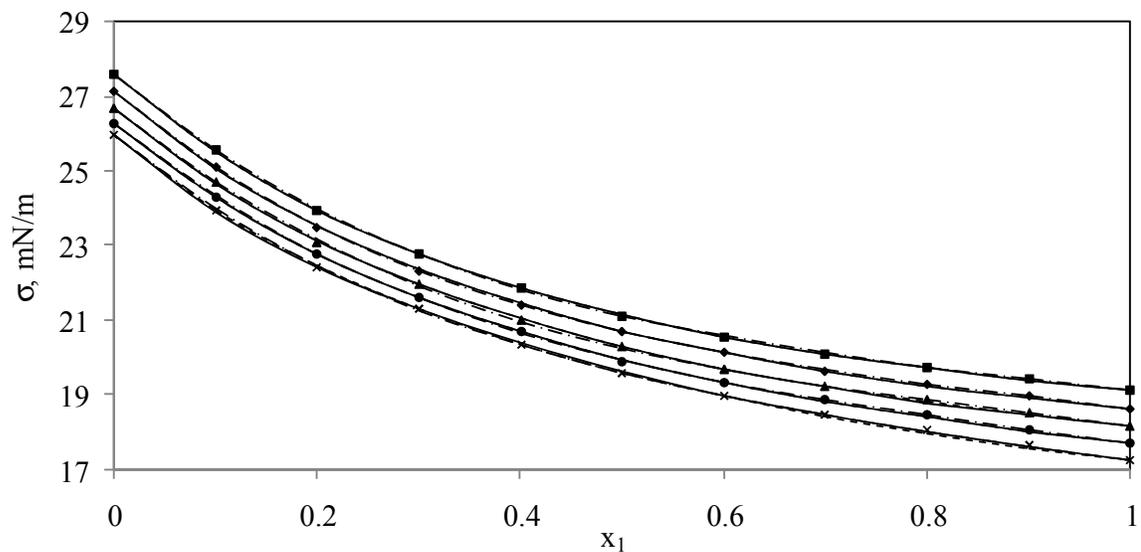


Figura 6.1 Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

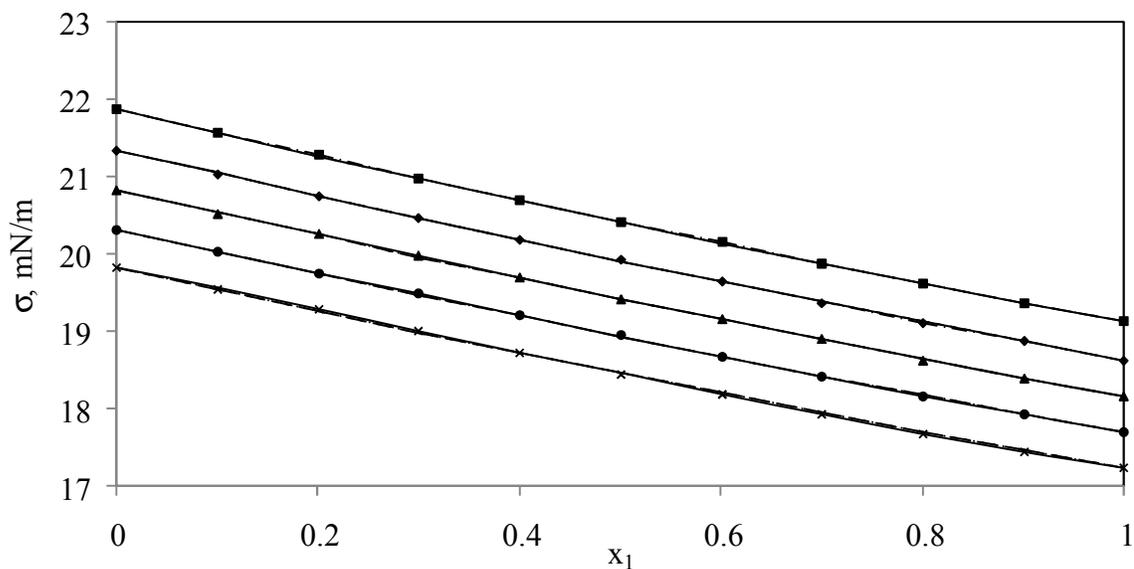


Figura 6.2 Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

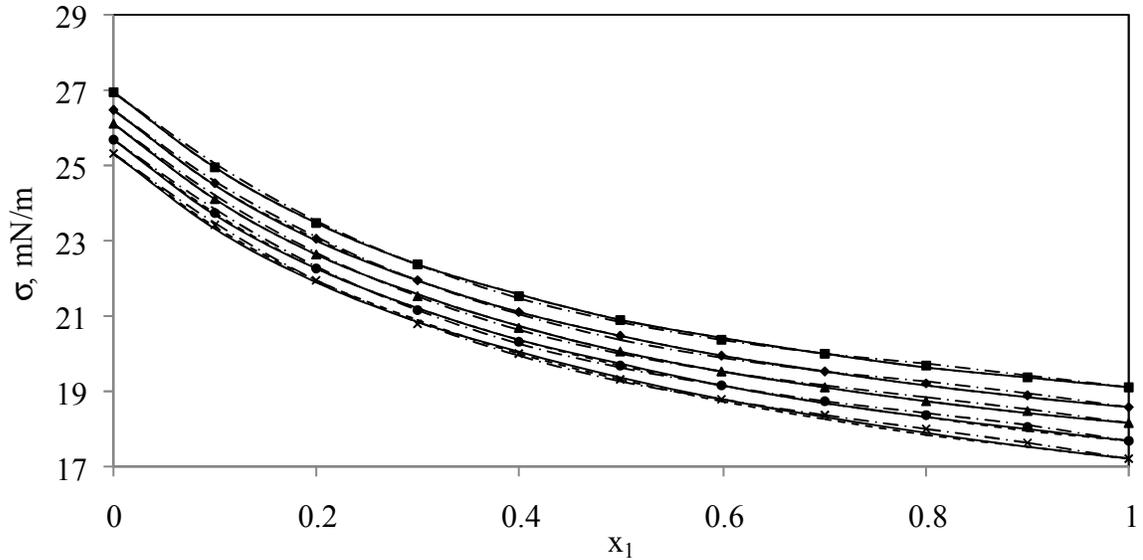


Figura 6.3 Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

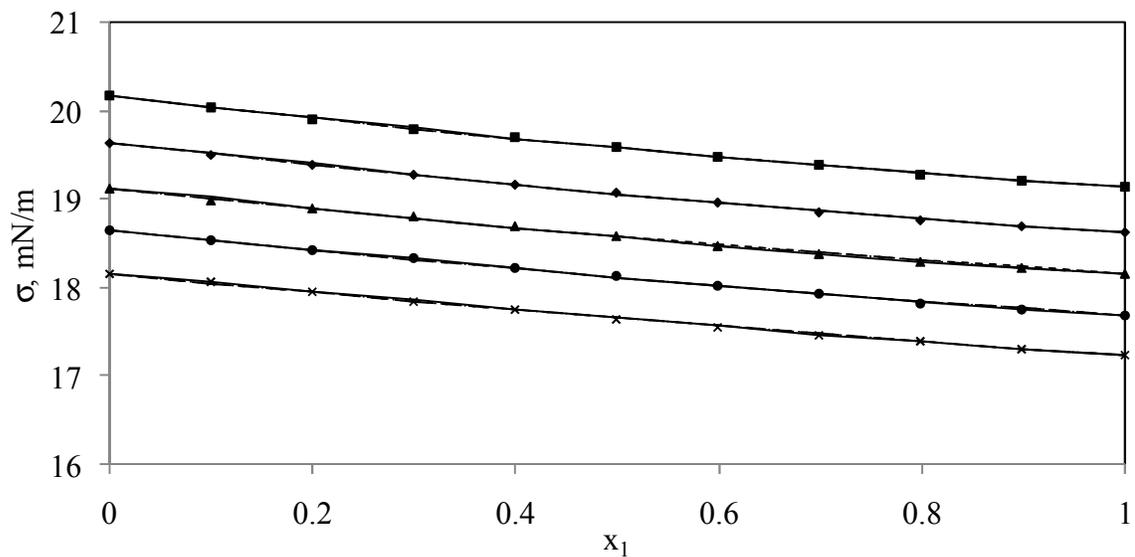


Figura 6.4 Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

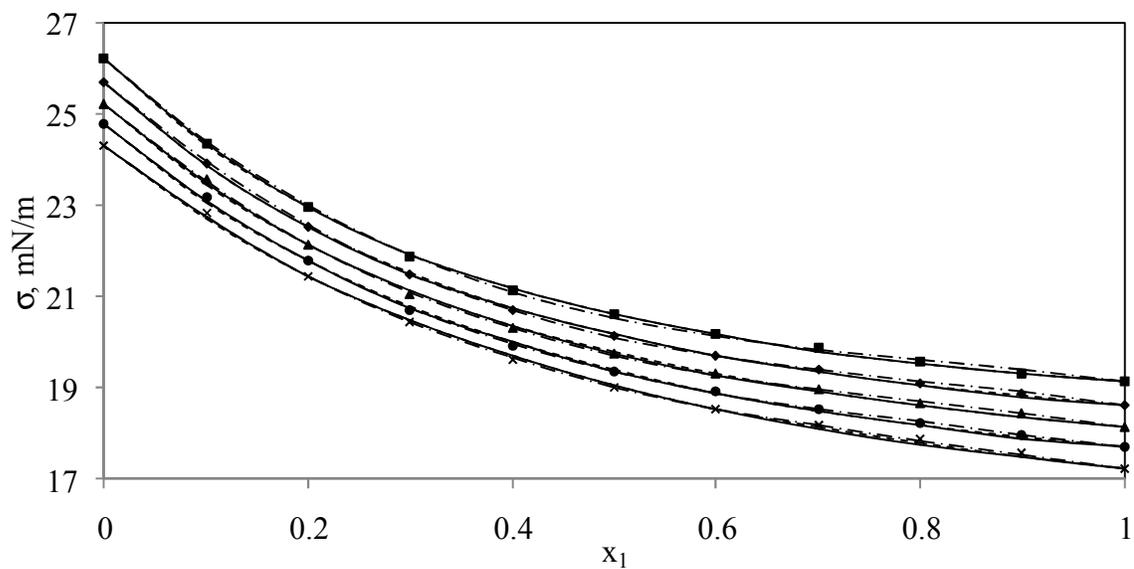


Figura 6.5 Tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

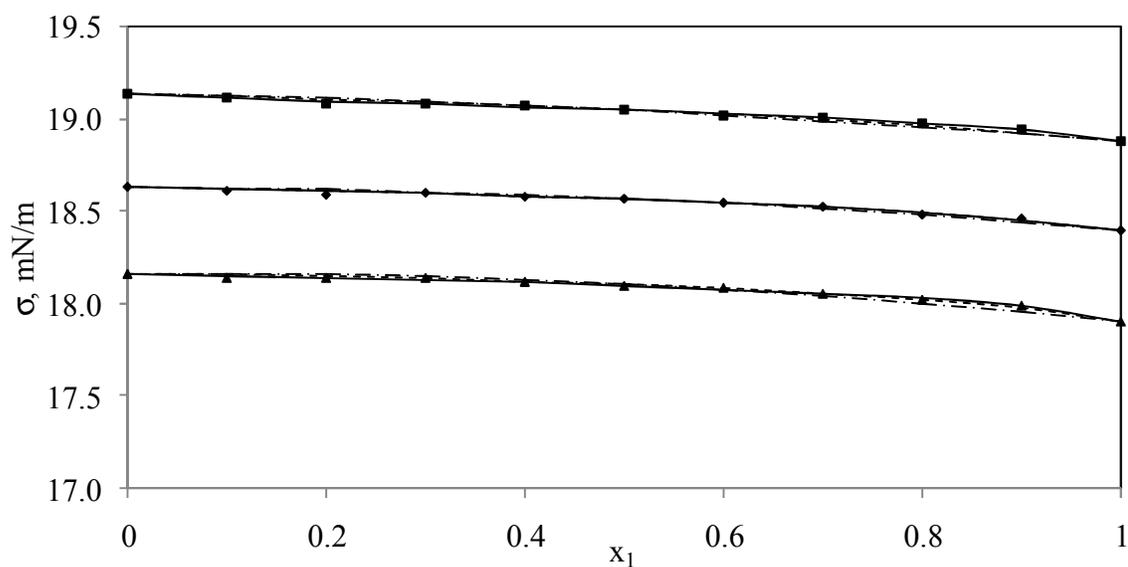


Figura 6.6 Tensión superficial de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

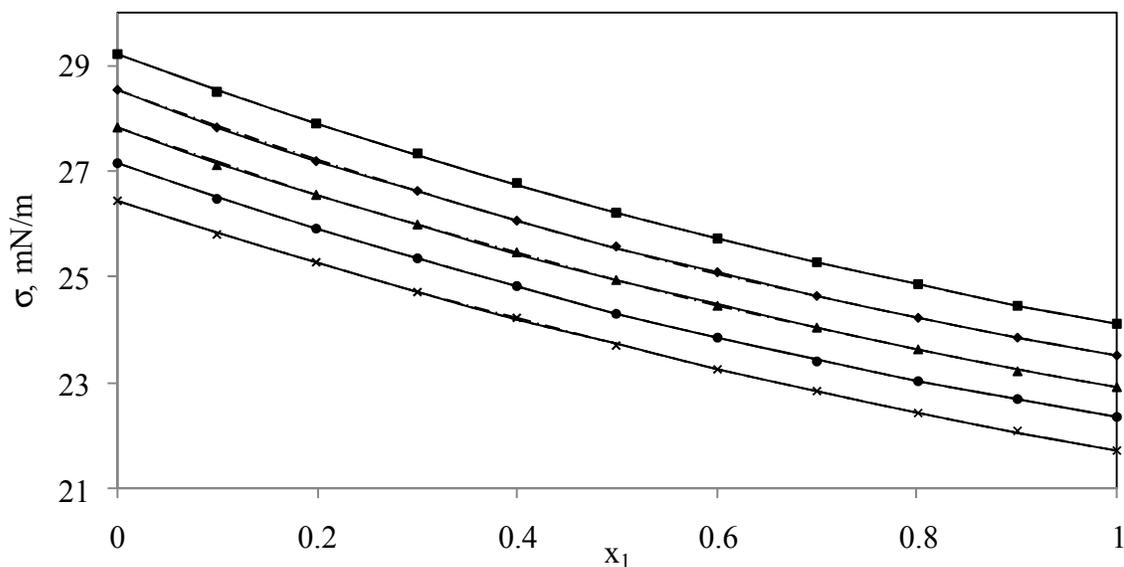


Figura 6.7 Tensión superficial de etil acetato (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

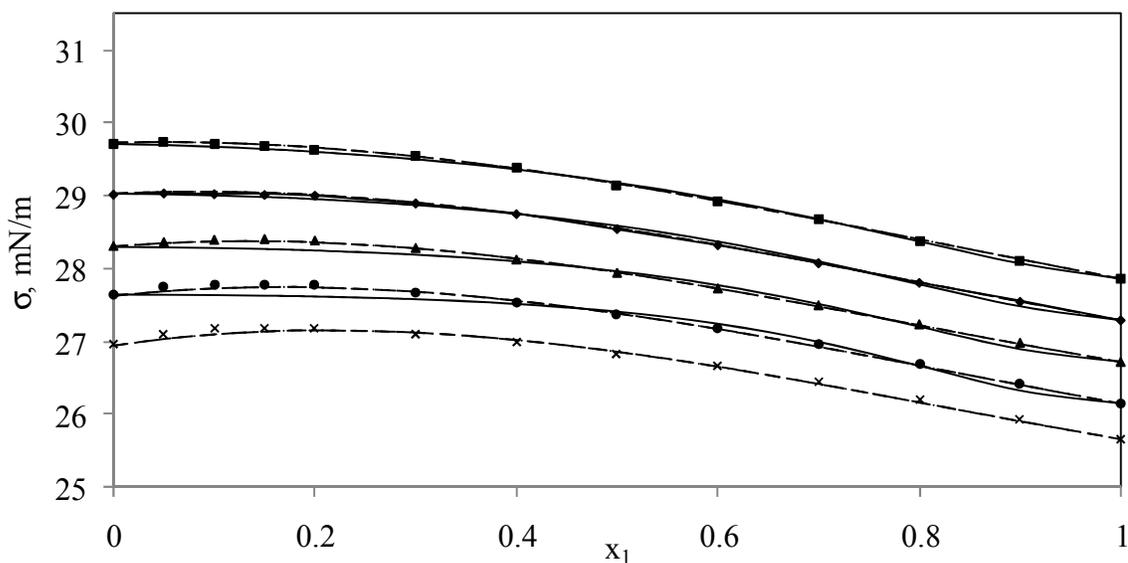


Figura 6.8 Tensión superficial de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), MSTSW3S (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

Tabla 6.2 Parámetros de ajuste, K y Q , error promedio, error máximo y desviación estándar, s , del modelo de adsorción para la tensión superficial de las mezclas estudiadas.

Sistema	T°C	K	Q	Error	Error máx.	s
2,2,4-Trimetilpentano + 1-Octanol	20	3.0599 (± 0.0288)	1.0436 (± 0.0084)	0.09	0.22	0.08
	25	2.9361 (± 0.0378)	1.0325 (± 0.0116)	0.13	0.37	0.11
	30	2.8291 (± 0.0411)	1.0291 (± 0.0133)	0.15	0.46	0.15
	35	2.6524 (± 0.0314)	1.0057 (± 0.011)	0.14	0.34	0.12
	40	2.5118 (± 0.0228)	0.9831 (± 0.0085)	0.11	0.31	0.11
2,2,4-Trimetilpentano + n-Octano	20	1.1089 (± 0.0034)	0.9945 (± 0.0034)	0.03	0.09	0.03
	25	1.0933 (± 0.0057)	0.9919 (± 0.0059)	0.02	0.07	0.03
	30	1.1077 (± 0.0071)	1.0106 (± 0.0073)	0.02	0.07	0.02
	35	1.0852 (± 0.0061)	1.0215 (± 0.0065)	0.03	0.07	0.02
	40	1.0882 (± 0.0043)	1.0491 (± 0.0046)	0.02	0.07	0.02
2,2,4-Trimetilpentano + 1-Heptanol	20	2.8558 (± 0.0231)	1.0335 (± 0.0076)	0.07	0.21	0.07
	25	2.7469 (± 0.0274)	1.0232 (± 0.0094)	0.09	0.30	0.10
	30	2.6661 (± 0.0269)	1.0098 (± 0.0096)	0.10	0.28	0.10
	35	2.5068 (± 0.0358)	0.9866 (± 0.0137)	0.16	0.38	0.14
	40	2.3738 (± 0.0426)	0.9715 (± 0.0174)	0.21	0.42	0.18
2,2,4-Trimetilpentano + n-Heptano	20	1.1481 (± 0.0214)	1.0197 (± 0.0214)	0.04	0.09	0.03
	25	1.1587 (± 0.0193)	1.0475 (± 0.0194)	0.03	0.08	0.03
	30	1.1763 (± 0.0350)	1.0827 (± 0.0354)	0.05	0.14	0.05
	35	1.0967 (± 0.0231)	1.0652 (± 0.0248)	0.04	0.11	0.03
	40	1.0135 (± 0.0098)	1.0490 (± 0.0113)	0.02	0.04	0.01
2,2,4-Trimetilpentano + 1-Hexanol	20	2.8154 (± 0.0313)	1.0721 (± 0.0109)	0.10	0.24	0.08
	25	2.6636 (± 0.0410)	1.0612 (± 0.0153)	0.14	0.31	0.11
	30	2.5177 (± 0.0580)	1.0683 (± 0.0233)	0.22	0.41	0.18
	35	2.3650 (± 0.0510)	1.0646 (± 0.0222)	0.22	0.50	0.18
	40	2.1239 (± 0.0531)	1.0472 (± 0.0264)	0.27	0.57	0.23
n-Hexano + 2,2,4-Trimetilpentano	20	0.6148 (± 0.0267)	0.7836 (± 0.0424)	0.02	0.07	0.02
	25	0.4519 (± 0.0215)	0.9629 (± 0.0475)	0.02	0.07	0.02
	30	0.4218 (± 0.0166)	0.8538 (± 0.0369)	0.02	0.05	0.02

Tabla 6.2 Continuación.

Sistema	T°C	K	Q	Error		
				Error max.	s	
Etilacetato + Benceno	20	1.2886 (± 0.0119)	1.0150 (± 0.0105)	0.05	0.18	0.06
	25	1.3142 (± 0.0066)	1.0094 (± 0.0057)	0.03	0.10	0.04
	30	1.2726 (± 0.0116)	1.0128 (± 0.0103)	0.06	0.15	0.05
	35	1.3035 (± 0.0113)	1.0276 (± 0.0098)	0.05	0.16	0.05
	40	1.2380 (± 0.0079)	1.0131 (± 0.0072)	0.04	0.11	0.03
Butanonitrilo + Benceno	20	0.4121 (± 0.0167)	1.3488 (± 0.0456)	0.08	0.17	0.05
	25	0.3494 (± 0.0236)	1.4391 (± 0.0747)	0.11	0.23	0.07
	30	0.2725 (± 0.0433)	1.5455 (± 0.1672)	0.20	0.43	0.15
	35	0.1908 (± 0.0520)	1.6754 (± 0.2638)	0.26	0.58	0.21

El parámetro K del modelo de adsorción, como ya se explicó anteriormente, mide la tendencia de adsorción del componente de menor tensión superficial y es mayor conforme la diferencia de tensión superficial también lo es. De esto se desprende que para las mezclas que contienen alcohol, este parámetro es de mayor magnitud que para las mezclas que contienen un alcano, como se puede apreciar en la Tabla 6.2. La migración de las moléculas de 2,2,4-trimetilpentano hacia la superficie de la mezcla líquida es mayor conforme aumenta la longitud de la cadena del alcohol y su respectiva tensión superficial. El valor del parámetro K es en el orden 1-hexanol < 1-heptanol < 1-octanol, ya que entre más grande sea el valor de la tensión superficial, mayor será las interacciones intermoleculares del alcohol y más fácilmente se desplazarán hacia la superficie las moléculas de 2,2,4-trimetilpentano, de menor tensión superficial. Las mezclas de 2,2,4-trimetilpentano con alcanos parecen ser homogéneas ya que el valor de K está cercano a la unidad, a excepción de la mezcla que contiene n-hexano. El efecto de la temperatura sobre el parámetro K es más notorio en las mezclas que contienen alcohol, disminuyendo dicho parámetro cuando se aumenta la temperatura.

Además, el parámetro K para el sistema acetato de etilo + benceno indica que la adsorción del acetato de etilo se realiza de manera más controlada, en comparación con los sistemas con alcohol arriba mencionados. Sin embargo, el modelo de adsorción no es capaz

de ajustar adecuadamente la tensión superficial de la mezcla butanonitrilo + benceno, ya que se trata de un caso de aneutropía, en el que se presenta un máximo en el valor de la tensión superficial como se puede ver en la Figura 6.8; en ésta y en la Figura 6.16 no se observa el ajuste del modelo de adsorción para 40 °C ya que no se encontró un ajuste adecuado. Además se puede apreciar en dichas figuras que con el modelo MSTSW3S se obtiene mejores resultados con errores inferiores a 0.1%. Vale la pena señalar que para todos los sistemas, el parámetro Q adquiere valores muy próximos a la unidad, mostrando además un efecto pequeño con respecto a la temperatura.

6.2 Desviación de la tensión superficial

Las propiedades de exceso o las desviaciones de la propiedad con respecto a un comportamiento lineal pueden describir los procesos que tienen lugar en la mezcla y cuantificar la no idealidad de dicha mezcla. Entre las causas de la no idealidad pueden destacarse las interacciones moleculares y los efectos estructurales.

Una propiedad de exceso es la diferencia entre la magnitud real de la propiedad y el valor que tendría a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición si su comportamiento fuese ideal. Sin embargo, para la tensión superficial el comportamiento ideal no está bien establecido (Teixeira y cols., 1992), por lo que se habla de desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, y se calcula mediante:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum x_i \sigma_i \quad (6.1)$$

En esta expresión σ es la tensión superficial de la mezcla, x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla, y σ_i es la tensión superficial del componente i puro.

