



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

# CÁLCULO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE SOLUCIONES ACUOSAS DE SURFACTANTES NO-IÓNICOS MEDIANTE LA TEORÍA DEL GRADIENTE CUADRADO

POR

Nicolás Emilio Carro Aceituno

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de  
Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias de la  
Ingeniería con mención en Ingeniería Civil Química

Profesor Guía  
Dr. Andrés Mejía M.

Comisión Interna  
Dr. José Matías Garrido A.  
Dr. Harvey Zambrano R.

Comisión Externa  
Dr. Carmelo Herdes M.

Noviembre 2021  
Concepción (Chile)  
©2021, Nicolás Emilio Carro Aceituno

©2021, Nicolás Emilio Carro Aceituno  
Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento,  
incluyendo la cita bibliográfica del documento.



# Sumario

Los surfactantes son sustancias presentes en muchos ámbitos de la vida contemporánea, y han sido claves en el diseño de productos que cumplan con las cada vez más exigentes normas de calidad y ambientales. Sin embargo, la misma naturaleza molecular dual a la cual se debe su extenso rango de usos es también la barrera que obstaculiza la modelación teórica de dicha sustancia.

Inspirado en la capacidad predictiva de la teoría del gradiente para el modelado de interfases fluidas y en los trabajos precedentes en el área de micelización, se implementó una modificación predictiva de la teoría termodinámica de micelización con el propósito de predecir el efecto de la curvatura de la interfase de una micela en las propiedades interfaciales de los surfactantes relevantes en la industria, que permita diseñar y optimizar surfactantes de manera rápida, precisa y económica.

Se modelaron soluciones acuosas de alcanos con la ecuación de estado Statistical Association Fluid Theory-Variable Range Mie (SAFT-VR Mie), demostrando cálculos cualitativamente satisfactorios para el equilibrio líquido-líquido y cuantitativamente correctos para la tensión interfacial (errores menores al 9%).

Se sugirió una correlación que demostró ser cuantitativamente satisfactoria para almacenar las predicciones obtenidas por la teoría del gradiente ( $R^2 > 0,995$ ).

Las predicciones de la teoría del gradiente en coordenadas curvilíneas son cualitativamente similares a la ecuación de Tolman utilizada en el modelo clásico, con la ventaja de prescindir del valor de la longitud de Tolman.

El modelo modificado predice mejor la concentración micelar crítica con respecto al modelo clásico, pero sobrepredice la tensión interfacial de la interfase aire-agua, arrojando valores más desviados de los datos experimentales que el modelo clásico para los surfactantes estudiados. Por lo tanto, se recomienda utilizar la modificación del modelo planteado sólo en el caso de desconocer información experimental acerca de la cola del surfactante utilizado (e.g., colas de alcanos ramificados u otras moléculas hidrofóbicas).

# Nomenclatura

$\bar{w}$	Energía total de interacción entre una cola de surfactante con las colas circundantes ( $J$ )
$\beta_{ij}$	Parámetro SGT de mezcla binaria
$\chi$	Energía de dispersión entre dos grupos $CH_2$ entre dos cadenas paralelas de alcano ( $Jm^6$ )
$\Delta G_s^0$	Energía libre estándar de solubilidad ( $J$ )
$\Delta G_{vap}^0$	Energía libre estándar de vaporización ( $J$ )
$\Delta P$	Diferencia de presiones entre las fases de una gota ( $Pa$ )
$\Delta s$	Tamaño de paso de tiempo ( $Pa$ )
$\Delta z$	Tamaño de paso de longitud ( $m$ )
$\Delta\mu_{tr,CH_2}$	Potencial químico de transferencia del grupo metileno (Modelo de Nagarajan) ( $J$ )
$\Delta\mu_{tr,CH_3}$	Potencial químico de transferencia del grupo metilo (Modelo de Nagarajan) ( $J$ )
$\delta_{D,HB,P}$	Parámetros de solubilidad de Hansen
$\delta_H$	Parámetro de solubilidad de Hildebrand
$\delta_{mon}$	Espesor de la monocapa ( $m$ )
$\delta_T$	Longitud de Tolman ( $m$ )
$\epsilon$	Energía del pozo potencial del monómero ( $J$ )
$\epsilon_{AB}$	Energía del pozo potencial de asociación $AB$ ( $J$ )
$\Gamma$	Densidad molecular total superficial ( $molm^{-2}$ )
$\gamma$	Tensión interfacial del fluido ( $mNm^{-1}$ )
$\gamma_\infty$	Tensión interfacial de una interfase plana ( $mNm^{-1}$ )
$\gamma_{agg}$	Tensión interfacial del agregado micelar en el segmento micelar abarcado por $a$ ( $mNm^{-1}$ )
$\gamma_A^{\infty,aq}$	Coefficiente de actividad a dilución infinita de la cola del surfactante
$\gamma_{hc/w}$	Tensión interfacial de la solución acuosa de la cola de surfactante ( $mNm^{-1}$ )

$\gamma_{hc}$	Tensión interfacial de la cola del surfactante puro ( $mNm^{-1}$ )
$\Gamma_i$	Densidad molecular total superficial del componente $i$ ( $molm^{-2}$ )
$\Gamma_{mon}$	Densidad superficial de surfactante en la monocapa ( $molm^{-2}$ )
$\gamma_w$	Tensión interfacial del agua pura ( $mNm^{-1}$ )
$\Lambda$	Longitud de de Broglie ( $m$ )
$\lambda$	Distancia entre dos unidades de carbono de una cadena de hidrocarburo ( $m$ )
$\lambda_a$	Exponente del término atractivo del potencial Mie
$\lambda_r$	Exponente del término repulsivo del potencial Mie
$\mu$	Viscosidad dinámica ( $Pa s$ )
$\mu_i^0$	Potencial químico homogéneo del compuesto $i$ ( $Jmol^{-1}$ )
$\mu^{\sigma,0}$	Potencial químico estándar de la monocapa ( $J$ )
$\mu^\sigma$	Potencial químico de la monocapa ( $J$ )
$\mu^b$	Potencial químico de la solución de surfactante ( $J$ )
$\mu^b$	Potencial químico estándar de la solución de surfactante ( $J$ )
$\mu_1$	Potencial químico del surfactante disuelto ( $J$ )
$\mu_{A,tr}$	Potencial químico de transferencia de la cola del surfactante ( $J$ )
$\mu_{CH_2,tr}$	Potencial químico de transferencia del grupo metileno (Modelo de Reinhardt) ( $J$ )
$\mu_i$	Potencial químico del compuesto $i$ ( $Jmol^{-1}$ )
$\mu_n$	Potencial químico del surfactante en micelas con número de agregación $n$ ( $J$ )
$\mu_w$	Potencial químico del agua ( $J$ )
$\Omega$	Gran potencial termodinámico ( $Pa$ )
$\Omega^0$	Gran potencial termodinámico homogéneo del fluido ( $Pa$ )
$\Omega_s$	Volumen molar del surfactante ( $m^3mol^{-1}$ )
$\Omega_w$	Volumen molar del agua ( $m^3mol^{-1}$ )
$\Pi$	Presión superficial de la monocapa de surfactante ( $Jm^{-2}$ )
$\rho$	Densidad molar ( $molm^{-3}$ )
$\rho_i$	Densidad del componente $i$ ( $molm^{-3}$ )
$\sigma$	Diámetro de esfera dura del monómero ( $m$ )

$\zeta$	Integral configuracional
$A$	Energía libre del Helmholtz ( $J$ )
$A$	Área interfacial del núcleo micelar ( $m^2$ )
$a$	Densidad de la energía libre del Helmholtz ( $Jm^{-3}$ )
$a$	Densidad de la energía libre del Helmholtz de un fluido homogéneo ( $Jm^{-3}$ )
$a$	Área efectiva del monómero en la interfase micelar ( $m^2$ )
$a$	Área efectiva del monómero en la monocapa de surfactante ( $m^2$ )
$A^{chain}$	Energía libre del Helmholtz formación de cadenas de monómero ( $J$ )
$A^{ideal}$	Energía libre del Helmholtz de un gas ideal ( $J$ )
$A^{mono}$	Energía libre del Helmholtz del monómero ( $J$ )
$A_0$	Energía libre del Helmholtz del fluido homogéneo ( $J$ )
$a_0$	Área efectiva del enlace cabeza-cola en la interfase micelar ( $m^2$ )
$a_h$	Área efectiva de la cabeza en la interfase micelar ( $m^2$ )
$a_i$	Área efectiva de la cabeza del surfactante $i$ en la monocapa ( $m^2$ )
$A_S$	Área interfacial ( $m^2$ )
$B_i$	Segundo coeficiente virial 2D ( $m^2$ )
$c_{ii}$	Parámetro de influencia SGT para el compuesto $i$ ( $Jm^5mol^{-2}$ )
$C_{ij}$	Parámetro de influencia entre los compuestos $i$ y $j$ ( $Jm^5mol^{-2}$ )
$C_{Mie}$	Prefactor del potencial Mie
$CDFT$	Teoría de Densidad Funcional Clásica
$CMC$	Concentración Micelar Crítica
$CP$	Punto de nube
$CPA$	Cubic Plus Association
$E$	Energía total ( $J$ )
$ELL$	Equilibrio Líquido-Líquido
$ELLV$	Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor
$ELV$	Equilibrio Líquido-Vapor
$EOR$	Extracción de Petróleo Mejorada

$EoS$	Ecuación de Estado
$g_{ij}^0$	Función de distribución radial homogénea entre los compuestos $i$ y $j$
$g_\sigma$	Energía interfacial de la micela ( $J$ )
$g_{elec}$	Energía de interacción electrostática de las cabezas ( $J$ )
$G_f$	Energía libre de Gibbs de formación ( $J$ )
$g_{hc/mic}$	Energía conformacional de la cola en la micela ( $J$ )
$g_{head}$	Energía de repulsión entre la cabeza del surfactante y el agua ( $J$ )
$G_{int}$	Energía libre de Gibbs intermolecular ( $J$ )
$g_{mic}$	Energía de micelización ( $J$ )
$g_{mon}$	Energía de repulsión entre surfactante y el agua ( $J$ )
$G_m$	Energía libre de Gibbs de mezclado ( $J$ )
$g_M$	Número de agregación promedio másico
$g_N$	Número de agregación promedio numérico
$G_{sol}$	Energía libre de Gibbs de la solución ( $J$ )
$g_{st}$	Energía de repulsión estérica de las cabezas ( $J$ )
$g_{w/hc}$	Energía de transferencia de la cola al agua ( $J$ )
$HLB$	Balance Hidrofílico-Lipofílico
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $JK^{-1}$ )
$K_{H,isot}$	Constante de Henry para la isoterma del surfactante estudiado
$k_{ij}$	Parámetro de mezcla binaria
$L$	Longitud de espaciamiento entre dos cadenas de alcanos ( $m$ )
$L_c$	Longitud del segmento cilíndrico de la micela esferocilíndrica ( $m$ )
$l_c$	Longitud representativa de la micela
$l_{max}$	Longitud de la cola de surfactante en su estiramiento máximo ( $m$ )
$L_z$	Longitud de cilindro en el dominio SGT cilíndrico ( $m$ )
$LSSVM$	Modelo de Máquina de Vectores para Soporte de Mínimos Cuadrados
$M$	Masa molar de la cola del surfactante ( $gmol^{-1}$ )
$m_s$	Número de monómeros en la cadena

$MTT$	Teoría Termodinámica Micelar
$n$	Número de agregación de la micela
$N_{av}$	Número de Avogadro ( $mol^{-1}$ )
$n_{cap}$	Número de moléculas de surfactante en el casquete esférico de una micela esferocilíndrica
$n_{cap}$	Número de moléculas de surfactante en el casquete esférico molar total de surfactante
$n_{cyl}$	Número de moléculas de surfactante en el segmento cilíndrico de una micela esferocilíndrica
$n_c$	Número de carbonos en la cola del surfactante
$n_{e1}$	Número de sitios de asociación de tipo $e1$
$n_{e2}$	Número de sitios de asociación de tipo $e2$
$n_H$	Número de sitios de asociación de tipo $H$
$n_i^e$	Número de moléculas en exceso del compuesto en la superficie
$N_S$	Número total de moléculas de surfactante en la solución
$N_T$	Número total de moléculas en la solución
$N_w$	Número total de moléculas de agua en la solución
$P$	Presión ( $Pa$ )
$p$	Parámetro de esfericidad
$p$	momentum ( $ms^{-1}$ )
$P^0$	Presión homogénea del fluido ( $Pa$ )
$PC - SAFT$	Perturbed-Chain SAFT
$PCP - SAFT$	Perturbed-Chain Polar SAFT
$QSPR$	Cuantitativo de Relación de Propiedades Estructurales
$R$	Radio de la micela ( $m$ )
$R_\rho$	Radio equimolar ( $m$ )
$r_{c,AB}$	Rango de la interacción de la asociación AB ( $m$ )
$R_c$	Radio del segmento cilíndrico de la micela esferocilíndrica ( $m$ )
$r_{d,AB}$	Distancia entre los centros de los sitios de asociación AB ( $m$ )
$R_g$	Radio mayor del núcleo micelar elipsoidal ( $m$ )
$R_i$	Radio interno de la vesícula esférica ( $m$ )



$r_i$	Radio del disco provocado por la cabeza del surfactante $i$ ( $m$ )
$R_l$	Radio menor del núcleo micelar elipsoidal ( $m$ )
$R_o$	Radio externo de la vesícula esférica ( $m$ )
$R_s$	Radio de los casquetes esféricos de la micela esferocilíndrica ( $m$ )
$R_s$	Radio de tensión ( $m$ )
$R_s$	Radio divisor de la interfase ( $m$ )
$S$	Factor de forma micelar

*SAFT* Statistical Association Fluid Theory

*SAFT – VRMie* Statistical Association Fluid Theory-Variable Range Mie

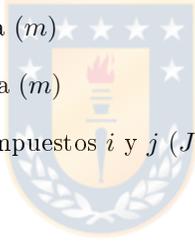
*SCFT* Teoría de Campo Auto-Consistente

*SGT* Teoría del Gradiente Cuadrado

*Sh* Forma de la micela

$T$  Temperatura ( $K$ )

$t_i$	Espesor interno de la vesícula esférica ( $m$ )
$t_o$	Espesor externo de la vesícula esférica ( $m$ )
$u_{ij}$	Potencial intermolecular entre los compuestos $i$ y $j$ ( $J$ )
$u_{Mie}$	Energía potencial Mie ( $J$ )



*UNIFAC* UNIQUAC Functional group Activity Coefficients

$V$  Volumen ( $m^3$ )

$V$  Volumen del núcleo micelar ( $m^3$ )

$V^A$  Volumen ocupado por la fase  $A$  en el sistema ( $m^3$ )

$V^B$  Volumen ocupado por la fase  $B$  en el sistema ( $m^3$ )

$V_S$  Volumen total de la cola del surfactante ( $m^3$ )

$X$  Fracción molar total de surfactante en la solución

$X$  Fracción molar total de surfactante

$x_{j,k}^n$  Propiedad  $x$  del compuesto  $k$  en el paso de tiempo  $n$  en el lugar de espacio  $j$

$X_1$  Fracción molar de surfactante disuelto

$X_n$  Fracción molar de micelas con número de agregación  $n$

$Z$  Actividad del fluido

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>14</b>
1.1. Surfactantes . . . . .	14
1.2. Propiedades físicas de los surfactantes . . . . .	15
1.2.1. Temperatura de Krafft . . . . .	15
1.2.2. Punto de nube . . . . .	17
1.2.3. Presión de vapor / Densidad . . . . .	18
1.2.4. Viscosidad . . . . .	18
1.2.5. Parámetros de solubilidad . . . . .	19
1.2.6. Balance lipofílico-hidrofílico . . . . .	19
1.2.7. Tensión interfacial . . . . .	19
1.2.8. Concentración micelar crítica (CMC) . . . . .	20
1.3. Motivación del trabajo . . . . .	21
<b>Hipótesis</b>	<b>22</b>
Hipótesis General . . . . .	22
Hipótesis Específicas . . . . .	22
<b>Objetivos</b>	<b>23</b>
Objetivo General . . . . .	23
Objetivos Específicos . . . . .	23
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>24</b>
2.1. Caso de estudio . . . . .	24
2.2. Teoría Termodinámica de Micelización (MTT) . . . . .	25
2.2.1. Ecuación fundamental . . . . .	26
2.2.2. Energía libre de micelización . . . . .	28
2.2.2.1. Energía de transferencia de la cola: $g_{w/hc}$ . . . . .	29
2.2.2.2. Energía conformacional del núcleo micelar: $g_{hc/mic}$ . . . . .	30
2.2.2.3. Energía de formación de la interfase: $g_{\sigma}$ . . . . .	32
2.2.2.4. Energía de repulsión estérica de la cabeza: $g_{st}$ . . . . .	34
2.2.3. Morfologías micelares . . . . .	35
2.2.3.1. Micelas esféricas . . . . .	35

2.2.3.2.	Micelas elipsoidales prolatadas . . . . .	36
2.2.3.3.	Micelas esferocilíndricas . . . . .	37
2.2.3.4.	Vesículas esféricas . . . . .	39
2.2.4.	Números de agregación promedio . . . . .	40
2.2.5.	Concentración Micelar Crítica (CMC) . . . . .	40
2.3.	SAFT-VR Mie . . . . .	42
2.3.1.	Propiedades termodinámicas . . . . .	44
2.3.1.1.	Presión . . . . .	44
2.3.1.2.	Energía libre de Gibbs . . . . .	44
2.3.1.3.	Potencial químico . . . . .	44
2.4.	Teoría del Gradiente Cuadrado (SGT) . . . . .	44
2.4.1.	Derivación del funcional de $A$ . . . . .	45
2.4.2.	Aproximación para el coeficiente de influencia . . . . .	47
2.4.3.	Teoría del Gradiente Cuadrado: Sistema Abierto . . . . .	51
2.4.4.	Teoría del Gradiente Cuadrado: Sistema Cerrado . . . . .	52
2.4.5.	Propiedades derivadas de SGT . . . . .	55
2.4.5.1.	Tensión Superficial . . . . .	55
2.4.5.2.	Radio equimolar . . . . .	56
2.4.5.3.	Radio de tensión . . . . .	58
2.4.6.	Adimensionalización . . . . .	59
2.4.7.	Discretización numérica . . . . .	61
2.4.8.	Condiciones de contorno y condición inicial . . . . .	64
2.4.9.	Longitud de Tolman . . . . .	65
2.5.	Isotermas de interfase aire-agua . . . . .	65
2.5.1.	Isoterma de Nikas et al. (1992) . . . . .	66
2.5.2.	Isoterma de Cho et al. (2018) . . . . .	68
<b>3.</b>	<b>Resultados y discusión</b> . . . . .	<b>71</b>
3.1.	Parámetros y datos utilizados . . . . .	71
3.2.	Sistema alcano + agua: equilibrio de fases, tensión interfacial y tensión de superficies curvadas . . . . .	74
3.3.	Comparación de teorías termodinámicas de micelización . . . . .	81
3.4.	Isotermas de la interfase aire-agua . . . . .	86
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b> . . . . .	<b>89</b>

# Índice de figuras

1.1. Estructura molecular del surfactante $C_{10}E_4$ . El marco azul encierra la parte polar («cabeza») de la molécula, mientras que el marco rojo encierra la parte apolar («cola») de la molécula. . . . .	14
1.2. Ubicación del punto de Krafft en el diagrama de temperatura versus concentración de surfactante. . . . .	17
2.1. Evolución de la tensión superficial con respecto al aumento de la concentración total de surfactante. Obtenido de <a href="https://www.kruss-scientific.com">https://www.kruss-scientific.com</a> . . . . .	25
2.2. Representación gráfica de las distintas contribuciones de la energía de micelización para un surfactante no-iónico. . . . .	29
2.3. Rutas termodinámicas trazadas por Abraham 1984 para la descomposición de la energía de solución de hidrocarburos en agua. . . . .	29
2.4. Representación gráfica en tres cuartos de una micela esférica de radio nuclear $R$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas azul oscuro representan la cola del surfactante. . . . .	36
2.5. Representación gráfica en tres cuartos de una micela elipsoidal prolatada de radio mayor $R_g$ y radio menor $R_l$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas azul oscuro representan la cola del surfactante. . . . .	37
2.6. Representación gráfica en tres cuartos de una micela esfero-cilíndrica de radio cilíndrico $R_c$ , radio del casquete esférico $R_s$ y longitud del cilindro $L_c$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas negras representan la cola del surfactante. . . . .	38
2.7. Representación gráfica en tres cuartos de una vesícula esférica de radio y espesor externos $R_o$ y $t_o$ respectivamente, y radio y espesor internos $R_i$ y $t_i$ respectivamente. Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas negras representan la cola del surfactante. . . . .	39
2.8. Ejemplo de determinación de la concentración micelar crítica a partir de datos experimentales de tensión superficial versus concentración de surfactante. La intersección de las rectas interpoladas con puntos experimentales de los regímenes pre y post-cmc indica la concentración micelar crítica. Extraído de <a href="https://www.kruss-scientific.com/">https://www.kruss-scientific.com/</a> . . . . .	41
2.9. Ilustración del punto de inflexión de una curva del número de agregación promedio $g_M$ versus la fracción molar de surfactante disuelto $X_1$ para la determinar la fracción molar de la concentración micelar crítica. . . . .	42