A partir de los resultados experimentales de la tensión superficial de las mezclas binarias estudiadas, y mediante la Ecuación (6.1), se calcularon las desviaciones de la tensión superficial. En las Figuras 6.9 a 6.16 se muestra la desviación de la tensión superficial con respecto a la composición del componente de menor tensión superficial para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo. Además, se muestra la curva de ajuste del modelo de adsorción.

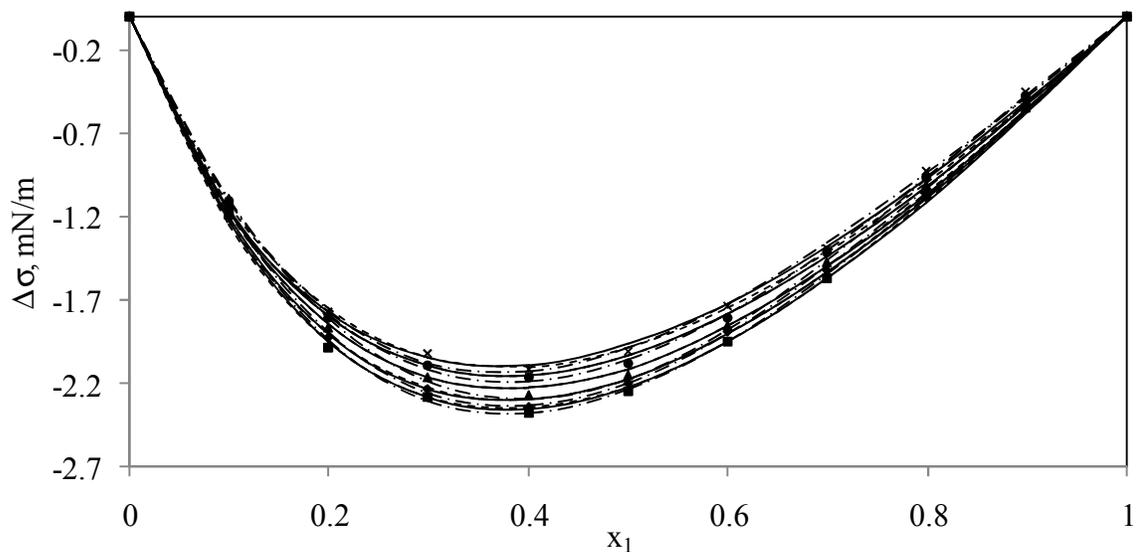


Figura 6.9 Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2)
a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

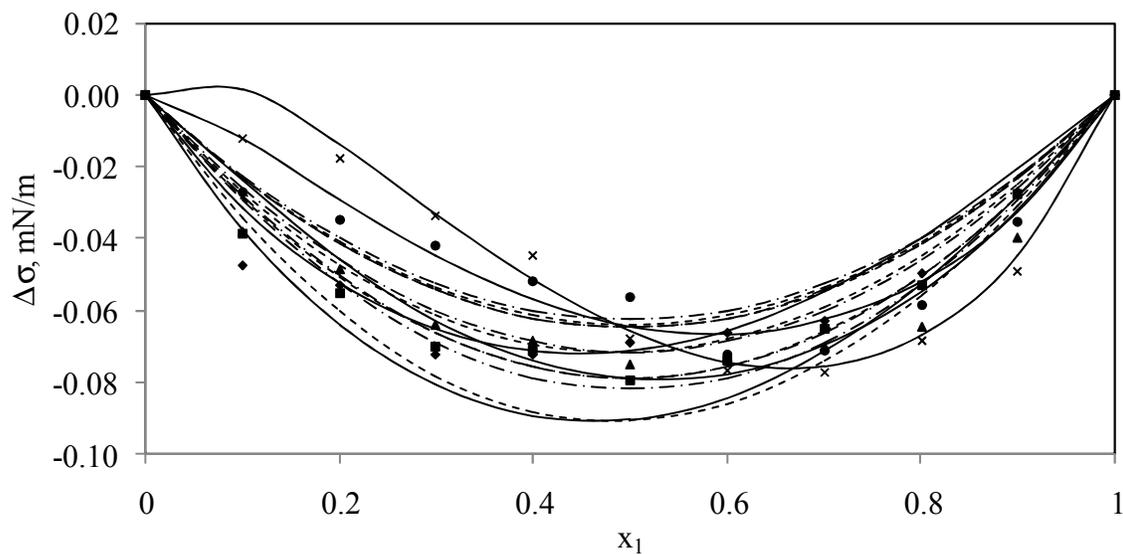


Figura 6.10 Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2)
a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

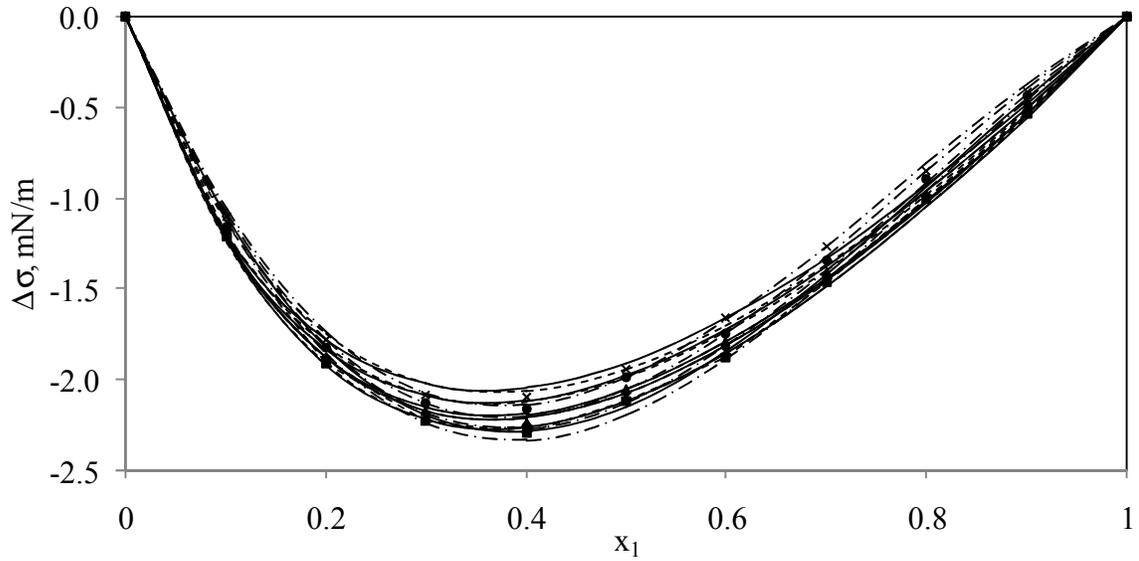


Figura 6.11 Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

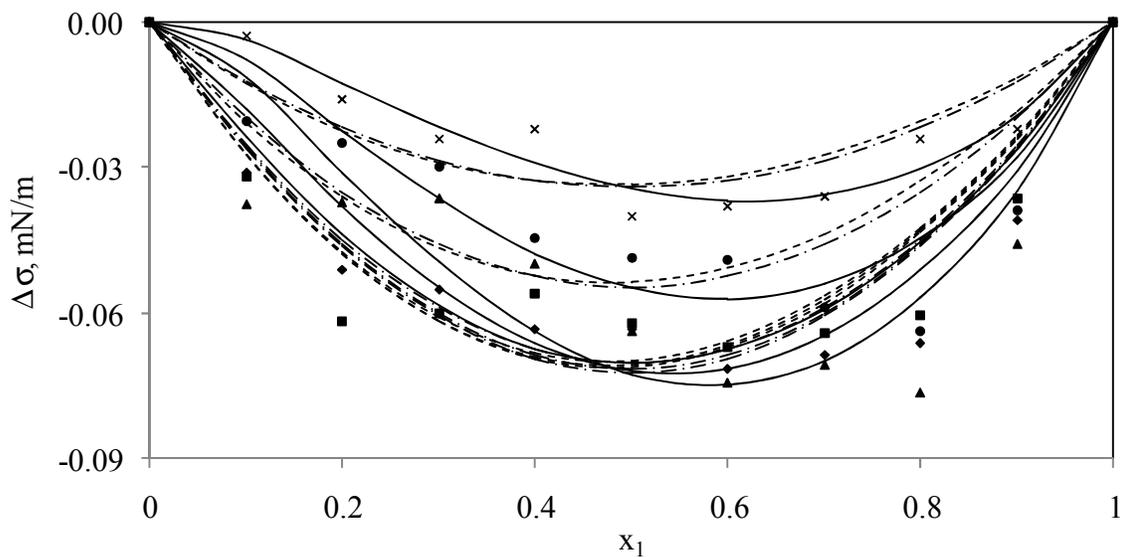


Figura 6.12 Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (—...).

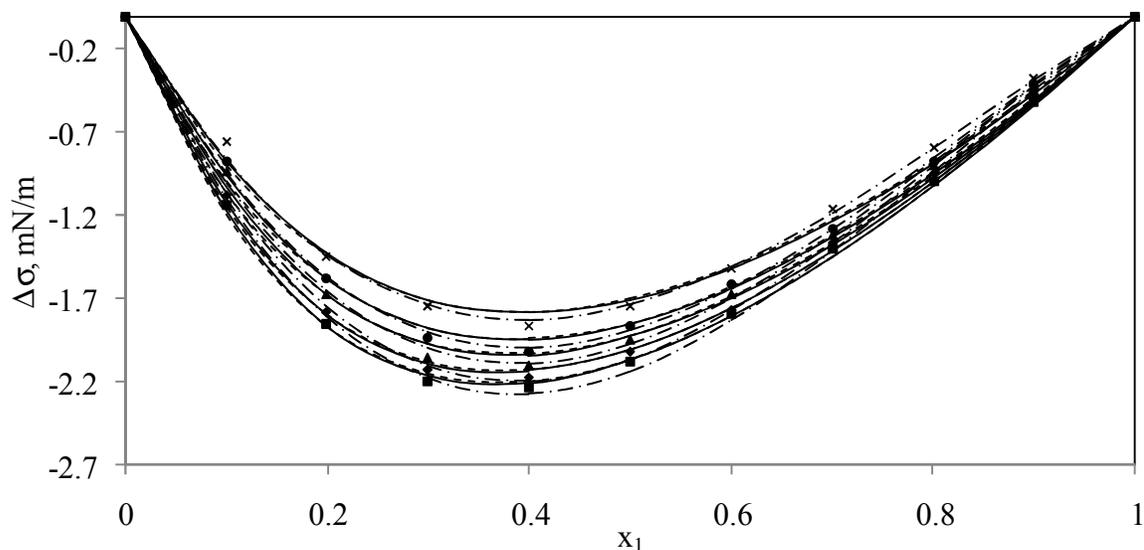


Figura 6.13 Desviación de la tensión superficial de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

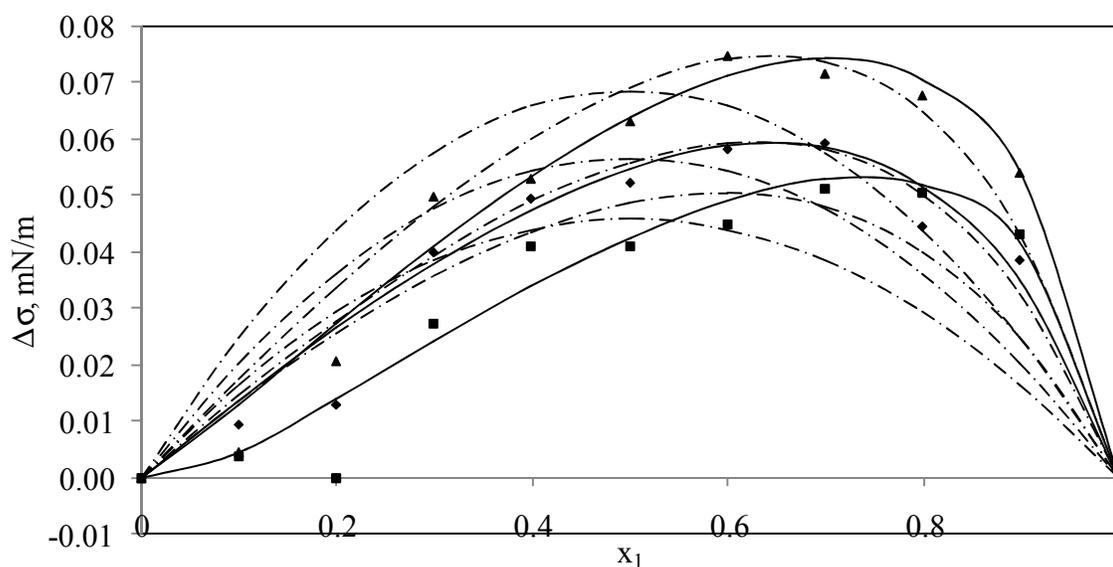


Figura 6.14 Desviación de la tensión superficial de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

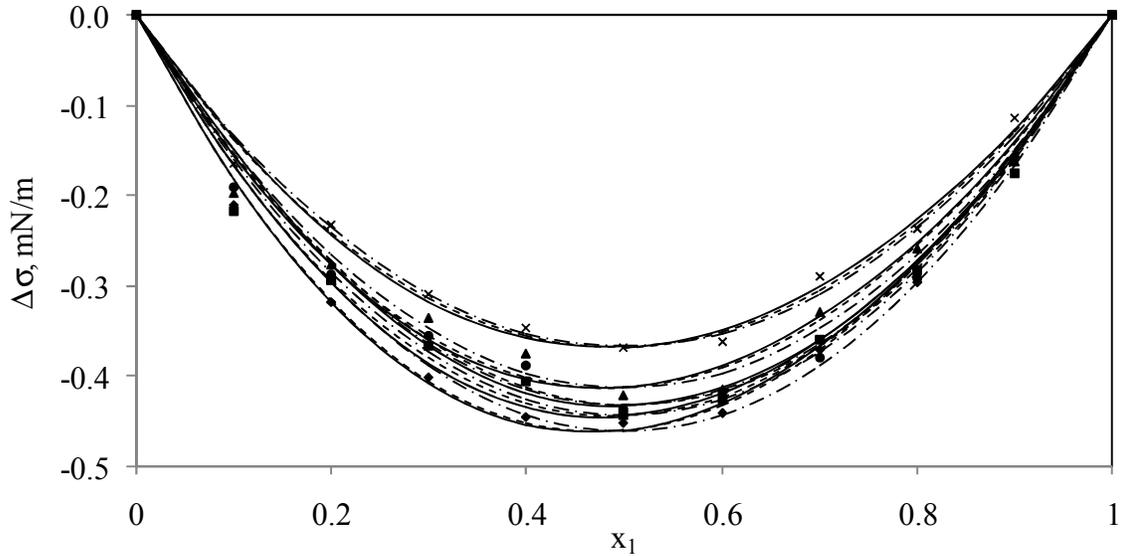


Figura 6.15 Desviación de la tensión superficial de etil acetato (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), Langmuir extendido (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

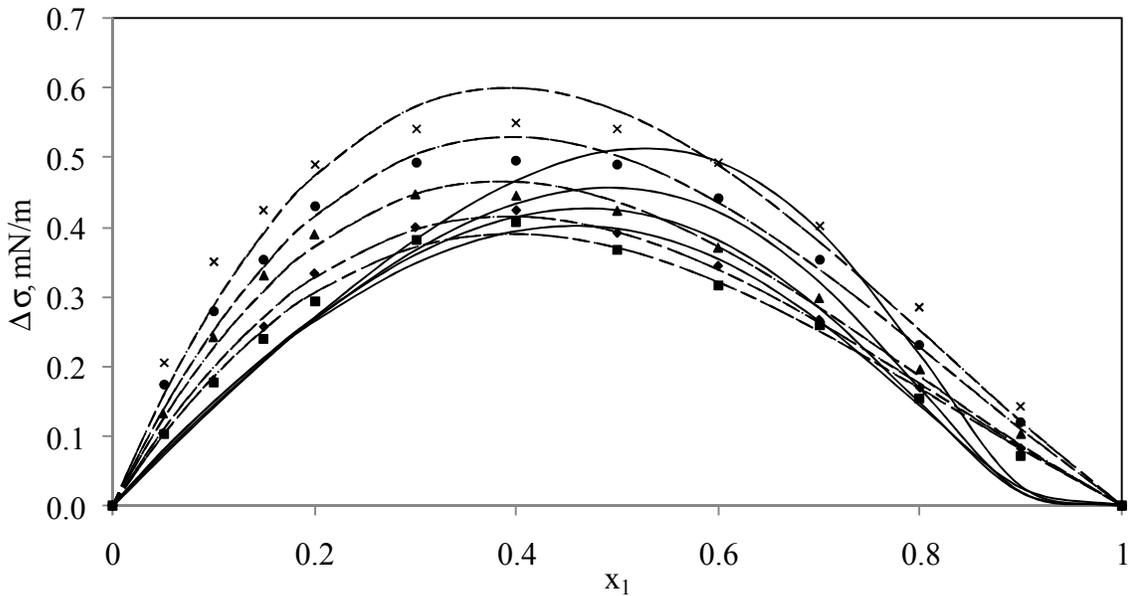


Figura 6.16 Desviación de la tensión superficial de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (■) 293.15 K, (◆) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (x) 313.15 K, así como el ajuste de los modelos de adsorción propuesto (—), MSTSW3S (---) y tipo Redlich-Kister (-...).

Dos son los principales factores de los que depende la desviación de la tensión superficial de una mezcla. Por un lado, la tendencia de cada uno de los componentes a ser adsorbido en la superficie; y por otro lado, los factores energéticos, entre los que se encuentran el establecimiento de nuevas interacciones entre los componentes que forman la mezcla, los cambios de estructura, la formación de agregados moleculares en la interfaz o la ruptura de la estructura molecular de los componentes de la mezcla. En principio, el componente que presente una menor tensión superficial en una mezcla líquida será adsorbido en la superficie con mayor facilidad. Esta migración hacia la superficie es debida a que un valor elevado de esta propiedad implica una mayor magnitud de las interacciones atractivas en el seno del líquido entre las moléculas que forman las sustancias resultando con ello que el componente cuyas fuerzas de interacción sean más débiles se desplace con mayor facilidad hacia la superficie. Según estas consideraciones, la tensión superficial de una mezcla sería menor al promedio de la tensión superficial de los componentes puros originando desviaciones de la tensión superficial negativas, observándose sobre todo en sistemas donde la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros sean de mayor magnitud. Estos valores deberían ser tanto más negativos cuanto mayor es la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros que forman las mezclas.

Sin embargo, cabe señalar que una conclusión acerca del comportamiento de la desviación de la tensión superficial no se puede hacer a la ligera, pues como ya se mencionó, además de la adsorción en la superficie existen también factores energéticos pues existen interacciones entre los distintos componentes que se establecen en el proceso de mezclado. Cabría pensar que para mezclas con componentes que tengan valores muy próximos de tensión superficial, las moléculas interaccionen con mayor facilidad resultando una competencia de magnitud similar por la adsorción en la superficie.

De las Figuras 6.9 a 6.14 se observa que las mezclas formadas por 1-alcoholes presentan desviaciones negativas de la tensión superficial, siendo mayor (en valor absoluto) para la mezcla que contiene 1-octanol. En todos esos casos la posición de los mínimos se encuentra desplazada de la composición equimolar, estando aproximadamente a $x=0.4$. El hecho de estas desviaciones negativas es atribuible a que tanto el 1-hexanol, 1-heptanol así como también el 1-octanol tienen mayor tensión superficial que el 2,2,4-trimetilpentano,

favoreciendo con eso la migración hacia la superficie de este último. Por otra parte, para las mezclas con n-hexano, n-heptano y n-octano no se observa el comportamiento que se observa con los alcoholes. Dado que la diferencia de tensión superficial entre los alcanos mencionados y el 2,2,4-trimetilpentano no es grande, efectos tales como los cambios estructurales o las interacciones moleculares deben tener mayor peso en el comportamiento que presenta la desviación de la tensión superficial. De las figuras 6.10, 6.12 y 6.14 se desprende que la desviación de la tensión superficial es prácticamente nula, encontrándose dentro de la incertidumbre experimental, de hecho, en dichas figuras se puede observar que las isotermas se cruzan ocasionado porque en estos casos los valores de la desviación de la tensión superficial (inferiores a 0.1 mN/m) están en el rango de resolución del tensiómetro.

La desviación negativa de la tensión superficial del sistema etil acetato + benceno (Figura 6.15) bien puede ser explicado por la adsorción del etil acetato dado que el benceno posee mayor tensión superficial. No así para el sistema butanonitrilo + benceno, donde ambos tienen tensión superficial muy cercanas. Para este sistema, la presencia de un máximo en la tensión superficial (Figura 6.8) indica la existencia de la formación de agregados moleculares en la interfase (Piñeiro y cols., 2001), estos dan como resultado una desviación positiva de la tensión superficial para esta mezcla.

Al aumentar la temperatura, las mezclas formadas con alcoholes presentan una disminución en valor absoluto de la desviación de la tensión superficial. Se puede esperar que las interacciones en el seno del líquido entre los distintos componentes aumenten al hacerlo la temperatura, así la adsorción del componente de menor tensión superficial se verá disminuida y por ende la desviación de la tensión superficial. Para el caso del sistema etil acetato + benceno no es claro hacer un análisis puesto que el efecto de la temperatura se ve enmascarado por el error experimental. Por otra parte, en el sistema butanonitrilo + benceno la desviación de la tensión superficial aumenta con la temperatura (Figura 6.16), dado que el aumento de la temperatura refuerza las interacciones entre los componentes originando que las desviaciones positivas sean de mayor magnitud.

6.3 Volumen molar de exceso

Se midió la densidad de las mezclas desde 293.15 K hasta 323.15 K ya que como se vio en el capítulo 5 esta propiedad es un factor necesario para el cálculo de la tensión

superficial en la Ecuación (5.2). Además, para tener una visión más amplia del proceso de mezclado se calculó el volumen molar de exceso (V^E) a partir de los resultados experimentales obtenidos y mediante la siguiente ecuación:

$$V^E = \sum x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (6.2)$$

En esta ecuación x_i , M_i y ρ_i son la fracción molar, la masa molecular y la densidad del componente i respectivamente, y ρ es la densidad de la mezcla.

En las Figuras 6.17 a 6.24 se muestra el volumen molar de exceso respecto a la composición del componente de menor tensión superficial para cada una de las mezclas estudiadas a las distintas temperaturas.

Los valores de densidad experimentales para las mezclas y sus respectivos valores de volumen molar de exceso se encuentran en el anexo E.

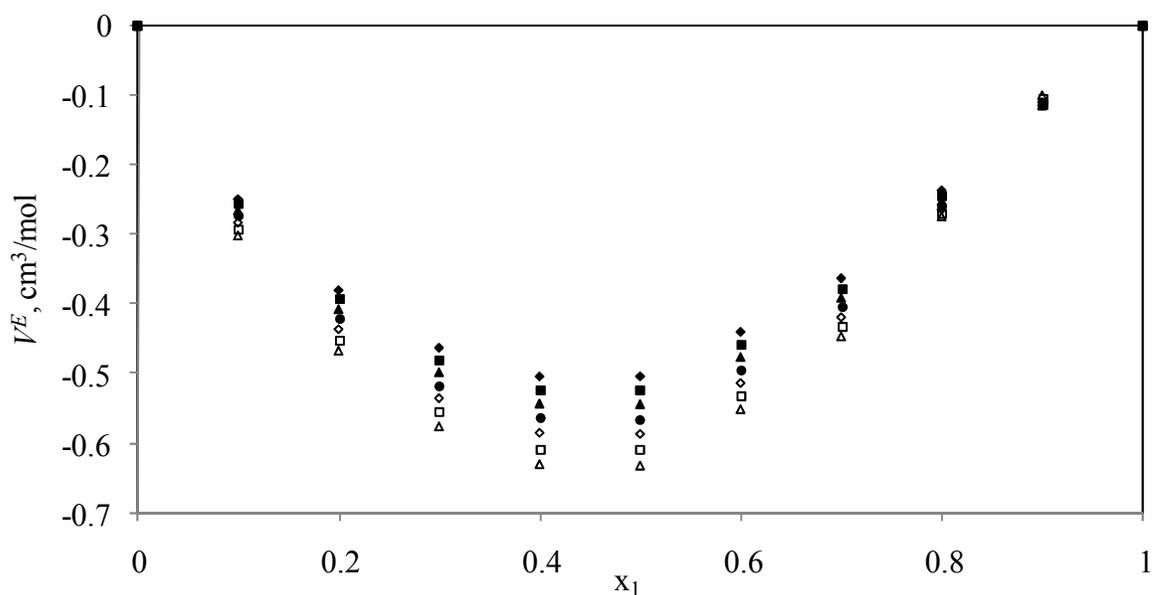


Figura 6.17 Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-octanol (2) a: (♦) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◊) 313.15 K, (◻) 318.15 K y (△) 323.15 K.

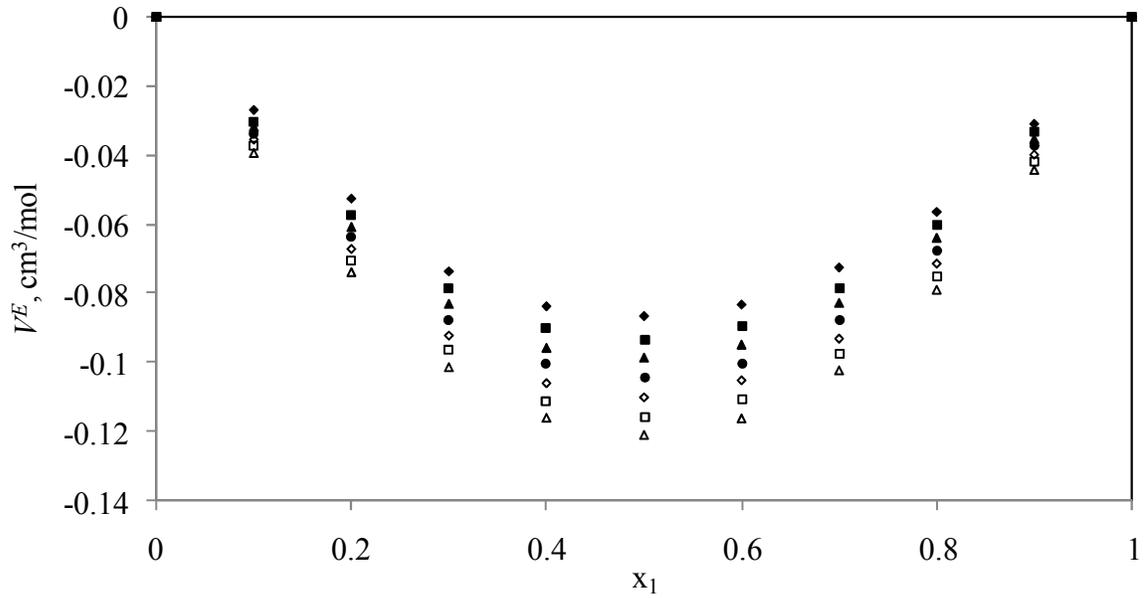


Figura 6.18 Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-octano (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (△) 323.15 K.

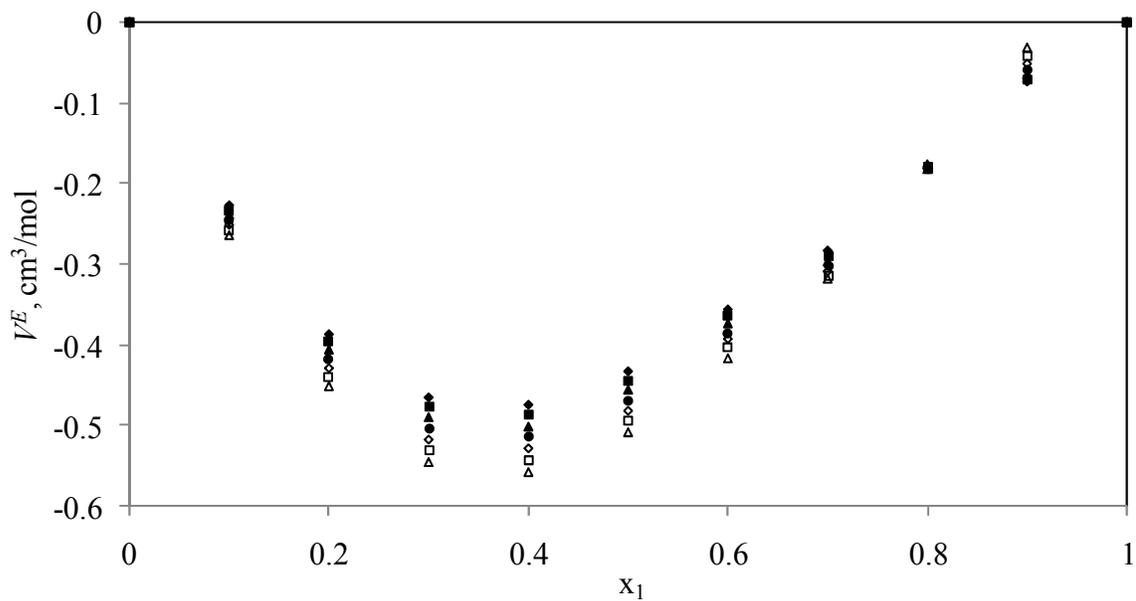


Figura 6.19 Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-heptanol (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (△) 323.15 K.

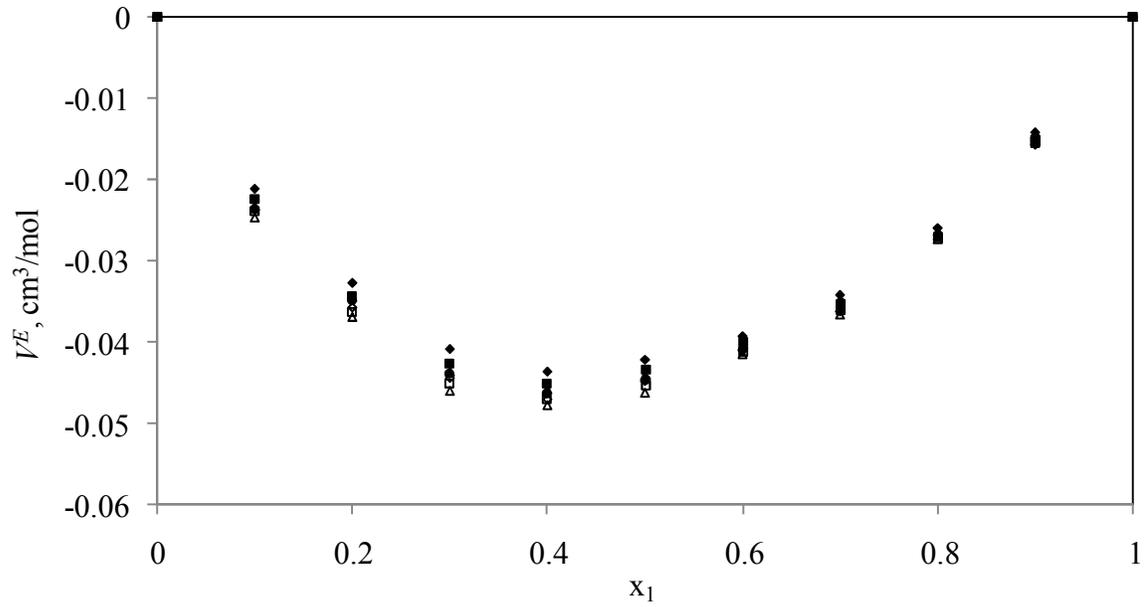


Figura 6.20 Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + n-heptano (2) a: (♦) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K.

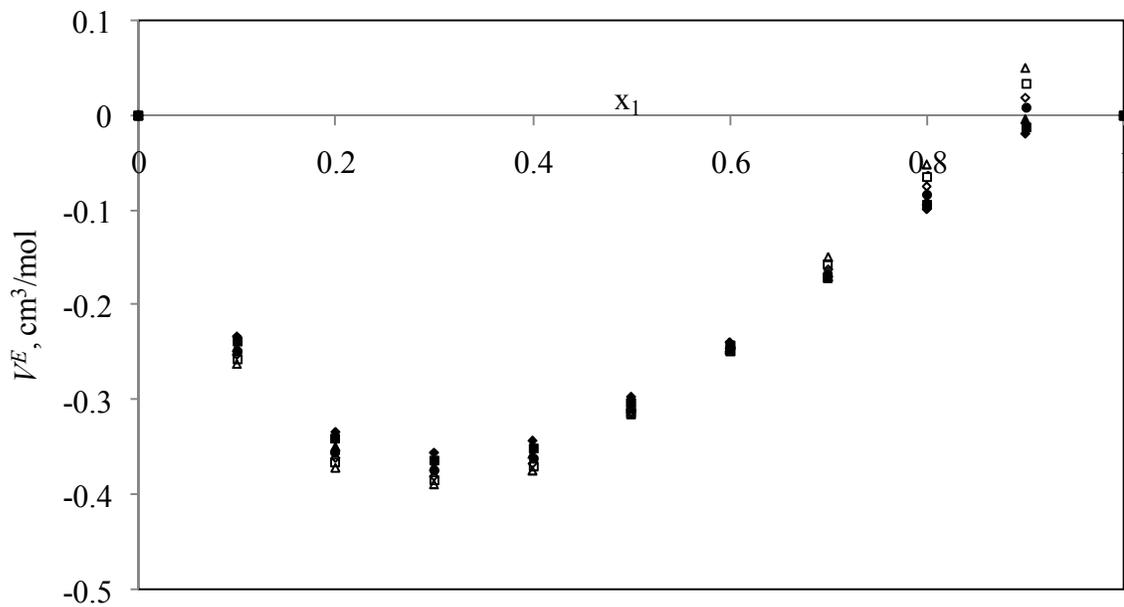


Figura 6.21 Volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-trimetilpentano (1) + 1-hexanol (2) a: (♦) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K.

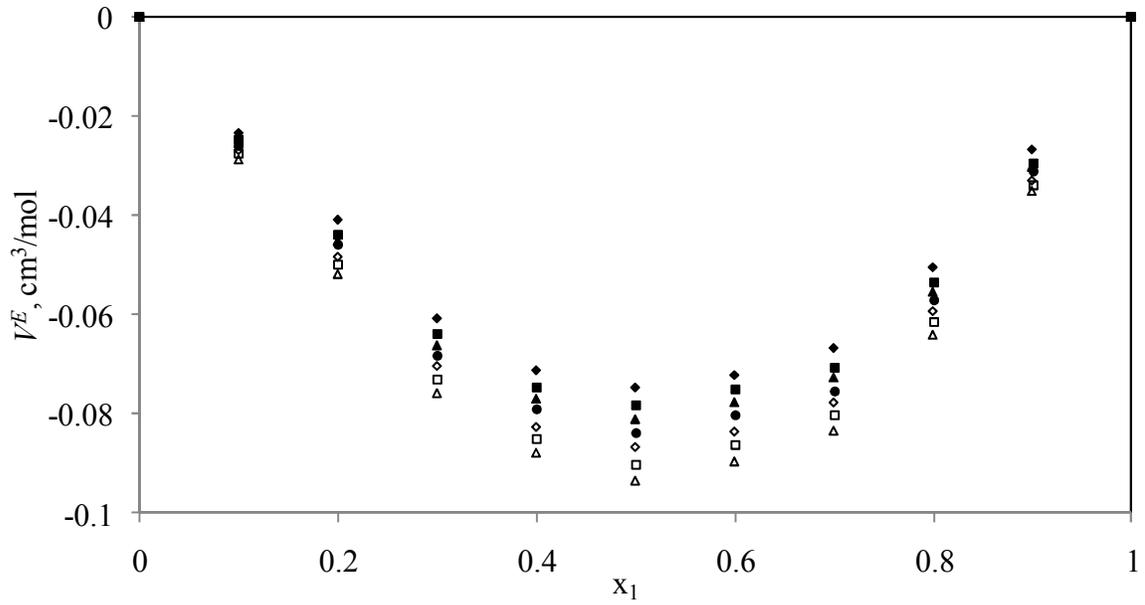


Figura 6.22 Volumen molar de exceso, V^E , de n-hexano (1) + 2,2,4-trimetilpentano (2) a: (♦) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K.

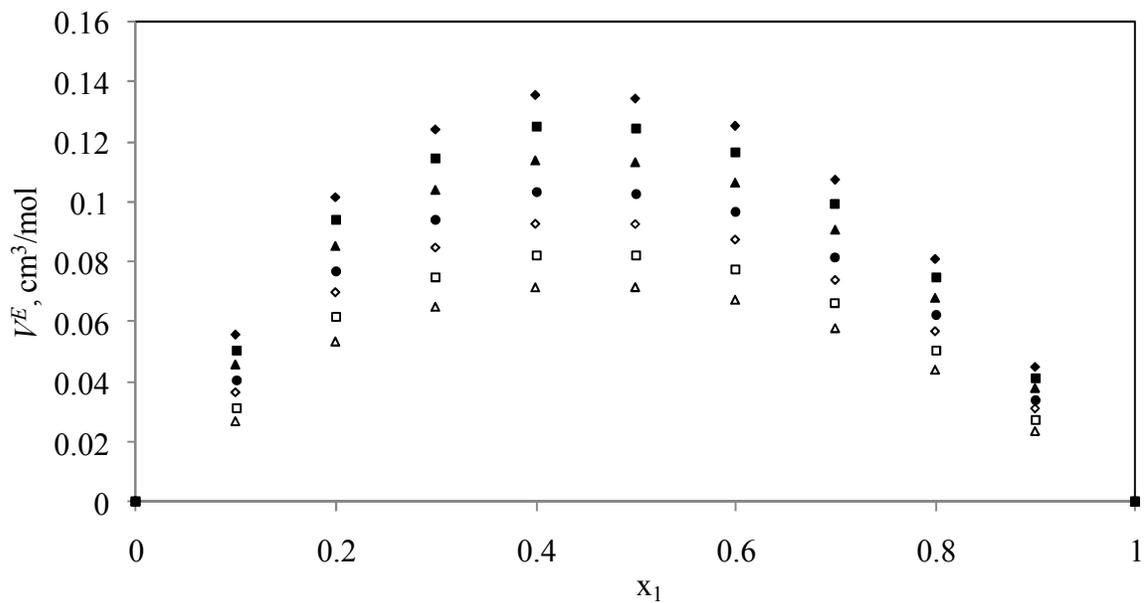


Figura 6.23 Volumen molar de exceso, V^E , de etil acetato (1) + benceno (2) a: (♦) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◇) 313.15 K, (□) 318.15 K y (Δ) 323.15 K.

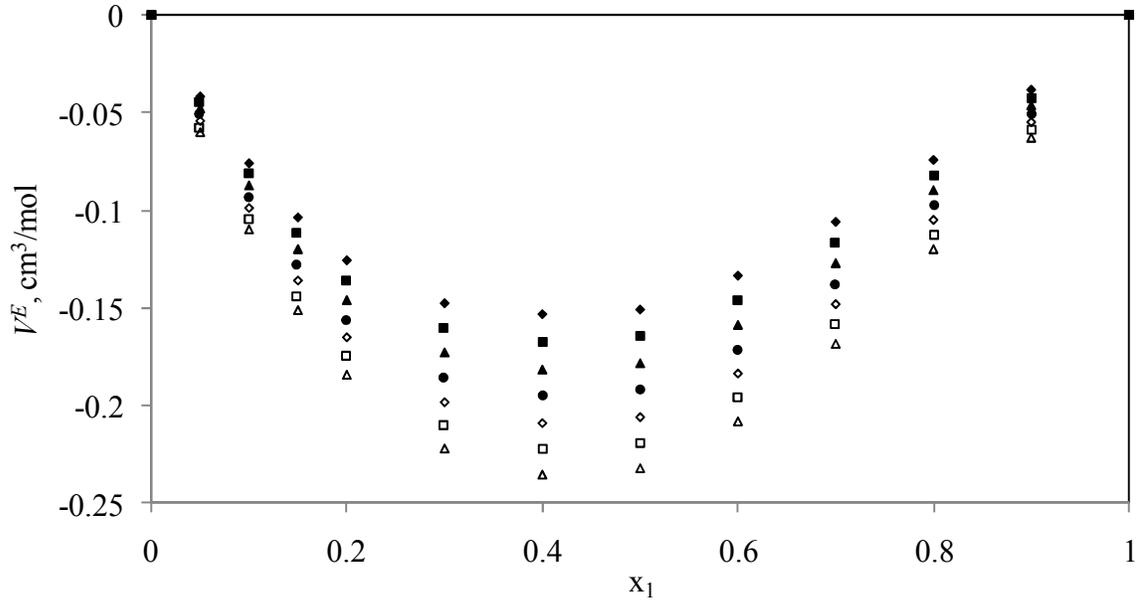


Figura 6.24 Volumen molar de exceso, V^E , de butanonitrilo (1) + benceno (2) a: (◆) 293.15 K, (■) 298.15 K, (▲) 303.15 K, (●) 308.15 K, (◈) 313.15 K, (◻) 318.15 K y (△) 323.15 K.

El volumen molar de exceso puede ser examinado respecto a tres efectos opuestos (Treszczanowicz y cols., 1981), que se clasifican en químicos, físicos y estructurales. La contribución química hace referencia a interacciones específicas de atracción. La ruptura de puentes de hidrógeno, por ejemplo, producirá contribuciones positivas al volumen de exceso, mientras que la formación de nuevas interacciones durante el mezclado producirá contribuciones negativas. La contribución de tipo físico se origina de interacciones físicas no específicas entre las especies presentes en la mezcla. A su vez, la contribución estructural se origina especialmente de acomodos intersticiales y cambios en el volumen libre, contribuyendo negativamente al volumen de exceso; pero además, la presencia de moléculas de una sustancia de diferente tamaño y forma en el seno de otra, dificulta las interacciones que se pueden establecer entre moléculas del mismo tipo, contribuyendo positivamente al volumen de exceso.

El volumen de exceso para las mezclas de 2,2,4-trimetilpentano + 1-alcohol se va haciendo más negativo conforme la longitud de la cadena del alcohol se incrementa,

situándose los mínimos hacia la región diluida del alcano, estando más cerca de esta región conforme disminuye la longitud del alcohol. Esta conducta negativa indica que en región diluida predominan los acomodos intersticiales de las moléculas de 2,2,4-trimetilpentano en los espacios libres de los multímeros de los 1-alcanoles, ya que es sabido que los alcoholes forman multímeros cuando están en solución con alcanos (Treszczanowicz y cols., 1981; Treszczanowicz y Benson, 1978). La capacidad de acomodo intersticial se incrementa con el aumento en la longitud de las moléculas de 1-alcanoles, es por eso que para la mezcla con 1-octanol el volumen de exceso es más negativo. Conforme se acerca a la región diluida de 1-alcanoles, los efectos estructurales pierden importancia y a su vez los efectos químicos predominan a través de la ruptura de los puentes de hidrógeno de los multímeros de los 1-alcanoles y se ve reflejado en el incremento del volumen de exceso en dicha región. Por las Figuras 6.17, 6.19 y 6.21 se deduce que las contribuciones positivas son mayores a las contribuciones negativas conforme disminuye la longitud de los 1-alcanoles, resultando un comportamiento sigmoideal en el volumen de exceso para la mezcla con 1-hexanol, mientras que para las mezclas con 1-heptanol o 1-octanol el comportamiento es totalmente negativo.

Al aumentar la temperatura también aumenta el acomodo intersticial de los componentes y con ello resulta una disminución del volumen de exceso, sobre todo en la región diluida del trimetilpentano; además cabe señalar que al aumentar la temperatura también lo hacen las contribuciones químicas en la región diluida de 1-alcohol, ya que en esta región el grado de asociación es bajo y la ruptura de puentes de hidrógeno llega a ser significativa, es por eso que se observa que el volumen de exceso se incrementa con la temperatura en las regiones concentradas de trimetilpentano, siendo más notorio conforme disminuye la longitud del 1-alcohol.

Todas las mezclas de 2,2,4-trimetilpentano con un alcano lineal, estudiadas aquí presentan volúmenes de excesos negativos muy pequeños dado que son especies similares con números de carbono muy cercanos, resultado de la disminución en el volumen libre por la compresión de las moléculas de isooctano y n-alcano, y por la destrucción del orden orientacional de corto alcance en n-alcanos por la molécula globular del isooctano (Awwad y Allos, 1985). La disminución del volumen de exceso de dichas mezclas con el aumento

de temperatura es debido al aumento en el acomodo intersticial. El volumen de exceso para el sistema n-hexano + 2,2,4-trimetilpentano medido en el presente trabajo están en buen acuerdo con el obtenido por Awwad y Allos (1985).

El volumen de exceso relativamente pequeño y positivo para la mezcla de etil acetato + benceno sugiere que se forman pequeñas interacciones dipolo-dipolo en la mezcla, tal y como lo demostraron Hu y cols. (1997). Los resultados para la densidad de esta mezcla concuerdan con los obtenidos por otros autores (Hu y cols., 1997; Resa y cols., 2002; Sastry y cols., 2009).

Dada la naturaleza polar del grupo funcional nitrilo y la apolar del benceno, el comportamiento negativo del volumen de exceso entre el butanonitrilo y el benceno puede ser atribuible a los acomodos intersticiales y cambios en el volumen libre, tornándose más negativo el volumen de exceso conforme la temperatura aumenta, como se puede apreciar en la Figura 6.24.

7. CONCLUSIONES

Se planteó una modificación de la isoterma de Langmuir, y con esta, un modelo para predecir la tensión superficial de sistemas binarios no electrolíticos. Este modelo de adsorción inicialmente contenía tres parámetros, dos de ellos procedían de la isoterma de adsorción y el tercero de una regla de mezclado, siendo este parámetro una constante de interacción; sin embargo, al ajustar datos experimentales reportados en la literatura con comportamientos variados, se encontró que el parámetro de interacción era insignificante. Es decir, que la tensión superficial podía ser explicada sólo en función del fenómeno de adsorción. Se encontró un buen acuerdo entre el ajuste y los datos experimentales, con errores promedio inferiores a 1.6%, observando también que el parámetro K , que mide la razón de adsorción, podía tomar valores mayores a la unidad, dependiendo de la diferencia de tensión superficial de los componentes puros. No así el parámetro Q , definido como la intensidad con que la adsorción depende de la concentración, pues se probó que este parámetro solo adquiere valores muy próximos a la unidad.

Aún cuando el modelo de adsorción es capaz de ajustar comportamientos positivos, negativos y sigmoidales de la desviación de la tensión superficial en todo el rango de concentración, existen casos poco comunes en donde el modelo no funciona correctamente, específicamente hablando en estos sistemas el valor de tensión superficial de la mezcla es mayor o menor a cualquiera de los componentes puros, llamados aneótropos, presentando máximos y/o mínimos cuando la curva de tensión superficial de la mezcla es graficada en función de la concentración, este comportamiento es resultante de formación de heterocomplejos en la superficie.

Con la finalidad de estudiar la capacidad correlativa en aquellos sistemas que presentan aneotropía se plantearon modelos originados a partir de la ecuación de Wohl para la energía de Gibbs de exceso para una mezcla binaria. Primero se plantearon dos modelos partiendo de las ecuaciones de 2 y 3 sufijos de Wohl y aunque mejoraron el ajuste de los sistemas que presentan un aneótropo, no lograron describir el comportamiento de aquellos sistemas que presentan una diferencia grande de tensión superficial de sus componentes puros pues se tienen errores promedio de hasta 15%. Dada esta situación se planteó un

modelo basado en la ecuación de 4 sufijos, sin embargo, los resultados no mejoraron significativamente ya que se obtuvieron errores promedio de hasta 3%.

Con estos antecedentes se decidió retomar el modelo basado en la ecuación de Wohl de dos sufijos, evaluado esta vez a condiciones superficiales, donde las composiciones en la superficie fueron determinadas con la ayuda de la isoterma de adsorción planteada para el modelo de adsorción. Con este nuevo modelo se obtuvieron mejores resultados, pues se obtuvo buena concordancia con aquellos sistemas binarios cuya diferencia de tensión superficial sea grande (con resultados similares a los del modelo de adsorción) así como también con aquellos en los que se presentan aneótropos.