2.10. Representación gráfica del aporte de cada contribución de la ecuación SAFT: a partir de un fluido de esferas duras ( <i>HS</i> ), se agregan las energías de dispersión ( <i>seg</i> ), de formación de cadenas ( <i>chain</i> ) y de formación de interacciones asociativas ( <i>assoc</i> ).	43
2.11. Representación gráfica del perfil de densidad molecular para una gota esférica. La curva azul es el perfil de densidad, la curva verde corresponde al perfil de la teoría discontinua de Gibbs, la zona achurada corresponde al exceso superficial de compuesto. Las dos fases líquidas son nominadas <i>L1</i> y <i>L2</i> .	57
2.12. Representación de una isoterma de surfactante separando la interfase aire-agua: las colas hidrofóbicas (líneas negras onduladas) se orientan hacia el aire, mientras que las cabezas hidrofílicas (círculos rojos) se orientan hacia la solución acuosa.	66
3.1. Variación del área seccional de diversas cabezas de surfactante ( <i>E<sub>4</sub></i> - línea azul, <i>E<sub>5</sub></i> - línea naranja, <i>E<sub>6</sub></i> - línea verde, <i>E<sub>7</sub></i> - línea roja, <i>E<sub>8</sub></i> - línea púrpura) con respecto a la temperatura.	74
3.2. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-pentano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	75
3.3. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-hexano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	76
3.4. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-nonano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	77
3.5. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-decano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	78
3.6. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-undecano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	79
3.7. Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-dodecano + agua a $P = 1,0 \text{ atm}$ .	80
3.8. Perfiles de densidad molar para gotas de una solución acuosa de n-decano a $T = 298 \text{ K}$ (— coordenadas cilíndricas, — coordenadas esféricas) en función del radio del dominio utilizado para modelar cada gota. Las flechas indican la dirección del aumento del radio de la gota. Radio mínimo: $30 \text{ \AA}$ , Radio máximo: $80 \text{ \AA}$ .	81
3.9. Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante $C_{10}E_4$ .	82
3.10. Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante $C_{12}E_4$ .	83
3.11. Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante $C_{12}E_6$ .	84
3.12. Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante $C_{12}E_8$ .	85
3.13. Isotermas de la interfase aire-agua a $T = 298 \text{ K}$ para distintos surfactantes (● - datos experimentales, — - isoterma de Nikas et al. acoplada a la teoría clásica, — - isoterma de Nikas et al. acoplada a la teoría modificada con SGT).	87

# Índice de tablas

1.1. Clasificación de las propiedades de un surfactante puro, una mezcla acuosa homogénea y una mezcla acuosa heterogénea con surfactante presente. Fuente: Mattei (2014). . . . .	16
3.1. Parámetros de los compuestos puros para la SAFT-VR Mie para el cálculo del equilibrio termodinámico. Los parámetros de los alcanos son obtenidos de Lafitte et al. (2013). Los parámetros para el agua fueron obtenidos de Cripwell et al. (2018). . . . .	71
3.2. Valores del parámetro de interacción binario $k_{ij}$ para la mezcla acuosa de cada alcano. .	72
3.3. Valores del parámetro de interacción de los compuestos puros y del parámetro de interacción binario $\beta_{ij}(T [K])$ para la mezcla acuosa de cada alcano. Parámetros de influencia $c_i$ para hidrocarburos calculados con la correlación de Garrido et al. (2016), y el valor para el agua es el obtenido por Mejía et al. (2021). . . . .	73
3.4. Valores de los parámetros del ajuste exponencial de los cálculos SGT $\gamma(R_s) = \gamma_{plano}(1 - A^{BR_s})$ para una temperatura de trabajo $T = 298 K$ . . . . .	73
3.5. Concentraciones micelares críticas y densidades a 298 K obtenidas para diversos surfactantes $C_iE_j$ por cada modelo versus valores experimentales (Rosen y Kunjappu, 2012). .	86

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Surfactantes

La palabra surfactante procede de la abreviación del término inglés SURFace ACTive AgeNT (agente tensoactivo), término utilizado para categorizar a aquellas sustancias capaces de transformar, mediante su adición, las propiedades interfaciales de un sistema. Normalmente logran esto mediante la modificación de las fuerzas de tensión superficial entre ambas fases, minimizando la energía requerida para mantener dicha interfase. Una molécula de un agente surfactante es de naturaleza anfílica, es decir, una parte de la molécula presenta una atracción hacia el agua y a moléculas polares (hidrofílica), mientras que la otra parte presenta repulsión hacia el agua y a moléculas polares (hidrofóbica). Una representación gráfica del surfactante 3,6,9,12-tetraoxadocosanol ( $C_{10}E_4$ ) se muestra en la figura 1.1.

Como se puede observar en la imagen, los grupos polares  $E$  (grupos oxietileno) forman parte de la cabeza hidrofílica de la molécula, mientras que la cadena de hidrocarburo forma la cola hidrofóbica de éste. El grupo que conforma la parte hidrofílica puede ser tanto polar como iónico (aniónico, catiónico o zwitteriónico).

La naturaleza dual de la molécula permite utilizarla en varios campos en la industria. A modo de resumen, mencionaremos algunas de las principales áreas y utilizaciones de los surfactantes en la industria.

En primer lugar, los surfactantes han estado presentes desde hace más de 2000 años en la forma de jabones primitivos. Los antiguos romanos, sin tener un conocimiento de química, creaban una sustancia capaz de disolver las grasas y la suciedad manteniéndose disuelta en agua mediante la mezcla de grasa

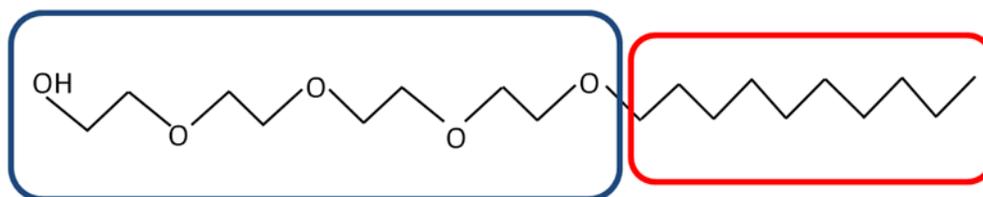


Figura 1.1: Estructura molecular del surfactante  $C_{10}E_4$ . El marco azul encierra la parte polar («cabeza») de la molécula, mientras que el marco rojo encierra la parte apolar («cola») de la molécula.

animal (en inglés, “tallow”) con cenizas de madera. A partir de ese momento, los surfactantes han estado presentes en los productos de limpieza y aseo personal, desde su fabricación artesanal similar a la de antaño hasta la producción automatizada industrial por parte de grandes empresas como Procter & Gamble y Unilever.

En segundo lugar se tiene el proceso de la recuperación asistida de petróleo, o en inglés, Enhanced Oil Recovery (EOR). Normalmente, el petróleo presente en el subsuelo se encuentra adsorbido en rocas porosas, por lo que se recurre a inyectar el suelo con agua a presión con el fin de extraer el petróleo de los poros. Sin embargo, a medida que se extrae éste, el petróleo remanente en los poros más pequeños presenta una resistencia mayor debido a las fuerzas de tensión superficial que sujetan a las pequeñas gotas en su lugar. Con el objetivo de reducir la tensión superficial en dichos poros para extraer el petróleo, se incorpora un surfactante al agua inyectada. La inclusión de un surfactante en la mezcla permite reducir el costo de la extracción de los otros dos tercios del petróleo mundial que no son económicamente extraíbles (Hirasaki et al., 2008).

En tercer y último lugar se tiene la industria alimentaria. Pocos son los alimentos procesados que prescindan de emulsionantes como la lecitina o estabilizadores para mantener dichas emulsiones durante el período de vida del producto: ambas sustancias son surfactantes. Kralova y Sjöbolm (2009) mencionan, entre las modificaciones atribuidas a los surfactantes, el aumento de la estabilidad de las cremas, de la viscosidad y de la capacidad de absorber agua, la capacidad de formar espumas, y un aumento de la estabilidad frente al calor. Para mayores detalles sobre los últimos avances en las diversas y recientes formas de usar los surfactantes en la industria alimentaria, el lector es referido al trabajo de Satpute et al. (2018).

El rango de características que un surfactante puede entregarle a una disolución es tan grande como su número de usos: desde la capacidad de formar espumas, emulsiones y burbujas, hasta el aumento de la solubilidad de sustancias de naturaleza distinta a la del solvente. Sin embargo, debido a la variedad de estructuras moleculares que los surfactantes son capaces de formar en distintas condiciones, la selección del surfactante correcto a escoger para un determinado propósito se torna difícil. Es por ello que se vuelve necesario cuantificar dichos efectos mediante la definición de ciertas propiedades en un surfactante. Dichas propiedades pueden darse en el surfactante puro, en una mezcla homogénea de éste con un solvente (e incluso con un segundo surfactante presente), o en una mezcla heterogénea (emulsión). Una forma resumida de catalogar las diversas propiedades presentes en cada uno de estos sistemas se muestra en la tabla 1.1.

## 1.2. Propiedades físicas de los surfactantes

### 1.2.1. Temperatura de Krafft

La temperatura de Krafft ( $T_K$ ) corresponde a la temperatura a partir de la cual la solubilidad del surfactante exhibe un brusco incremento. Generalmente esta propiedad se da en surfactantes iónicos, ya que existen pocos surfactantes no iónicos que poseen  $T_K$  (Salager, 1996). Según Nakama establece en el libro de Sakamoto (2017), la  $T_K$  está definido como el punto triple entre la mezcla homogénea del surfactante monomérico/solvente ( $L_{s/mon}$ ), surfactante micelar/solvente ( $L_{s/mic}$ ), y surfactante sólido hidratado (morfológicamente corresponde a una bicapa)/solvente ( $S_h$ ). Luego, se tienen  $n = 3$  fases

Compuesto puro	Mezcla homogénea	Mezcla heterogénea (emulsiones)
Punto de nube ( $CP$ )	Costo ( $C$ )	Costo ( $C$ )
Concentración micelar crítica ( $CMC$ )	Energía de micelización ( $\Delta G_{mic}$ )	Densidad ( $\rho$ )
Costo ( $C$ )	Densidad ( $\rho$ )	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )
Densidad ( $\rho$ )	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Viscosidad dinámica ( $\mu$ )
Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Viscosidad dinámica ( $\mu$ )	Parámetros de solubilidad ( $\delta_D, \delta_{HB}, \delta_P$ )
Viscosidad dinámica ( $\mu$ )	Parámetros de solubilidad ( $\delta_D, \delta_{HB}, \delta_P$ )	Parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ )
Tiempo de evaporación ( $T_{90}$ )	Parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ )	Punto flash de copa abierta ( $T_{foc}$ )
Parámetros de solubilidad ( $\delta_D, \delta_{HB}, \delta_P$ )	Punto flash de copa abierta ( $T_{foc}$ )	Tensión interfacial ( $\gamma$ )
Calor de vaporización ( $\Delta H^{vap}$ )	Tensión interfacial ( $\gamma$ )	Parámetro de toxicidad ( $LC_{50}$ )
Parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ )	Parámetro de toxicidad ( $LC_{50}$ )	
Balance hidrofílico-lipofílico ( $HLB$ )	Presión de vapor ( $P^{vap}$ )	
Viscosidad cinemática ( $\nu$ )		
Temperatura de Krafft ( $T_K$ )		
Punto flash de copa abierta ( $T_{foc}$ )		
Tensión interfacial ( $\gamma$ )		
Parámetro de toxicidad ( $LC_{50}$ )		
Presión de vapor ( $P^{vap}$ )		

Tabla 1.1: Clasificación de las propiedades de un surfactante puro, una mezcla acuosa homogénea y una mezcla acuosa heterogénea con surfactante presente. Fuente: Mattei (2014).

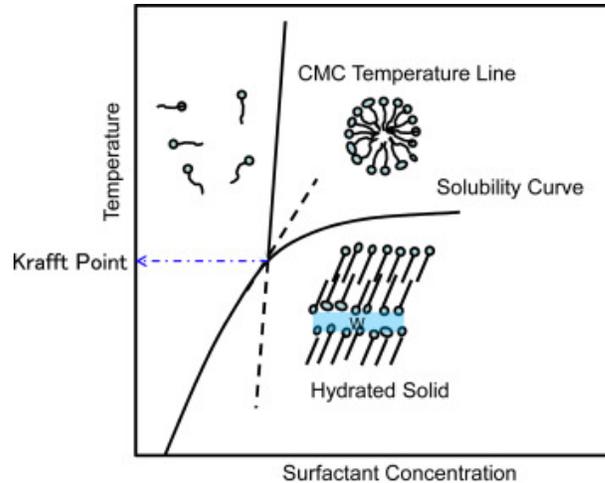


Figura 1.2: Ubicación del punto de Krafft en el diagrama de temperatura versus concentración de surfactante.

totales etiquetadas como  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , donde  $\alpha = L_{s/mon}$ ;  $\beta = L_{s/mic}$ ;  $\gamma = S_h$ ). Gráficamente, esto corresponde al punto en el cual la solubilidad del surfactante se vuelve igual a su concentración micelar crítica (Rosen et al., 2012). Experimentalmente, la temperatura de Krafft se determina midiendo la conductividad de la solución a distintas temperaturas. El cambio abrupto en la transición de la curva de conductividad versus temperatura para soluciones de distinta concentración marca el punto de Krafft (Manojlović, 2012).

Actualmente, debido a la complejidad del cálculo de equilibrio multifásico con micelas presentes, este punto se calcula mediante un método de contribución de grupos, específicamente utilizando el modelo Cuantitativo de Relación de Propiedades Estructurales (*QSPR* en inglés), donde se tiene la expresión encontrada por Li et al. (2005).

La definición gráfica del punto de Krafft se ilustra en la figura 1.2.

### 1.2.2. Punto de nube

El punto de nube (*CP*) corresponde a la temperatura (o presión) en la cual una fase anexa comienza a separarse de la mezcla homogénea surfactante-solvente, transformando la mezcla desde una solución transparente a una mezcla heterogénea opaca. Esta propiedad se da generalmente en mezclas de surfactantes no-iónicos con agua. En la figura 1.2, el punto de nube corresponde a la curva de solubilidad. Experimentalmente, la determinación de los puntos de nube de soluciones acuosas de surfactantes se mide en una celda de equilibrio, artefacto en donde se introduce los compuestos puros y se mezcla bien durante varias horas mientras se controla la temperatura, y luego se deja reposar para asegurar la separación de fases. Posteriormente, cada fase será muestreada para determinar las respectivas composiciones (del Pozo et al., 2018).

Para el caso de surfactantes que forman ceras, se modela el equilibrio que existe entre una fase de surfactante puro sólido y otra de surfactante líquido ( $n = 1$ ;  $\alpha = S$ ;  $\beta = L$ ) como en el trabajo de Pedersen (1995), quien utilizó una ecuación de estado (EoS) cúbica para la fase líquida, y asumiendo

una fase sólida ideal junto con una correlación dependiente de la masa y temperatura del sólido para la entalpía de fusión. En el caso de que la fase separada sea líquida, el  $CP$  se puede obtener mediante el sistema de ecuaciones que define el equilibrio líquido-líquido entre una fase líquida pobre en surfactante  $L_{sl}$  y otra fase líquida rica en surfactante  $L_{sr}$  ( $n = 2$ ;  $\alpha = L_{sl}$ ;  $\beta = L_{sr}$ ) como en los trabajos de Haghtalab et al. (2015) y Panah et al. (2016), donde se utilizó la Perturbed-Chain Polar SAFT Equation of State (PCP-SAFT EoS). Otra forma de obtener el  $CP$  es mediante métodos de contribución de grupos (GCM), el cual se basa en separar a la molécula en distintos segmentos dentro de los cuales cada uno tiene un peso específico en las propiedades de la molécula. Este método ha sido utilizado por Mattei (2014), basado en la forma funcional del trabajo de Marrero & Gani (2001) para correlacionar el  $CP$  en base a estos grupos. García-Lisbona et al. (1998) creó un modelo basado en la ecuación de estado SAFT (Statistical Association Fluid Theory) de Chapman et al. (1990) para modelar cuantitativamente el equilibrio líquido-líquido (y por consiguiente, el punto de nube) de mezclas acuosas de surfactantes no-iónicos.

### 1.2.3. Presión de vapor / Densidad

La presión de vapor corresponde a la fuerza por unidad de área que ejerce la fase volátil de un fluido, mientras que la densidad es la cantidad de masa (ó moles ó moléculas) de un fluido que coexiste en un determinado volumen. Tanto la presión de vapor como la densidad están asociadas a la fuerza de las interacciones intermoleculares en el fluido, ya que valores bajos de la primera son consecuencia de una fuerte cohesión molecular, y valores altos de la segunda indican un empacamiento o estructura molecular compacta. La presión de vapor y la densidad de una sustancia son propiedades relevantes al momento de diseñar el almacenamiento y los riesgos de seguridad de dicha sustancia.

Ambas propiedades pueden calcularse ya sea para el equilibrio líquido-vapor ( $ELV$ ) del fluido puro ( $n = 1$ ;  $\alpha = V$ ;  $\beta = L$ ), o de una mezcla surfactante/solvente (o de más componentes) ( $n = 2$ ;  $\alpha = V$ ;  $\beta = L$ ). Mientras que la presión de vapor es controlada dentro de la celda de equilibrio, en el caso de una medición experimental de las densidades posteriormente se muestrea la fase de interés y se introduce a un densímetro (Mejía et al. (2012)). Los valores de éste pueden obtenerse directamente de la resolución del sistema de ecuaciones que define el equilibrio termodinámico de fases utilizando una ecuación de estado (EoS) (un modelo cúbico como los de Redlich, Kwong & Soave y Peng & Robinson (1976), un modelo mecánico estadístico predictivo como el de Pappaioanou et al. (2014), o un modelo de coeficientes de actividad (como por ejemplo el modelo UNIQUAC Functional Activity Coefficients (UNIFAC) de Fredenslund et al. (1975), válido sólo para fases líquidas) para modelar los potenciales químicos de las especies.

### 1.2.4. Viscosidad

Al ser una propiedad que relaciona la fuerzas de corte tangenciales de un fluido (la fuerza que la estructura molecular del fluido es capaz de asimilar) con la cantidad de movimiento que éste posee (la fuerza total que el fluido recibe), la viscosidad está estrechamente relacionada con las propiedades estructurales moleculares del fluido en estudio, y es lo que la vuelve la propiedad relevante para evaluar el desempeño de los surfactantes como agentes dispersantes en pinturas, tintas, dispersiones farmacológicas y biológicas, etc. (Rosen y Kunjappu, 2012).

Se pueden determinar las viscosidades experimentales de los fluidos mediante un viscosímetro, cuya elección depende de las propiedades reológicas del fluido estudiado. La viscosidad puede obtenerse mediante teorías de contribución de grupos como la de Cao et al. (1993), quienes obtuvieron una expresión para la viscosidad en función de los parámetros de los grupos para el modelo UNIFAC. También pueden obtenerse mediante las teorías de volumen libre, la teoría de fricción, la teoría modificada de Yarranton & Satyro (2009), o la teoría de escalamiento de entropía (Novak et al. (2011), Lötgering-Lin et al. (2015)), las cuales pueden ser acopladas a una ecuación de estado para obtener las propiedades requeridas por dichos modelos, i.e., la presión y la densidad. En el trabajo de Abolala et al. (2015) se aprecia la comparación de los tres modelos acoplados a la SAFT-VR Mie, pero también se reportan usos de la Perturbed Chain SAFT (PC-SAFT) aplicado a la teoría de fricción por Quiñones-Cisneros et al. (2006), y el uso de la Soft-SAFT en la teoría de volumen libre en el trabajo de Llovel et al. (2013).

### 1.2.5. Parámetros de solubilidad

En el campo de los surfactantes, sobre aquellos de naturaleza polimérica utilizados en pintura, la solubilidad de éstos está interconectada con la teoría regular de soluciones mediante el parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta_H$ ). Posteriormente, Hansen separó contribuciones de la solubilidad en términos de la contribución de fuerzas de dispersión ( $\delta_D$ ), fuerzas polares ( $\delta_P$ ) y fuerzas de puentes de hidrógeno ( $\delta_{HB}$ ), creando así los parámetros de solubilidad de Hansen (1967):

$$\delta_{HB}^2 + \delta_P^2 + \delta_D^2 = \delta_H^2 \quad (1.1)$$

La forma experimental de obtener los parámetros es mediante el ajuste directo de las solubilidades a distintas temperaturas con la teoría regular de soluciones (Hildebrand et al. (1950)). Una forma teórica de calcular dichos parámetros han sido propuesta en el trabajo de Lindvig et al. (2002) a partir del modelo para polímeros de Flory & Huggins. Mientras, Stefanis & Panayiotou (2008) idearon una forma basada en contribución de grupos, tanto para cadenas alifáticas, como para estructuras heterocíclicas y aromáticas.

### 1.2.6. Balance lipofílico-hidrofílico

El balance hidrofílico-lipofílico corresponde a una escala arbitraria que ayuda a determinar que tan afín es el surfactante al agua o a solventes apolares orgánicos (aceites). La escala asigna un valor en un rango del 0 al 20, en donde 0 corresponde a una sustancia únicamente soluble en aceites, y 20 corresponde a una sustancia únicamente soluble en agua. El método original de Griffin (1949) se basó en una razón entre la masa molar de la parte hidrofílica y la masa molar total, pero posteriormente esta definición evolucionó gracias a Davies (1957) a una ecuación de contribución por grupos, en donde los grupos más hidrofílicos poseían una puntuación positiva, y grupos lipofílicos una puntuación negativa.