Se midieron las tensiones superficiales de 2,2,4-trimetilpentano +n-hexano, +n-heptano, +n, octano, +1-hexanol, +1-heptanol, +1-octanol; así como también de las mezclas etil acetato + benceno y butanonitrilo + benceno, a temperaturas desde 293.15 K hasta 313.15 K en incrementos de 5 en todo el rango de composición. Adicionalmente, ya que la densidad es una propiedad necesaria para el cálculo de la tensión superficial, se midió esta propiedad a las mezclas ya citadas, desde 293.15 K hasta 323.15 K también en incrementos de 5 K.

Las mediciones de tensión superficial se realizaron con un tensiómetro de volumen de gota modelo TVT2 (Lauda). Durante las mediciones se observó que el TVT2 no presenta problemas cuando la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros es mayor a 5 mN/m; sin embargo, cuando las tensiones superficiales de los componentes puros son muy cercanas entre sí (menos de 5 mN/m de diferencia) se obtienen resultados como los de las mezclas de isooctano con n-alcanos donde la desviación de la tensión superficial resultante no es una curva suave y las isotermas se entrecruzan, ya que para valores absolutos de desviación de la tensión superficial menores a 0.1 lo que se obtiene es incertidumbre experimental.

Se calculó la desviación de la tensión superficial a partir de las tensiones superficiales experimentales. Los datos experimentales de tensión superficial fueron correlacionados haciendo uso del modelo de adsorción planteado en este trabajo encontrándose buena concordancia. Se encontraron resultados similares con los modelos Langmuir extendido y tipo Redlich-Kister. Un caso especial es el sistema butanonitrilo +

benceno en el cual se forma un aneótropo en la región diluida de butanonitrilo, en este caso el modelo de adsorción y el de Langmuir extendido presentan problemas para ajustar los datos; para este sistema en particular los datos se ajustaron mejor al modelo MSTSW3S, derivado de la ecuación de Wohl de tres sufijos.

Las mezclas formadas con 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol mostraron desviación negativa de tensión superficial, siendo más negativa conforme aumenta el número de carbonos en el alcohol ya que también aumenta la diferencia de tensión superficial entre el alcohol y el 2,2,4-trimetilpentano. El ajuste de los datos indica que predomina la migración de 2,2,4-trimetilpentano, componente de menor tensión superficial, hacia la superficie explicando con esto el comportamiento de la desviación de tensión superficial. Por otra parte, las mezclas con n-alcanos presentan desviaciones de la tensión superficial que están dentro del error experimental, siendo esto lógico ya que se trata de mezclas de sustancias químicamente iguales y tensiones superficiales muy cercanas. Con respecto a la mezcla etil acetato + benceno, ésta muestra desviación negativa de la tensión superficial aunque de menor magnitud que en el caso de las mezclas con alcoholes. Las interacciones existentes en el sistema butanonitrilo + benceno ocasionan que su desviación de tensión superficial sea de signo positivo.

El volumen de exceso de las mezclas se calculó a partir de datos experimentales de densidad, dichas densidades fueron obtenidas con un densímetro Anton Paar modelo DMA-5000. En el seno de las mezclas de 2,2,4-trimetilpentano + 1-alcoholes se presentan dos fenómenos, por una parte los acomodos intersticiales que ocasionan un volumen de exceso negativo en la región concentrada de los 1-alcoholes; y por otra parte, las contribuciones químicas que predominan en la región concentrada del alcano. Las mezclas de 2,2,4-trimetilpentano +n-hexano, +n-heptano o +n-octano, presentan volúmenes de exceso negativos relativamente pequeños, esto ocasionado porque se trata de sustancias similares, químicamente hablando, cuyos números de carbono no difieren mucho entre sí. Mientras que para las mezclas anteriores predominan las contribuciones estructurales, para el sistema etil acetato + benceno predominan pequeñas interacciones dipolo-dipolo entre el etil acetato y el benceno que ocasiona que el volumen de exceso sea positivo y relativamente pequeño. A su vez, el sistema butanonitrilo + benceno muestra un comportamiento negativo del volumen de exceso, tornándose más negativo conforme la temperatura aumenta.

Como trabajo a futuro sería recomendable ampliar la base de datos experimentales buscando que se abarque una amplia gama de mezclas tanto de compuestos polares como de no polares en todo el rango de composiciones y en un amplio intervalo de temperatura, considerando no sólo mezclas binarias sino también ternarias. De tal forma que con esta base de datos se facilite el estudio de diferentes modelos existentes para la tensión superficial, además de poder generalizar los parámetros de los modelos, por ejemplo, con respecto a la temperatura.

Otro de los aspectos que requiere un estudio más detallado es lo referente a los aneótrofos ya que no existe una teoría sólida que permita predecir su existencia. Además sería necesario complementar la teoría con la parte experimental para tener una visión más amplia del fenómeno de aneotropía.

Por otra parte, es necesario que el modelo de adsorción propuesto sea generalizado a mezclas multicomponentes para que sea de más utilidad, ya que como se sabe, rara vez se tienen mezclas binarias sino mezclas de varios componentes.

REFERENCIAS

- Ahluwalia, R.; Wanchoo, R. K.; Sharma, S. K.; Vashisht, J. L. Density, Viscosity, and Surface Tension of Binary Liquid Systems: Ethanoic Acid, Propanoic Acid, and Butanoic Acid with Nitrobenzene. *J. of Solution Chemistry* 25 (1996) 905-917.
- Álvarez, E.; Vázquez, G.; Sánchez-Vilas, M.; Sanjurjo, B.; Navaza, J. M. Surface Tension of Organic Acids + Water Binary Mixtures from 20 °C to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 957-960.
- Araki, K.; Goto, M.; Furusaki, S. Enantioselective Polymer Prepared by Surface Imprinting Technique Using a Bifunctional Molecule. *Analytica Chimica Acta* 469 (2002) 173-181.
- Arashiro, E. Y.; Demarquette, N. R. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension Between Molten Polymers. *Material Research* 1(2) (1999) 23-32.
- Awwad, A. M.; Allos, E. I. Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Isooctane and n-Alkane at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 22 (1985) 353-365.
- Azizian, S.; Hemmati, M. Surface Tension of Binary Mixtures of Ethanol + Ethylene Glycol from 20 to 50°C. *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 662-663.
- Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. Fourth Edition. Oxford University Press. 1990.
- Caballero-Cerón, C. Medición y Modelación de Densidades y Viscosidades de Mezclas n-Octano + 1-Alcoholes (C₂ a C₆) a las Temperaturas de 293.15 a 323.15 K. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya Gto. 2007.
- Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Surface Tension and Density of Mixtures of 1,3-Dioxolane + Alkanols at 298.15 K: Analysis Under the Extended Langmuir Model. *J. of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 438-443.
- Carlson, H. C.; Colburn, A. P. Vapor-Liquid Equilibria of Nonideal Solutions. *Ind. and Eng. Chem.* 34 (1942) 581-589.
- Castellan, G. W. *Fisicoquímica*. Segunda edición. Addison-Wesley. 1987.

- Chen, Z.; Xia, S.; and Ma, P. Measuring Surface Tension of Liquids at High Temperature and Elevated Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 742-744.
- Chunxi, L.; Wenchuan, W.; Zihao, W. A Surface Tension Model for Liquid Mixtures Based on the Wilson Equation. *Fluid Phase Equilibria* 175 (2000) 185-196.
- Daimer, K. and Kulozik, U. Impact of a Treatment with Phospholipase A₂ on the Physicochemical Properties of Hen Egg Yolk. *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 4172-4180.
- Darwish, E. I.; Al-Sahhaf T. A. Prediction of Surface Tension of Naphtha Reformate using UNIFAC. *Can. J. of Chem. Eng.* 72 (1994) 1097-1100.
- Deng, J.; Yang, Y.; He, Y.; Ouyang, G.; Huang, Z. Densities and Surface Tensions of Trimethylbenzene + Dimethyl Carbonate or + Diethyl Carbonate at 298.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1464-1468.
- Enders S., Kahl H., Winkelmann J. Surface Tension of the Ternary System Water + Acetone + Toluene. *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1072-1079.
- Giner B., Bandrés I., Artigas H., Cea P., y Lafuente C. Surface Tension of Mixtures of Tetrahydrofuran or Tetrahydropyran with Isomeric Chlorobutanes. *Int. J. of Thermophysics* 28 (2007) 1188-1198
- Giner, B.; Cea, P.; López, M. C.; Royo, F. M.; Lafuente, C. Surface Tensions for Isomeric Chlorobutanes with Isomeric Butanols. *J. of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 284-289.
- Harkins, W. D.; Humphery, E. C. The Drop Weight Method for the Determination of Surface Tension. *J. Am. Chem. Soc.* 38(2) (1916) 228-236.
- Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. 1986.
- Holmberg, K. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Vol 2. John Wiley & Sons Ltd. 2002.

- Hsu-Chen Ku, Chen-Chieh Wang, Chein-Hsiun Tu. Densities, Viscosities, Refractive Indexes, and Surface Tensions for Binary and Ternary Mixtures of Tetrahydrofuran, 2-Propanol, and 2,2,4-Trimethylpentane J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 566-573.
- Hu, J.; Tamura, K.; Murakami, S. Excess Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Ethyl Acetate with Benzene, Ethanol, and 2,2,2-Trifluoroethan-1-ol at 298.15 K. Fluid Phase Equilibria 134 (1997) 239-253.
- Jiménez, E.; Casas, H.; Segade, L.; Franjo, C. Surface Tensions, Refractive Indexes and Excess Molar Volumes of Hexane + 1-Alkanol Mixtures at 298.15 K. J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 862-866.
- Kahl, H.; Wadewitz, T.; Winkelmann, J. Surface Tension and Interfacial Tension of Binary Organic Liquid Mixtures. J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 1500-1507.
- Laidler, K. J.; Meiser, J. H. Fisicoquímica segunda edición. Ed. CECSA. 2002.
- Lam, V. T.; Pflug, H. D.; Murakami, S.; Benson, G. C. Excess Enthalpies, Volumes, and Surface Tensions of Isomeric Butanol-n-decanol Mixtures. J. Chem. Eng. Data 18 (1973) 63-66.
- Lauda. User's Manual of the TVT2. Lauda, Alemania. 1993.
- Maron, S. H.; Prutton, C. F. Fundamentos de Fisicoquímica. Decimoctava reimpression. Limusa. 1990.
- Miller R.; Bree M.; Fainerman V. B. Hydrodynamic Effects in Measurements with the Drop Volume Technique at Small Drop Times- 3. Surface Tensions of Viscous Liquids Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects. 142 (1998) 237-242.
- Nakajima, M.; Xu, Q.; Nabetani, H.; Ichikawa, S.; Liu, X. Factors Affecting the Properties of Ethanol-in-Oil Emulsions. Food Sci. Technol. Res. 8(1) (2002) 36-41.
- Nakanishi, K.; Matsumoto, T.; Hayatsu, M. Surface Tension of Aqueous Solutions of Some Glycols. J. Chem. Eng. Data 16 (1971) 44-45.
- Nath S. Surface Tension of Nonideal Binary Liquid Mixtures as a Function of Composition. J. of Colloid and Interface Science 209 (1999) 116-122.

- Ouyang, G.; Guizeng, L.; Pan, C.; Yang, Y.; Huang, Z.; Kang, B. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Xylene with Isopropyl Ether or Methyl *tert*-Butyl Ether at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 732-734.
- Ouyang, G.; Yang, Y.; Lu, S.; Huang, Z.; Kang, B. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Xylene with Acetone or 2-Butanone at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 330-332.
- Pan, C.; Ouyang, G.; Lin, J.; Rao, Y.; Zhen, X.; Lu, G.; Huang, Z. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1744-1747.
- Papayioannou, D.; Magopoulou, A.; Talilidou, M.; Panayiotou, C. Surface Tension of Hydrogen-Bonded Systems. *J. of Colloid and Interface Science* 156 (1993) 52-55.
- Papayioannou, D.; Panayiotou, C. G. Surface Tensions and Relative Adsorptions in Hydrogen-Bonded Systems. *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 457-462.
- Papayioannou, D.; Panayiotou, C. Surface Tension of Binary Liquid Mixtures. *J. of Colloid and Interface Science* 130 (1989) 432-438.
- Park, S. B.; Lee, J. W.; Lee, H.; Baek, Y. S. Surface Tensions and Thermal Conductivities of Aqueous LiBr-based Solutions Containing n-Octanol and 2-Ethyl-1-Hexanol: Application to an Absorption Heat Pump. *Int. Journal of Thermodynamics*. 22 (2) (2001) 445-458.
- Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + n-Alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 682-685.
- Pereiro, A. B.; Santamarta, F.; Tojo, E.; Rodríguez, A.; Tojo, J. Temperature Dependence of Physical Properties of Ionic Liquid 1-3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 952-954.
- Pereiro, A. B.; Verdía, P.; Tojo, E.; Rodríguez, A. Physical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Methyl Sulfate as a Function of Temperature. *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 377-380.

- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J.; Lemus, M. G. Extended Langmuir Isotherm for Binary Liquid Mixtures. *Langmuir* 17 (2001) 4261-4266.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Bravo, R.; Amigo, A. A Comprehensive Approach to the Surface Tension of Binary Liquid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 182 (2001) 337-352.
- Piñeiro, M. M.; García, J.; De Cominges, B. E.; Vijande, J.; Valencia, J. L.; Legido J. L. Density and Surface Tensión Variation With Temperature for n-Nonane + 1-Hexanol. *Fluid Phase Equilibria* 245 (2006) 32-36.
- Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition. McGraw-Hill. 2004.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*. Tercera edición. Prentice Hall. 2000.
- Resa, J. M.; González, C.; Ortiz de Landaluce, S.; Lanz, J. Densities, Excess Molar Volumes, and Refractive Indices of Ethyl Acetate and Aromatic Hydrocarbon Binary Mixtures. *J. Chem. Thermodynamics* 34 (2002) 995-1004.
- Romero, C.; Giner, B.; Haro, M.; Artigas, H.; Lafuente, C. Thermophysical Study of 1,4-Dioxane with Cycloalkane Mixtures. *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 871-878.
- SAS, *The SAS System for Windows*, SAS Institute Inc., Cary NC, USA 2002.
- Sastry, N. V.; Thakor R. R.; Patel, M. C. Excess Molar Volumes, Viscosity Deviations, Excess Isentropic Compressibilities and Deviations in Relative Permittivities of Alkyl Acetates (methyl, ethyl, butyl and isoamyl) + n-Hexane, + Benzene, + Toluene, + (o-, m-, p-) Xylenes, + (chloro-, bromo-, nitro-) Benzene at Temperatures from 298.15 to 313.15 K. *Journal of Molecular Liquids* 144 (2009) 13-22.
- Segade, L.; Jiménez de Llano, J.; Domínguez-Pérez, M.; Cabeza, O.; Cabanas, M.; Jiménez, E. Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T=298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1251-1255.
- Shimada, A. and Ohashi, K. Interfacial and Emulsifying Properties of Diacylglycerol. *Food Sci. Technol. Res.* 9 (2) (2003) 142-147.

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Séptima Edición. McGraw-Hill. 2007.
- Teixeira, P. I. C.; Almeida, B. S.; Telo da Gama, M. M.; Rueda, J. A.; Rubio, R. G. Interfacial Properties of Mixtures of Molecular Fluids. Comparison Between Theory and Experiment: CH₃I + CCl₄ and CH₃CN + CCl₄. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8488-8497.
- Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. Excess Volumes for n-alkanols + n-alkanes II. Binary Mixtures of n-pentanol, n-hexanol, n-octanol, and n-decanol + n-heptane. *J. Chem. Thermodynamics* 10 (1978) 967-964.
- Treszczanowicz, A. J.; Kiyohara, O.; Benson, G. C. Excess Volumes for n-alkanols + n-alkanes IV. Binary Mixtures of Decan-1-ol +n-pentane, +n-hexane, n-octane, +n-decane, and +n-hexadecane. *J. Chem. Thermodynamics* 13 (1981) 253-260.
- Tsierkezos, N. G.; Kelarakis, A. E.; Palaiologou, M. M. Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Surface Tensions of Dimethyl Sulfoxide + Butyl Acetate Mixtures at (293.15, 303.15 and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 395-398.
- Vázquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M. Surface Tension of Alcohol + Water From 20 to 50°C. *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 611-614.
- Vázquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M.; Rendo, R.; 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* 42 (1997) 57-59.
- Vázquez, G.; Álvarez, E.; Rendo, R.; Romero, E.; Navaza, J. M. Surface Tension of Aqueous Solutions of Diethanolamine and Triethanolamine from 25 °C to 50 °C. *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 806-808.
- Villares, A.; Giner, B.; Artigas, H.; Lafuente, C.; Royo, F. M. Study of the Surface Tensions of Cyclohexane or Methylcyclohexane with some Cyclic Ethers. *J. of Solution Chemistry* 34 (2005) 185-198.

- Villares, A.; Sanz, L.; Giner, B.; Lafuente, C.; López, M. C. Study of the Surface Tension of Chlorocyclohexane or Bromocyclohexane with Some Cyclic Ethers. *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1334-1337.
- Wilkinson, M. C. Extended Use of, and Comments on, the Drop-Weight (Drop-Volume) Technique for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *J. of Colloid and Interface Science*. 40 (1972) 14-26.
- Wohl, K. Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. *Trans. AIChE* 42 (1946) 215-249.
- Wohlfarth, C.; Wohlfarth, B. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series Vol. 16*. Springer. 1997.
- Yaw-Wen Sheu, Chein-Hsiun Tu. Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of Isoamyl Acetate, Ethyl Caproate, Ethyl Benzoate, Isoamyl Butyrate, Ethyl Phenylacetate, and Ethyl Caprylate with Ethanol at (288.15, 298.25, 308.15 and 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1634-1641.

ANEXO A. CONSTANTES K Y λ PARA ALGUNOS SISTEMAS BINARIOS

Tabla A.1 Valores de los parámetros K y λ obtenidos al ajustar el modelo de Langmuir extendido a datos de tensión superficial tomados de la literatura.

Sistema	T(K)	K	λ
Tetrahidrofuran + 2-Propanol	288.15	1.1868 (± 0.1388)	0.0000 (± 0.0000)
	298.15	1.1575 (± 0.1490)	0.0000 (± 0.0000)
	308.15	1.1077 (± 0.1534)	0.0000 (± 0.0000)
Clorociclohexano + Tetrahidrofuran	298.15	0.9916 (± 0.0544)	0.2729 (± 0.0055)
	313.15	0.9889 (± 0.0644)	0.2661 (± 0.0066)
Clorociclohexano + Tetrahidropirano	298.15	1.8956 (± 0.0656)	-0.4815 (± 0.0036)
Etil benzoato + Etanol	298.15	22433 (± 0.4438)	0.0000 (± 0.0000)
	308.15	2.2492 (± 0.4712)	0.0000 (± 0.0000)
	318.15	2.2587 (± 0.4644)	0.0000 (± 0.0000)
Etil caprilato + Etanol	288.15	1.2285 (± 0.2022)	0.0000 (± 0.0000)
	298.15	1.2532 (± 0.1774)	0.0000 (± 0.0000)
	308.15	1.2178 (± 0.1857)	0.0000 (± 0.0000)
	318.15	1.2892 (± 0.1959)	0.0000 (± 0.0000)
2-Metil-2-cloropropano + 2-Metil-1-propanol	298.15	0.3014 (± 0.0427)	1.7348 (± 0.2034)
Acido acético + Nitrobenceno	298.15	1.0016 (± 0.0206)	0.6833 (± 0.0213)
	308.15	0.9714 (± 0.0181)	0.6780 (± 0.0193)
	318.15	1.9559 (± 0.2724)	0.0000 (± 0.0000)
Ácido propanoico + Nitrobenceno	298.15	1.4630 (± 0.0212)	0.1916 (± 0.0144)
	308.15	1.3404 (± 0.0139)	0.2453 (± 0.0010)
	318.15	1.6112 (± 0.3305)	0.0000 (± 0.0000)
Ácido butanoico + Nitrobenceno	298.15	2.5166 (± 0.4299)	0.0000 (± 0.0000)
	308.15	2.4533 (± 0.5885)	0.0000 (± 0.0000)
	318.15	1.6877 (± 0.0408)	0.6068 (± 0.0238)
i-Butanol + n-Decanol	298.15	1.0022 (± 0.0244)	0.0965 (± 0.0013)
sec-Butanol + n-Decanol	298.15	0.9987 (± 0.0062)	0.0929 (± 0.0079)
tert-Butanol + n-Decanol	298.15	0.9998 (± 0.0027)	0.1598 (± 0.0104)
n-Butanol(1) + 1,2,4-Trimetilbenceno	298.15	1.0782 (± 0.1513)	0.0000 (± 0.0000)
sec-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.7666 (± 0.0351)	0.4773 (± 0.0486)
i-Butanol + 1,3,5-Trimetilbenceno	298.15	0.7170 (± 0.0248)	0.5785 (± 0.0037)
2-Butanona + o-Xileno	298.15	0.7557 (± 0.0505)	0.2746 (± 0.0068)
2-Butanona + m-Xileno	298.15	1.0442 (± 0.1412)	0.0673 (± 0.0014)

Tabla A.1 Continuación.

Sistema	T(K)	K	λ
2-Butanona + p-Xileno	298.15	1.0469 (± 0.1590)	0.0671 (± 0.0015)
Isopropil éter + o-Xileno	298.15	1.3968 (± 0.2301)	0.0000 (± 0.0000)
Isopropil éter + m-Xileno	298.15	1.3608 (± 0.2340)	0.0000 (± 0.0000)
Isopropil éter + p-Xileno	298.15	1.2470 (± 0.1831)	0.0000 (± 0.0000)
n-Hexano + Etanol	298.15	0.9798 (± 0.0270)	1.0607 (± 0.0278)
n-Hexano + Propanol	298.15	0.8644 (± 0.0181)	1.0118 (± 0.0204)
n-Heptano + Etanol	298.15	1.3392 (± 0.0364)	1.0946 (± 0.0292)
n-Heptano + Propanol	298.15	1.1724 (± 0.0376)	0.8868 (± 0.0315)
Benceno + n-Hexano	293.15	2.2069 (± 0.0334)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + n-Hexano	298.15	3.8392 (± 0.7956)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + n-Heptano	298.15	4.1508 (± 0.8104)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + n-Octano	298.15	4.1294 (± 0.9239)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + n-Nonano	298.15	4.2124 (± 0.7956)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + n-Decano	298.15	4.5370 (± 0.9182)	0.0000 (± 0.0000)
1-Propanol + 1,4-Dioxano	298.15	1.4849 (± 0.3548)	0.0666 (± 0.0024)
1,4-Dioxano + Ciclopentano	283.15	2.3931 (± 0.1609)	0.4219 (± 0.0066)
	298.15	2.5851 (± 0.2435)	0.2781 (± 0.0092)
	313.15	3.0031 (± 0.8409)	0.0000 (± 0.0000)
1,4-Dioxano + Ciclohexano	298.15	4.5315 (± 0.2421)	0.1288 (± 0.0052)
1,3-Dioxolano + 1-Propanol	298.15	1.3064 (± 0.1171)	0.2466 (± 0.0090)
1,3-Dioxolano + 2-Propanol	298.15	1.9319 (± 0.2866)	0.0000 (± 0.0000)
1,3-Dioxolano + 1-Butanol	298.15	1.7950 (± 0.5211)	0.0000 (± 0.0000)
1,3-Dioxolano + 2-Butanol	298.15	1.8563 (± 0.2527)	0.0000 (± 0.0000)
1,3-Dioxolano + 1-Pentanol	298.15	1.4711 (± 0.1183)	0.2320 (± 0.0078)
Dimetil sulfóxido + Butil acetato	293.15	3.4457 (± 0.6516)	0.0000 (± 0.0000)
	303.15	3.2681 (± 0.8469)	0.0000 (± 0.0000)
	313.15	3.1889 (± 0.6766)	0.0000 (± 0.0000)
Acetona + Agua	288.15	4.7911 (± 1.0811)	0.0000 (± 0.0000)
	298.15	4.7540 (± 1.1066)	0.0000 (± 0.0000)
	308.15	4.6735 (± 1.1329)	0.0000 (± 0.0000)
	318.15	4.4344 (± 1.0750)	0.0000 (± 0.0000)
	328.15	4.1933 (± 0.9639)	0.0000 (± 0.0000)

ANEXO B. MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL EN EL TENSÍOMETRO DE VOLUMEN DE GOTA TVT2

El tensiómetro consta de dos partes principales: una unidad mecánica y una unidad de control electrónica. La unidad mecánica (Figura B.1) es donde se forman las gotas. Consta de un codificador y un motor que mediante una barrera empuja el émbolo de una jeringa para formar las gotas en un extremo de un capilar, desprendiéndose cuando alcancen su volumen crítico.

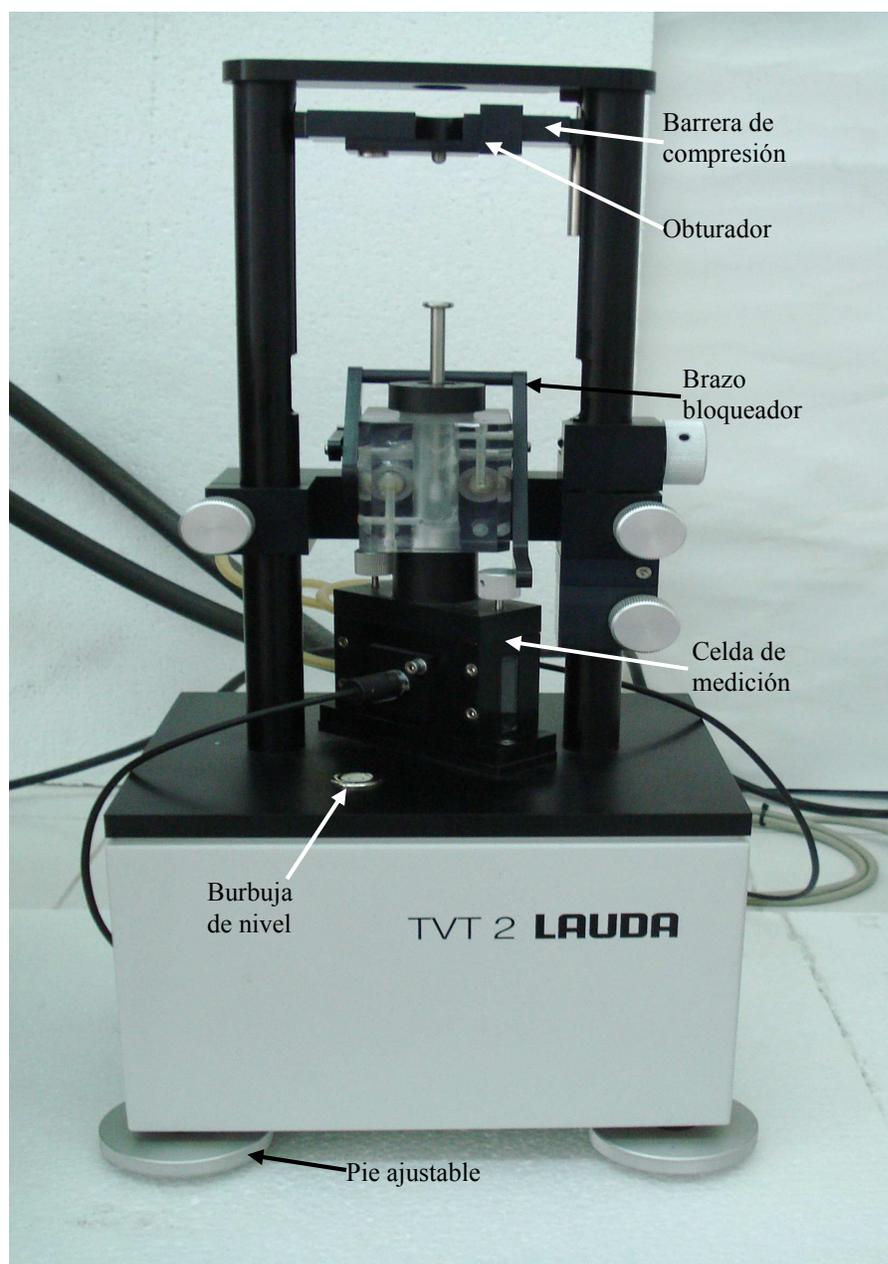


Figura B.1 Módulo mecánico del TVT2.

El motor está conectado al codificador y mediante dos husillos que están dentro de los dos ejes verticales del módulo mecánico mueve la barrera de compresión que desplaza el émbolo. Cuando las gotas se desprenden son detectadas por un sensor óptico-electrónico. Este sensor es un haz de luz que es interrumpido cuando las gotas caen. Un sistema de registro de tiempo facilita la obtención del tiempo que cada gota tarda en caer.

La unidad electrónica (Figura B.2) tiene la función de comunicar el módulo mecánico con una computadora y permite la manipulación manual de la parte mecánica. La computadora permite la entrada y salida de datos. Desde dicha computadora se seleccionan la velocidad del motor y las condiciones de medición; una vez que la medición finalizó los resultados de tensión superficial, volumen y tiempo son enviados a la computadora para ser almacenados.

A continuación se describen las instrucciones sobre la previa preparación necesaria para el desarrollo de las mediciones. Considere que antes de comenzar cualquier medición debe asegurarse que el equipo está nivelado (observando que la burbuja esté en el centro del nivelador), de no estarlo, realice la nivelación con la ayuda de los pies ajustables.

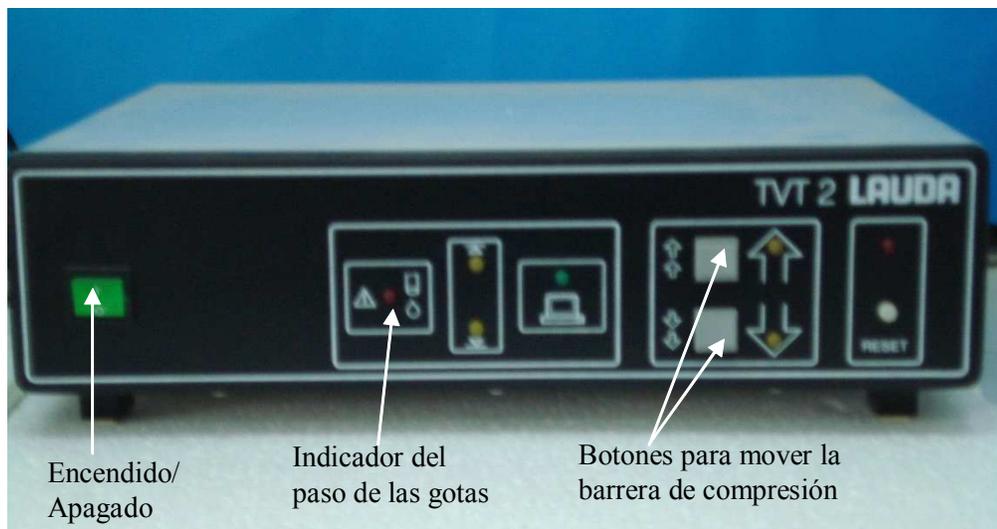


Figura B.2 Unidad de control electrónica.

B.1 Limpieza de las piezas

Con la finalidad de evitar la influencia negativa de posibles trazas remanentes de mediciones anteriores, antes de empezar una nueva medición es recomendable limpiar las partes que están en contacto directo con el líquido bajo investigación, es decir, jeringa,

émbolo, capilar, y cubeta (Figura B.3). Frecuentemente es suficiente con enjuagar por triplicado con agua y metanol o etanol y un enjuague final con acetona. Si existe la necesidad de limpiar con ácidos más fuertes, sea cuidadoso con los capilares, que están hechos de acero, pues éstos pueden deteriorarse cuando son sometidos a tiempos largos de contacto con ácidos fuertes. La eliminación de las trazas de solventes de la limpieza puede hacerse con un flujo de aire caliente a través de las piezas.

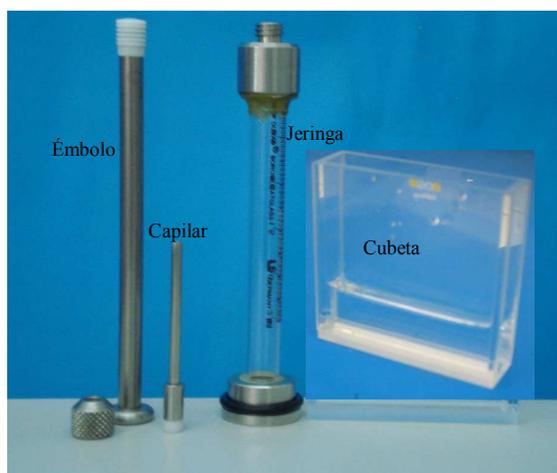


Figura B.3 Piezas que están en contacto directo con las muestras.

B.2 Preparación de las muestras

Las mediciones de tensión superficial e interfacial son mediciones muy sensibles y un manejo incorrecto podría alterar los resultados. Por lo tanto, con el fin de minimizar los cambios locales en la concentración de la gota y la temperatura en el sistema de medición, y para tener un equilibrio entre las fases líquido-vapor, inunde parcialmente la cubeta, teniendo cuidado que haya la distancia suficiente entre el haz de luz y la superficie del líquido en la celda de cuarzo o cubeta para que las gotas que van cayendo sean detectadas por el equipo y se pueda determinar su tensión superficial.

Realizada la inundación parcial, la cubeta se coloca dentro de la celda (Figura B.4 (a)) que contiene el haz de luz, deslizándola con la ayuda de una herramienta especial. Finalmente una tapa con unos tornillos, mostrada en la Figura B.4(b), mantiene sellada herméticamente la celda de medición. La tapa también tiene un orificio por donde se inserta

un termómetro para monitorear la temperatura de la celda. Esta celda puede mantenerse a temperatura constante gracias al flujo del líquido de un termostato.

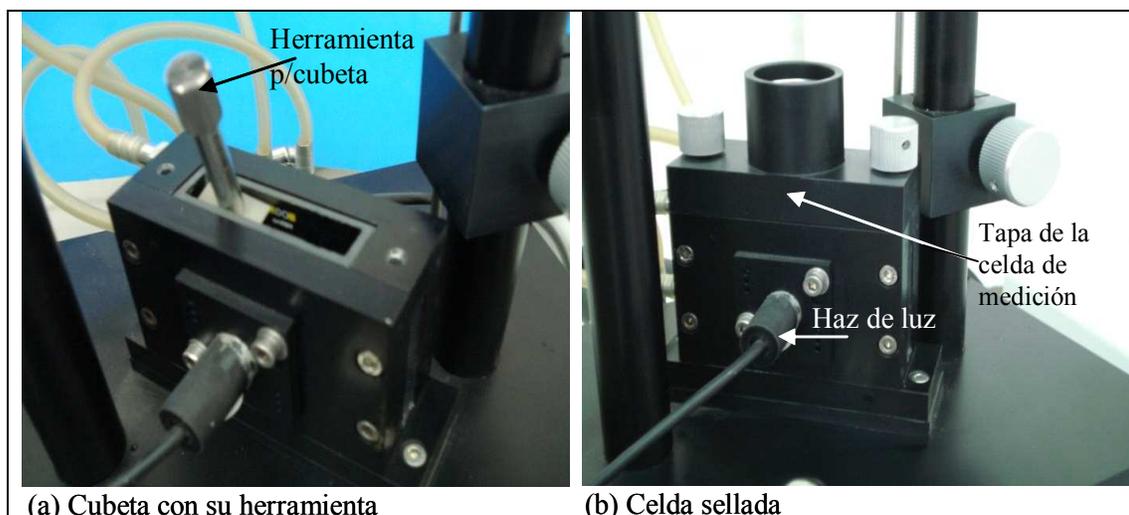


Figura B.4 Celda de medición.

B.3 Llenado de la jeringa

La jeringa mostrada en la Figura B.5 se llena manualmente con la muestra líquida al jalar el émbolo. Mientras esté llenando la jeringa evite que se formen burbujas. Cualquier burbuja presente debe ser removida porque puede afectar el resultado de la medición.



Figura B.5 Jeringa con su capilar.

B.4 Acoplamiento de la jeringa en el TVT2

La jeringa es insertada en el bloque de atemperamiento o celda de acrílico de la Figura B.6. Este bloque tiene el espacio suficiente para que el líquido proveniente del termostato circule por el exterior de la jeringa. Esta adaptación permite mantener la temperatura constante en la jeringa. Una vez insertada la jeringa, una rosca de cierre permite fijar la jeringa al bloque atemperador. El diseño de la celda de acrílico permite que quede sellada perfectamente al acoplar la jeringa, evitando el derrame del líquido del termostato.

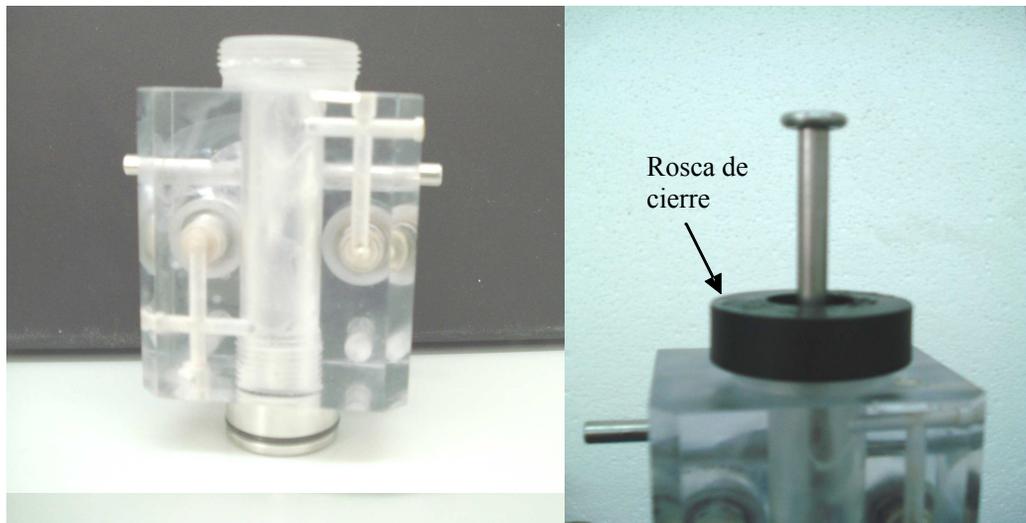


Figura B.6 Bloque de atemperamiento.

La celda de acrílico con la jeringa es empotrada en el deslizador de la unidad mecánica del TVT2; la función de este deslizador es ascender o descender el bloque atemperador con movimientos suaves. Antes de acoplar el bloque, el deslizador debe ser movido a una posición suficientemente arriba del borde de la cubeta para evitar tocarla con el capilar. Para poder colocar el bloque en el deslizador es necesario que levante tanto el brazo bloqueador como el gancho de seguridad mostrados en la Figura B.7.

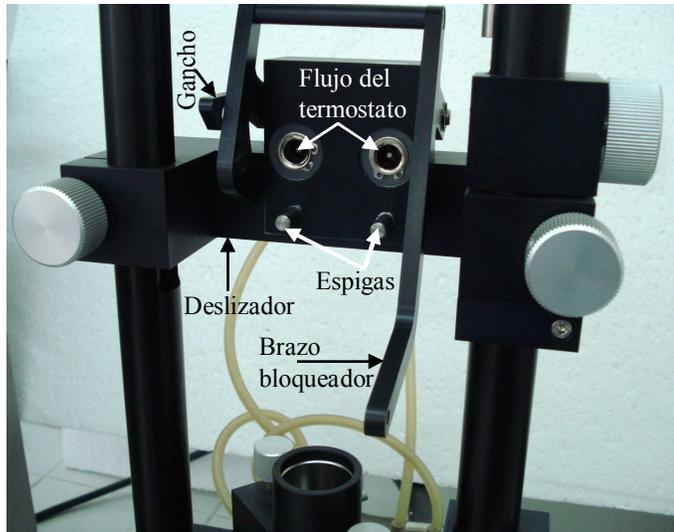


Figura B.7 Deslizador del módulo mecánico.

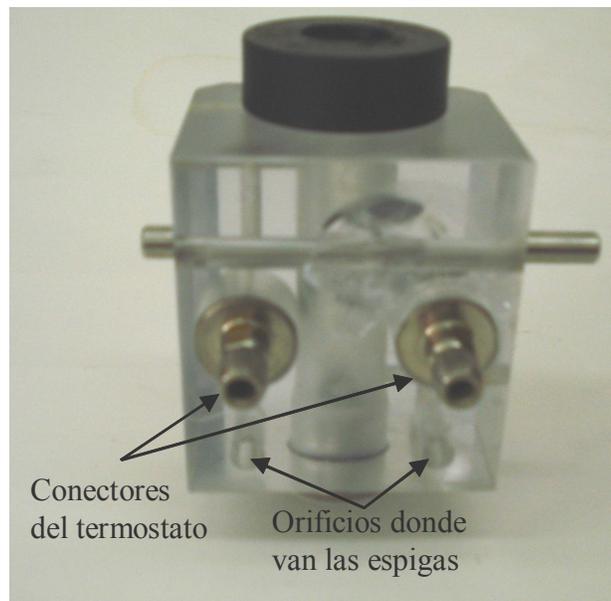


Figura B.8 Conectores del bloque de atemperamiento.

Coloque el bloque de acrílico en el deslizador de tal manera que las dos espigas del deslizador se acoplen con los dos orificios que tiene el bloque, ilustrados en la Figura B.8, automáticamente la entrada y salida del líquido del termostato se acoplarán a sus respectivos conectores; el gancho de seguridad puede ser liberado. Ahora con un corto y rápido movimiento presione el bloque hasta tocar fondo, así el brazo bloqueador puede ser descendido y el bloque atemperador estará de esta manera en su posición final. Hecho esto,

el deslizador puede ser bajado y colocado en la posición de medición, que es donde el bloque de acrílico se acopla a la celda de medición quedando ésta sellada perfectamente, como se observa en la Figura B.9.



Figura B.9 Bloque de acrílico acoplado a la celda de medición.

Nota: Abra el obturador (véase Figura B.1) en caso de que el acoplamiento del bloque en el deslizador no pueda hacerse fácilmente porque el émbolo esté colisionando con la barrera de compresión, al hacerlo tendrá espacio para acomodar el émbolo y terminar la operación.

Precaución: Estando el termostato en operación, no monte el bloque en el deslizador si la jeringa no ha sido acoplada porque se producirá un derrame de líquido del termostato y pudieran resultar dañadas partes de la unidad mecánica.

Cierre el obturador y haga descender la barrera de compresión, ésta se detendrá cuando el obturador alcance al émbolo de la jeringa. El descenso puede realizarse manualmente en la unidad electrónica, o pulsando el icono  en la ventana principal del software del TVT2 mostrada más adelante, o puede ir al menú *TVT2 service* y pulsar la opción *start position*.

Antes de comenzar la medición asegúrese que la temperatura de la cubeta se mantenga constante.

B.5 Iniciando el TVT2

Para poder utilizar todas las funciones del TVT2 primero encienda el equipo desde la unidad electrónica. Si entra al programa del TVT2 con el tensiómetro apagado sólo tendrá acceso a una versión *demo* del programa, pero con esta opción no es posible hacer medición alguna.

Habiendo encendido el tensiómetro e iniciado el programa aparece la ventana mostrada en la Figura B.10. Para iniciar la entrada de los datos para una medición se puede hacer click en la jeringa que aparece en los iconos justo debajo de la lista de menús, o bien, ir al Menú *Measurement* y hacer click en la única opción existente, es decir en la opción *Start Measurement*. Inmediatamente aparece la ventana que se despliega en la Figura B.11, donde se introducirán los parámetros necesarios para una medición. Dichos parámetros se describen a continuación.

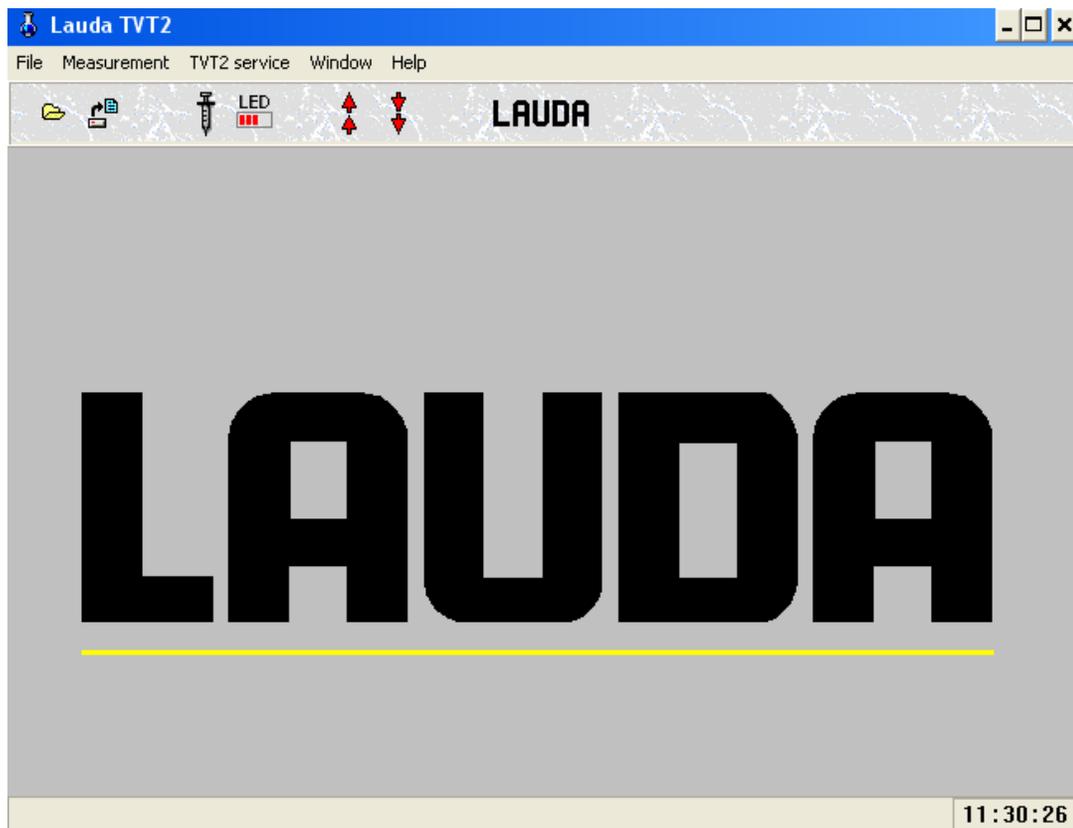


Figura B.10 Ventana principal del programa del TVT2.

Figura B.11 Ventana para la captura de parámetros.

Sample ident.: En este campo puede ser introducido un texto alfanumérico, el cual debe contener una descripción de la muestra y/o alguna otra información relacionada.

Sample Number: Este campo permite la identificación única de una muestra al introducirle un número de muestra dado por el usuario.

Operator: Este campo puede contener el nombre del operador, compañía o información relacionada con la muestra.

Temp.: La temperatura de la muestra durante la medición tiene que ser introducida en este campo.

Concentration: Aquí puede ser introducida la concentración de la muestra.

Capillary radius: El radio del capilar es necesario para el cálculo de la tensión superficial y tiene que ser introducido en este apartado. Esto puede ser hecho directamente o ser seleccionado de las opciones dadas, las cuales aparecen al presionar el icono  y da

como resultado la Figura B.12. En esta ventana los radios de 5 capilares pueden ser seleccionados y redefinidos. Los radios son determinados por Lauda.

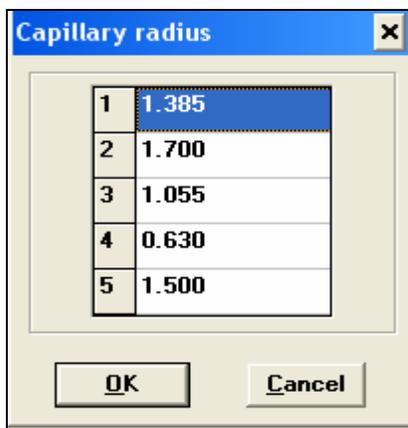


Figura B.12 Radios de los capilares.