### 1.2.7. Tensión interfacial

La tensión interfacial es la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una interfase entre dos fases distinguibles en contacto. Esta propiedad es una medida de la organización y estructura molecular que se da entre la región divisoria de un fluido y la diferencia entre la naturaleza molecular entre ambas

fases, y es clave para determinar la capacidad de un fluido de afectar las propiedades de emulsiones, catalizadores, detergentes, espumas y dispersiones (Rosen y Kunjappu, 2012).

Para determinar experimentalmente la tensión interfacial de la interfase de un sistema en equilibrio termodinámico, se utilizan equipos especializados llamados tensiómetros. Dependiendo de las fases involucradas, el tensiómetro utilizado es distinto. Para dos fases líquidas, se utiliza un tensiómetro de gota giratoria. Se introducen en éste las dos fases líquidas y se equilibran las temperaturas, luego se introduce una gota de la fase ligera en la fase pesada, y se rota la celda a velocidades incrementales hasta que la gota inmersa en el fluido alcanza el equilibrio rotacional. La tensión finalmente es calculada con una versión rotacional de la ley de Laplace (del Pozo et al. (2018)).

Una de las teorías más utilizadas para el cálculo de fases homogéneas es la teoría del gradiente cuadrado (SGT) presentada por van der Waals (1894) y posteriormente extendida a mezclas por Cahn & Hilliard (1958). El perfil inhomogéneo en la interfase se representa como una función de un término cuadrático del gradiente de densidad. Posteriormente, Mu et al. (2018) obtuvo una teoría del gradiente cuadrado estabilizada que circunvoluciona la poco precisa aproximación de densidad local que impide la aplicación de la teoría del gradiente cuadrado a moléculas anfílicas (cadenas heterogéneas). Sin embargo, si se desprecia el efecto de la formación de las micelas, la curva de tensión superficial ignora el punto de concentración micelar crítica y continúa con su tendencia decreciente conforme aumenta la concentración, como se registra en el trabajo de Mu et al. (2018). Por lo tanto, hasta el momento no se tiene antecedentes del uso de la teoría del gradiente cuadrado para predecir el comportamiento post-CMC de una solución con surfactantes.

Una línea similar a SGT y sin duda más general en su formulación es la teoría de Densidad Funcional Clásica (DFT), creada por Evans et al. (1979) y posteriormente utilizada frecuentemente en el análisis de interfases líquido-vapor de varias mezclas (Sauer et al. (2017), Stierle et al. (2019), Gross (2009), Jain et al. (2007), Bymaster et al. (2010)). Últimamente se ha explorado su uso para la predicción de la tensión interfacial de sistemas con surfactantes (Wang et al. (2017), Xi et al. (2019), Xi et al. (2020)).

En cuanto al cambio de la tensión interfacial respecto al tiempo (dinámica de la tensión interfacial), la ecuación de Ward & Tordai (1946), obtenida desde un balance de materia de un proceso netamente difusivo sigue siendo utilizada hasta el día de hoy (e.g., Cho et al. (2018)). Sin embargo, esta ecuación sólo es válida para un sistema con surfactantes no-iónicos, ya que la dinámica de las interacciones eléctricas en los surfactantes iónicos son muy complicadas para modelar, según lo observado por Diamant & Andelman (1996).

### 1.2.8. Concentración micelar crítica (CMC)

Entre los trabajos más importantes que se centran en el cálculo exclusivo de la *CMC*, están el cálculo mediante la teoría de actividad unitaria acoplada con la SAFT de Li et al. para surfactantes no-iónicos (1998) y para surfactantes iónicos (2000), la aproximación por contribución de grupos de Asakawa et al. (1985), el trabajo más actual de contribución de grupos de Mattei, Kontogeorgis & Gani (2013), el modelo de máquina de vectores para soporte de mínimos cuadrados (LSSVM) basado en QSPR de Baghban et al. (2018), otros trabajos basados en QSPR de Creton et al. (2012); Katritzky et al. (2007-2009); Nicolotti et al. (2014); Nieto-Draghi et al. (2015), y las aproximaciones teóricas de Molyneux et al. (1965) y Zdziennicka et al. (2012).

Otros trabajos más recientes que incorporan el cálculo del *CMC* a partir de la teoría de termodinámica micelar están el de Stephenson et al. (2007), Reinhardt et al. (2020), Danov et al. (2018, 2019), etc.

### 1.3. Motivación del trabajo

En la búsqueda bibliográfica de teorías centradas en el cálculo de propiedades micelares, la mayoría considera los efectos de la interfase de manera empírica o cruda hasta el 2017 con el trabajo de Wang, no existía un tratamiento estrictamente teórico o predictivo de su efecto en la literatura. En un período de cuatro años hasta ahora, una gran cantidad de publicaciones concernientes al tema han sido reveladas; los trabajos basados en teoría de densidad funcional clásica (CDFT) de Xi et al. (2019, 2020), el trabajo de SGT de Reinhardt et al. (2020), el modelo mixto de de Mu et al. (2018), etc. Estos novedosos métodos para considerar los efectos interfaciales se pueden dividir en dos categorías: CDFT, y teoría del gradiente cuadrado (SGT).

La primera categoría presenta una manera más completa que SGT para tratar con todos los efectos intermoleculares en la formación de una micela y es totalmente independiente de una teoría termodinámica de micelización, pero debido a la formulación de la energía libre para la formación de cadenas (cadenas totalmente flexibles), hasta la fecha no existe una forma que considere cadenas con ángulos restringidos, lo cual altera la predicción de la energía de deformación de las cadenas en el núcleo. Sumado a esto, la dificultad de implementación, su restricción de aplicación a morfologías simétricas y los extendidos tiempos de cálculo la vuelven una opción poco conveniente para este tema.

La segunda categoría presenta una aproximación de la primera, y con ello trae una implementación más simple y tiempos de cálculos más cortos que CDFT. Sin embargo, debido al tamaño y complejidad de las moléculas de surfactante, se espera que las predicciones de propiedades micelares directas sean menos precisas que las entregadas por los cálculos CDFT. No obstante, SGT puede acoplarse a la teoría de termodinámica micelar para efectuar predicciones cuantitativas como demostró Reinhardt et al. (2020) aplicando SGT en coordenadas cartesianas. Si bien la literatura trata extensamente sobre SGT aplicada a superficies curvas, se enfoca casi totalmente en sistemas líquido-vapor. Como existe evidencia de diferencias apreciables entre las tensiones líquido-líquido y líquido-vapor experimentales y predichas (Alonso et al. (2020), Pereira et al. (2014)), y adicionalmente se ha comprobado la efectividad de SGT para mezclas asimétricas para varias EoS tales como PC-SAFT (Reinhardt et al. (2020)) y Cubic Plus Association (CPA) (Medeiros et al. (2015)), se contempló la oportunidad de investigar acerca de la efectividad de esta teoría en sistemas líquido-líquido y su aplicación a predicciones de las propiedades micelares, continuando con dicha línea teórica cuyo objetivo es generar un modelo lo más predictivo posible de la energía de micelización.

# Hipótesis

## Hipótesis General

- Se puede modelar el efecto de la curvatura de la interfase en las propiedades de un surfactante no iónico en un medio acuoso a través de la teoría de termodinámica micelar apoyada por la teoría del gradiente cuadrado, obteniendo resultados cualitativamente correctos.

## Hipótesis Específicas

- Las propiedades interfaciales de las gotas cilíndricas y esféricas en equilibrio líquido-líquido de los sistemas acuosos de alcanos pueden ser representados de forma cualitativamente satisfactoria mediante la teoría del gradiente cuadrado en coordenadas curvilíneas.
- Es posible calcular la concentración micelar crítica de sistemas acuosos de surfactantes no iónicos para distintas morfologías de micelas a través de la teoría de termodinámica micelar acoplada con la teoría del gradiente cuadrado.
- La teoría de termodinámica micelar modificada junto a una isoterma de la interfase aire-agua es capaz de predecir de forma cualitativa la variación de la tensión interfacial con respecto a la concentración total del surfactante.

# Objetivos

## Objetivo General

- Modelar el efecto de la curvatura de la interfase en las propiedades de un surfactante no iónico en un medio acuoso a través de la teoría del gradiente cuadrado acoplada a una teoría de termodinámica micelar para obtener resultados cualitativamente correctos.

## Objetivos Específicos

- Modelar las propiedades interfaciales de las gotas cilíndricas y esféricas en equilibrio líquido-líquido de los sistemas acuosos de alcanos con la ecuación de estado SAFT-VR Mie junto con la teoría del gradiente cuadrado, de forma cualitativamente satisfactoria.
- Calcular la concentración micelar crítica de sistemas acuosos de surfactantes no iónicos para distintas morfologías de micelas a través de la teoría de termodinámica micelar acoplada a la teoría del gradiente cuadrado.
- Utilizar la teoría de termodinámica micelar modificada junto a una isoterma de la interfase aire-agua para predecir de forma cualitativamente correcta la variación de la tensión interfacial con respecto a la concentración total del surfactante.

## Capítulo 2

# Fundamentos teóricos

### 2.1. Caso de estudio

Inicialmente, entender la multitud de fenómenos ocurrentes incluso en los sistemas más simples (e.g. surfactante no iónico + agua) resulta complicado sin una correcta ilustración de éstos. Sumado a ello, dichos fenómenos se multiplican al cambiar la temperatura, presión y concentración de surfactante del sistema. Es por éstas razones que, para los esquemas que se mostrarán a continuación, las condiciones de temperatura  $T$  y presión  $P$  serán aquellas en donde ocurre el fenómeno de micelización, y dividiremos el análisis en dos zonas: una zona en donde el sistema no ha formado micelas (pre-CMC), y una zona en donde sí lo hace (post-CMC).

El primer punto a resaltar es que, incluso a pesar de ser un sistema con un sólo surfactante involucrado, la introducción de una segunda o tercera especie surfactante agrega más dimensiones al problema sin alterar de forma fundamental la estructura de la teoría desarrollada para ella: en esencia, los principios imperantes son los mismos para todos los sistemas. Por lo tanto, el análisis efectuado a continuación aplica también a los sistemas agua + múltiples surfactantes y a sistemas agua + alcano + surfactante.

En la figura 2.1 podemos contemplar la ocurrencia de dos fenómenos en la situación pre-CMC: el equilibrio termodinámico entre la fase homogénea líquida surfactante/agua, la interfase del sistema y la atmósfera, y la adsorción de moléculas de surfactante en la superficie de la interfase, formando una monocapa. El primer fenómeno puede ser modelado considerando al líquido y al gas como fases homogéneas, debido a la baja concentración del surfactante que afecta de manera despreciable a propiedades termodinámicas como la presión de vapor, la densidad de la solución líquida, capacidades caloríficas, etc. Sin embargo, para el segundo fenómeno cobra importancia para el cálculo de propiedades interfaciales, como la tensión interfacial y el perfil de densidad en la interfase. La forma en la que el surfactante se adsorbe a la interfase depende directamente de aquella posición que minimice la energía libre de la interfase: en el caso de un surfactante no-iónico, la cabeza polar se orientará en dirección al agua, mientras que la cola hidrofóbica se orientará en dirección opuesta al agua (mirando hacia la atmósfera). Conforme se añade más surfactante a la mezcla líquida, ésta eventualmente llega a un punto en el cual es más favorable energéticamente formar agregados moleculares que quedar suspendidos en solución ó continuar adsorbiéndose en la superficie: éstos agregados moleculares son llamados micelas. Las micelas se presentan en varias formas y tamaños, ambas propiedades dependientes de las condiciones del sistema ( $T, P, X$ ). La

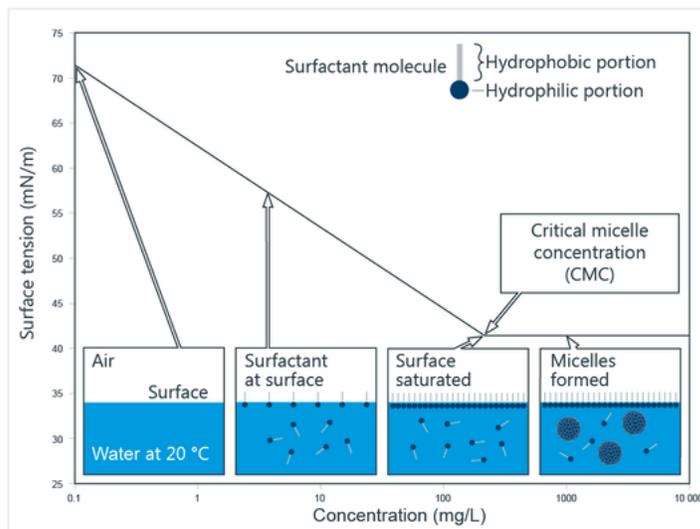


Figura 2.1: Evolución de la tensión superficial con respecto al aumento de la concentración total de surfactante. Obtenido de <https://www.kruss-scientific.com>

minimización de la energía del sistema está directamente relacionada con minimizar la exposición, (y por ende, el área de contacto) de las colas hidrofóbicas a una sustancia polar como el agua: mantener dicha exposición requiere de un aporte energético. En la figura 2.1 se observa el comportamiento general de este tipo de sistemas. Primero, la interfase líquido-gas alcanza un punto de saturación en el cual ya no acepta más surfactante en su conformación, lo cual se traduce en la fijación de la tensión interfacial en un valor constante, independiente del incremento de la fracción molar de surfactante  $X$ . Segundo, existe un intercambio dinámico de moléculas de surfactante entre la interfase, las micelas y la atmósfera. Éste intercambio se puede concebir como un equilibrio químico entre diferentes fases, en donde tanto la interfase y la fase líquida homogénea como cada una de las micelas representa una fase distinta: éste es el pilar principal de la teoría de acción de masa para modelar éstos sistemas.

## 2.2. Teoría Termodinámica de Micelización (MTT)

Una aproximación teórica al problema del cálculo de propiedades micelares son las Teorías Termodinámicas de Micelización (MTT). Hemos de considerarlas una categoría completa, pues muchos trabajos seminales de diversos grupos que se verán a continuación han utilizado esta clase de teorías aplicadas a distintas categorías de surfactantes. Esta teoría considera que, dentro de una solución de surfactante existen varias micelas de diversas formas y tamaños coexistiendo en equilibrio entre ellas y con el surfactante disuelto. Sin embargo, calcular la energía y las fracciones de surfactante total hallados en cada micela es una tarea numéricamente imposible. Por lo tanto, esta teoría opta por tratar al espectro completo de micelas como una distribución de tamaños, en donde la fracción de cada tamaño dependerá de la energía de micelización que a su vez se relaciona directamente con la forma y el tamaño de la micela.

El trabajo que dió pie a esta línea teórica fue el de Tanford (1974). Posteriormente, Missel et al. (1980) calculó la distribución de micelas a partir de datos experimentales, mientras que Israelachvili et al. (1976) postuló una forma de calcular analíticamente las energías de micelización para micelas de diversas formas, tamaños y tipos de cabeza. Posteriormente, dos líneas de esta teoría se abrieron: la forma de Nagarajan y Ruckenstein (1979) y la forma de Blankshtein (1986); ambas utilizan la misma forma de la teoría, pero sus formas de calcular la energía de micelización son distintas.

El presente trabajo se enfoca en una versión más reciente de la teoría, desarrollada por Enders et al. (1998) y posteriormente modificada por Reinhardt et al. (2020). El motivo tras esto es que, si bien la teoría del grupo de Blankshtein ha continuado desarrollándose hasta el presente, se corroboró numéricamente durante el período de investigación que su forma de calcular la energía configuracional involucra un cálculo de campo de fuerza promedio que numéricamente es más demandante que la forma analítica de Enders et al. (1998) y Nagarajan et al. (1991), basada en el trabajo seminal de Semenov (1986). Más aún, Enders et al. logró el cálculo de ciertas contribuciones mediante el uso de ecuaciones de estado moleculares, lo cual nos motiva a continuar en esta línea aprovechando el uso de las herramientas predictivas disponibles, que ciertamente son más generalizables que las correlaciones utilizadas por los otros grupos.

### 2.2.1. Ecuación fundamental

En primer lugar, se considera una solución acuosa en donde está presente una sola especie de surfactante. El número de moléculas totales de agua es  $N_w$ , y las de surfactante;  $N_S$ . El número total de moléculas en el sistema es  $N_T$ . Dadas las condiciones de temperatura y fracción molar de surfactante total  $\{T, X\}$  adecuadas, el surfactante es capaz de formar estructuras micelares de diversos tamaños y formas, caracterizadas por un número de agregación  $n$ , una forma  $Sh$  y un tamaño promedio descrito por una longitud representativa de dicha forma,  $l_c$ . Nombrando a cada colección de características de la micela como  $\{n, Sh, l_c\}$ , obtenemos que el balance de materia de las moléculas de surfactante en el sistema es:

$$N_S = \sum_{n,j,k=1}^{\infty, Sh, l_c} n N_{\{n, Sh, l_c\}} \quad (2.1)$$

En donde  $N_{\{n, Sh, l_c\}}$  es el número de micelas de configuración  $\{n, Sh, l_c\}$ , y la suma se efectúa para todas las configuraciones de micela posibles. Claramente esta expresión no se puede evaluar sin tener toda la distribución de micelas para las condiciones  $\{T, X\}$ , realidad que es imposible. Sin embargo, si consideramos que para un número de agregación específico  $n$  en realidad existe una forma óptima  $Sh^*$  que presenta una energía de micela mínima, podemos sustituir la suma sobre todas las formas posibles para el mismo número de agregación por la forma óptima  $Sh^*(n)$  que corresponde a ese  $n$ . Más aún, conociendo la forma de la micela y su número de agregación, se puede determinar  $l_c$  en base a relaciones geométricas. Por lo tanto, la suma sobre  $l_c$  también puede reducirse al término óptimo  $l_c^* = l_c(n, Sh^*)$ . Reemplazando las simplificaciones anteriores, se obtiene:

$$N_S = \sum_{n=1}^{\infty} n N_{\{n, Sh^*, l_c^*\}} = \sum_{n=1}^{\infty} n N_n \quad (2.2)$$

Donde  $N_n$  es el número de micelas con número de agregación  $n$ . Dividiendo la ecuación por  $N_T$  y separando el primer término de la sumatoria (correspondiente a las moléculas de surfactantes en disolución), se llega a:

$$X = X_1 + \sum_{n=2}^{\infty} nX_n \quad (2.3)$$

Donde  $X$ ,  $X_1$  y  $X_n$  son las fracciones molares de surfactante total, surfactante disuelto y de micelas con número de agregación  $n$  respectivamente. Si se considera que cada una de las micelas corresponde a una fase distinta (aproximación de pseudofase), se puede suponer que cada una de éstas está en equilibrio químico con la disolución acuosa. Considerando que el potencial químico asociado a cada molécula anfifílica es independiente del estado de agregación, se obtiene el siguiente set de ecuaciones:

$$\mu_1 = 2\mu_2 = \dots = n\mu_n \quad (2.4)$$

A continuación, es necesario obtener las expresiones para el potencial químico. Para ello, primero hay que expresar la energía libre de Gibbs de la solución. Siguiendo el tratamiento de Enders et al. (1998), dicha energía puede ser representada como la suma de tres contribuciones: una de formación del sistema  $G_f$ , una de mezclado  $G_m$ , y una de interacción intermolecular  $G_{int}$ .

$$G_{sol} = G_f + G_m + G_{int} \quad (2.5)$$

La energía de formación corresponde a la suma de las energías de formación de los constituyentes del sistema, y representa a la energía responsable por la autoasociación de las moléculas en una solución diluida, en ausencia de interacciones intermoleculares:

$$\frac{G_f}{k_B T} = N_w \mu_w^0 + \sum_{n=1}^{\infty} N_n \mu_n^0 \quad (2.6)$$

Donde  $k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$  es la constante de Boltzmann. La energía de mezclado considerada será un modelo ideal, válido para las bajas concentraciones a las que somete el modelo:

$$\frac{G_m}{k_B T} = N_w \ln X_w + \sum_{n=1}^{\infty} N_n \ln X_n \quad (2.7)$$

La energía de interacción entre micelas, moléculas de agua y de surfactante disuelto corresponde a un modelo de campo promedio derivado originalmente por Blankschtein et al. (1986):

$$\frac{G_{int}}{k_B T} = -\frac{1}{2} C(T) N_S \frac{\theta X}{1 + (\theta - 1) X} \quad (2.8)$$

Donde  $C(T)$  y  $\theta$  son parámetros ajustables. Luego, de la definición de potencial químico, se obtienen los potenciales químicos del surfactante en una micela con número de agregación  $n$  y del agua:

$$\frac{\mu_n}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial G_{sol}}{\partial N_n} \right)_{T,P,N_w,N_k \neq n} = \frac{\mu_n^0}{k_B T} + 1 + \ln X_n - n \left( X_w + \sum_{k=1}^{\infty} X_k \right) - C(T) \frac{\theta n X (2X_w + \theta X)}{2(1 + (\theta - 1) X)^2} \quad (2.9)$$

$$\frac{\mu_w}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial G_{sol}}{\partial N_w} \right)_{T,P,N_k} = \frac{\mu_w^0}{k_B T} + 1 + \ln X_w - \left( X_w + \sum_{k=1}^{\infty} X_k \right) - C(T) \frac{\theta X^2}{2(1 + (\theta - 1) X)^2} \quad (2.10)$$

Aplicando la ecuación anterior para  $n = 1$ , y reemplazando  $\mu_1$  y  $\mu_n$  en la ecuación de múltiples equilibrios, se llega a la siguiente distribución:

$$X_n = X_1^n \exp(-\beta(\mu_n^0 - n\mu_1^0) + n - 1) \quad (2.11)$$

Es conveniente reescribir esta expresión en términos de la energía necesaria para que una molécula en solución pase a formar parte de una micela con número de agregación  $n$ ,  $g_{mic}(n) = \mu_n^0/n - \mu_1^0$ , también llamada *energía de micelización*:

$$X_n = X_1^n \exp(-\beta n g_{mic}(n) + n - 1) \quad (2.12)$$

## 2.2.2. Energía libre de micelización

Con la finalidad de poder utilizar la ecuación fundamental 2.12, es necesaria una expresión para  $g_{mic}(n)$ . Israelachvili et al. (1976), Puvvada et al. (1990) y Nagarajan et al. (1991) formularon caminos termodinámicos similares partiendo de una molécula de surfactante puro hasta llegar a la molécula en la micela. Las contribuciones correspondientes a dicho camino son:

$$g_{mic} = g_{w/hc} + g_{hc/mic} + g_{\sigma} + g_{st} + g_{elec} \quad (2.13)$$

En donde el término  $g_{w/hc}$  corresponde a la energía necesaria para exponer la cola del surfactante al agua,  $g_{hc/mic}$  corresponde a la energía para poder anclar la cola a la interfase y acomodar a la cola dentro de la micela,  $g_{\sigma}$  corresponde a la energía para crear la interfase entre el agua y el surfactante (tanto cola como cabeza),  $g_{st}$  es la energía asociada a los efectos estéricos que ocurren por la interacción entre las cabezas de distintas moléculas, y  $g_{elec}$  corresponde a las interacciones electrostáticas entre las cabezas de los surfactantes. El efecto de dichas contribuciones se ilustra en la siguiente figura 2.2.