Autoinit: Si se activa esta casilla, la barrera de compresión se moverá a su posición inicial automáticamente después de finalizar la medición de la tensión superficial. Esto serviría en el caso de tener la necesidad de rellenar la jeringa. Si no está activada, la barrera de compresión se detendrá al fin de cada medición y permitirá seguir realizando mediciones con el líquido residual en la jeringa.

Density difference: Aquí se introduce la diferencia de densidad entre la muestra y el aire (para tensión superficial) o el segundo líquido a la temperatura de medición.

Light barrier: Para estar seguro que cada gota que atraviesa el haz de luz es contabilizada solo una vez es necesario inhabilitar la barrera de luz después que el primer menisco de una gota haya pasado. El valor a ser establecido aquí es la distancia que la barrera de compresión se desplazará mientras que la barrera de luz esté inactiva, permitiendo el paso de la gota sin ser detectada más de una vez. Después de alcanzar este desplazamiento, el haz de luz se activa de nuevo para detectar la siguiente gota. Para casi todas las mediciones el valor prefijado de 20 μm es apropiado.

Syringe: En este caso el volumen de la jeringa en uso tiene que ser seleccionado de los cinco volúmenes presentados en un menú desplegable al presionar . El volumen elegido

es presentado en el encabezado del menú. En este campo no es posible introducir un volumen diferente a las opciones existentes.

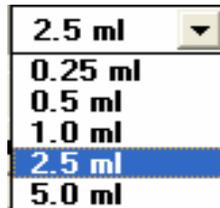


Figura B.13 Volúmenes de jeringas.

Max. Std. Dev. (Máxima desviación estándar): En esta parte se introduce un valor numérico que define la mayor desviación estándar permitida para los desplazamientos de la barrera de compresión por gota, en μm . El valor predefinido es de 20 μm . Razones frecuentes para grandes desviaciones estándar son capilares o jeringas sucias, fibras en la muestra o que la muestra no esté suficientemente disuelta.

Number of cycles: Es necesario definir el número de puntos de medición (ciclos). Cada ciclo consiste de varias gotas creadas bajo las mismas condiciones y de las cuales se calcula el valor promedio del desplazamiento por gota y el tiempo de formación. De estos valores promedios se evalúan el volumen de la gota, y la tensión superficial o interfacial. Por lo general se recomienda que para el método *Dinámico* se realicen 10 ciclos, para el método *Cuasiestático* 50 ciclos y para el método *Estándar* 5 de ellos.

Drops per cycles: Aquí se define el número de gotas que se formarán en cada ciclo de medición. Un número grande de gotas incrementa la certeza pero simultáneamente restringe el número de ciclos por el limitado volumen de la jeringa. Generalmente cinco gotas son suficientes para la evaluación y las estadísticas necesarias.

Selección del modo de medición: La primera línea de este menú muestra el modo elegido por el usuario para controlar y evaluar la medición (DYN (Dynamic) en la Figura B.11). Los datos de entrada requeridos y la manera en que la medición se efectúa dependen de la opción seleccionada.

El botón  abre un menú desplegable como el de la Figura B.14 donde los tres modos de medición aparecen y pueden ser seleccionados al hacer clic sobre ellos.



Figura B.14 Métodos de medición.

Parameter: Abre una ventana para los parámetros específicos relevantes al modo de medición con el cual se evaluará la tensión superficial.

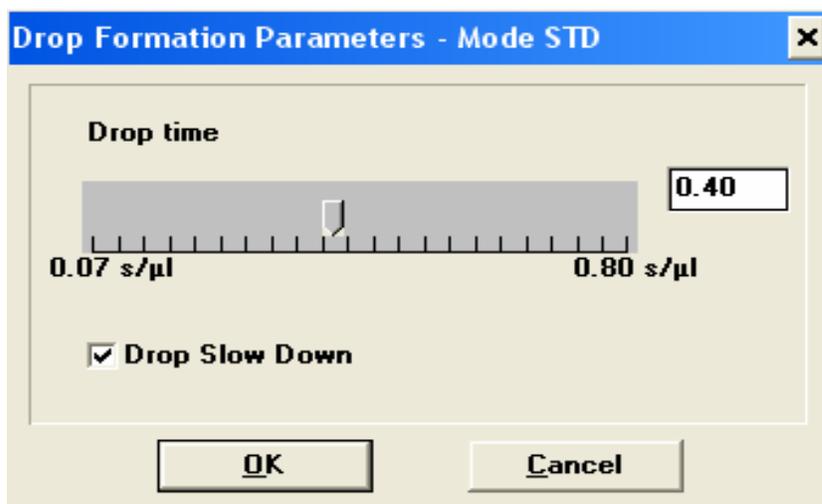


Figura B.15 Parámetros del Modo Estándar.

Modo estándar: En una ventana como la de la Figura B.15 se establece la razón a la cual se formarán las gotas, en s/ μ l. Además, si las gotas se formarán con el *Drop Slow Down* activado, la razón de flujo durante la creación de la gota disminuirá hasta un factor de 20 justo antes del desprendimiento. De este modo se reducen los efectos hidrodinámicos. Si no es activado, las gotas se formarán continuamente a un flujo constante. Este método es útil para examinar la reproducibilidad de la formación de la gota. Si el instrumento opera bajo condiciones normales no se observarán diferencias significativas en el tiempo de formación y el tamaño de la gota, por consiguiente se debe elegir una velocidad de formación que

permita que cada gota se forme en un tiempo mayor a 25 segundos para eliminar el efecto hidrodinámico. Es de esperar que no haya valores universales para la velocidad de formación puesto que ésta depende del líquido en estudio.

Modo dinámico: Define la razón de flujo a la cual se formarán las gotas tanto del primer ciclo (*Drop time T1*) así como también del último (*Drop time T2*). De esta manera las gotas del primer y del último ciclo se formarán a sus respectivas razones de flujo definidas, mientras que para los ciclos intermedios la velocidad de formación se irá incrementando paulatinamente ciclo a ciclo. El término *Drop Slow Down* tiene el mismo efecto que lo explicado en el método estándar. La Figura B.16 expone la ventana de parámetros para el modo dinámico. Este método es utilizado para líquidos puros o para mezclas de líquidos ordinarios, es decir, aquellos cuya tensión superficial no depende de la edad de la gota. Asegúrese que la velocidad de formación del primer ciclo (*Drop time T1*) sea la necesaria tal que las gotas de este ciclo se formen en un tiempo mínimo de 25 segundos para evitar resultados erróneos generados por el efecto hidrodinámico. Cabe mencionar que el tiempo en que se forme una gota dependerá entonces de la velocidad a la cual se forme ésta y del volumen máximo que pueda alcanzar dicha gota, dependiendo de la tensión superficial del líquido en estudio. Consecuentemente, el valor mínimo para *Drop time T1* dependerá de la tensión superficial de la sustancia en turno.

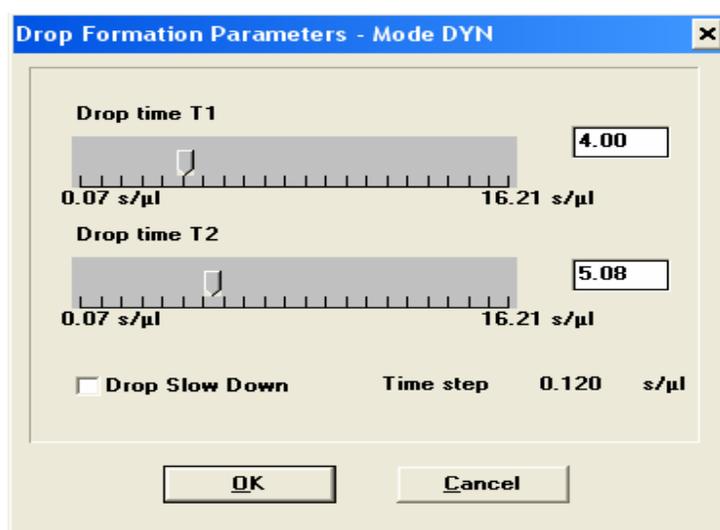


Figura B.16 Parámetros del Modo Dinámico.

La insistencia de que cuide la elección del valor de *Drop Time T1* es porque el primer ciclo es en el que las gotas se forman con un tiempo más pequeño comparado con los ciclos posteriores. La velocidad de formación en los demás ciclos se incrementará ciclo a ciclo en un valor dado por el término *Time step* (véase Figura B.16), calculado automáticamente por la computadora de la siguiente manera:

$$Time\ step = \frac{Drop\ time\ T2 - Drop\ time\ T1}{No.\ de\ ciclos - 1} \quad (B.1)$$

Modo Cuasiestático: La tensión superficial es medida como función del tiempo de formación de las gotas con diferentes volúmenes predefinidos. Las gotas del primer ciclo se desprenden hasta que alcanzan su volumen máximo. Para el ciclo 2 se tiene que establecer el porcentaje en que las gotas reducirán su volumen (*Initial Drop Volume Reduction* de la Figura B.17) con respecto a las gotas del ciclo 1, de tal modo que $V_2 = V_1 - dV_1$. Además se tiene que definir el porcentaje en que las gotas de los ciclos 3 en adelante continuarán reduciendo su volumen (*Further Drop Volume Reduction*), $V_i = V_{i-1} - dV_2$.

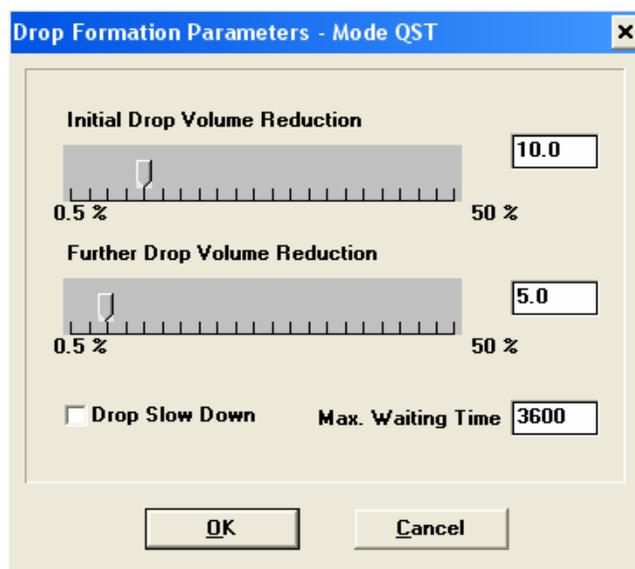


Figura B.17 Parámetros del Modo Cuasiestático.

Este modo no debe ser realizado con el *Drop Slow Down* activado. Establezca también el máximo tiempo de espera para que una gota se desprenda del capilar (*Max. Waiting Time*). Si durante este tiempo el haz de luz no detecta ninguna gota

desprendiéndose, la medición se detendrá y la evaluación será hecha con todos los ciclos anteriores. Todas las gotas de ciclos incompletos serán desechadas. Este método es el recomendado para sistemas que contienen materiales tensoactivos, los cuales se adsorben en la interfase. Debido a esta adsorción la tensión interfacial disminuye con la edad de la interfase.

Una vez que se termina de definir los parámetros, es posible guardarlos en archivos con extensión *.par*; al hacer click en **Save** se abre una nueva ventana (no mostrada aquí) donde se le da el nombre y la dirección donde serán almacenados.

La opción **Load** permite abrir archivos de parámetros guardados previamente para que los parámetros ahí establecidos puedan ser utilizados en una nueva medición.

Cancel Abandona el menú actual para ir a la ventana principal sin aceptar los cambios.

B.6 El curso de una medición

Después que los parámetros de medición son especificados el procedimiento de medición tiene que ser iniciado al presionar el botón **Start**. Inmediatamente después, la producción de gotas empezará al descender la barrera de compresión. La ventana de medición es mostrada en la Figura B.18.

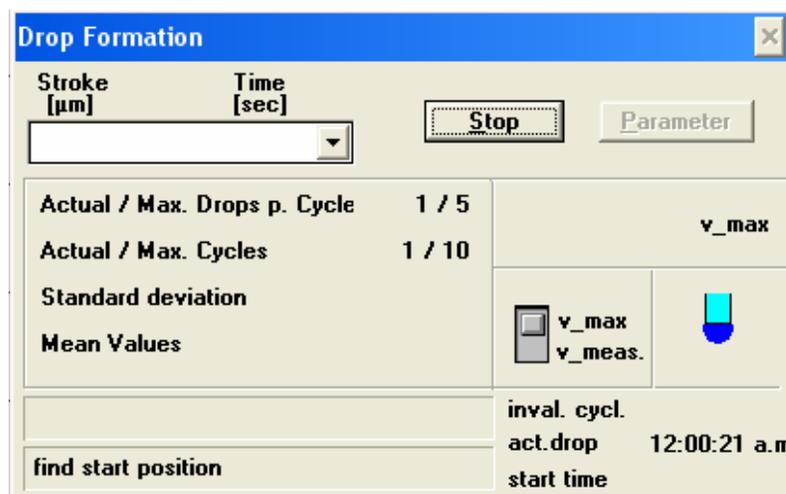


Figura B.18 Información mostrada durante una medición.

La primera gota se forma con una velocidad máxima (v_{max}) para definir la posición inicial de la barrera y para reajustar el codificador de distancia, y en la parte inferior de la ventana aparecerá que el estatus de la medición es *find start position*. La segunda gota es producida con el *drop time* (T1) especificado sin el modo *Drop Slow Down* para obtener información del volumen de la gota. La tercera es formada con todos los parámetros que se hayan especificado, mientras esto sucede indicará que el estatus es *Initialization*. A partir de la cuarta gota el status indicará *Drop formation* que es cuando inicia el conteo de los ciclos para la determinación de la tensión superficial.

El desplazamiento del émbolo y el tiempo de formación de la gota van apareciendo inmediatamente después del desprendimiento y la detección de la gota por el haz de luz en una tabla como la de la Figura B.19. Los desplazamientos y tiempos de todas las gotas previas del ciclo actual son desplegadas al abrir la tabla desplegable al pulsar . La tabla es borrada al iniciar el siguiente ciclo, es decir, la información de la tabla es de un ciclo a la vez. Terminado el ciclo, el TVT2 calcula los promedios y con éstos evalúa la tensión superficial para ese ciclo en particular.

Stroke [μm]	Time [sec]

Figura B.19 Información de las gotas de un ciclo.

Actual / Max. Drops per Cycle: El primer número cuenta las gotas desprendidas incluyendo la que se está formando, del ciclo actual. El segundo número no cambia e informa del máximo número de gotas predefinidos para cada ciclo.

Actual / Max. Cycles: El primer número cuenta los ciclos o puntos de medición completados incluyendo el actual. El segundo número no cambia e informa del máximo número de ciclos predefinidos.

Standar Deviation: La desviación estándar de los desplazamientos en μm es calculado de los desplazamientos por gota ya medidos. El valor aparece tan pronto como el número de gotas excede a dos. También muestra la desviación estándar del tiempo de formación, en segundos.

Mean Values: Esta opción muestra el valor promedio aritmético de los desplazamientos y los tiempos de todas las gotas desprendidas en el ciclo actual tan pronto como el número de gotas excede a dos.

inval. cycl. (Ciclos no válidos): El número que se muestre aquí durante una medición indicará el número de ciclos donde la dispersión de los desplazamientos ha excedido la máxima desviación estándar predefinida; por lo tanto esos ciclos han sido anulados para cualquier evaluación.

act. drop: edad de la gota o tiempo que ha transcurrido para la creación de la gota que se está formando en el capilar.

Start time: Indica la hora del reloj de la computadora cuando la medición se activó, o sea, al presionar el botón *Start*.

B.7 Fin de la medición

La medición puede ser terminada por el usuario a cualquier tiempo al presionar . Solamente ciclos completados son almacenados y tomados en cuenta para evaluación.

Por otra parte, la medición puede ser terminada por el sistema:

1. Si el número predefinido de ciclos son completados.
2. Si el contenido de la jeringa se agota.

En la ventana de formación de las gotas aparece el mensaje: *measurement finished*, y  cambia a , como puede observar en la Figura B.20.

Después de confirmar (presionando *Ok*) la ventana de la Figura B.20 se cierra y los datos son tratados por el software de acuerdo a los diferentes métodos. Si no se hace la confirmación, no es posible realizar más mediciones.

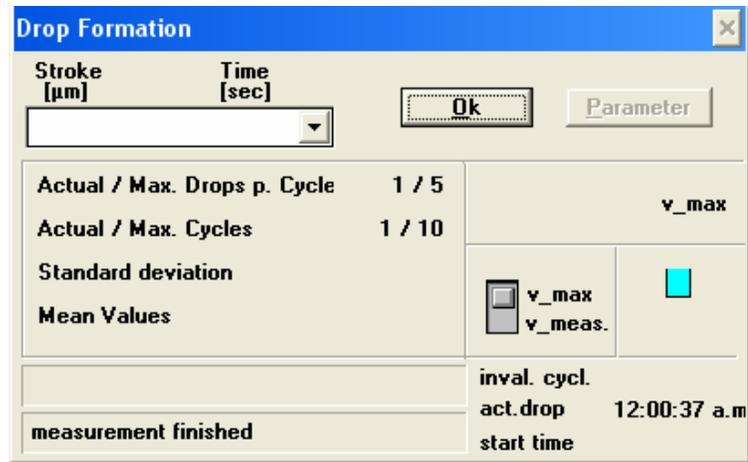


Figura B.20 Información al final de una medición.

B.8 Presentación y almacenamiento de resultados

La evaluación de los datos resultantes de la medición es automáticamente iniciada después de presionar *Ok*. Los resultados son presentados “on line” durante el curso de la medición en una tabla, o en diferentes representaciones gráficas. Estos resultados se pueden cambiar de forma tabular a forma gráfica al pulsar sobre las pestañas que se encuentran en la parte inferior de la Figura B.21.

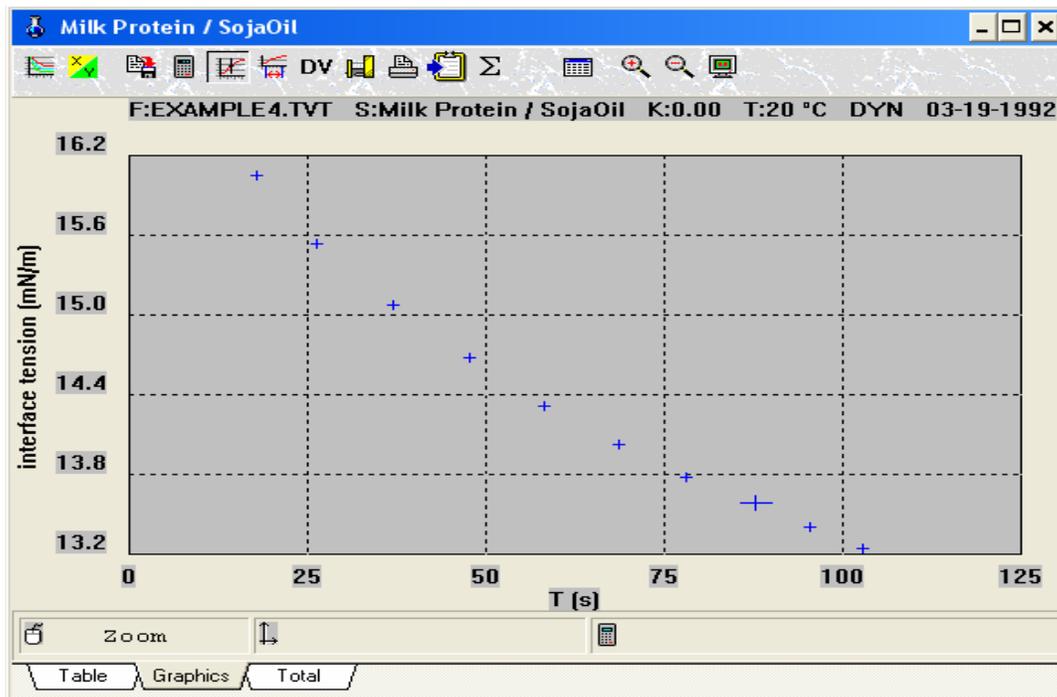
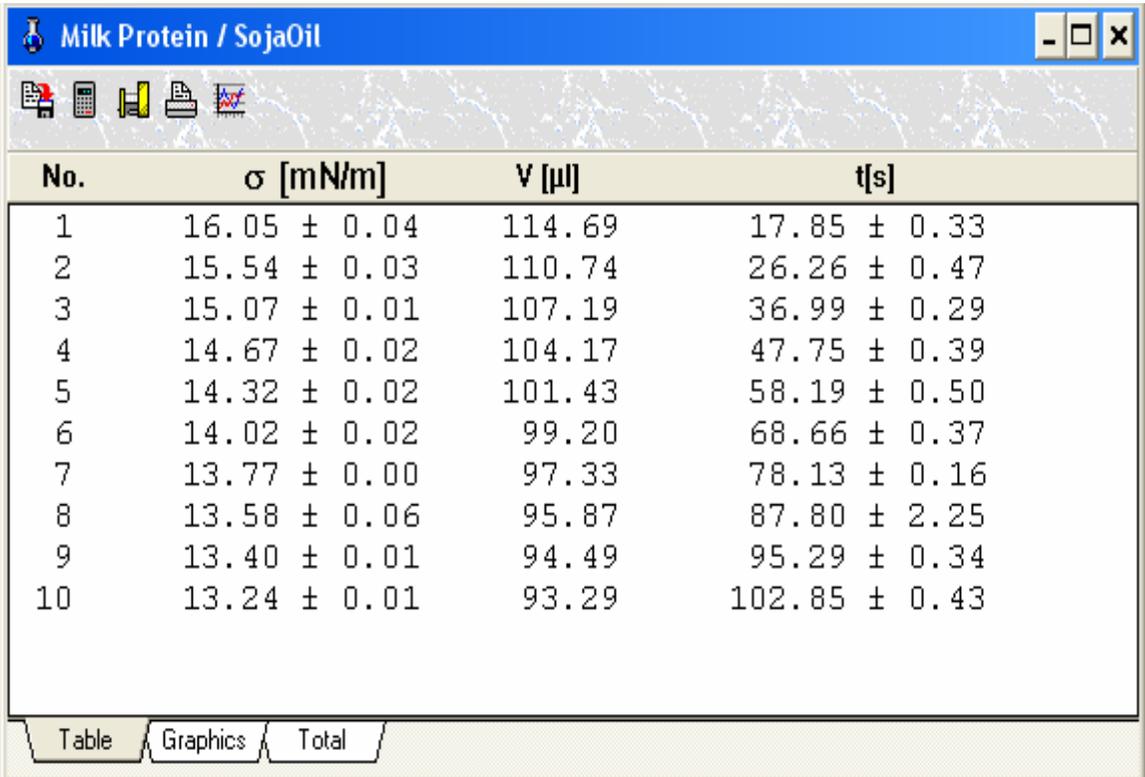


Figura B.21 Representación gráfica de la tensión superficial.

Tanto la ventana del gráfico como la ventana de la tabla de resultados (véase Figura B.22) tienen cuatro iconos en común, de los cuales sólo se mencionan tres. El icono  permite imprimir ya sea la gráfica o bien la tabla de resultados, según sea la pestaña que tenga activa. El icono  muestra los parámetros bajo los cuales se realizó la medición de la tensión superficial. Y el icono  guarda los resultados en un archivo con extensión *.TVT* y que puede ser leído con el software del tensiómetro, o también puede ser guardado como archivo de Excel agregándole la extensión *.xls*.



No.	σ [mN/m]	V [μ l]	t[s]
1	16.05 \pm 0.04	114.69	17.85 \pm 0.33
2	15.54 \pm 0.03	110.74	26.26 \pm 0.47
3	15.07 \pm 0.01	107.19	36.99 \pm 0.29
4	14.67 \pm 0.02	104.17	47.75 \pm 0.39
5	14.32 \pm 0.02	101.43	58.19 \pm 0.50
6	14.02 \pm 0.02	99.20	68.66 \pm 0.37
7	13.77 \pm 0.00	97.33	78.13 \pm 0.16
8	13.58 \pm 0.06	95.87	87.80 \pm 2.25
9	13.40 \pm 0.01	94.49	95.29 \pm 0.34
10	13.24 \pm 0.01	93.29	102.85 \pm 0.43

Figura B.22 Representación tabular de la tensión superficial.

La forma gráfica de la tensión superficial puede ser presentada de diferentes maneras, pero no será discutido en este trabajo.