En este trabajo se consideran surfactantes no iónicos, por lo cual las contribuciones eléctricas no se incluyen en el modelo. Para surfactantes  $C_i E_j$  con gran cantidad de grupos etoxi, Nagarajan et al. (1991) sugirió que la corona del surfactante se comporta como una mezcla polimérica de agua + polietilenglicol, y por lo tanto modela las energías de formación de interfase y de repulsión estérica con contribuciones extra derivadas de la teoría de Prigogine, considerando la cadena de grupos etoxi como cadenas gaussianas. Sin embargo, la cantidad de unidades de grupos etoxi de los surfactantes estudiados es baja ( $j < 10$ ), por lo que se considerará un modelo tipo van der Waals para la energía de repulsión estérica entre las cabezas de los surfactantes, previamente ocupado con éxito para modelar surfactantes

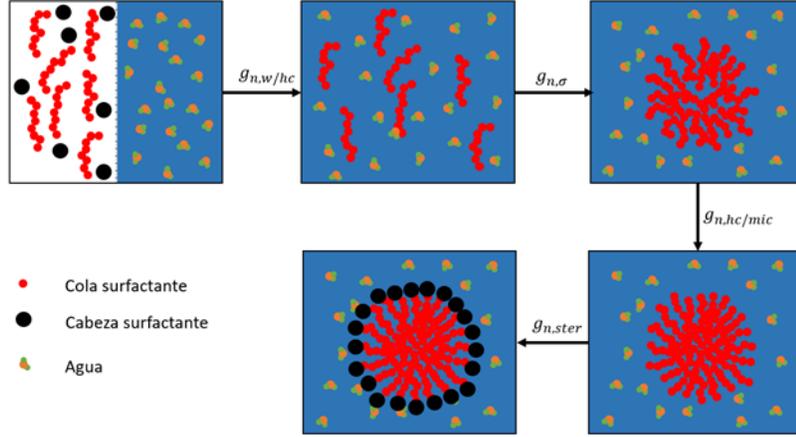


Figura 2.2: Representación gráfica de las distintas contribuciones de la energía de micelización para un surfactante no-iónico.

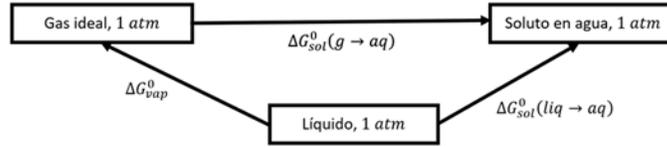


Figura 2.3: Rutas termodinámicas trazadas por Abraham 1984 para la descomposición de la energía de solución de hidrocarburos en agua.

similares (Puvvada et al. (1990)). Finalmente, la energía de micelización ocupada en este trabajo es:

$$g_{mic} = g_{w/hc} + g_{hc/mic} + g_{\sigma} + g_{st} \quad (2.14)$$

A continuación, se procede a describir cada una de estas contribuciones, y los modelos utilizados tanto en la literatura como en este trabajo.

### 2.2.2.1. Energía de transferencia de la cola: $g_{w/hc}$

Esta contribución corresponde a la energía asociada al proceso de trasladar una molécula de hidrocarburo (o una cola de surfactante) desde una solución acuosa al núcleo de una micela, considerado hidrocarburo puro. Dicha energía puede ser descompuesta en varias contribuciones a través de una ruta termodinámica, como la sugerida por Abraham (1984) ilustrada en la figura 2.3:

Siguiendo ambas rutas termodinámicas, se llega a:

$$g_{w/hc} = \Delta G_s^0(liq \rightarrow aq) = \Delta G_{vap}^0 + \Delta G_s^0(gas \rightarrow aq) \quad (2.15)$$

Ecuaciones similares pueden ser obtenidas para la entalpía y la entropía. Luego, se puede calcular  $\Delta G_{vap}^0$  mediante la ecuación de los gases ideales, y  $\Delta G_s^0(gas \rightarrow aq)$  se puede ajustar a los datos de solubilidad existentes. Puvvada et al. utilizaron directamente los resultados de Abraham, mientras que Nagarajan et al. expresaron las contribuciones en términos de los grupos metilo y metileno de la cola

de surfactante, y utilizaron funciones distintas para ajustar los datos de solubilidad.

Posteriormente, Stephenson et al. (2007) modificaron este término para calcular esta energía directamente de simulaciones moleculares e insertarla en el modelo.

Recientemente, Reinhardt et al. (2020) propusieron una versión predictiva de esta contribución basada exclusivamente en cantidades obtenidas mediante ecuaciones de estado o simulación molecular, que considera la solubilidad mutua entre la cola del surfactante y agua, y además es extensible a cualquier tipo de cola. La expresión obtenida (para un alcano) es:

$$\frac{g_{w/hc}}{k_B T} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_{A,Tr}}{k_B T} - (n_C - 2) \frac{\mu_{CH_2,Tr}}{k_B T} \right) \quad (2.16)$$

$$\frac{\mu_{A,Tr}}{k_B T} = -\ln(\gamma_A^{\infty,aq}) \quad (2.17)$$

Los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita  $\gamma_A^{\infty,aq}$  pueden ser obtenidos mediante modelos termodinámicos (ecuaciones de estado). Luego, el término  $\frac{\mu_{CH_2,Tr}}{k_B T}$  puede ser obtenido mediante la pendiente de  $\frac{\mu_{A,Tr}}{k_B T}$  versus el número de carbonos en la cola  $n_C$ . Cabe destacar que utilizar una u otra forma de esta contribución no significa dejar de recurrir a datos experimentales en el caso que éstos existan. Sin embargo, donde el modelo de Reinhardt et al. posee una absoluta ventaja, es cuando se aplica a surfactantes cuyas colas presentan escasos o nulos datos experimentales como por ejemplo, cadenas ramificadas, para obtener resultados al menos cualitativamente correctos.

En el presente trabajo se utilizarán las correlaciones de Nagarajan et al. (1991) por dos razones: en primer lugar, la ecuación de Nagarajan et al. presenta una forma sencilla y actualizada (con respecto a la versión de Abraham) de calcular la contribución de transferencia, apta para el tipo de surfactantes objeto de este estudio (las colas de surfactantes son alcanos lineales). En segundo lugar, el hecho de que el interés del trabajo está totalmente focalizado en estudiar el efecto de la energía interfacial, añadir el efecto de otra teoría puede perturbar el análisis y conclusiones de este trabajo.

Por consiguiente, las ecuaciones utilizadas son:

$$\frac{g_{w/hc}}{k_B T} = \frac{\Delta\mu_{tr}^0}{k_B T} = \frac{\Delta\mu_{tr,CH_3}^0}{k_B T} + (n_C - 1) \frac{\Delta\mu_{tr,CH_2}^0}{k_B T} \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta\mu_{tr,CH_3}^0}{k_B T} = 3,38 \ln T + \frac{4064}{T} - 44,13 + 0,02595T \quad (2.19)$$

$$\frac{\Delta\mu_{tr,CH_2}^0}{k_B T} = 5,85 \ln T + \frac{896}{T} - 36,15 - 0,0056T \quad (2.20)$$

### 2.2.2.2. Energía conformacional del núcleo micelar: $g_{hc/mic}$

Esta contribución corresponde a la energía asociada al proceso de restricción conformacional de las colas de surfactante dentro del núcleo micelar: el posicionamiento de la cabeza del surfactante en la interfase restringe la posición del carbono enlazado a la cabeza, limitando en parte el posicionamiento de la cola del surfactante dentro de un núcleo con una geometría específica. Tres familias de teorías han sido utilizadas para estudiar el efecto conformacional de las cadenas en el núcleo.

En primer lugar, Puvvada et al. (1990) propusieron la utilización de la teoría de campo promedio

desarrollada en paralelo por Ben-Shaul et al. (1985) y Gruen et al. (1985), teoría que representa el efecto de las otras cadenas del núcleo sobre una cadena en particular mediante una fuerza de campo promedio, cuyo valor está determinado por la restricción de materia y energía aplicada al dominio de la micela, considerando todas las configuraciones permitidas posibles. Para incluir el efecto de las restricciones de rotación y torsión molecular de las cadenas de alcanos, utilizaron la aproximación de estado rotación isomérica de Flory (1969): los enlaces rotacionales en cadenas alifáticas pueden presentarse en tres estados que son *trans* ( $112^\circ$ ), *gauche +* ( $+120^\circ$ ) ó *gauche -* ( $-120^\circ$ ). Como la energía de exceso para una configuración de dos enlaces *gauche* consecutivos es mayor al de otras configuraciones debido a las repulsiones estéricas entre los grupos  $CH_2$  (en un orden de  $3k_B T$ ), se descartan todas las cadenas en donde aparezcan dos enlaces *gauche* consecutivos. Detalles acerca de la formulación y aplicación de esta teoría serán discutidas en los apéndices de este texto.

En segundo lugar, se tiene la teoría de campo auto-consistente (self-consistent field theory, ó SCFT), formulada originalmente por Scheutjens y Fleer (1979, 1980). Esta teoría considera al núcleo micelar dividido en varias celdas (cuyo tamaño depende del volumen de un grupo  $CH_2$ ) organizadas en capas concéntricas, y con un número de vecinos inmediatos (número de coordinación). Luego, las cadenas siguen un camino aleatorio (random walk) restringido mediante pesos relacionados con la disponibilidad de las celdas a llenar y los enlaces entre monómeros de una misma cadena. La energía luego puede ser calculada a través de la minimización de la energía total del sistema, mediante un proceso iterativo. Esta teoría ha evolucionado a tal punto que ha sido ocupada para modelar micelas de formas esféricas (formulada inicialmente por Leermakers et al. (1989) y aplicada por Hurter et al. (1993)), y sigue siendo ocupada en el campo de copolímeros con resultados cuantitativamente satisfactorios en contraste con simulaciones (Lakkas et al., 2019).

En tercer y último lugar, se tiene la teoría de Nagarajan et al. (1991) que considera a las colas de surfactante como cadenas gaussianas sometidas a restricciones de materia y de volumen. Semenov (1986) obtuvo expresiones analíticas para las funciones de distribución de las cadenas bajo estas restricciones, que posteriormente Nagarajan et al. (1991) utilizó para obtener expresiones analíticas de la energía de deformación. El autor reportó que los valores obtenidos sobrepredicen los valores reportados por Gruen et al., pero se encuentran cercanos a los valores obtenidos por la aproximación de Puvvada et al. (1990). En los últimos años, esta teoría fue generalizada por Danov et al. (2018) para casquetes de esferocilindros con un parámetro de esfericidad general  $p$ , lo cual habilita a la teoría para calcular la energía de deformación para micelas elipsoidales. Se encontró que la expresión obtenida por Danov et al. (2018) conduce a la misma expresión que la entregada por Enders et al. (1998) para micelas elipsoidales prolatadas.

En este trabajo se utilizará la versión de Danov et al. (2018) para el cálculo de la contribución de deformación, ya que provee de una expresión sencilla, analítica y general para su aplicación a todas las morfologías micelares consideradas en este trabajo.

Por lo tanto, las ecuaciones utilizadas son:

$$\frac{g_{hc/mic}}{k_B T} = \frac{3\pi^2 R^2}{16Ll_{max}} C_{conf}(p) \quad (2.21)$$

$$C_{conf}(p) = \frac{4p^2}{1 + 3p + 2p^2} \quad (2.22)$$

$$p = \frac{V}{AR} \quad (2.23)$$

Donde  $V$  corresponde al volumen del núcleo de la micela,  $A$  es el área superficial del núcleo de la micela,  $R$  es el radio de la micela (el radio menor para las micelas elipsoidales prolataadas),  $L = 4,6 \text{ [\AA]}$  es la unidad longitudinal de la celda, considerada como el espaciamiento entre dos cadenas de alcanos, y  $l_{max}$  es la longitud de la cola de surfactante totalmente extendida.

### 2.2.2.3. Energía de formación de la interfase: $g_\sigma$

Esta contribución corresponde a la energía asociada al proceso de crear la interfase entre el núcleo micelar (hidrocarburo puro) y la solución acuosa. Siguiendo el razonamiento de Puvvada et al. (1990), si cada monómero posee un área efectiva  $a$  que abarca una parte de la interfase micelar, entonces la energía de la creación de la interfase por cada monómero está dada por:

$$\frac{g_\sigma}{k_B T} = \frac{\gamma_{agg}}{k_B T} a \quad (2.24)$$

Donde  $\gamma_{agg}$  corresponde a la tensión interfacial del agregado en dicho segmento. Sin embargo, la presencia de la cabeza en la interfase apantalla parte del área total en una magnitud  $a_0$  correspondiente al área efectiva seccional del enlace entre la cabeza hidrofílica y la cola. Luego, la energía neta es igual a:

$$\frac{g_\sigma}{k_B T} = \frac{\gamma_{agg}}{k_B T} a - \frac{\gamma_{agg}}{k_B T} a_0 = \frac{\gamma_{agg}}{k_B T} (a - a_0) \quad (2.25)$$

Respecto al valor de  $a_0$ , Nagarajan et al. (1991) establecen que depende del área seccional de la cabeza del surfactante,  $a_h$ . En la teoría de Flory (1969) utilizada en la sección anterior, el espaciamiento entre dos cadenas de alcanos obtenido experimentalmente define el tamaño de las celdas, y es  $L = 4,6 \text{ \AA}$  aproximadamente, por lo que el área seccional de una cadena de alcano corresponde a  $L^2$ . Si  $a_h > L^2$ , el área  $a_0$  está totalmente apantallada por la cabeza del surfactante, y por lo tanto se considera  $a_0 = L^2$ . Si  $a_h < L^2$ , la cabeza del surfactante sólo apantalla una parte del área de contacto entre la cola y el agua, por lo que se considera  $a_0 = a_h$ .

Dentro de los surfactantes estudiados se cumple que  $a_h > L^2$ , por lo tanto,  $a_0 = L^2 = 21 \text{ \AA}^2$ .

Para el cálculo de  $\gamma_{agg}$ , dos formas han sido predominantemente utilizadas en la literatura: una corresponde a utilizar una correlación de la tensión interfacial entre el agua  $\gamma_w$  y la de los hidrocarburos  $\gamma_{hc}$  sin considerar el efecto de la curvatura de la interfase (Nagarajan et al. (1991)):

$$\gamma_{agg} = \gamma_{hc/w} = \gamma_{hc} + \gamma_w - 1,1\sqrt{\gamma_{hc}\gamma_w} \quad (2.26)$$

$$\gamma_{hc} = 35,0 - 325M^{-2/3} - 0,098(T - 298) \quad (2.27)$$

$$\gamma_w = 72,0 - 0,16(T - 298) \quad (2.28)$$

Una mejora de éste método fue propuesto por Reinhardt et al. (2020), quienes calcularon  $\gamma_{agg}$  a través de la teoría del gradiente aplicada a mezclas líquidas de agua e hidrocarburos, forma predictiva que presenta ventajas en situaciones donde no se poseen datos de tensión interfacial entre mezclas de agua y la cola del surfactante.

La segunda forma de cálculo (Danov et al. 2018) considera el efecto de la curvatura mediante una simplificación de primer orden de la ecuación de Tolman:

$$\gamma_{agg} = \frac{\gamma_{\infty}}{1 + (S - 1) \frac{\delta_T}{R_s}} = \frac{\gamma_{hc/w}}{1 + (S - 1) \frac{\delta_T}{R_s}} \quad (2.29)$$

Donde  $S = 1/p$  es un factor de forma ( $S = 3$  para esferas,  $S = 2$  para cilindros),  $\delta_T$  es la longitud de Tolman, y  $R_s$  es el radio del núcleo, tomado como igual al radio de tensión de la micela. La expansión de primer orden provee de una forma directa y analítica para incluir el efecto de la curvatura sin tener que resolver la ecuación diferencial originalmente encontrada por Tolman (1949). Puvvada et al. (1990) sugirieron una ley de escala para distintas longitudes de alcanos lineales, basados en el ajuste experimental de la longitud de Tolman para el undecano:

$$\delta_T(n_C) = \delta(11) \frac{l_{max}(n_C)}{l_{max}(11)} \quad (2.30)$$

Donde  $l_{max} = 1,54 + 1,265n_C$  corresponde a la longitud de la cadena de hidrocarburo totalmente extendida.

En la literatura existe escasa documentación acerca de la aplicación de la teoría en sistemas líquido-líquido para encontrar la longitud de Tolman, la mayoría se focaliza en situaciones líquido-vapor. Entre las metodologías más novedosas para obtener la longitud de Tolman se encuentran: la formulación de Santiso y Firoozabadi (2005) quienes obtienen expresiones analíticas de la longitud de Tolman para burbujas y gotas para ser aplicables en ecuaciones de estado, y la de Horsche et al. (2012), quienes circunventaron el problema de la longitud de Tolman completamente mediante una redefinición de la teoría en base a dos cantidades directamente obtenibles de simulaciones moleculares o teorías de densidad funcional: el radio capilar  $R_{\kappa}$ , y el radio equimolar  $R_{\rho}$ .

Se utilizarán las siguientes expresiones para calcular la contribución  $g_{\sigma}$ :

$$\frac{g_{\sigma}}{k_B T} = \frac{\gamma_{agg}}{k_B T} (a - a_0) \quad (2.31)$$

$$\gamma_{agg} = \gamma_{\infty} (1 - A^{BR}), \quad A < 0 \quad (2.32)$$

Donde  $\gamma_{\infty}$  corresponde a la tensión interfacial de la interfase plana, y  $A, B$  son parámetros ajustables en función de la geometría de la micela y la temperatura del sistema y  $R$  es el radio del núcleo micelar.

En el presente trabajo se estudió el efecto de utilizar la teoría del gradiente cuadrado aplicada en coordenadas curvilíneas para sistemas líquido-líquido. Subsecuentemente, los parámetros  $A$  y  $B$  serán ajustados a partir de los resultados de la teoría del gradiente con el fin de acelerar los cálculos de la teoría termodinámica de micelización. La teoría del gradiente, las aproximaciones utilizadas dentro de ésta para obtener  $\gamma_{agg}$  y la implementación numérica serán discutidas y presentadas posteriormente en este capítulo.

Una de las desventajas de utilizar la teoría del gradiente es la aproximación de isotropía, lo cual implica una incapacidad de la teoría en su estado actual de predecir los perfiles de tensión interfaciales en sistemas anisotrópicos sin recurrir a una reformulación de la teoría del gradiente que involucre más parámetros. Esto impide el uso de la teoría del gradiente directamente para el cálculo de la tensión interfacial de una micela elipsoidal, cuya anisotropía interfacial se reconoce en trabajos como el de Kusnetzov et al. (2007) e Iyer (2007). Para resolver el problema de manera simple y efectiva se recurre a dos aproximaciones:

- Se reemplaza la tensión interfacial anisotrópica  $\gamma_{agg}$  por una tensión interfacial promedio  $\bar{\gamma}_{agg}$ , de manera que la energía interfacial calculada por la ruta promedio sea la misma que la energía interfacial total:

$$\bar{\gamma}_{agg} = \frac{\int_A \gamma_{agg} dA}{\int_A dA} \quad (2.33)$$

En adelante cuando se hable de la tensión interfacial del agregado promedio para micelas elipsoidales, se utilizará  $\bar{\gamma}_{agg}$  para evitar confusiones con la notación.