Los resultados que se presentan en forma de tabla pueden ser extraídos para realizar los análisis estadísticos pertinentes, dicha tabla de resultados presenta la siguiente información:

No.	Número de ciclo de medición
σ [mN/m]	Tensión superficial o interfacial \pm la desviación estándar evaluada del promedio de los volúmenes de las gotas.
V[μ l]	Volúmenes promedio de gota por ciclo, determinado del valor promedio de los desplazamientos de un ciclo.
t[s]	Tiempo promedio de formación de gota \pm la desviación estándar determinada por la barrera de luz.

Para más detalles del contenido y la manipulación de los resultados léase el manual del tensiómetro TVT2.

B.9 Desensamble y limpieza de las piezas

Terminada la medición se prosigue a la limpieza de las partes que estuvieron en contacto con la muestra líquida. Lo primero a realizar es hacer que la barrera de compresión se mueva hasta su límite superior, para ello puede pulsar el botón  en la ventana principal del TVT2 que se muestra en la Figura B.10, o puede ir al menú *TVT2 service* y pulsar la opción *park position*. Otra opción es presionar en el módulo de control electrónico el botón para levantar la barrera de compresión.

Habiendo aflojado los tornillos que tiene el deslizador, levante a éste con el bloque atemperador a una posición tal que la punta del capilar esté por arriba de la cubeta y no colisionen entre sí. Después de esto, levante el brazo bloqueador y esto producirá que se afloje la celda de acrílico y se interrumpa el flujo del líquido del termostato. La celda de acrílico no se cae porque aún está inmovilizada por el gancho de seguridad. Para expulsar la celda con la jeringa sólo levante el gancho y retire dicha celda. Quite la rosca de cierre del bloque de acrílico y así podrá extraer la jeringa. Con respecto a la cubeta, afloje los tornillos de la tapa de la celda de medición y levante la tapa para poder extraer la cubeta, para evitar riesgos al momento de extraerla recuerde hacerlo con la herramienta especial para la cubeta.

Finalmente enjuague la jeringa, émbolo, capilar y su tornillo, y la cubeta, con agua; la mayoría de las veces tres enjuagues son suficientes. Repita el enjuague pero ahora con

metanol o etanol. A veces es recomendable dejar reposando las piezas en inmersión en el solvente. Para eliminar las trazas de humedad enjuague las piezas con acetona. A diferencia de los otros solventes, no se recomienda dejar reposando la jeringa en acetona ya que el pegamento de la jeringa pudiera desprenderse y así la jeringa resultaría dañada. La eliminación de las trazas de solventes se puede acelerar fluyendo aire caliente a través de las piezas.

ANEXO C. PRUEBAS REALIZADAS PARA ESTABLECER EL TIEMPO DE EQUILIBRIO TÉRMICO, EL NÚMERO DE GOTAS Y NÚMERO DE CICLOS NECESARIOS PARA LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Con la finalidad de establecer el tiempo de equilibrio térmico, el número de gotas y el número de ciclos a repetir óptimos y necesarios para el adecuado estudio estadístico se midió la tensión superficial de *n*-butanol de Sigma-Aldrich con 99.8% de pureza. Los resultados, obtenidos con el modo Dinámico del TVT2, se mencionan a continuación.

C.1 EFECTO DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO TÉRMICO

Las mediciones se realizaron a 20 °C, siendo esta temperatura medida en la cámara de medición, en un punto cercano a la boquilla del capilar donde se desprenden las gotas. Una vez alcanzada la temperatura preestablecida, se dejó a la muestra durante cierto tiempo (5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos) a que alcanzara el equilibrio térmico. El objetivo, observar el tiempo en que el sistema alcanza dicho equilibrio. Los datos presentados son los valores de la tensión superficial, en mN/m.

Tabla C.1 Tensión superficial (mN/m) de *n*-butanol a 20°C a diferentes tiempos de equilibrio térmico, con 10 ciclos de medición y 5 gotas por cada ciclo.

	Tiempo (minutos)					
	5	10	15	20	25	30
Tensión	24.43	24.39	24.41	24.44	24.54	24.42
superficial	24.45	24.47	24.27	24.45	24.43	24.51
(mN/m)	24.44	24.43	24.28	24.46	24.39	24.50
	24.43	24.40	24.36	24.42	24.39	24.40
	24.44	24.38	24.37	24.40	24.45	24.43
	24.39	24.46	24.31	24.42	24.37	24.43
	24.41	24.38	24.31	24.38	24.38	24.42
	24.40	24.38	24.34	24.37	24.39	24.39
	24.40	24.42	24.35	24.38	24.39	24.42
	24.45	24.43	24.36	24.44	24.39	24.43
promedio	24.42	24.42	24.34	24.42	24.41	24.44
desviación estándar	0.02	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04

Estos resultados muestran que no hay diferencia significativa en el valor de la tensión superficial si dejamos al sistema 5, 10, 20, 25 ó 30 minutos para alcanzar el equilibrio. La experiencia muestra que 10 minutos de equilibrio térmico son suficientes para que los resultados no presenten variaciones.

C.2 EFECTO DEL NÚMERO DE GOTAS

Para observar la influencia que tiene el número de gotas sobre los resultados de la tensión superficial se realizaron mediciones de *n*-butanol a 20°C considerando 3, 5, 6, 7 y 9 gotas por cada ciclo. El TVT2 permite como máximo 9 gotas para cada ciclo de medición. Los datos presentados en la tabla siguiente son los valores de la tensión superficial, en mN/m obtenidos con 10 ciclos.

Tabla C.2 Tensión superficial (mN/m) de *n*-butanol a 20°C para 10 ciclos de medición y a diferentes números de gotas.

	Número de gotas				
	3	5	6	7	9
Tensión superficial (mN/m)	24.38	24.41	24.38	24.44	24.49
	24.52	24.51	24.49	24.47	24.47
	24.46	24.47	24.44	24.50	24.46
	24.39	24.43	24.46	24.43	24.43
	24.36	24.48	24.38	24.48	24.48
	24.51	24.43	24.48	24.42	24.42
	24.44	24.40	24.35	24.40	24.41
	24.36	24.40	24.44	24.42	24.45
	24.40	24.44	24.41	24.42	24.42
	24.52	24.47	24.43	24.41	24.43
promedio	24.43	24.44	24.43	24.44	24.45
desviación estándar	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03

Si se observa el promedio de los diez ciclos de medición se apreciará que prácticamente permanece invariable con respecto al número de gotas. Por otra parte, analizando la desviación estándar se observa que para 3 gotas por ciclo ésta es mayor. Por

lo tanto, para las mediciones es preferible considerar como mínimo cinco gotas para cada ciclo.

C.3 EFECTO DEL NÚMERO DE CICLOS DE MEDICIÓN

Una vez fijados el tiempo de equilibrio térmico y el número de gotas se buscó determinar el número de ciclos mínimos necesarios. Para 20°C, 5 gotas por cada ciclo de medición y 10 minutos de equilibrio térmico se determinó la tensión superficial de *n*-butanol con 5, 10, 15, 20 y 25 ciclos. Los resultados mostrados en la Tabla C.3 muestran que no hay diferencia significativa. Para el modo Dinámico, que es el modo utilizado en líquidos no tensoactivos, Lauda recomienda 10 ciclos y de acuerdo con la experiencia se recomienda la misma cantidad.

Tabla C.3 Tensión superficial (mN/m) de *n*-butanol a 20°C para distintos ciclos de medición y con 5 gotas por cada ciclo.

Ciclos de medición	5	10	15		20		25		
Tensión superficial (mN/m)	24.45	24.48	24.46	24.43	24.54	24.45	24.43	24.44	24.44
	24.50	24.44	24.50	24.42	24.54	24.44	24.48	24.42	24.39
	24.43	24.50	24.47	24.43	24.44	24.40	24.49	24.45	24.41
	24.39	24.46	24.48	24.44	24.41	24.41	24.50	24.45	24.47
	24.50	24.46	24.42	24.44	24.49	24.40	24.46	24.44	24.45
		24.49	24.53		24.43	24.43	24.43	24.42	
		24.43	24.45		24.48	24.38	24.49	24.41	
		24.41	24.43		24.50	24.41	24.45	24.45	
		24.45	24.43		24.43	24.43	24.47	24.38	
		24.41	24.43		24.42	24.39	24.48	24.42	
promedio	24.45	24.45	24.45		24.44		24.44		
desviación estándar	0.05	0.03	0.03		0.05		0.03		

ANEXO D. TENSIÓN SUPERFICIAL Y DESVIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS SISTEMAS BINARIOS ESTUDIADOS

Tabla D.1 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Octanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15			303.15	
0.0000	27.60	0.00	0.0000	27.13	0.00	0.0000	26.67	0.00
0.1000	25.57	-1.19	0.1000	25.13	-1.16	0.1000	24.72	-1.09
0.2000	23.93	-1.98	0.2000	23.50	-1.93	0.2000	23.10	-1.87
0.3000	22.78	-2.29	0.3000	22.34	-2.24	0.3000	21.95	-2.17
0.4000	21.84	-2.38	0.4000	21.39	-2.34	0.4000	21.00	-2.27
0.5000	21.12	-2.25	0.5000	20.68	-2.20	0.5000	20.27	-2.15
0.6000	20.57	-1.95	0.6000	20.13	-1.89	0.6000	19.70	-1.86
0.7000	20.11	-1.57	0.7000	19.65	-1.53	0.7000	19.23	-1.48
0.8000	19.75	-1.07	0.8000	19.28	-1.05	0.8000	18.85	-1.01
0.9000	19.43	-0.55	0.9000	18.97	-0.50	0.9000	18.54	-0.48
1.0000	19.13	0.00	1.0000	18.62	0.00	1.0000	18.16	0.00
	308.15			313.15				
0.0000	26.29	0.00	0.0000	25.95	0.00			
0.1000	24.32	-1.11	0.1000	23.92	-1.16			
0.2000	22.76	-1.81	0.2000	22.44	-1.77			
0.3000	21.62	-2.10	0.3000	21.31	-2.03			
0.4000	20.68	-2.17	0.4000	20.35	-2.12			
0.5000	19.91	-2.08	0.5000	19.58	-2.01			
0.6000	19.33	-1.81	0.6000	18.98	-1.74			
0.7000	18.86	-1.41	0.7000	18.46	-1.39			
0.8000	18.45	-0.96	0.8000	18.05	-0.92			
0.9000	18.08	-0.47	0.9000	17.65	-0.45			
1.0000	17.69	0.00	1.0000	17.23	0.00			

Tabla D.2 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + n-Octano (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	21.89	0.00	0.0000	21.35	0.00
0.1000	21.57	-0.04	0.1000	21.03	-0.05
0.2000	21.28	-0.06	0.2000	20.76	-0.05
0.3000	20.99	-0.07	0.3000	20.46	-0.07
0.4000	20.71	-0.07	0.4000	20.19	-0.07
0.5000	20.43	-0.08	0.5000	19.92	-0.07
0.6000	20.16	-0.07	0.6000	19.65	-0.07
0.7000	19.89	-0.06	0.7000	19.38	-0.06
0.8000	19.63	-0.05	0.8000	19.12	-0.05
0.9000	19.38	-0.03	0.9000	18.87	-0.03
1.0000	19.13	0.00	1.0000	18.62	0.00
	303.15			308.15	
0.0000	20.84	0.00	0.0000	20.32	0.00
0.1000	20.53	-0.04	0.1000	20.03	-0.03
0.2000	20.26	-0.05	0.2000	19.76	-0.03
0.3000	19.97	-0.06	0.3000	19.49	-0.04
0.4000	19.70	-0.07	0.4000	19.22	-0.05
0.5000	19.43	-0.08	0.5000	18.95	-0.06
0.6000	19.16	-0.07	0.6000	18.67	-0.07
0.7000	18.89	-0.07	0.7000	18.41	-0.07
0.8000	18.63	-0.06	0.8000	18.16	-0.06
0.9000	18.39	-0.04	0.9000	17.92	-0.04
1.0000	18.16	0.00	1.0000	17.69	0.00
	313.15				
0.0000	19.82	0.00			
0.1000	19.55	-0.01			
0.2000	19.29	-0.02			
0.3000	19.01	-0.03			
0.4000	18.74	-0.04			
0.5000	18.46	-0.07			
0.6000	18.19	-0.08			
0.7000	17.93	-0.08			
0.8000	17.68	-0.07			
0.9000	17.44	-0.05			
1.0000	17.23	0.00			

Tabla D.3 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Heptanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	26.99	0.00	0.0000	26.51	0.00
0.1000	24.99	-1.21	0.1000	24.54	-1.18
0.2000	23.50	-1.92	0.2000	23.05	-1.88
0.3000	22.40	-2.23	0.3000	21.95	-2.19
0.4000	21.55	-2.29	0.4000	21.11	-2.25
0.5000	20.94	-2.12	0.5000	20.49	-2.08
0.6000	20.40	-1.87	0.6000	19.95	-1.83
0.7000	20.02	-1.47	0.7000	19.54	-1.44
0.8000	19.70	-1.01	0.8000	19.21	-0.99
0.9000	19.38	-0.54	0.9000	18.93	-0.48
1.0000	19.13	0.00	1.0000	18.62	0.00
	303.15			308.15	
0.0000	26.12	0.00	0.0000	25.73	0.00
0.1000	24.14	-1.19	0.1000	23.77	-1.16
0.2000	22.65	-1.88	0.2000	22.29	-1.83
0.3000	21.56	-2.18	0.3000	21.19	-2.13
0.4000	20.70	-2.24	0.4000	20.35	-2.17
0.5000	20.08	-2.06	0.5000	19.73	-1.98
0.6000	19.56	-1.79	0.6000	19.16	-1.74
0.7000	19.14	-1.41	0.7000	18.76	-1.34
0.8000	18.77	-0.98	0.8000	18.40	-0.90
0.9000	18.48	-0.48	0.9000	18.06	-0.44
1.0000	18.16	0.00	1.0000	17.69	0.00
	313.15				
0.0000	25.35	0.00			
0.1000	23.44	-1.10			
0.2000	21.94	-1.78			
0.3000	20.82	-2.09			
0.4000	20.00	-2.10			
0.5000	19.35	-1.94			
0.6000	18.82	-1.66			
0.7000	18.40	-1.27			
0.8000	18.00	-0.85			
0.9000	17.63	-0.41			
1.0000	17.23	0.00			

Tabla D.4 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + n-Heptano (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	20.17	0.00	0.0000	19.64	0.00
0.1000	20.04	-0.03	0.1000	19.51	-0.03
0.2000	19.90	-0.06	0.2000	19.39	-0.05
0.3000	19.80	-0.06	0.3000	19.28	-0.06
0.4000	19.70	-0.06	0.4000	19.17	-0.06
0.5000	19.59	-0.06	0.5000	19.07	-0.06
0.6000	19.48	-0.07	0.6000	18.96	-0.07
0.7000	19.38	-0.06	0.7000	18.86	-0.07
0.8000	19.28	-0.06	0.8000	18.76	-0.07
0.9000	19.20	-0.04	0.9000	18.68	-0.04
1.0000	19.13	0.00	1.0000	18.62	0.00
	303.15			308.15	
0.0000	19.13	0.00	0.0000	18.65	0.00
0.1000	18.99	-0.04	0.1000	18.53	-0.02
0.2000	18.90	-0.04	0.2000	18.43	-0.03
0.3000	18.80	-0.04	0.3000	18.33	-0.03
0.4000	18.69	-0.05	0.4000	18.22	-0.04
0.5000	18.58	-0.06	0.5000	18.12	-0.05
0.6000	18.47	-0.07	0.6000	18.03	-0.05
0.7000	18.38	-0.07	0.7000	17.92	-0.06
0.8000	18.28	-0.08	0.8000	17.82	-0.06
0.9000	18.21	-0.05	0.9000	17.75	-0.04
1.0000	18.16	0	1.0000	17.69	0.00
	313.15				
0.0000	18.15	0.00			
0.1000	18.06	0.00			
0.2000	17.95	-0.02			
0.3000	17.85	-0.02			
0.4000	17.76	-0.02			
0.5000	17.65	-0.04			
0.6000	17.56	-0.04			
0.7000	17.47	-0.04			
0.8000	17.39	-0.02			
0.9000	17.30	-0.02			
1.0000	17.23	0.00			

Tabla D.5 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Hexanol (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	26.23	0.00	0.0000	25.72	0.00
0.1000	24.38	-1.14	0.1000	23.93	-1.08
0.2000	22.96	-1.85	0.2000	22.52	-1.78
0.3000	21.90	-2.20	0.3000	21.47	-2.12
0.4000	21.15	-2.24	0.4000	20.71	-2.18
0.5000	20.60	-2.08	0.5000	20.15	-2.02
0.6000	20.17	-1.80	0.6000	19.70	-1.76
0.7000	19.86	-1.40	0.7000	19.40	-1.36
0.8000	19.56	-0.99	0.8000	19.10	-0.94
0.9000	19.33	-0.51	0.9000	18.87	-0.46
1.0000	19.13	0.00	1.0000	18.62	0.00
	303.15			308.15	
0.0000	25.22	0.00	0.0000	24.77	0.00
0.1000	23.58	-0.94	0.1000	23.19	-0.87
0.2000	22.14	-1.67	0.2000	21.78	-1.58
0.3000	21.05	-2.05	0.3000	20.71	-1.94
0.4000	20.30	-2.10	0.4000	19.92	-2.02
0.5000	19.75	-1.94	0.5000	19.36	-1.87
0.6000	19.32	-1.67	0.6000	18.91	-1.61
0.7000	18.97	-1.31	0.7000	18.54	-1.28
0.8000	18.68	-0.89	0.8000	18.23	-0.88
0.9000	18.43	-0.44	0.9000	17.99	-0.41
1.0000	18.16	0.00	1.0000	17.69	0.00
	313.15				
0.0000	24.31	0.00			
0.1000	22.85	-0.75			
0.2000	21.45	-1.45			
0.3000	20.44	-1.75			
0.4000	19.61	-1.87			
0.5000	19.02	-1.75			
0.6000	18.55	-1.52			
0.7000	18.20	-1.15			
0.8000	17.86	-0.79			
0.9000	17.57	-0.37			
1.0000	17.23	0.00			

Tabla D.6 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de n-Hexano (1) + 2,2,4-Trimetilpentano (2) desde 293.15 K hasta 303.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	19.13	0.00	0.0000	18.62	0.00
0.1000	19.11	0.00	0.1000	18.61	0.01
0.2000	19.08	0.00	0.2000	18.59	0.01
0.3000	19.08	0.03	0.3000	18.59	0.04
0.4000	19.07	0.04	0.4000	18.58	0.05
0.5000	19.04	0.04	0.5000	18.56	0.05
0.6000	19.02	0.04	0.6000	18.54	0.06
0.7000	19.00	0.05	0.7000	18.52	0.06
0.8000	18.97	0.05	0.8000	18.48	0.04
0.9000	18.94	0.04	0.9000	18.45	0.04
1.0000	18.87	0.00	1.0000	18.39	0.00
	303.15				
0.0000	18.16	0.00			
0.1000	18.14	0.00			
0.2000	18.13	0.02			
0.3000	18.13	0.05			
0.4000	18.11	0.05			
0.5000	18.09	0.06			
0.6000	18.08	0.07			
0.7000	18.05	0.07			
0.8000	18.02	0.07			
0.9000	17.98	0.05			
1.0000	17.90	0.00			

Tabla D.7 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de Etil acetato (1) + Benceno (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
	293.15			298.15	
0.0000	29.22	0.00	0.0000	28.52	0.00
0.1000	28.49	-0.22	0.1000	27.81	-0.21
0.2000	27.90	-0.29	0.2000	27.20	-0.32
0.3000	27.32	-0.37	0.3000	26.61	-0.40
0.4000	26.77	-0.41	0.4000	26.07	-0.44
0.5000	26.22	-0.44	0.5000	25.56	-0.45
0.6000	25.73	-0.43	0.6000	25.07	-0.44
0.7000	25.28	-0.36	0.7000	24.64	-0.37
0.8000	24.85	-0.28	0.8000	24.21	-0.30
0.9000	24.44	-0.17	0.9000	23.85	-0.16
1.0000	24.11	0.00	1.0000	23.50	0.00
	303.15			308.15	
0.0000	27.81	0.00	0.0000	27.14	0.00
0.1000	27.12	-0.20	0.1000	26.47	-0.19
0.2000	26.55	-0.28	0.2000	25.90	-0.29
0.3000	26.00	-0.34	0.3000	25.35	-0.36
0.4000	25.47	-0.38	0.4000	24.84	-0.39
0.5000	24.93	-0.42	0.5000	24.31	-0.44
0.6000	24.45	-0.41	0.6000	23.85	-0.42
0.7000	24.05	-0.33	0.7000	23.41	-0.38
0.8000	23.63	-0.26	0.8000	23.02	-0.29
0.9000	23.23	-0.16	0.9000	22.67	-0.16
1.0000	22.90	0.00	1.0000	22.35	0.00
	313.15				
0.0000	26.45	0.00			
0.1000	25.81	-0.16			
0.2000	25.27	-0.23			
0.3000	24.73	-0.31			
0.4000	24.22	-0.35			
0.5000	23.72	-0.37			
0.6000	23.25	-0.36			
0.7000	22.85	-0.29			
0.8000	22.44	-0.24			
0.9000	22.08	-0.11			
1.0000	21.73	0.00			

Tabla D.8 Tensión superficial, σ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, de Butanonitrilo (1) + Benceno (2) desde 293.15 K hasta 313.15 K.

x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)	x_1	σ (mN/m)	$\Delta\sigma$ (mN/m)
293.15			298.15			303.15		
0.0000	29.22	0.00	0.0000	28.52	0.00	0.0000	27.81	0.00
0.1000	29.23	0.10	0.1000	28.54	0.10	0.1000	27.86	0.13
0.2000	29.21	0.18	0.2000	28.53	0.18	0.2000	27.89	0.24
0.3000	29.18	0.24	0.3000	28.52	0.26	0.3000	27.90	0.33
0.4000	29.14	0.29	0.4000	28.51	0.33	0.4000	27.88	0.39
0.5000	29.04	0.38	0.5000	28.40	0.40	0.5000	27.78	0.45
0.6000	28.88	0.41	0.6000	28.26	0.42	0.6000	27.62	0.44
0.7000	28.65	0.37	0.7000	28.05	0.39	0.7000	27.44	0.42
0.8000	28.42	0.32	0.8000	27.83	0.34	0.8000	27.23	0.37
0.9000	28.17	0.26	0.9000	27.58	0.27	0.9000	27.00	0.30
1.0000	27.88	0.15	1.0000	27.31	0.17	1.0000	26.74	0.19
0.0000	27.61	0.07	0.0000	27.05	0.08	0.0000	26.49	0.10
0.1000	27.35	0.00	0.1000	26.80	0.00	0.1000	26.23	0.00
308.15			313.15					
0.0000	27.14	0.00	0.0000	26.45	0.00			
0.1000	27.24	0.18	0.1000	26.59	0.20			
0.2000	27.27	0.28	0.2000	26.67	0.35			
0.3000	27.27	0.35	0.3000	26.68	0.42			
0.4000	27.27	0.43	0.4000	26.68	0.49			
0.5000	27.18	0.49	0.5000	26.60	0.54			
0.6000	27.04	0.50	0.6000	26.48	0.55			
0.7000	26.88	0.49	0.7000	26.34	0.54			
0.8000	26.69	0.44	0.8000	26.16	0.49			
0.9000	26.45	0.35	0.9000	25.94	0.40			
1.0000	26.18	0.23	1.0000	25.69	0.29			
0.0000	25.92	0.12	0.0000	25.42	0.14			
0.1000	25.65	0.00	0.1000	25.15	0.00			