- Se observa que, si se “elonga” o se “estrecha” a la micela elipsoidal por los extremos, la tensión interfacial de la micela se aproxima a los valores límite de micelas esféricas y cilíndricas para todo el rango de posibles cocientes  $\frac{l_s}{b} \in ]0, 1]$ . Luego, si el semiradio menor de un elipsoide prolatao es  $l_s$  y el semiradio mayor es  $b$ , se obtiene:

$$\bar{\gamma}_{agg} \left( \frac{l_s}{b} \rightarrow 0 \right) \rightarrow \gamma_{cyl} (r = l_s) \quad (2.34)$$

$$\bar{\gamma}_{agg} \left( \frac{l_s}{b} = 1 \right) = \gamma_{sph} (r = l_s) \quad (2.35)$$

La función interpolante más simple para relacionar ambas cantidades en caso de desconocer la evolución del sistema es una función lineal. Utilizando las expresiones 2.34 y 2.35 en una expresión lineal de tipo  $\gamma = A \frac{l_s}{b} + B$  para encontrar sus coeficientes, se llega a una ecuación compacta para la tensión interfacial promedio de una micela elipsoidal prolatao:

$$\bar{\gamma}_{agg} \left( \frac{l_s}{b} \right) = \gamma_{cyl} (r = l_s) + (\gamma_{sph} (r = l_s) - \gamma_{cyl} (r = l_s)) \left( \frac{l_s}{b} \right) \quad (2.36)$$

#### 2.2.2.4. Energía de repulsión estérica de la cabeza: $g_{st}$

En cuanto a este término, todos los modelos (Puvvada et al. Nagarajan et al. (1991), Danov et al. (2018, 2019), Enders et al. (1998), etc.) consideran un modelo de repulsión de van der Waals de la forma:

$$\frac{g_{st}}{k_B T} = -\ln\left(1 - \frac{a_h}{a}\right) \quad (2.37)$$

Donde  $a_h$  es el área seccional promedio de la cabeza del surfactante. Esta área depende de la conformación que adopta la cabeza en la corona de la micela; una conformación extendida tendrá menor  $a_h$  de lo que poseerá una cadena más compacta (Puvvada et al. (1990)). Sin embargo, la tendencia general es el aumento de  $a_h$  conforme aumenta el número de grupos etoxi de la cabeza. Los resultados obtenidos por Danov et al. (2018) confirman esta tendencia.

### 2.2.3. Morfologías micelares

Dependiendo del tamaño y la cantidad de moléculas de surfactante ensambladas en una micela, ésta puede adoptar diversas formas geométricas para minimizar su energía de manera más eficaz. La evidencia presentada por Tanford (1972) sugiere que para números de agregación más bajos las moléculas «prefieren» ensamblarse en micelas esféricas y elipsoidales, mientras que a números de agregación mayores las micelas experimentan una transición a micelas esferocilíndricas y vesículas esféricas, morfologías que permiten un mayor número de agregación a diferencia de las micelas esféricas. Esta variedad de formas requiere de modelos para calcular las propiedades geométricas de una micela (volumen, área por molécula de surfactante, esfericidad, etc.) dado un número de agregación con el fin de poder habilitar el uso de algún modelo de energía libre de micelización.

Mediante observaciones experimentales se ha determinado que una buena aproximación es considerar al núcleo de la micela exclusivamente compuesto por las colas del surfactante (Tanford (1972)), es decir, no existe penetración del agua en el núcleo debido a la hidrofobicidad de éste. Esta aproximación permite obtener expresiones analíticas para las características geométricas de interés, las cuales se procederá a mostrar a continuación.

#### 2.2.3.1. Micelas esféricas

Se considera una micela esférica de número de agregación  $n$  y radio nuclear  $R$  cuyo núcleo está formado exclusivamente por colas de surfactante con un volumen total de la cadena  $V_S$  como se muestra en la figura 2.4:

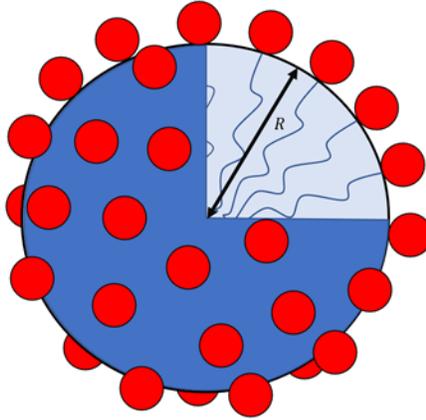


Figura 2.4: Representación gráfica en tres cuartos de una micela esférica de radio nuclear  $R$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas azul oscuro representan la cola del surfactante.

Luego, el volumen nuclear  $V$  y el área nuclear  $A$  puede escribirse en términos del número de agregación y de las características geométricas por separado,

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = nV_S \quad (2.38)$$

$$A = 4\pi R^2 = na \quad (2.39)$$

Despejando el radio nuclear y el área superficial por molécula de surfactante  $a$ , llegamos a:

$$R = \left( \frac{3nV_S}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (2.40)$$

$$a = \frac{4\pi R^2}{n} \quad (2.41)$$

### 2.2.3.2. Micelas elipsoidales prolatadas

Se considera una micela elipsoidal prolatada de número de agregación  $n$  y radios nucleares mayor y menor  $R_g$  y  $R_l$  respectivamente, cuyo núcleo está formado exclusivamente por colas de surfactante con un volumen total de la cadena  $V_S$  como se muestra en la figura 2.5:

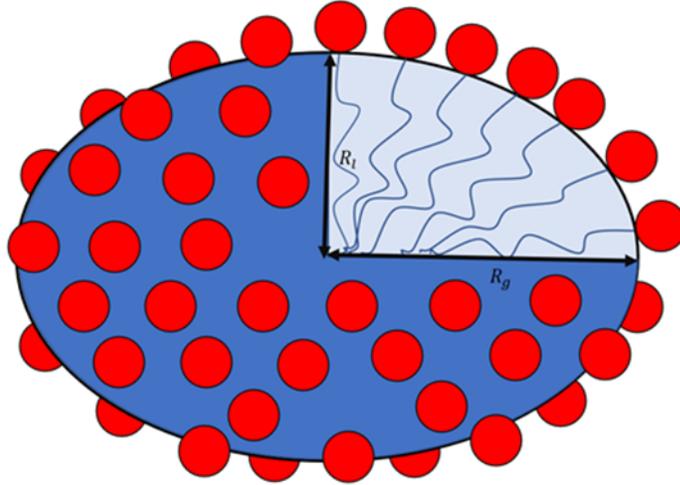


Figura 2.5: Representación gráfica en tres cuartos de una micela elipsoidal prolata de radio mayor  $R_g$  y radio menor  $R_l$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas azul oscuro representan la cola del surfactante.

La aparición de dos radios aumenta los grados de libertad de esta morfología en uno. Sin embargo, como una aproximación extra se considera que no pueden existir espacios vacíos dentro de la micela, y por lo tanto el radio menor será igual a la longitud de la cadena totalmente extendida. Luego, el volumen nuclear  $V$  y el área nuclear  $A$  puede escribirse en términos del número de agregación y de las características geométricas por separado,

$$V = \frac{4}{3}\pi R_l^2 R_g = nV_S \quad (2.42)$$

$$A = 2\pi R_l^2 \left( 1 + \frac{R_g}{ER_l} \arcsin(E) \right) = na \quad (2.43)$$

$$E = \sqrt{1 - \left( \frac{R_l}{R_g} \right)^2} \quad (2.44)$$

$$R_l = l_{max} \quad (2.45)$$

Despejando el radio nuclear mayor y el área superficial por molécula de surfactante  $a$ , se llega a:

$$R_g = \frac{3nV_S n_C}{4\pi R_l^2} \quad (2.46)$$

$$a = \frac{2\pi R_l^2}{n} \left( 1 + \frac{R_g}{ER_l} \arcsin(E) \right) \quad (2.47)$$

### 2.2.3.3. Micelas esferocilíndricas

Se considera una micela esferocilíndrica de número de agregación total, del cilindro y de los casquetes  $n$ ,  $n_{cyl}$  y  $n_{cap}$  respectivamente, un radio de cilindro  $R_c$ , el radio de ambos casquetes esféricos  $R_s$  y la

longitud del cilindro  $L_c$ , cuyo núcleo está formado exclusivamente por colas de surfactante con un volumen por cada segmento de la cadena  $V_S$  y un número de segmentos  $n_C$  como se muestra en la figura 2.6:

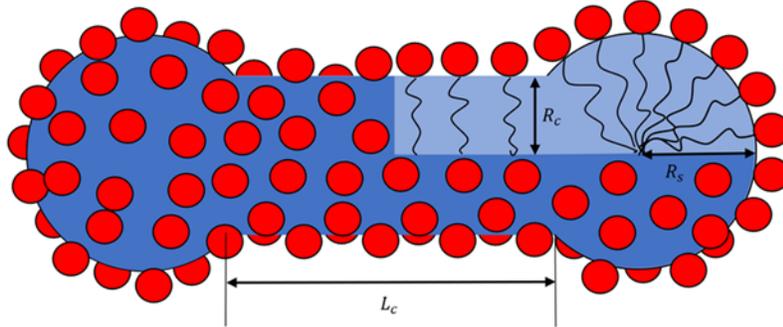


Figura 2.6: Representación gráfica en tres cuartos de una micela esfero-cilíndrica de radio cilíndrico  $R_c$ , radio del casquete esférico  $R_s$  y longitud del cilindro  $L_c$ . Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas negras representan la cola del surfactante.

La aparición de dos radios aumenta los grados de libertad de esta morfología en dos. Para eliminar dichos grados de libertad, se considera que las dimensiones de la micela formada para un número de agregación  $n$  dados los valores  $R_c$ ,  $R_s$  es tal que corresponde al punto de mínima energía de la micela. Expresando matemáticamente esta condición:

$$\left( \frac{\partial g_{mic,n}}{\partial R_s} \right)_{R_c} = 0 \quad (2.48)$$

$$\left( \frac{\partial g_{mic,n}}{\partial R_c} \right)_{R_s} = 0 \quad (2.49)$$

Es decir, para cada número de agregación, las dimensiones óptimas de  $R_c$  y  $R_s$  deberán ser encontradas mediante un cálculo iterativo de las dos condiciones anteriores.

Una vez encontrados dichos valores, se pueden calcular las propiedades de los casquetes esféricos y el segmento cilíndrico de la micela:

$$H = R_s \left( 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{R_c}{R_s} \right)^2} \right) \quad (2.50)$$

$$n_{cap} = \frac{2\pi}{3V_S} (4R_s^3 - H^2 (3R_s - H)) \quad (2.51)$$

$$a_{cap} = \frac{4\pi R_s}{n_{cap}} (2R_s - H) \quad (2.52)$$

$$p_{cap} = \frac{\left( 4R_s^2 \left( R_s + \sqrt{R_s^2 - R_c^2} \right) + 2R_c^2 \sqrt{R_s^2 - R_c^2} \right)}{12R_s^2 \left( R_s + \sqrt{R_s^2 - R_c^2} \right)} \quad (2.53)$$

$$n_{cyl} = n - n_{cap} \quad (2.54)$$

$$L_c = \frac{V_S n_{cyl}}{\pi R_c^2} \quad (2.55)$$

$$a_{cyl} = \frac{2\pi R_c L_c}{n_{cyl}} \quad (2.56)$$

$$p_{cyl} = \frac{1}{2} \quad (2.57)$$

#### 2.2.3.4. Vesículas esféricas

Se considera una vesícula esférica de número de agregación total, de monocapa externa y de monocapa interna  $n$ ,  $n_o$  y  $n_i$  respectivamente, radios de monocapa externa e internas  $R_o$  y  $R_i$  respectivamente y espesores de monocapa externa e internas  $t_o$  y  $t_i$  respectivamente, cuyo núcleo está formado exclusivamente por colas de surfactante con un volumen por cada segmento de la cadena  $V_S$  y un número de segmentos  $n_C$  como se muestra en la figura 2.7:

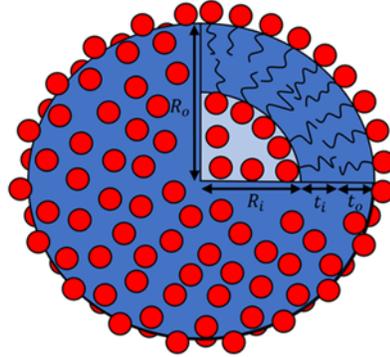


Figura 2.7: Representación gráfica en tres cuartos de una vesícula esférica de radio y espesor externos  $R_o$  y  $t_o$  respectivamente, y radio y espesor internos  $R_i$  y  $t_i$  respectivamente. Las esferas rojas representan la cabeza del surfactante, y las líneas onduladas negras representan la cola del surfactante.

La aparición de dos radios y dos espesores aumenta los grados de libertad de esta morfología en dos. Para eliminar dichos grados de libertad, se considera que las dimensiones de la micela formada para un número de agregación  $n$  dados los valores  $R_o$ ,  $t_o$  es tal que corresponde al punto de mínima energía de la micela. Expresando matemáticamente esta condición:

$$\left(\frac{\partial g_{mic,n}}{\partial R_o}\right)_{t_o} = 0 \quad (2.58)$$

$$\left(\frac{\partial g_{mic,n}}{\partial t_o}\right)_{R_o} = 0 \quad (2.59)$$

Es decir, para cada número de agregación, las dimensiones óptimas de  $R_o$  y  $t_o$  deberán ser encontradas mediante un cálculo iterativo de las dos condiciones anteriores.

Una vez encontrados dichos valores, podemos calcular las propiedades de los casquetes esféricos y el segmento cilíndrico de la micela:

$$R_i = \left(R_o^3 - \frac{3nV_S}{4\pi}\right)^{1/3} \quad (2.60)$$

$$n_o = \frac{4\pi}{3V_S} \left(R_o^3 - (R_o - t_o)^3\right) \quad (2.61)$$

$$a_o = \frac{4\pi R_o^2}{n_o} \quad (2.62)$$

$$n_i = n - n_o \quad (2.63)$$

$$t_i = \left(\frac{3n_i V_S}{4\pi} + R_i^3\right)^{1/3} - R_i \quad (2.64)$$

$$a_i = \frac{4\pi R_i^2}{n_i} \quad (2.65)$$

$$p_o = \frac{1}{2} \quad (2.66)$$

$$p_i = \frac{1}{2} \quad (2.67)$$

#### 2.2.4. Números de agregación promedio

Existen dos números de agregación relevantes dentro de esta teoría: el número de agregación promedio másico  $g_M$ , y el número de agregación promedio numérico  $g_N$ . Dada una distribución de números de agregación micelar  $\{X_n\}$ , los promedios se definen respectivamente como:

$$g_M = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 X_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n X_n} \quad (2.68)$$

$$g_N = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n X_n}{\sum_{n=1}^{\infty} X_n} \quad (2.69)$$

#### 2.2.5. Concentración Micelar Crítica (CMC)

La concentración micelar crítica corresponde a la concentración de surfactante añadido a partir de la cual empiezan a formarse estructuras micelares. En esa concentración, la energía de una molécula de surfactante disuelto es mayor a la energía de la molécula asociada a otra, por lo que el surfactante, en un intento de minimizar su energía libre, empieza a ensamblarse en estructuras micelares. Esta diferencias

en las energías libres se debe en parte, al efecto repulsivo entre la cola apolar del surfactante y el solvente polar (agua).

Experimentalmente, la determinación del CMC se efectúa mediante el análisis de la curva de tensión superficial versus el logaritmo de la concentración de surfactante añadido, como se muestra en la figura 2.8.

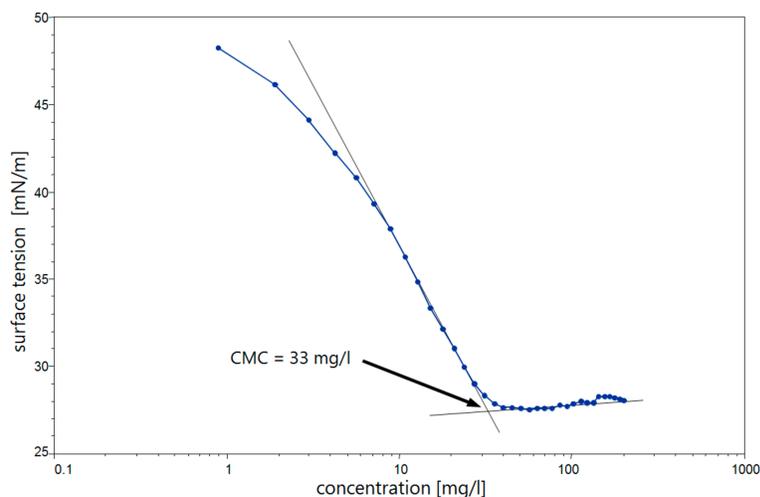


Figura 2.8: Ejemplo de determinación de la concentración micelar crítica a partir de datos experimentales de tensión superficial versus concentración de surfactante. La intersección de las rectas interpoladas con puntos experimentales de los regímenes pre y post-cmc indica la concentración micelar crítica. Extraído de <https://www.kruss-scientific.com/>

El procedimiento consiste en ajustar una recta con los datos pre-cmc (recta inclinada), y una recta con los datos post-cmc (datos horizontales). Luego, la intersección de ambas rectas entrega la posición del CMC, y la tensión superficial a dicha concentración.

La forma de determinar el CMC a partir de la teoría de micelización utilizada en este trabajo es la forma propuesta por Enders et al. (1998). Este método consiste en encontrar el punto de inflexión en la curva de número de agregación promedio másico versus la concentración de surfactante, matemáticamente definida por la ecuación

$$\frac{d^2 g_M(X_1)}{dX_1^2} = 0 \quad (2.70)$$

Luego de determinar la fracción molar de la concentración micelar crítica, se debe transformar la fracción molar a una concentración molar para efectuar la comparación. Para ello, se toma el desarrollo de Blankschtein et al. (1986), el cual se aprovecha de la baja concentración para suponer un volumen de mezclado igual a cero. Si se el sistema con un número total de moléculas de surfactante  $N_s$  y agua  $N_w$ , volúmenes totales ocupados por el surfactante  $V_s$  y  $V_w$  y los volúmenes molares del surfactante puro  $\Omega_s$  y del agua  $\Omega_w$ , entonces la concentración molar de surfactante total del sistema  $\rho$  puede escribirse en función de la fracción molar total de surfactante  $X$ :

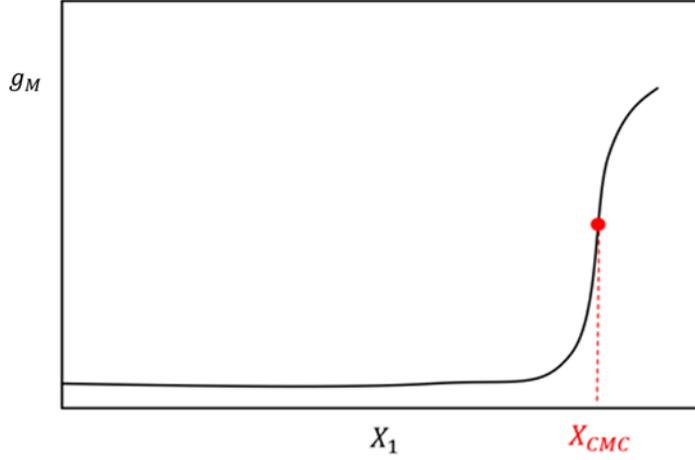


Figura 2.9: Ilustración del punto de inflexión de una curva del número de agregación promedio  $g_M$  versus la fracción molar de surfactante disuelto  $X_1$  para la determinar la fracción molar de la concentración micelar crítica.

$$\begin{aligned}
 \rho_s &= \frac{N_s}{V_s + V_w} \implies \rho_s = \frac{N_s}{\Omega_s N_s + \Omega_w N_w} \\
 &\implies \rho_s = \frac{X}{\Omega_s X + \Omega_w (1 - X)} \\
 &\implies \rho_s = \frac{1}{\Omega_s + \Omega_w \left(\frac{1}{X} - 1\right)} \\
 &\implies X = \frac{\Omega_w}{\frac{1}{\rho_s} + \Omega_w - \Omega_s}
 \end{aligned} \tag{2.71}$$

### 2.3. SAFT-VR Mie

Originalmente desarrollada por Laffite et al. (2006) y posteriormente mejorada por el mismo grupo en 2013, la SAFT-VR Mie es una ecuación de estado molecular que representa a las moléculas que componen a un fluido homogéneo como cadenas homonucleares de segmentos esféricos con potenciales Mie de rango variable, capaces de asociarse entre sí mediante nodos de asociación representados con potenciales de pozo cuadrado altamente atractivos.

El potencial intermolecular sobre el cual se basa esta EoS  $u_{Mie}$  fue concebido por Gustav Mie (1903), y corresponde a una generalización del potencial de Lennard-Jones. No obstante, el trabajo de Mie fue previo al de Lennard-Jones (1924). El potencial intermolecular presenta la forma:

$$\begin{aligned}
 u_{Mie}(r) &= C_{Mie} \epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right) \\
 C_{Mie} &= \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}}
 \end{aligned}$$

A diferencia del potencial Lennard-Jones, el potencial Mie posee dos parámetros extra  $\lambda_r$  y  $\lambda_a$  que permiten representar moléculas con un potencial más repulsivo, como por ejemplo los alcanos lineales y el dióxido de carbono (Lafitte et al. (2013)).

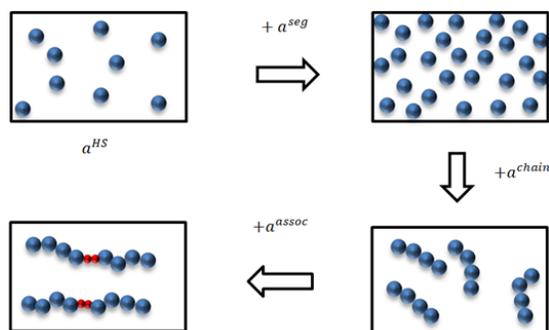


Figura 2.10: Representación gráfica del aporte de cada contribución de la ecuación SAFT: a partir de un fluido de esferas duras ( $HS$ ), se agregan las energías de dispersión ( $seg$ ), de formación de cadenas ( $chain$ ) y de formación de interacciones asociativas ( $assoc$ ).

Esta teoría en su forma básica está basada en la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim (1984-1987) para modelar la energía de formación de enlaces y la asociación molecular, y utiliza la teoría de perturbación de Barker y Henderson para representar la energía de dispersión de un segmento Mie en base a una referencia de esferas duras. La forma general de la ecuación es:

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A^{ideal}}{Nk_B T} + \frac{A^{mono}}{Nk_B T} + \frac{A^{chain}}{Nk_B T} + \frac{A^{assoc}}{Nk_B T} + \dots \quad (2.72)$$

Donde el primer término representa la energía de un gas ideal, es decir, un gas compuesto por moléculas puntuales no interactuantes entre sí, el segundo término; a la energía de un segmento esférico suave (soft sphere) con un potencial intermolecular Mie responsable de los efectos repulsivos y atractivos débiles, el tercer término; la energía producto del enlace irreversible entre los segmentos que conforman la molécula, y cuarto; la energía de interacción entre los puntos de asociación de la molécula (ya sea de auto-asociación, o de asociación con sitios de otras moléculas) responsable de las interacciones atractivas fuertes. El proceso de adición de contribuciones fue descrito gráficamente por Fu y Sandler (1995) como se ilustra en la figura 2.10.

Para mayor detalle sobre la estructura de cada contribución, se recomienda al lector revisar el trabajo de Lafitte et al. (2013), donde se detallan todas las ecuaciones ocupadas tanto para un fluido puro como para mezclas.

Los puntos suspensivos en la ecuación 2.72 representan la plasticidad de la categoría de ecuaciones SAFT que otras ecuaciones de estado no poseen para modelar otros tipos de moléculas, tales como electrolitos, momentos dipolares, anillos (Müller y Mejía, 2017), etc., siendo capaces de sumar a la energía libre los términos relevantes a nuestras moléculas objeto de estudio.

Posteriormente la teoría fue extendida para moléculas heteronucleares con la aparición de la SAFT  $\gamma$ -Mie de Papaioannou et al. (2014). No obstante, esta teoría ha demostrado resultados cuantitativamente precisos para series homólogas de alcanos y compuestos polares como alcoholes (Lafitte et al. (2013)), y otros fluidos polares como el agua (Dufal et al. (2014), Cripwell et al. (2018)). Los modelos utilizados

en este trabajo requieren una ecuación de estado para alcanos lineales y agua, por lo tanto se escoge la SAFT VR-Mie como ecuación designada para representar dichas moléculas.

### 2.3.1. Propiedades termodinámicas

En esta sección se presentan las propiedades termodinámicas derivables a partir de un modelo de energía libre de Helmholtz, mediante el uso de las Transformadas de Legendre. Mientras que las ecuaciones de estado cúbicas están dadas en términos de la presión  $P$  (formulación de Gibbs), las ecuaciones de estado moleculares como la SAFT están dadas en términos de la energía libre de Helmholtz,  $A$ . Dado que las cantidades termodinámicas de interés están en función de las derivadas de  $A$ , facilita en gran medida el cálculo de otras propiedades en comparación a la formulación de Gibbs, ya que en ésta última muchas de las propiedades se expresan en términos de integrales que para las ecuaciones moleculares no poseen una solución analítica.

#### 2.3.1.1. Presión

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.73)$$

#### 2.3.1.2. Energía libre de Gibbs

$$G = A + PV = A - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.74)$$

#### 2.3.1.3. Potencial químico

El potencial químico de un fluido es el cambio de energía libre experimentado por la adición de una molécula. Esta cantidad es fundamental para el cálculo del equilibrio de fases termodinámico y la resolución de SGT. Su definición en términos de  $A$  es:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (2.75)$$

## 2.4. Teoría del Gradiente Cuadrado (SGT)

La modificación de la teoría termodinámica micelar propuesta se enfoca en el uso de la teoría del gradiente cuadrado de van der Waals para la predicción de la tensión interfacial en interfases curvas tales como gotas líquidas. Por lo tanto, es necesario que previo a presentar los cálculos, se explique con detalle qué es la teoría del gradiente cuadrado y cuáles son sus fundamentos teóricos.

La teoría del Gradiente Cuadrado (en inglés, Square Gradient Theory, abreviado SGT) modela el comportamiento de la densidad de un fluido en la región que delimita dos fases distintas, llamada interfase.

Inicialmente propuesta por van der Waals (1894) para fluidos puros, y posteriormente extendida a mezclas por Cahn & Hilliard (1958), la teoría del gradiente postula que la energía libre de un sistema

inhomogéneo  $A$  es un funcional de la densidad y sus derivadas, el cual se puede representar a partir de una expansión en serie de Taylor en torno a un sistema homogéneo.

### 2.4.1. Derivación del funcional de $A$

Inicialmente se considera un sistema inhomogéneo ubicado entre dos fases homogéneas, con  $c$  componentes, una energía libre de Helmholtz total  $A$ , un volumen  $V$ , una temperatura  $T$  y una densidad de energía libre  $a \equiv \frac{A}{V}$ , expresado matemáticamente, se tiene que:

$$A = \int_V a dV \quad (2.76)$$

$$a = a [\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \dots] \quad (2.77)$$

$$\rho = \rho(\underline{x}) \quad (2.78)$$

Efectuando una expansión de serie de Taylor de  $a$  en torno a la energía libre de un sistema homogéneo  $a_0 = a_0[\rho]$  en términos de la densidad  $\rho_i$  y sus derivadas, reteniendo hasta los términos de segundo orden:

$$\begin{aligned} a = & a[\{\rho_{i,0}, \nabla \rho_{i,0}, \dots\}] + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial a}{\partial \rho_i} \right)_0 \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_0 \rho_i \rho_j \\ & + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \rho_i} \right)_0 \nabla \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \nabla \rho_i \partial \nabla \rho_j} \right)_0 \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \\ & + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla^2 \rho_i} \right)_0 \nabla^2 \rho_i + \dots \end{aligned} \quad (2.79)$$

Como los sistemas considerados en este trabajos son fluidos isotrópicos (fluidos cuyas propiedades físicas se mantienen constantes en todas direcciones), entonces las coordenadas presentan simetría (de reflexión y de rotación) entre ellas, y se cumple la condición:

$$\left( \frac{\partial a}{\partial \nabla \rho_i} \right)_0 = 0 \quad (2.80)$$

Además, si se tiene en cuenta que la energía libre de Helmholtz homogénea  $a_0$  se desarrolla como la siguiente expansión:

$$a_0 = a[\{\rho_{i,0}, \nabla \rho_{i,0}, \dots\}] + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial a}{\partial \rho_i} \right)_0 \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_0 \rho_i \rho_j + \dots \quad (2.81)$$

Reemplazando la condición de simetría y la expansión en el funcional, se llega a:

$$a = a_0 + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla^2 \rho_i} \right)_0 \nabla^2 \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \nabla \rho_i \partial \nabla \rho_j} \right)_0 \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j + \dots \quad (2.82)$$

Definiendo las siguientes cantidades:

$$A_i = 2 \left( \frac{\partial a}{\partial \nabla^2 \rho_i} \right)_0 \quad (2.83)$$

$$B_{ij} = \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \nabla \rho_i \partial \nabla \rho_j} \right)_0 \quad (2.84)$$

E ignorando los términos de orden superior de la expansión, se puede reescribir la expresión como:

$$a = a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c A_i \nabla^2 \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c B_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \quad (2.85)$$

Podemos simplificar aún más la expresión, si se aplica el teorema de la divergencia a  $A_i \nabla \rho_i$ :

$$\begin{aligned} \int_S f \cdot \underline{n} dS &= \int_V (\nabla \cdot f) dV \Rightarrow \int_S (A_i \nabla \rho_i) \cdot \underline{n} dS = \int_V (\nabla \cdot (A_i \nabla \rho_i)) dV \\ &\Rightarrow \int_S A_i (\nabla \rho_i \cdot \underline{n}) dS = \int_V (\nabla A_i \nabla \rho_i + A_i \nabla^2 \rho_i) dV \end{aligned} \quad (2.86)$$

Debido a que no interesan los efectos de la superficie externa (Cahn y Hilliard, (1958)), se escoge la condición de borde de Neumann para la frontera  $S$  del volumen  $V$ ,  $\nabla \rho_i \cdot \underline{n} = 0$ , por lo tanto la integral a la izquierda de la ecuación 2.86 se anula. El paso siguiente es desarrollar la expresión de  $\nabla A_i \nabla \rho_i$ . Considerando un sistema de coordenadas genéricas  $x_k$ , con  $k = 1, \dots, 3$ , entonces:

$$\begin{aligned} \nabla A_i \nabla \rho_i &= \sum_k \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} = \sum_k \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial x_k}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \\ &= \sum_k \frac{\partial A_i}{\partial \rho_j} \cdot \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} = \frac{\partial A_i}{\partial \rho_j} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \end{aligned} \quad (2.87)$$

Reemplazando este desarrollo en el teorema de la divergencia y despejando, se llega a:

$$A_i \nabla^2 \rho_i = - \frac{\partial A_i}{\partial \rho_j} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \quad (2.88)$$

Luego,

$$a = a_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \frac{\partial A_i}{\partial \rho_j} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c B_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \quad (2.89)$$

Se define el coeficiente de influencia binario  $C_{ij}$  como:

$$C_{ij} = B_{ij} - \frac{\partial A_i}{\partial \rho_j} \quad (2.90)$$

Se llega a la expresión final para el funcional de energía libre:

$$a = a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \quad (2.91)$$

$$A = A_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V (C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) d\mathbf{r} \quad (2.92)$$

La expresión anterior entrega un funcional de  $a$  en términos de los gradientes de densidad  $\nabla \rho$ , y la energía libre de Helmholtz homogénea,  $a_0[\rho]$ , que está dada por alguna EoS o algún modelo de coeficiente de actividad.

### 2.4.2. Aproximación para el coeficiente de influencia

Para aplicar la ecuación 2.92, se necesita conocimiento de alguna expresión o valor numérico del parámetro de interacción tanto de los fluidos puros como de las interacciones entre fluidos. Existen dos formas de poder conocer dicha información:

1. Ajustar los parámetros a datos experimentales de tensión superficial  $\gamma$  versus la temperatura del sistema  $T$  (fluidos puros), o a datos experimentales de mezcla dados por  $\gamma$  versus  $T$  y la composición de la mezcla (fluidos multicomponente).
2. Utilizar alguna correlación o aproximación teórica de los parámetros.

La primera aproximación es directa: los parámetros son ajustados con datos experimentales mediante una optimización de mínimos cuadrados. Los parámetros obtenidos de esta forma suelen presentar bajos porcentajes de error. Sin embargo, no siempre se cuenta con datos experimentales para ajustar dichos valores. La segunda aproximación es utilizada cuando se carece de datos experimentales, pero es normalmente usada solo con fines de predicción cualitativa. En este apartado se presentará la forma en la que Carey, Scriven y Davis (1978) obtuvieron una aproximación teórica del parámetro de influencia para una mezcla de esferas duras con un potencial atractivo de Sutherland, es decir, para la ecuación de van der Waals. Sin embargo, la metodología desarrollada por ellos puede ser aplicada a cualquier potencial intermolecular (Lennard-Jones, Mie, etc.).

Se iniciará destacando que para obtener un  $C_{ij}$  teórico, se debe conocer de antemano una forma de  $a$  (un funcional completo distinto a la ecuación 16), debido a las definiciones de  $A_i$  y  $B_{ij}$ . Para ello, formularon las siguientes suposiciones:

1.  $a = u - Ts$ , con  $s$  aproximadamente igual a su valor en el sistema homogéneo  $s_0$ .
2. La energía interna  $u$  se puede escribir como:

$$u = u_0^{id} + \hat{\omega} \quad (2.93)$$

$$\hat{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_{V'} \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') g_{ij}^0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \bar{\rho}) u_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (2.94)$$

Donde  $g_{ij}$  es la función de distribución radial entre dos moléculas de compuestos  $i$  y  $j$ , y  $u_{ij}$  es el potencial de interacción entre dichas moléculas. Basados en estas aproximaciones, el funcional obtenido es:

$$a = u_0^{id} - Ts_0 + \hat{\omega} \quad (2.95)$$

En el límite de fluido homogéneo,

$$\rho_i(\underline{r}) = \rho_i(\underline{r}') \quad (2.96)$$

Luego, el límite homogéneo de  $\hat{\omega}$  queda:

$$\hat{\omega}|_0 = u_0^{res} = \varpi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_{V'} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}') g_{ij}^0(|\underline{r} - \underline{r}'|, \bar{\rho}) u_{ij}(|\underline{r} - \underline{r}'|) d\underline{r}' \quad (2.97)$$

Por lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} a &= u_0^{id} - Ts_0 + \hat{\omega} \\ a &= u_0^{id} - Ts_0 + \hat{\omega} + \varpi - \varpi \\ a &= u_0 - Ts_0 + \hat{\omega} - \varpi \\ a &= a_0 + \Delta\hat{\omega} \end{aligned} \quad (2.98)$$

Luego, tomando la integral en el volumen:

$$A = A_0 + \int_V \Delta\hat{\omega} d\underline{r} \quad (2.99)$$

Comparando las ecuaciones 2.92 y 2.99, se llega a:

$$\int_V \Delta\hat{\omega} d\underline{r} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V (C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) d\underline{r} \quad (2.100)$$

Desarrollando el término de la izquierda en la ecuación 2.100 (tomando como abreviación de  $g_{ij}^0(|\underline{r} - \underline{r}'|, \bar{\rho})$  y  $u_{ij}(|\underline{r} - \underline{r}'|)$  a  $g_{ij}^0$  y  $u_{ij}$  respectivamente):

$$\int_V \Delta\hat{\omega} d\underline{r} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} (\rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}') - \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r})) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r}$$

En esta integral  $\rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r})$  y  $\rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r})$  son intercambiables, por lo que se puede reescribir:

$$\begin{aligned}
\int_V \Delta \hat{\omega} d\underline{r} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}') - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}') \right) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}') + \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}) - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}') \right) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \tag{2.101}
\end{aligned}$$

Como los términos  $\rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}')$  y  $\rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r})$  son intercambiables dentro de la integral, entonces:

$$\begin{aligned}
\int_V \Delta \hat{\omega} d\underline{r} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}') + \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}) \rho_j(\underline{r}) - \frac{1}{2} \rho_i(\underline{r}') \rho_j(\underline{r}') \right) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \\
&= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} (\rho_i(\underline{r}) - \rho_i(\underline{r}')) (\rho_j(\underline{r}) - \rho_j(\underline{r}')) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \tag{2.102}
\end{aligned}$$

Realizando una expansión en series de Taylor de la densidad  $\rho(\underline{r}')$  en torno a  $\rho(\underline{r})$ :

$$\rho_i(\underline{r}') = \rho_i(\underline{r}) + (\underline{r} - \underline{r}') \nabla \rho_i(\underline{r}) + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^2 \nabla^2 \rho_i(\underline{r}) + \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_i) \tag{2.103}$$

$$\rho_j(\underline{r}') = \rho_j(\underline{r}) + (\underline{r} - \underline{r}') \nabla \rho_j(\underline{r}) + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^2 \nabla^2 \rho_j(\underline{r}) + \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_j) \tag{2.104}$$

Reemplazando las ecuaciones 2.103 y 2.104 en la ecuación 2.102:

$$\begin{aligned}
\int_V \Delta \hat{\omega} d\underline{r} &= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( (\underline{r} - \underline{r}') \nabla \rho_i(\underline{r}) + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^2 \nabla^2 \rho_i(\underline{r}) + \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_i) \right) \\
&\quad \left( (\underline{r} - \underline{r}') \nabla \rho_j(\underline{r}) + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^2 \nabla^2 \rho_j(\underline{r}) + \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_j) \right) g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \\
&= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left[ (\underline{r} - \underline{r}')^2 \nabla \rho_i(\underline{r}) \nabla \rho_j(\underline{r}) + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^3 \nabla^2 \rho_i(\underline{r}) \nabla \rho_j(\underline{r}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (\underline{r} - \underline{r}')^3 \nabla \rho_i(\underline{r}) \nabla^2 \rho_j(\underline{r}) + \frac{1}{4} (\underline{r} - \underline{r}')^4 \nabla^2 \rho_i(\underline{r}) \nabla^2 \rho_j(\underline{r}) \right. \\
&\quad \left. + \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_i) \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_j) \right] g_{ij}^0 u_{ij} d\underline{r}' d\underline{r} \tag{2.105}
\end{aligned}$$

Como  $g_{ij}^0(|\underline{r} - \underline{r}'|, \bar{\rho})$  y  $u_{ij}(|\underline{r} - \underline{r}'|)$  son funciones pares con respecto a  $\underline{r} - \underline{r}'$ , entonces la integral:

$$-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( \frac{1}{2} (r - r')^3 \nabla^2 \rho_i(r) \nabla \rho_j(r) \right) g_{ij}^0 u_{ij} dr' dr = 0 \quad (2.106)$$

$$-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( \frac{1}{2} (r - r')^3 \nabla \rho_i(r) \nabla^2 \rho_j(r) \right) g_{ij}^0 u_{ij} dr' dr = 0 \quad (2.107)$$

Despreciando los términos  $\mathcal{O}(\nabla^3 \rho_i) \mathcal{O}(\nabla^3 \rho_j)$ , se llega a:

$$\int_V \Delta \hat{\omega} dr = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \left( (r - r')^2 \nabla \rho_i(r) \nabla \rho_j(r) + \mathcal{O}(\nabla^4 \rho) \right) g_{ij}^0 u_{ij} dr' dr \quad (2.108)$$

Nuevamente, se desprecia el término  $\mathcal{O}(\nabla^4 \rho)$  correspondiente a la multiplicación de los laplacianos, para llegar a:

$$\int_V \Delta \hat{\omega} dr = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} (r - r')^2 \nabla \rho_i(r) \nabla \rho_j(r) g_{ij}^0 u_{ij} dr' dr \quad (2.109)$$

En coordenadas cartesianas, se tiene que:

$$(r - r') (r - r') = \frac{1}{3} I |r - r'|^2 \quad (2.110)$$

Reemplazando esta condición:

$$\begin{aligned} \int_V \Delta \hat{\omega} dr &= -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \int_{V'} \frac{1}{3} |r - r'|^2 \nabla \rho_i(r) \cdot \nabla \rho_j(r) g_{ij}^0(|r - r'|, \bar{\rho}) u_{ij}(|r - r'|) dr' dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \int_V \left( -\frac{1}{6} \int_{V'} |r - r'|^2 \nabla \rho_i(r) \cdot \nabla \rho_j(r) g_{ij}^0(|r - r'|, \bar{\rho}) u_{ij}(|r - r'|) dr' \right) dr \end{aligned} \quad (2.111)$$

Finalmente, se puede comparar la expresión 2.111 con la ecuación 2.100:

$$C_{ij} = -\frac{1}{6} \int_{V'} |r - r'|^2 \nabla \rho_i(r) \cdot \nabla \rho_j(r) g_{ij}^0(|r - r'|, \bar{\rho}) u_{ij}(|r - r'|) dr' \quad (2.112)$$

Normalmente, esta expresión es aún más simplificada (específicamente, en el término de la función de distribución radial homogénea  $g_{ij}^0$ ) para eliminar su dependencia de la densidad, aproximación que consideran McCoy y Davies y que ha demostrado dar buenos resultados incluso a nivel cuantitativo en ciertos casos.

Una vez obtenidos la forma del funcional y una manera de aproximar el coeficiente de interacción, se puede proceder a mostrar el modelo utilizado para nuestro sistema objetivo.

### 2.4.3. Teoría del Gradiente Cuadrado: Sistema Abierto

El caso más común y la derivación de la teoría que efectuaron tanto vdW como Cahn y Hilliard, consideran como sistema objetivo un sistema abierto (en lenguaje mecánico-estadístico, esto corresponde a un ensamble gran-canónico con variables fijas  $\mu$ ,  $V$  y  $T$ ) compuesto de dos fases distintas en contacto y en equilibrio de fases entre sí.