ANEXO E. DENSIDAD Y VOLUMEN MOLAR DE EXCESO DE LOS SISTEMAS BINARIOS ESTUDIADOS

Tabla E.1 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Octanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.825237	0.00000	0.0000	0.821798	0.00000
0.1000	0.812734	-0.27124	0.1000	0.809238	-0.28023
0.2000	0.799484	-0.37981	0.2000	0.795925	-0.39441
0.3000	0.786209	-0.46235	0.3000	0.782586	-0.48119
0.4000	0.772842	-0.50357	0.4000	0.769151	-0.52445
0.5000	0.759394	-0.50337	0.5000	0.755634	-0.52457
0.6000	0.745774	-0.43953	0.6000	0.741942	-0.45858
0.7000	0.732228	-0.36258	0.7000	0.728325	-0.37826
0.8000	0.718600	-0.23655	0.8000	0.714618	-0.24513
0.9000	0.705132	-0.11470	0.9000	0.701076	-0.11585
1.0000	0.691833	0.00000	1.0000	0.687735	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.818342	0.00000	0.0000	0.814868	0.00000
0.1000	0.805721	-0.28885	0.1000	0.802183	-0.29725
0.2000	0.792344	-0.40874	0.2000	0.788740	-0.42276
0.3000	0.778939	-0.49963	0.3000	0.775269	-0.51800
0.4000	0.765435	-0.54491	0.4000	0.761695	-0.56527
0.5000	0.751850	-0.54571	0.5000	0.748041	-0.56668
0.6000	0.738086	-0.47763	0.6000	0.734202	-0.49588
0.7000	0.724391	-0.39237	0.7000	0.720431	-0.40608
0.8000	0.710609	-0.25292	0.8000	0.706567	-0.25855
0.9000	0.696989	-0.11512	0.9000	0.692872	-0.11269
1.0000	0.683614	0.00000	1.0000	0.679470	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.811366	0.00000	0.0000	0.807834	0.00000
0.1000	0.798619	-0.30642	0.1000	0.795026	-0.31606
0.2000	0.785108	-0.43742	0.2000	0.781448	-0.45296
0.3000	0.771569	-0.53683	0.3000	0.767842	-0.55689
0.4000	0.757927	-0.58669	0.4000	0.754132	-0.60944
0.5000	0.744202	-0.58836	0.5000	0.740335	-0.61118
0.6000	0.730289	-0.51508	0.6000	0.726340	-0.53352
0.7000	0.716440	-0.42020	0.7000	0.712416	-0.43407
0.8000	0.702496	-0.26489	0.8000	0.698390	-0.27019
0.9000	0.688724	-0.11026	0.9000	0.684539	-0.10595
1.0000	0.675295	0.00000	1.0000	0.671091	0.00000

Tabla E.1 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.804276	0.00000
0.1000	0.791401	-0.32492
0.2000	0.777756	-0.46803
0.3000	0.764084	-0.57698
0.4000	0.750301	-0.63133
0.5000	0.736433	-0.63347
0.6000	0.722360	-0.55233
0.7000	0.708357	-0.44732
0.8000	0.694249	-0.27468
0.9000	0.680318	-0.10030
1.0000	0.666856	0.00000

Tabla E.2 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + n-Octano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.702547	0.00000	0.0000	0.698528	0.00000
0.1000	0.701577	-0.02700	0.1000	0.697563	-0.03041
0.2000	0.700604	-0.05267	0.2000	0.696587	-0.05761
0.3000	0.699614	-0.07375	0.3000	0.695588	-0.07873
0.4000	0.69858	-0.08388	0.4000	0.694551	-0.09017
0.5000	0.697518	-0.08672	0.5000	0.693482	-0.09329
0.6000	0.696433	-0.08338	0.6000	0.692387	-0.08942
0.7000	0.695320	-0.07263	0.7000	0.691266	-0.07851
0.8000	0.694188	-0.05654	0.8000	0.690119	-0.06050
0.9000	0.693020	-0.03100	0.9000	0.688938	-0.03340
1.0000	0.691833	0.00000	1.0000	0.687735	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.694493	0.00000	0.0000	0.690438	0.00000
0.1000	0.693524	-0.03194	0.1000	0.689466	-0.03382
0.2000	0.692545	-0.06085	0.2000	0.688481	-0.06385
0.3000	0.691541	-0.08314	0.3000	0.687474	-0.08788
0.4000	0.690500	-0.09586	0.4000	0.686422	-0.10029
0.5000	0.689421	-0.09870	0.5000	0.685338	-0.10413
0.6000	0.688318	-0.09494	0.6000	0.684226	-0.10031
0.7000	0.687184	-0.08283	0.7000	0.683083	-0.08802
0.8000	0.686026	-0.06399	0.8000	0.681910	-0.06743
0.9000	0.684832	-0.03544	0.9000	0.680703	-0.03746
1.0000	0.683614	0.00000	1.0000	0.679470	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.686360	0.00000	0.0000	0.682258	0.00000
0.1000	0.685383	-0.03546	0.1000	0.681275	-0.03702
0.2000	0.684393	-0.06707	0.2000	0.68028	-0.07039
0.3000	0.683379	-0.09212	0.3000	0.679258	-0.09634
0.4000	0.682322	-0.10587	0.4000	0.678194	-0.11111
0.5000	0.681229	-0.10997	0.5000	0.677092	-0.11558
0.6000	0.680103	-0.10505	0.6000	0.675957	-0.11091
0.7000	0.678952	-0.09301	0.7000	0.674792	-0.09776
0.8000	0.677766	-0.07131	0.8000	0.673594	-0.07529
0.9000	0.676545	-0.03984	0.9000	0.672357	-0.04190
1.0000	0.675295	0.00000	1.0000	0.671091	0.00000

Tabla E.2 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.678130	0.00000
0.1000	0.677144	-0.03950
0.2000	0.676141	-0.07404
0.3000	0.675113	-0.10157
0.4000	0.674037	-0.11625
0.5000	0.672926	-0.12123
0.6000	0.671780	-0.11643
0.7000	0.670602	-0.10252
0.8000	0.669391	-0.07914
0.9000	0.668140	-0.04441
1.0000	0.666856	0.00000

Tabla E.3 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Heptanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.822238	0.00000	0.0000	0.818757	0.00000
0.1000	0.808530	-0.22670	0.1000	0.804982	-0.23347
0.2000	0.794862	-0.38650	0.2000	0.791241	-0.39719
0.3000	0.781174	-0.46484	0.3000	0.777483	-0.47800
0.4000	0.767551	-0.47386	0.4000	0.763788	-0.48709
0.5000	0.754102	-0.43249	0.5000	0.750272	-0.44489
0.6000	0.740904	-0.35582	0.6000	0.737001	-0.36435
0.7000	0.728134	-0.28283	0.7000	0.724180	-0.29078
0.8000	0.715617	-0.17894	0.8000	0.711599	-0.18177
0.9000	0.703475	-0.07340	0.9000	0.699396	-0.07029
1.0000	0.691833	0.00000	1.0000	0.687735	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.815250	0.00000	0.0000	0.811718	0.00000
0.1000	0.801403	-0.23950	0.1000	0.797802	-0.24623
0.2000	0.787589	-0.40720	0.2000	0.783920	-0.41899
0.3000	0.773765	-0.49125	0.3000	0.770022	-0.50484
0.4000	0.760011	-0.50297	0.4000	0.756188	-0.51501
0.5000	0.746414	-0.45706	0.5000	0.742532	-0.46972
0.6000	0.733081	-0.37481	0.6000	0.729136	-0.38546
0.7000	0.720195	-0.29751	0.7000	0.716182	-0.30360
0.8000	0.707548	-0.18264	0.8000	0.703470	-0.18284
0.9000	0.695285	-0.06512	0.9000	0.691148	-0.05923
1.0000	0.683614	0.00000	1.0000	0.67947	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.808161	0.00000	0.0000	0.804572	0.00000
0.1000	0.794166	-0.25152	0.1000	0.790502	-0.25770
0.2000	0.780215	-0.42941	0.2000	0.776476	-0.43971
0.3000	0.766247	-0.51804	0.3000	0.762439	-0.53135
0.4000	0.752344	-0.52899	0.4000	0.748466	-0.54286
0.5000	0.738619	-0.48242	0.5000	0.734674	-0.49533
0.6000	0.725146	-0.39314	0.6000	0.721132	-0.40261
0.7000	0.712136	-0.30931	0.7000	0.708053	-0.31373
0.8000	0.699355	-0.18161	0.8000	0.695206	-0.17947
0.9000	0.686973	-0.05150	0.9000	0.682763	-0.04226
1.0000	0.675295	0.00000	1.0000	0.671091	0.00000

Tabla E.3 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.800950	0.00000
0.1000	0.786804	-0.26388
0.2000	0.772707	-0.45093
0.3000	0.758597	-0.54487
0.4000	0.744556	-0.55736
0.5000	0.730693	-0.50796
0.6000	0.717103	-0.41632
0.7000	0.703935	-0.31769
0.8000	0.691020	-0.17610
0.9000	0.678516	-0.03145
1.0000	0.666856	0.00000

Tabla E.4 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + n-Heptano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.692268	0.00000	0.0000	0.687969	0.00000
0.1000	0.692319	-0.02119	0.1000	0.688047	-0.02239
0.2000	0.692324	-0.03279	0.2000	0.688075	-0.03437
0.3000	0.692313	-0.04093	0.3000	0.688086	-0.04276
0.4000	0.692278	-0.04371	0.4000	0.688070	-0.04518
0.5000	0.692225	-0.04225	0.5000	0.688036	-0.04342
0.6000	0.692167	-0.03936	0.6000	0.687996	-0.04009
0.7000	0.692101	-0.03428	0.7000	0.687951	-0.03536
0.8000	0.692023	-0.02602	0.8000	0.687892	-0.02707
0.9000	0.691932	-0.01423	0.9000	0.687820	-0.01532
1.0000	0.691833	0.00000	1.0000	0.687735	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.683643	0.00000	0.0000	0.679292	0.00000
0.1000	0.683747	-0.02332	0.1000	0.679419	-0.02356
0.2000	0.683793	-0.03447	0.2000	0.679488	-0.03493
0.3000	0.683829	-0.04367	0.3000	0.679545	-0.04401
0.4000	0.683833	-0.04584	0.4000	0.679571	-0.04633
0.5000	0.683820	-0.04414	0.5000	0.679579	-0.04463
0.6000	0.683799	-0.04050	0.6000	0.679578	-0.04086
0.7000	0.683774	-0.03579	0.7000	0.679569	-0.03518
0.8000	0.683732	-0.02689	0.8000	0.679549	-0.02679
0.9000	0.683680	-0.01531	0.9000	0.679515	-0.01486
1.0000	0.683614	0.00000	1.0000	0.679470	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.674907	0.00000	0.0000	0.670488	0.00000
0.1000	0.675057	-0.02373	0.1000	0.670662	-0.02401
0.2000	0.675151	-0.03571	0.2000	0.670780	-0.03627
0.3000	0.675228	-0.04438	0.3000	0.670880	-0.04507
0.4000	0.675277	-0.04701	0.4000	0.670949	-0.04720
0.5000	0.675304	-0.04477	0.5000	0.671000	-0.04548
0.6000	0.675324	-0.04103	0.6000	0.671039	-0.04117
0.7000	0.675339	-0.03621	0.7000	0.671074	-0.03613
0.8000	0.675335	-0.02684	0.8000	0.671093	-0.02735
0.9000	0.675324	-0.01571	0.9000	0.671098	-0.01518
1.0000	0.675295	0.00000	1.0000	0.671091	0.00000

Tabla E.4 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.666034	0.00000
0.1000	0.666234	-0.02466
0.2000	0.666375	-0.03687
0.3000	0.666499	-0.04595
0.4000	0.666589	-0.04772
0.5000	0.666663	-0.04618
0.6000	0.666722	-0.04145
0.7000	0.666779	-0.03659
0.8000	0.666817	-0.02732
0.9000	0.666844	-0.01550
1.0000	0.666856	0.00000

Tabla E.5 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de 2,2,4-Trimetilpentano (1) + 1-Hexanol (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.818543	0.00000	0.0000	0.814994	0.00000
0.1000	0.803765	-0.23371	0.1000	0.800143	-0.23908
0.2000	0.789044	-0.33486	0.2000	0.785343	-0.34184
0.3000	0.774720	-0.35671	0.3000	0.770944	-0.36353
0.4000	0.761026	-0.34411	0.4000	0.757186	-0.35077
0.5000	0.747922	-0.29765	0.5000	0.744021	-0.30283
0.6000	0.735480	-0.23989	0.6000	0.731519	-0.24214
0.7000	0.723648	-0.17047	0.7000	0.719641	-0.17113
0.8000	0.712425	-0.09912	0.8000	0.708365	-0.09532
0.9000	0.701736	-0.01920	0.9000	0.697638	-0.01292
1.0000	0.691833	0.00000	1.0000	0.687735	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.811419	0.00000	0.0000	0.807817	0.00000
0.1000	0.796493	-0.24425	0.1000	0.792813	-0.24902
0.2000	0.781615	-0.34879	0.2000	0.777859	-0.35568
0.3000	0.767137	-0.36957	0.3000	0.763302	-0.37547
0.4000	0.753314	-0.35637	0.4000	0.749418	-0.36249
0.5000	0.740086	-0.30640	0.5000	0.736126	-0.31019
0.6000	0.727534	-0.24463	0.6000	0.723518	-0.24595
0.7000	0.715599	-0.16952	0.7000	0.711528	-0.16694
0.8000	0.704275	-0.09008	0.8000	0.700156	-0.08360
0.9000	0.693505	-0.00378	0.9000	0.689342	0.00711
1.0000	0.683614	0.00000	1.0000	0.679470	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.804185	0.00000	0.0000	0.800522	0.00000
0.1000	0.789095	-0.25268	0.1000	0.785347	-0.25663
0.2000	0.774065	-0.36154	0.2000	0.770237	-0.36707
0.3000	0.759433	-0.38105	0.3000	0.755526	-0.38554
0.4000	0.745484	-0.36756	0.4000	0.741513	-0.37161
0.5000	0.732130	-0.31322	0.5000	0.728097	-0.31510
0.6000	0.719464	-0.24601	0.6000	0.715390	-0.24835
0.7000	0.707417	-0.16245	0.7000	0.703274	-0.15749
0.8000	0.695997	-0.07501	0.8000	0.691801	-0.06456
0.9000	0.685146	0.01868	0.9000	0.680909	0.03334
1.0000	0.675295	0.00000	1.0000	0.671091	0.00000

Tabla E.5 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.796816	0.00000
0.1000	0.781571	-0.26302
0.2000	0.766368	-0.37267
0.3000	0.751579	-0.39002
0.4000	0.737503	-0.37561
0.5000	0.724023	-0.31619
0.6000	0.711268	-0.24809
0.7000	0.699087	-0.15026
0.8000	0.687566	-0.05250
0.9000	0.676636	0.04934
1.0000	0.666856	0.00000

Tabla E.6 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de n-Hexano (1) + 2,2,4-Trimetilpentano (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.691833	0.00000	0.0000	0.687735	0.00000
0.1000	0.689317	-0.02349	0.1000	0.685187	-0.02459
0.2000	0.686665	-0.04105	0.2000	0.682505	-0.04390
0.3000	0.683905	-0.06102	0.3000	0.679707	-0.06402
0.4000	0.680976	-0.07152	0.4000	0.676740	-0.07484
0.5000	0.677878	-0.07501	0.5000	0.673602	-0.07840
0.6000	0.674604	-0.07250	0.6000	0.670284	-0.07529
0.7000	0.671156	-0.06701	0.7000	0.666798	-0.07076
0.8000	0.667483	-0.05068	0.8000	0.663078	-0.05363
0.9000	0.663585	-0.02683	0.9000	0.659135	-0.02958
1.0000	0.659468	0.00000	1.0000	0.654959	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.683614	0.00000	0.0000	0.679470	0.00000
0.1000	0.681032	-0.02551	0.1000	0.676850	-0.02588
0.2000	0.678313	-0.04522	0.2000	0.674093	-0.04616
0.3000	0.675479	-0.06626	0.3000	0.671223	-0.06856
0.4000	0.672471	-0.07701	0.4000	0.668173	-0.07941
0.5000	0.669294	-0.08116	0.5000	0.664954	-0.08387
0.6000	0.665932	-0.07772	0.6000	0.661547	-0.08029
0.7000	0.662400	-0.07272	0.7000	0.657970	-0.07543
0.8000	0.658635	-0.05547	0.8000	0.654155	-0.05739
0.9000	0.654641	-0.03028	0.9000	0.650109	-0.03121
1.0000	0.650415	0.00000	1.0000	0.64583	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.675295	0.00000	0.0000	0.671091	0.00000
0.1000	0.672638	-0.02690	0.1000	0.668394	-0.02759
0.2000	0.669844	-0.04842	0.2000	0.665560	-0.05004
0.3000	0.666929	-0.07045	0.3000	0.662604	-0.07306
0.4000	0.663841	-0.08275	0.4000	0.659469	-0.08511
0.5000	0.660575	-0.08679	0.5000	0.656161	-0.09029
0.6000	0.657124	-0.08368	0.6000	0.652658	-0.08623
0.7000	0.653495	-0.07782	0.7000	0.648980	-0.08042
0.8000	0.649630	-0.05939	0.8000	0.645063	-0.06153
0.9000	0.645534	-0.03303	0.9000	0.640910	-0.03386
1.0000	0.641196	0.00000	1.0000	0.636516	0.00000

Tabla E.6 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.666856	0.00000
0.1000	0.664119	-0.02877
0.2000	0.661242	-0.05188
0.3000	0.658243	-0.07589
0.4000	0.655060	-0.08791
0.5000	0.651705	-0.09354
0.6000	0.648153	-0.08968
0.7000	0.644422	-0.08346
0.8000	0.640451	-0.06412
0.9000	0.636239	-0.03512
1.0000	0.631785	0.00000

Tabla E.7 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de Etil acetato (1) + Benceno (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
293.15			298.15		
0.0000	0.878930	0.00000	0.0000	0.873621	0.00000
0.1000	0.880728	0.05576	0.1000	0.875393	0.05072
0.2000	0.882584	0.10166	0.2000	0.877202	0.09371
0.3000	0.884626	0.12432	0.3000	0.879187	0.11430
0.4000	0.886734	0.13584	0.4000	0.881226	0.12498
0.5000	0.888922	0.13464	0.5000	0.883333	0.12417
0.6000	0.891143	0.12553	0.6000	0.885462	0.11667
0.7000	0.893406	0.10753	0.7000	0.887642	0.09932
0.8000	0.895707	0.08100	0.8000	0.889850	0.07456
0.9000	0.898055	0.04492	0.9000	0.892095	0.04135
1.0000	0.900443	0.00000	1.0000	0.894374	0.00000
303.15			308.15		
0.0000	0.868287	0.00000	0.0000	0.862942	0.00000
0.1000	0.870029	0.04570	0.1000	0.864648	0.04080
0.2000	0.871792	0.08532	0.2000	0.866360	0.07710
0.3000	0.873715	0.10405	0.3000	0.868218	0.09386
0.4000	0.875682	0.11392	0.4000	0.870107	0.10317
0.5000	0.877708	0.11325	0.5000	0.872049	0.10260
0.6000	0.879751	0.10648	0.6000	0.874002	0.09665
0.7000	0.881837	0.09075	0.7000	0.876003	0.08122
0.8000	0.883948	0.06798	0.8000	0.877996	0.06249
0.9000	0.886087	0.03782	0.9000	0.880040	0.03386
1.0000	0.888256	0.00000	1.0000	0.882093	0.00000
313.15			318.15		
0.0000	0.857576	0.00000	0.0000	0.852187	0.00000
0.1000	0.859238	0.03632	0.1000	0.853804	0.03147
0.2000	0.860892	0.06970	0.2000	0.855399	0.06157
0.3000	0.862681	0.08458	0.3000	0.857112	0.07494
0.4000	0.864497	0.09250	0.4000	0.858845	0.08217
0.5000	0.866349	0.09241	0.5000	0.860609	0.08201
0.6000	0.868210	0.08725	0.6000	0.862378	0.07732
0.7000	0.870109	0.07378	0.7000	0.864168	0.06631
0.8000	0.872004	0.05668	0.8000	0.865965	0.05054
0.9000	0.873939	0.03096	0.9000	0.867793	0.02725
1.0000	0.875884	0.00000	1.0000	0.869621	0.00000

Tabla E.7 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	323.15	
0.0000	0.846775	0.00000
0.1000	0.848340	0.02686
0.2000	0.849873	0.05356
0.3000	0.851508	0.06521
0.4000	0.853155	0.07171
0.5000	0.854825	0.07178
0.6000	0.856499	0.06756
0.7000	0.858186	0.05802
0.8000	0.859878	0.04409
0.9000	0.861594	0.02354
1.0000	0.863303	0.00000

Tabla E.8 Densidad, ρ , y volumen molar de exceso, V^E , de Butanonitrilo (1) + Benceno (2) desde 293.15 K hasta 323.15 K.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	293.15			298.15	
0.0000	0.87893	0.00000	0.0000	0.873621	0.00000
0.0500	0.875009	-0.04188	0.0500	0.869759	-0.04480
0.1000	0.871003	-0.07615	0.1000	0.865809	-0.08160
0.1500	0.866924	-0.10397	0.1500	0.861784	-0.11169
0.2000	0.862779	-0.12598	0.2000	0.857694	-0.13602
0.3000	0.854249	-0.14802	0.3000	0.849254	-0.16040
0.4000	0.845528	-0.15360	0.4000	0.840620	-0.16785
0.5000	0.836701	-0.15124	0.5000	0.831855	-0.16466
0.6000	0.827703	-0.13385	0.6000	0.822920	-0.14638
0.7000	0.818583	-0.10626	0.7000	0.813854	-0.11681
0.8000	0.809399	-0.07447	0.8000	0.804716	-0.08210
0.9000	0.800152	-0.03846	0.9000	0.795509	-0.04242
1.0000	0.790859	0.00000	1.0000	0.786254	0.00000
	303.15			308.15	
0.0000	0.868287	0.00000	0.0000	0.862942	0.00000
0.0500	0.864486	-0.04797	0.0500	0.859199	-0.05093
0.1000	0.860593	-0.08745	0.1000	0.855364	-0.09329
0.1500	0.856625	-0.12014	0.1500	0.851447	-0.12805
0.2000	0.852585	-0.14630	0.2000	0.847456	-0.15600
0.3000	0.844236	-0.17312	0.3000	0.839200	-0.18561
0.4000	0.835684	-0.18191	0.4000	0.830726	-0.19539
0.5000	0.826989	-0.17867	0.5000	0.822102	-0.19227
0.6000	0.818113	-0.15898	0.6000	0.813287	-0.17143
0.7000	0.809101	-0.12733	0.7000	0.804330	-0.13781
0.8000	0.800012	-0.08990	0.8000	0.795287	-0.09732
0.9000	0.790845	-0.04643	0.9000	0.786163	-0.05035
1.0000	0.781629	0.00000	1.0000	0.776987	0.00000

Tabla E.8 Continuación.

x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	x_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
	313.15			318.15	
0.0000	0.857576	0.00000	0.0000	0.852187	0.00000
0.0500	0.853894	-0.05431	0.0500	0.848562	-0.05731
0.1000	0.850110	-0.09889	0.1000	0.844834	-0.10468
0.1500	0.846246	-0.13600	0.1500	0.841020	-0.14385
0.2000	0.842297	-0.16505	0.2000	0.837122	-0.17497
0.3000	0.834141	-0.19829	0.3000	0.829052	-0.21035
0.4000	0.825744	-0.20901	0.4000	0.820739	-0.22275
0.5000	0.817190	-0.20594	0.5000	0.812250	-0.21910
0.6000	0.808433	-0.18361	0.6000	0.803560	-0.19619
0.7000	0.799532	-0.14811	0.7000	0.794713	-0.15849
0.8000	0.790539	-0.10498	0.8000	0.785769	-0.11248
0.9000	0.781462	-0.05491	0.9000	0.776736	-0.05882
1.0000	0.772321	0.00000	1.0000	0.767637	0.00000
	323.15				
0.0000	0.846775	0.00000			
0.0500	0.843206	-0.06029			
0.1000	0.839531	-0.11019			
0.1500	0.835769	-0.15169			
0.2000	0.831921	-0.18484			
0.3000	0.823940	-0.22275			
0.4000	0.815705	-0.23620			
0.5000	0.807289	-0.23288			
0.6000	0.798661	-0.20882			
0.7000	0.789869	-0.16899			
0.8000	0.780977	-0.12037			
0.9000	0.771989	-0.06318			
1.0000	0.762929	0.00000			