Para conocer la condición de equilibrio de este sistema, primero se define el gran potencial termodinámico  $\Omega$ , dado por:

$$\Omega = A - \sum_{i=1}^c N_i \mu_i^0 \quad (2.113)$$

$$\Omega = \int_V \left( a - \sum_{i=1}^c \rho_i \mu_i^0 \right) dV \quad (2.114)$$

Donde  $a$  corresponde a la ecuación 2.91,  $\mu_i^0$  es el potencial químico del compuesto  $i$  en el límite homogéneo, y  $\rho_i$  es la densidad del compuesto  $i$ . Luego, el equilibrio de este sistema está dado por el set de condiciones:

$$\left( \frac{\delta \Omega}{\delta \rho_l} \right)_0 = 0, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.115)$$

$$\left( \frac{\delta^2 \Omega}{\delta \rho_l^2} \right)_0 < 0, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.116)$$

Reemplazando la ecuación 2.91 en la ecuación 2.115, se llega a:

$$\int_V \left( \frac{\partial a_0}{\partial \rho_l} + \frac{\partial}{\partial \rho_l} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \right) - \mu_l^0 \right) dV = 0 \quad (2.117)$$

Recordando que:  $\mu_i = \frac{\partial a_0}{\partial \rho_i}$ , y notando que como la integral es cero, el integrando debe ser cero, se obtiene:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \rho_l} \left( \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \right) = \mu_l - \mu_l^0 \quad (2.118)$$

Desarrollando el término entre paréntesis:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_l} \left( \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \right) = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \frac{\partial C_{ij}}{\partial \rho_l} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j + \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{\partial}{\partial \rho_l} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) \quad (2.119)$$

Si se considera que  $C_{ij}$  no varía con la densidad, entonces  $\frac{\partial C_{ij}}{\partial \rho_l} = 0$ . Además, recordando que se debe cumplir para el sistema que:

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_{i=1}^c \rho_i \rightarrow \rho_l = \rho - \sum_{i=1, i \neq l}^c \rho_i \\ &\rightarrow \frac{\partial \rho_l}{\partial \rho_i} = \begin{cases} -1 & i = l \\ 0 & i \neq l \end{cases}\end{aligned}$$

Entonces, con todas estas condiciones, se desarrolla la expresión 2.119:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{\partial}{\partial \rho_l} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{\partial}{\partial \rho_l} (\nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j) \\ &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial}{\partial \rho_l} \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \right) \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial \rho_l} \left( \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} \right) \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \sum_{k=1}^3 \left( \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial \rho_l} \right) \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} + \left( \frac{\partial \rho_j}{\partial \rho_l} \right) \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \sum_{k=1}^3 \left( (-\delta_{il}) \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \rho_j}{\partial x_k} + (-\delta_{jl}) \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \rho_i}{\partial x_k} \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \sum_{k=1}^3 \left( (-\delta_{il}) \frac{\partial^2 \rho_j}{\partial x_k^2} + (-\delta_{jl}) \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x_k^2} \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} ((-\delta_{il}) \nabla^2 \rho_j + (-\delta_{jl}) \nabla^2 \rho_i) \\ &= - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j - \sum_{i=1}^c C_{il} \nabla^2 \rho_i \quad (C_{ij} = C_{ji}) \\ &= -2 \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j\end{aligned}\tag{2.120}$$

Finalmente, reemplazando la ecuación 2.120 en la ecuación 2.118, se llega a:

$$\sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j = \mu_l - \mu_l^0 \quad l = 1, \dots, c\tag{2.121}$$

O en notación algo más familiar,

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla^2 \rho_j = \mu_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c\tag{2.122}$$

#### 2.4.4. Teoría del Gradiente Cuadrado: Sistema Cerrado

Para interfases planas, la ecuación del sistema abierto ha sido utilizada con éxito para representar tanto compuestos puros como mezclas de fluidos simples. Sin embargo, Mu et al. (2018) encontró dificultades lograr convergencia de los perfiles de interfases de coordenadas curvilíneas tales como cilíndricas

y esféricas para sistemas con radios pequeños. Estas coordenadas son utilizadas para representar la interfase de sistemas como gotas o burbujas (proceso de nucleación). Es por ello que, en lugar de utilizar la formulación común en un sistema abierto, formuló la teoría para un sistema cerrado (en lenguaje mecánico-estadístico, este corresponde a un ensamble canónico con  $T$ ,  $V$  y  $N$  constantes), permitiendo así conservar el número de moléculas en el sistema y lograr una nucleación del mismo.

Se inicia la derivación de esta teoría definiendo un sistema cerrado con una temperatura  $T$ , un volumen  $V$  y un número de moléculas de cada compuesto  $N_i$  constantes. En este sistema, no se intercambia materia con el entorno, pero sí energía, para enforzar las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema homogéneo en los extremos.

En el ensamble canónico, la energía característica del sistema es la energía libre de Helmholtz  $A$ , la cual debe ser minimizada para que el sistema llegue a su equilibrio:

$$\left(\frac{\delta A}{\delta \rho_l}\right) = 0, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.123)$$

Esta minimización está sujeta a la restricción de la conservación de masa y la condición de estabilidad, respectivamente:

$$\int_V \rho_l d\mathbf{r} = N_l, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.124)$$

$$\left(\frac{\delta^2 A}{\delta \rho_l^2}\right) < 0, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.125)$$

Para minimizar la ecuación 2.123 restringida a la ecuación 2.124, se recurre al método de los multiplicadores de Lagrange. El Lagrangiano del problema es:

$$\mathcal{L} = A - \sum_{l=1}^c \lambda_l \left( \int_V \rho_l d\mathbf{r} - N_l \right) \quad (2.126)$$

Minimizando el Lagrangiano definido por la ecuación 2.126, se llega a que el equilibrio del sistema está dado por el set de ecuaciones:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho_l} = \frac{\delta A}{\delta \rho_l} - \lambda_l \frac{\delta}{\delta \rho_l} \left( \int_V \rho_l d\mathbf{r} \right) = 0, \quad l = 1, \dots, c \quad (2.127)$$

Ahora, se puede escribir:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \rho_l(\mathbf{r})} \left( \int_V \rho_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) &= \int_V \frac{\partial \rho_l(\mathbf{r})}{\partial \rho_l(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &= \int_V d\mathbf{r} \\ &= |V| \end{aligned} \quad (2.128)$$

Reemplazando la ecuación 2.128 en la ecuación 2.127:

$$\frac{\delta A}{\delta \rho_l} - \lambda_l (|V|) = \frac{\delta A}{\delta \rho_l} - \lambda_l |V| = 0 \quad (2.129)$$

$$\rightarrow \lambda_l = \frac{1}{|V|} \frac{\delta A}{\delta \rho_l} \quad (2.130)$$

Derivando la energía  $A$  en la ecuación 2.92:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A}{\delta \rho_l} &= \int_V \left( \frac{\partial a_0}{\partial \rho_l} - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j \right) d\mathbf{r} \\ &= \int_V \left( \mu_l - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j \right) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.131)$$

Utilizando el Teorema de la Divergencia en el segundo término de la integral en la ecuación 2.131:

$$\int_V \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j d\mathbf{r} = \int_S \sum_{j=1}^c C_{lj} (\nabla \rho_j \cdot \underline{n}) dS \quad (2.132)$$

Como no existe un intercambio de materia con el entorno, entonces la condición de borde de Neumann se cumple:  $\nabla \rho_j \cdot \underline{n} = 0$ , por lo tanto, el segundo término de la integral en 2.131 se hace cero, y se obtiene:

$$\lambda_l = \frac{1}{|V|} \int_V \mu_l d\mathbf{r} \quad (2.133)$$

Volviendo a la ecuación 2.129:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A}{\delta \rho_l} - \lambda_l |V| = 0 &\rightarrow \int_V \left( \frac{\partial a}{\partial \rho_l} - \lambda_l \right) d\mathbf{r} = 0 \\ &\rightarrow \frac{\partial a}{\partial \rho_l} - \lambda_l = 0 \\ &\rightarrow \frac{\partial a_0}{\partial \rho_l} - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j - \lambda_l = 0 \\ &\rightarrow \mu_l - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j - \lambda_l = 0 \\ &\rightarrow \mu_l - \sum_{j=1}^c C_{lj} \nabla^2 \rho_j - \frac{1}{|V|} \int_V \mu_l d\mathbf{r} = 0 \end{aligned} \quad (2.134)$$

Se llega a la ecuación 2.135, que corresponde al modelo SGT para sistemas cerrados (o análogamente, la Mass-Conserved SGT definida por  $\mu_i$ ):

$$\mu_i - \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla^2 \rho_j - \frac{1}{|V|} \int_V \mu_i d\mathbf{r} = 0, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.135)$$

## 2.4.5. Propiedades derivadas de SGT

Las propiedades derivadas como la presión, entalpía, tensión superficial, etc., no son estrictamente calculables sólo con la teoría del gradiente: en efecto, el potencial  $A$  de la aproximación SGT es todo lo que se necesita para calcular cada una de las propiedades que se verán en esta sección. Sin embargo, como Cahn & Hilliard (1958) expusieron en su trabajo, la tensión superficial tiene un valor mínimo único cuando ambas fases homogéneas están en equilibrio termodinámico.

### 2.4.5.1. Tensión Superficial

Se calculará la tensión superficial mediante la definición utilizada en CDFT (Wang, 2017):

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\int_V \Delta\Omega d\mathbf{r}}{A_S} \\ &= \frac{\int_V \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla\rho_i \cdot \nabla\rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) d\mathbf{r}}{A_S}\end{aligned}\quad (2.136)$$

Donde  $\Delta\Omega = \Omega - \Omega^0 = \Omega + P^0$  es la diferencia gran potencial termodinámico,  $\Omega^0$  es el gran potencial termodinámico en el seno del fluido, y  $A_S$  corresponde al área de la interfase.

**Coordenadas cartesianas** Considerando que la densidad interfacial sólo depende de la coordenada  $z$ , y el área interfacial depende de las coordenadas perpendiculares al eje  $z$  (ejes  $x$  e  $y$ ), la ecuación 2.136 se transforma en:

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\int_V \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla\rho_i \cdot \nabla\rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) d\mathbf{r}}{A_S} \\ &= \frac{L_x L_y \int_{-\infty}^{+\infty} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla\rho_i \cdot \nabla\rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) dz}{A_S} \\ &= \frac{A_S \int_{-\infty}^{+\infty} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla\rho_i \cdot \nabla\rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) dz}{A_S} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla\rho_i \cdot \nabla\rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) dz \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) dz\end{aligned}\quad (2.137)$$

**Coordenadas cilíndricas** Considerando que la densidad interfacial sólo depende de la coordenada  $r$ , y la porción interior del cilindro ( $R = 0$ ) se denomina  $A$  mientras que la porción externa (en el seno del fluido, ó  $R = R$ ) se denomina  $B$ , entonces la tensión interfacial definida a partir del radio de la interfase  $R_s$  está dada por:

$$\begin{aligned}
\gamma &= \frac{\int_V \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) d\underline{r}}{2\pi R_s L_z} \\
&= \frac{2\pi L_z \int_0^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) r dr}{2\pi R_s L_z} \\
&= \frac{\int_0^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) r dr}{R_s} \\
&= \frac{\int_0^{R_s} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} - \sum_{i=1}^c \mu_i^{0,A} \rho_i + P^{0,A} \right) r dr}{R_s} \\
&+ \frac{\int_{R_s}^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} - \sum_{i=1}^c \mu_i^{0,B} \rho_i + P^{0,B} \right) r dr}{R_s} \tag{2.138}
\end{aligned}$$

**Coordenadas esféricas** Considerando que la densidad interfacial sólo depende de la coordenada  $r$ , y la porción interior de la esfera ( $R = 0$ ) se denomina  $A$  mientras que la porción externa (en el seno del fluido, ó  $R = R$ ) se denomina  $B$ , entonces la tensión interfacial definida a partir del radio de la interfase  $R_s$  está dada por:

$$\begin{aligned}
\gamma &= \frac{\int_V \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) d\underline{r}}{4\pi R_s^2} \\
&= \frac{4\pi \int_0^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) r^2 dr}{4\pi R_s^2} \\
&= \frac{\int_0^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j - \sum_{i=1}^c \mu_i^0 \rho_i + P^0 \right) r^2 dr}{R_s^2} \\
&= \frac{\int_0^{R_s} \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} - \sum_{i=1}^c \mu_i^{0,A} \rho_i + P^{0,A} \right) r^2 dr}{R_s^2} \\
&+ \frac{\int_{R_s}^R \left( a_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d\rho_i}{dr} \frac{d\rho_j}{dr} - \sum_{i=1}^c \mu_i^{0,B} \rho_i + P^{0,B} \right) r^2 dr}{R_s^2} \tag{2.139}
\end{aligned}$$

#### 2.4.5.2. Radio equimolar

El radio equimolar surge de la teoría de interfases de Gibbs, como se muestra en la siguiente figura para un sistema cuyo dominio se extiende desde  $r = 0$  hasta  $r = R_{dominio}$ :

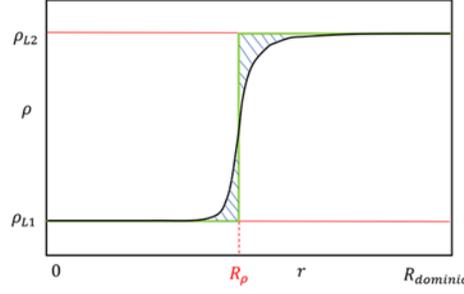


Figura 2.11: Representación gráfica del perfil de densidad molecular para una gota esférica. La curva azul es el perfil de densidad, la curva verde corresponde al perfil de la teoría discontinua de Gibbs, la zona achurada corresponde al exceso superficial de compuesto. Las dos fases líquidas son nominadas  $L1$  y  $L2$ .

Luego, el radio equimolar  $R_\rho$  está definido dentro como el radio en el cual la densidad molecular superficial de exceso se anula, es decir,

$$\Gamma = \sum_{i=1}^c \Gamma_i = \sum_{i=1}^c \frac{n_i^e}{A} = 0 \quad (2.140)$$

Donde  $\Gamma$  es la densidad molecular total superficial,  $\Gamma_i$  es la densidad molecular total superficial del componente  $i$ ,  $A$  es el área divisora de la interfase, y  $n_i^e$  es el número de moléculas en exceso del compuesto  $i$  en la superficie. Para calcular las propiedades de exceso, una porción del sistema (desde  $r = 0$  hasta  $r = R_\rho$ ) tomará como seno del fluido a la fase  $A$ , mientras que la otra porción del fluido (desde  $r = R_\rho$  hasta  $r = R_{dominio}$ ) tomará como seno del fluido a la fase  $B$ . Expresando el número de moléculas como una integral volumétrica de la densidad y efectuando la división, se puede expresar la relación anterior como:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^c \frac{\int_0^{R_{dominio}} \rho_i^{e,s} dV}{A} = \sum_{i=1}^c \frac{\int_0^{R_\rho} (\rho_i - \rho_{i,A}) dV + \int_{R_\rho}^{R_{dominio}} (\rho_i - \rho_{i,B}) dV}{A} = 0 \quad (2.141)$$

Expresando la ecuación 2.141 en términos de la densidad total molecular del sistema:

$$\Gamma = \frac{\int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_A) dV + \int_{R_\rho}^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) dV}{A} = 0 \quad (2.142)$$

Para geometría cilíndrica,  $A = 2\pi R_\rho L_z$ . Desarrollando las integrales en coordenadas cilíndricas y despejando  $R_\rho$ , se obtiene:

$$\begin{aligned}
\frac{\int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_A) dV + \int_{R_\rho}^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) dV}{A} = 0 &\Rightarrow \frac{2\pi L_z \int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_A) r dr + 2\pi L_z \int_{R_\rho}^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r dr}{2\pi R_\rho L_z} = 0 \\
&\Rightarrow \frac{\int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_A) r dr + \int_{R_\rho}^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r dr}{R_\rho} \\
&+ \frac{\int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_B) r dr - \int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_B) r dr}{R_\rho} = 0 \quad (2.143)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \frac{\int_0^{R_\rho} (\rho - \rho_A - \rho + \rho_B) r dr + \int_0^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r dr}{R_\rho} = 0 \\
&\Rightarrow \frac{(\rho_B - \rho_A) \frac{R_\rho^2}{2} + \int_0^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r dr}{R_\rho} = 0 \\
&\Rightarrow R_\rho^2 = \frac{2 \int_0^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r dr}{(\rho_A - \rho_B)} \quad (2.144)
\end{aligned}$$

Para geometría esférica,  $A = 4\pi R_\rho^2$ . Desarrollando análogamente al caso cilíndrico, el radio equimolar está dado por:

$$R_\rho^3 = \frac{3 \int_0^{R_{dominio}} (\rho - \rho_B) r^2 dr}{(\rho_A - \rho_B)} \quad (2.145)$$

### 2.4.5.3. Radio de tensión

Si el radio equimolar define la interfase para el perfil discontinuo en el modelo de Gibbs, el radio de tensión  $R_s$  define se define en términos de la ecuación de Laplace,

$$\gamma = \frac{2(P^A - P^B)}{R_s} \quad (2.146)$$

Donde  $P^A$  y  $P^B$  son las presiones en el centro y el el borde externo del dominio considerado, y  $\gamma$  es la tensión superficial de la superficie curva. Relacionando esta definición con el modelo de interfaces de Gibbs, se llega a la siguiente condición que ha de satisfacerse para el radio de tensión (Malijevský et al. (2012)),

$$\left( \frac{d\gamma}{dr} \right)_{r=R_s} = 0 \quad (2.147)$$

Recordando que con los perfiles de densidad mediante cálculos de la teoría del gradiente se puede calcular la tensión interfacial mediante la expresión

$$\gamma = \frac{\int_V \Delta\Omega dr}{A_S} \quad (2.148)$$

Finalmente, considerando que en el sistema las propiedades de  $\Delta\Omega$  permanecen constantes frente al cambio del radio  $R_s$ , se puede encontrar el valor de  $R_s$  en función de la geometría de la interfase.

Expresando la tensión en términos del volumen,

$$\gamma = \frac{\int_V \Omega d\underline{r} + P^{0,A}V^A + P^{0,B}V^B}{A_S} \quad (2.149)$$

Donde  $V^A$  es el volumen de la esfera (cilindro) de radio  $R_s$  y  $V^B$  es el volumen de la esfera (cilindro) entre los radios  $R_s$  y  $R_{dominio}$ . Para el caso de las coordenadas cilíndricas,

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\int_V \Omega d\underline{r} + P^{0,A}V^A + P^{0,B}V^B}{A_S} \Rightarrow \gamma = \frac{\int_V \Omega d\underline{r} + P^{0,A} (\pi R_s^2 L_z) + P^{0,B} (\pi (R_{dominio}^2 - R_s^2) L_z)}{2\pi R_s L_z} \\ &\Rightarrow \gamma = \frac{\int_V \Omega d\underline{r}}{2\pi R_s L_z} + \frac{P^{0,A}}{2} R_s - \frac{P^{0,B}}{2} R_s + \frac{P^{0,B}}{2} \frac{R_{dominio}^2}{R_s} \\ &\Rightarrow \gamma = \frac{\int_V \Omega d\underline{r}}{2\pi R_s L_z} + \frac{\Delta P}{2} R_s + \frac{P^{0,B}}{2} \frac{R_{dominio}^2}{R_s} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \gamma}{\partial R_s} = -\frac{\int_V \Omega d\underline{r}}{2\pi R_s^2 L_z} + \frac{\Delta P}{2} - \frac{P^{0,B}}{2} \frac{R_{dominio}^2}{R_s^2} = 0 \\ &\Rightarrow -\frac{\int_V \Omega d\underline{r}}{L_z} + \pi \Delta P R_s^2 - \frac{P^{0,B} V}{L_z} = 0 \\ &\Rightarrow R_s = \sqrt{\frac{\int_V (\Omega + P^{0,B}) d\underline{r}}{\pi (\Delta P) L_z}} \end{aligned} \quad (2.150)$$

Se puede obtener mediante un procedimiento análogo la siguiente expresión para el caso de las coordenadas esféricas,

$$R_s = \left( \frac{3 \int_V (\Omega + P^{0,B}) d\underline{r}}{2\pi (\Delta P)} \right)^{1/3} \quad (2.151)$$

#### 2.4.6. Adimensionalización

En esta sección se discretizarán las ecuaciones derivadas previamente para poder resolver el sistema numéricamente. Antes de tratar cada caso, primero se escribirán las ecuaciones en los tres sistemas de coordenadas comunes, y luego se entregarán las derivadas discretizadas correspondientes. Notar que se agregará un término de tiempo, esto como parte del esquema numérico para estabilizar la ecuación diferencial; las unidades de  $s$  se encargarán de entregarle consistencia dimensional al término ocupado.

Todas las ecuaciones han sido discretizadas siguiendo el algoritmo estabilizado para resolver las ecuaciones de SGT propuesto por Mu et al. (2016), el cual consiste en resolver el sistema de ecuaciones parciales mediante un método implícito, el cual tiene por objetivo volver al proceso iterativo incondicionalmente estable sin importar la elección de  $\Delta s$  con respecto a  $\Delta z$ .

**Coordenadas Cartesianas** Suponiendo que la densidad sólo varía en una coordenada,  $\rho(x, y, z) = \rho(z)$  y por lo tanto, se obtiene

##### Sistema Abierto

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \mu_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.152)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta z)^2 \frac{\partial^2 \rho'_j}{\partial z^2} = \mu'_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.153)$$

Donde:

$$C'_{ij} = \frac{C_{ij}}{(\Delta z)^2} \quad (2.154)$$

$$\mu'_i = \frac{\mu_i}{k_B T} \quad (2.155)$$

$$\rho'_j = \rho_j \quad (2.156)$$

Caben destacar dos puntos: en primer lugar, se añadió el término “temporal” una vez adimensionalizada la ecuación, para evitar el tener que multiplicar alguna constante para satisfacer la condición de homogeneidad dimensional: basta con que  $s$  presente una unidad de medida acorde. Si bien ahora se añade una dimensión más a las variables que afectan a  $\rho$ , cabe destacar que el foco de éste término es evolucionar lo suficiente para llegar al estado estacionario, en donde  $\rho_j$  deja de evolucionar con respecto a  $s$  ( $\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} = 0$ ), recobrando la ecuación 2.152. Por lo tanto, la complejidad de la solución numérica no se ve afectada mayormente. En segundo lugar, la forma de adimensionalizar la ecuación no es única: la adimensionalización presentada es útil para ecuaciones de estado moleculares, pero en el caso de ecuaciones cúbicas, se pueden ocupar otras constantes de adimensionalización (que involucren a los parámetros  $a$  y  $b$ ).

### Sistema Cerrado

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla^2 \rho_j = \mu_i - \frac{1}{|V|} \int_V \mu_i dr, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.157)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta z)^2 \frac{\partial^2 \rho'_j}{\partial z^2} = \mu'_i - \int_{V'} \mu'_i dr' \quad i = 1, \dots, c \quad (2.158)$$

Donde  $r'_i = \frac{r_i}{D_i}$ ,  $i = 1, 2, 3$  es la forma adimensional de la coordenada  $r_i$  y  $D_i$  es la dimensión del sistema en dicha coordenada.

**Coordenadas Cilíndricas** Suponiendo que la densidad  $\rho(r, \theta, z) = \rho(r)$ , se obtiene:

### Sistema Abierto

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \frac{1}{r} \frac{d\rho_j}{dr} + \frac{d^2 \rho_j}{dr^2} \right) = \mu_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.159)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta r)^2 \left( \frac{1}{r} \frac{d\rho'_j}{dr} + \frac{d^2 \rho'_j}{dr^2} \right) = \mu'_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.160)$$

**Sistema Cerrado**

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla^2 \rho_j = \mu_i - \frac{1}{|V|} \int_V \mu_i dr, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.161)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta r)^2 \left( \frac{1}{r} \frac{d\rho'_j}{dr} + \frac{d^2 \rho'_j}{dr^2} \right) = \mu'_i - \int_{V'} \mu'_i dr' \quad i = 1, \dots, c \quad (2.162)$$

**Coordenadas Esféricas** Suponiendo que la densidad  $\rho(r, \theta, \varphi) = \rho(r)$ , se obtiene:

**Sistema Abierto**

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \left( \frac{2}{r} \frac{d\rho_j}{dr} + \frac{d^2 \rho_j}{dr^2} \right) = \mu_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.163)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta r)^2 \left( \frac{2}{r} \frac{d\rho'_j}{dr} + \frac{d^2 \rho'_j}{dr^2} \right) = \mu'_i - \mu_i^0 \quad i = 1, \dots, c \quad (2.164)$$

**Sistema Cerrado**

$$\sum_{j=1}^c C_{ij} \nabla^2 \rho_j = \mu_i - \frac{1}{|V|} \int_V \mu_i dr, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.165)$$

En forma adimensional (y añadiendo un término de evolución “temporal”):

$$\frac{\partial \rho'_j}{\partial s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\Delta r)^2 \left( \frac{2}{r} \frac{d\rho'_j}{dr} + \frac{d^2 \rho'_j}{dr^2} \right) = \mu'_i - \int_{V'} \mu'_i dr' \quad i = 1, \dots, c \quad (2.166)$$

### 2.4.7. Discretización numérica

Para el caso de la derivada temporal, se ocupa una derivada hacia adelante (“forward-step”), debido a que el sistema resultante corresponde a un sistema implícito, el cual es incondicionalmente estable con respecto al tiempo. La discretización es:

$$\left( \frac{\partial \rho_i}{\partial s} \right)_k^n = \frac{\rho_{i,k}^{n+1} - \rho_{i,k}^n}{\Delta s} \quad (2.167)$$

En cuanto a la discretización espacial, se ocupa la diferencia central tanto para la primera como la segunda derivada:

$$\left( \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right)_k^n = \frac{\rho_{i,k+1}^n - \rho_{i,k-1}^n}{2\Delta x} \quad (2.168)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2}\right)_k^n = \frac{\rho_{i,k+1}^n - 2\rho_{i,k}^n + \rho_{i,k-1}^n}{(\Delta x)^2} \quad (2.169)$$

Ahora, reemplazando en las respectivas ecuaciones, se llega a las siguientes expresiones:

## Coordenadas Cartesianas

### Sistema Abierto

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\rho'_{i,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{i,k}{}^{n+1} + \rho'_{i,k-1}{}^{n+1}) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0$$

$$\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c (\Delta s C'_{ij}) (\rho'_{i,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{i,k}{}^{n+1} + \rho'_{i,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0) - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr' \quad (2.170)$$

### Sistema Cerrado

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} (\rho'_{i,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{i,k}{}^{n+1} + \rho'_{i,k-1}{}^{n+1}) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr'$$

$$\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c (\Delta s C'_{ij}) (\rho'_{i,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{i,k}{}^{n+1} + \rho'_{i,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr') \quad (2.171)$$

## Coordenadas Cilíndricas

### Sistema Abierto

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \left( \frac{\Delta r}{r_k} \frac{\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}}{2} + \rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1} \right) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0$$

$$\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1})$$

$$+ \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{2r_k} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0)$$

$$\begin{aligned}
& \rho'_{i,k}{}^{n+1} + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\
& + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{2r_k} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) + \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0) - \rho'_{i,k}{}^n = 0 \quad (2.172)
\end{aligned}$$

### Sistema Cerrado

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \left( \frac{\Delta r}{r_k} \frac{\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}}{2} + \rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1} \right) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} d\underline{r}'$$

$$\begin{aligned}
& \rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\
& + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{2r_k} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s \left( \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} d\underline{r}' \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rho'_{i,k}{}^{n+1} + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\
& + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{2r_k} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) + \Delta s \left( \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} d\underline{r}' \right) - \rho'_{i,k}{}^n = 0 \quad (2.173)
\end{aligned}$$

### Coordenadas Esféricas

#### Sistema Abierto

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \left( \frac{2\Delta r}{r_k} \frac{\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}}{2} + \rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1} \right) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0$$

$$\begin{aligned}
& \rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\
& + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{r_k} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rho'_{i,k}{}^{n+1} + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\
& + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{r_k} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) + \Delta s (\mu'_{i,k}{}^{n+1} - \mu_i'^0) - \rho'_{i,k}{}^n = 0 \quad (2.174)
\end{aligned}$$

### Sistema Cerrado

$$\frac{\rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n}{\Delta s} + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \left( \frac{2\Delta r}{r_k} \frac{\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}}{2} + \rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1} \right) = \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr'$$

$$\begin{aligned} \rho'_{i,k}{}^{n+1} - \rho'_{i,k}{}^n + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\ + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{r_k} (\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) = \Delta s \left( \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr' \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho'_{i,k}{}^{n+1} + \sum_{j=1}^c \Delta s C'_{ij} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,k}{}^{n+1} - \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) \\ + \sum_{j=1}^c C'_{ij} \frac{\Delta s \Delta r}{r_k} (-\rho'_{j,k+1}{}^{n+1} + \rho'_{j,k-1}{}^{n+1}) + \Delta s \left( \mu'_{i,k}{}^{n+1} - \int_{V'} \mu_i'^{n+1} dr' \right) - \rho'_{i,k}{}^n = 0 \quad (2.175) \end{aligned}$$

### 2.4.8. Condiciones de contorno y condición inicial

El sistema de  $c$  ecuaciones diferenciales parciales de primer orden en tiempo y segundo orden en espacio exigen para su resolución  $c$  condiciones iniciales y  $2c$  condiciones de frontera.

Como condición inicial se utilizará para las tres geometrías el perfil utilizada por Klink et al. (2015), originalmente obtenida por van der Waals (1894):

$$\rho_{j,k}^0(z_k) = \frac{1}{2} (\rho_{j,f1} + \rho_{j,f2}) + \frac{1}{2} (\rho_{j,f1} - \rho_{j,f2}) \tanh \left( 0,6 \frac{z_k}{\sigma_j} \right) \quad (2.176)$$

Normalmente en los perfiles interfaciales entre dos fases fluidas, las densidades convergen al valor en el seno del fluido, de manera que la densidad se vuelve constante en los extremos del sistema. Es por ello que como condiciones de contorno para ambos extremos se utilizará la condición de von Neumann:

$$\left( \frac{\partial \rho_j^n}{\partial z} \right)_{k=1} = 0 \quad (2.177)$$

$$\left( \frac{\partial \rho_j^n}{\partial z} \right)_{k=N} = 0 \quad (2.178)$$

Reescribiendo las ecuaciones 2.177 y 2.178 en términos de la derivada espacial central, se tiene:

$$\left( \frac{\partial \rho_j^n}{\partial z} \right)_{k=1} \approx \frac{\rho_{j,2}^n - \rho_{j,0}^n}{2\Delta z} = 0 \Rightarrow \rho_{j,0}^n = \rho_{j,2}^n \quad (2.179)$$

$$\left( \frac{\partial \rho_j^n}{\partial z} \right)_{k=N} \approx \frac{\rho_{j,N+1}^n - \rho_{j,N-1}^n}{2\Delta z} = 0 \Rightarrow \rho_{j,N+1}^n = \rho_{j,N-1}^n \quad (2.180)$$

Finalmente, a partir de las ecuaciones 2.179 y 2.180 llegamos a los siguientes reemplazos para las

discretizaciones en los puntos extremos del sistema:

$$-\rho'_{j,2}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,1}{}^{n+1} - \rho'_{j,0}{}^{n+1} = -2\rho'_{j,2}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,1}{}^{n+1} \quad (2.181)$$

$$-\rho'_{j,N+1}{}^{n+1} + 2\rho'_{j,N}{}^{n+1} - \rho'_{j,N-1}{}^{n+1} = 2\rho'_{j,N}{}^{n+1} - 2\rho'_{j,N-1}{}^{n+1} \quad (2.182)$$

### 2.4.9. Longitud de Tolman

La longitud de Tolman, nombrada en honor a su creador (Tolman, 1949), corresponde a la desviación del radio de tensión  $R_s$  con respecto al radio de Gibbs o radio equimolar  $R_\rho$ :

$$\delta_T = R_\rho - R_s \quad (2.183)$$

La expresión del radio de tensión en términos de la longitud de Tolman permite expresar la tensión superficial de una geometría curva como una expansión en series tomando como referencia la geometría planar, como por ejemplo para la geometría esférica:

$$\gamma = \frac{\gamma_\infty}{1 + 2\frac{\delta_T}{R_s}} \quad (2.184)$$

En la literatura todavía se mantiene la discusión acerca de la magnitud y el signo de la longitud de Tolman tanto para teorías de densidad funcional como para valores obtenidos de simulación molecular (Malijevský et al. (2012)). El mismo autor establece que diversos trabajos con la teoría del gradiente obtienen valores positivos de la longitud de Tolman para teorías del gradiente, lo cual es contrario a evidencias del signo negativo encontrados en simulaciones u otras teorías. Sin embargo, para los sistemas estudiados en este trabajo, la longitud de Tolman positiva corresponde correctamente con las predicciones utilizadas en la literatura.

Una de las aproximaciones existentes es el método desarrollado por Horsch et al. (2012), en donde expresan la expresión de Tolman en términos de cantidades calculables como el radio capilar  $R_\kappa$  definido por la ecuación de Young-Laplace y el radio equimolar  $R_\rho$ .

Puvvada et al. (2010) propuso una ecuación para la longitud de Tolman para sistemas acuosos de alcanos lineales, basado en observaciones experimentales y ajuste del modelo a dichos datos. Esta aproximación ha sido utilizada por otros autores (Danov et al. 2018, 2019). Sin embargo, la longitud de Tolman varía con la temperatura y el tipo de sistema (los compuestos que conforman la cola). Como la expresión de Puvvada cubre sólo un rango limitado de colas de surfactante y es válido en un rango de temperaturas cercano al cual se ajustó su valor, se investigó la posibilidad de calcular la tensión superficial prescindiendo del conocimiento de  $\delta_T$ .

## 2.5. Isotermas de interfase aire-agua

En esta sección se revisarán los dos modelos para las isotermas de la interfase aire-agua estudiadas, junto con sus ventajas comparativas. Cabe decir que otros autores como Mu et al. (2018) utilizaron exitosamente teoría del gradiente en coordenadas cartesianas de forma directa para modelar interfaces

líquido-vapor de mezclas diluidas de agua con alcanos. Sin embargo, en este trabajo se desistió de ocupar esta tercera aproximación por dos razones:

1. Al utilizar SGT para la predicción de la isoterma, la tensión interfacial de la interfase líquido-vapor continuará hasta alcanzar el punto de equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) a las condiciones  $T, P$  establecidas, generando una concentración micelar crítica (CMC) basada en la separación de fases homogéneas. Este preacondicionamiento de la isoterma es discordante con la predicción del CMC del modelo termodinámico micelar y es de cierta manera, una forma independiente de calcular dicha cantidad.
2. Durante los cálculos preliminares, se encontró que debido a la baja concentración de surfactante en el sistema (valores numéricos cercanos a la tolerancia de los cálculos), las isotermas obtenidas no convergen suavemente a menos que se suministren tolerancias y espaciados de la grilla numérica lo suficientemente bajos, los cuales en retorno aumentan drásticamente el tiempo de cómputo de la isoterma (consistente normalmente en una serie de puntos calculados con SGT).

### 2.5.1. Isoterma de Nikas et al. (1992)

Este modelo desciende del tratamiento de la monocapa de surfactante como un gas-2D, donde sólo las moléculas de surfactante se consideran explícitamente en la ecuación de estado, mientras que el agua se considera como un medio continuo. Nikas et al. (1992) generalizó su ecuación para mezclas multicomponente, pero en este trabajo se utilizará la versión para un sólo surfactante en presencia de agua.

Se considera la monocapa estudiada como se muestra en la figura 2.12.

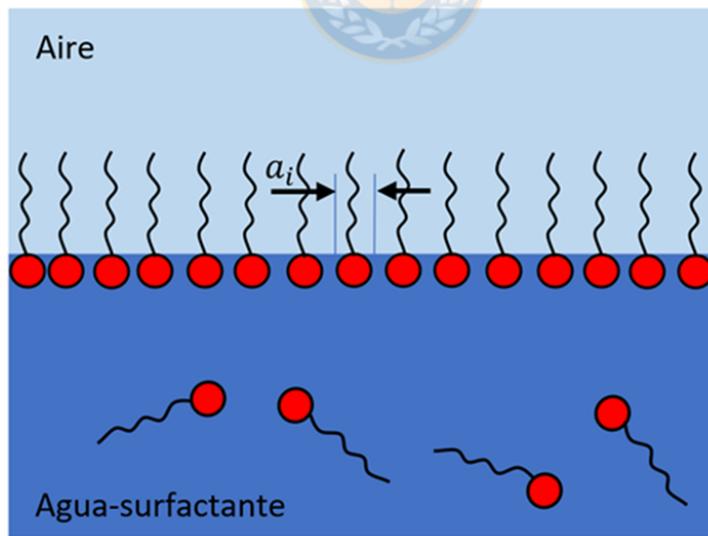


Figura 2.12: Representación de una isoterma de surfactante separando la interfase aire-agua: las colas hidrofóbicas (líneas negras onduladas) se orientan hacia el aire, mientras que las cabezas hidrofílicas (círculos rojos) se orientan hacia la solución acuosa.

Si se considera que la dimensión normal a la superficie es irrelevante (2D), entonces el surfactante

puede ser modelado como un disco duro con un área efectiva por molécula  $a_i$  y un potencial atractivo entre moléculas de surfactante definido por un segundo coeficiente virial  $B_i$ . Luego, similar al trabajo van der Waals (1894), si se añaden los efectos de área excluida por el volumen del surfactante y el término atractivo entre moléculas, se obtiene una ecuación de estado para la presión superficial  $\Pi$ :

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{1}{a - a_i} + \frac{a_i}{(a - a_i)^2} + \frac{B_i}{a^2} \quad (2.185)$$

Donde  $a$  es el área promedio por molécula de surfactante presente en la monocapa. A partir de esta ecuación de estado, Nikas obtuvo el potencial químico de la monocapa, dado por la ecuación:

$$\frac{\mu^\sigma}{k_B T} = \frac{\mu^{\sigma,0}}{k_B T} - \ln(a - a_i) + \frac{3a_i}{a - a_i} + \frac{a_i^2}{(a - a_i)^2} + \frac{2B_i}{a} \quad (2.186)$$

Suponiendo que la isoterma es una fase anexa a la solución homogénea de surfactante y está en equilibrio con ésta, sólo resta encontrar la expresión para el potencial químico de la disolución. Recobrando el resultado del potencial químico para  $\mu_n$  de la teoría termodinámica molecular, y despreciando el término de interacción intermicelar debido a la baja concentración de surfactante, se llega a la expresión 2.187:

$$\frac{\mu^b}{k_B T} = \frac{\mu^{b,0}}{k_B T} + 1 + \ln X_1^b - X_w - \sum_{k=1}^{\infty} X_k = \frac{\mu^{b,0}}{k_B T} + \ln X_1^b + X - \sum_{k=1}^{\infty} X_k \quad (2.187)$$

Donde  $X = \frac{N_s}{N_s + N_w}$  es la fracción molar de surfactante total en disolución, y  $X_1^b$  es la fracción molar de surfactante disuelto en el seno del fluido (bulk).

Finalmente, se igualan los potenciales químicos para imponer la condición de equilibrio de fases, obteniendo una ecuación para obtener  $a$  en función de las propiedades de la solución ( $T, X$ ):

$$\frac{\mu^{\sigma,0}}{k_B T} - \ln(a - a_i) + \frac{3a_i}{a - a_i} + \frac{a_i^2}{(a - a_i)^2} + \frac{2B_i}{a} = \frac{\mu^{b,0}}{k_B T} + \ln X_1^b + X - \sum_{k=1}^{\infty} X_k = 0 \quad (2.188)$$

Reagrupando los términos de referencia estándar como  $\Delta\mu^0 = \mu^{\sigma,0} - \mu^{b,0}$ , se llega a:

$$\frac{\Delta\mu^0}{k_B T} - \ln(a - a_i) + \frac{3a_i}{a - a_i} + \frac{a_i^2}{(a - a_i)^2} + \frac{2B_i}{a} - \ln X_1^b - X + \sum_{k=1}^{\infty} X_k = 0 \quad (2.189)$$

La estrategia de cálculo es la siguiente: una vez obtenido el perfil de concentración de surfactante disuelto  $X_1^b$  vs  $X$  mediante alguna teoría de termodinámica micelar, se resuelve la ecuación 2.189 para encontrar el valor de  $a$  que satisface el equilibrio, y luego ese valor de  $a$  se introduce en la ecuación de estado 2.185 para obtener  $\Pi$ . Finalmente, la presión de la interfase está dada por:

$$\gamma = \gamma_w - \Pi \quad (2.190)$$

Donde  $\gamma_w$  corresponde a la tensión superficial del agua pura a la temperatura de estudio.

Esta ecuación de estado posee tres parámetros ajustables para el caso de un surfactante puro:  $\Delta\mu^0$ ,  $B_i$  y  $a_i$ . El primer parámetro es obtenido ajustando un punto arbitrario suficientemente diluido de la

isoterma experimental al modelo propuesto. El valor de  $a_i$  es equivalente al parámetro  $a_h$  utilizado en la teoría termodinámica, y puede ser ajustado con datos de números de agregación promedio como Danov et al. (2018), o utilizando aproximaciones basadas en datos moleculares. El valor de  $B_i$  es calculado mediante la definición del segundo coeficiente virial para un potencial intermolecular simétrico  $u(r)$  que representa la fuerza de atracción entre las colas de los surfactantes (modeladas como cilindros rígidos con un potencial de Sutherland) para el caso cilíndrico 2D:

$$B_i = N_{av}\pi \int_{r_i}^{+\infty} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right) r dr \quad (2.191)$$

El potencial utilizado para el cálculo es el obtenido por Salem et al. (1962), con parámetros obtenidos de energías de dispersión experimentales:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r \leq r_i \\ -\frac{\chi n_c}{4\pi r^5} \left( \frac{\lambda n_c}{r \left( \frac{\lambda^2 n_c^2}{r^2} + 1 \right)} + 3 \arctan\left(\frac{\lambda n_c}{r}\right) \right) & \text{si } r > r_i \end{cases} \quad (2.192)$$

Donde  $\chi$  es la energía de dispersión entre dos unidades metileno de dos cadenas de hidrocarburo ( $\chi = 9,31 \times 10^{-78} Jm^6$ ),  $n_c$  es el número de carbonos en una cadena,  $\lambda$  es la distancia entre dos unidades de carbono de la cadena ( $\lambda = 1,257 \text{ \AA}$ ) y  $r_i$  es el radio del disco provocado por la cabeza del surfactante ( $r_i = \sqrt{\frac{a_i}{\pi}}$ ).

La ventaja de esta teoría es su fácil extensión a mezclas multicomponente. Sin embargo, el número de parámetros ajustables la vuelve una teoría poco conveniente si se carece de datos experimentales.

### 2.5.2. Isoterma de Cho et al. (2018)

Este modelo es similar en concepto al modelo de Nikas et al. (1992) en cuanto a ocupar un modelo de gas 2D, pero su autor planteó en base a contribuciones a la función de partición de la molécula de surfactante: la contribución cinética mecánico cuántica, la contribución configuracional de los surfactantes en la interfase mediante un modelo de Langmuir, la contribución de dispersión con una aproximación de campo promedio en base al potencial de Salem (1964), una contribución electrostática para la capa de Stern y la capa difusa para surfactantes iónicos, y una contribución hidrofóbica del surfactante disuelto en agua. Para el caso de los surfactantes no iónicos, la energía del surfactante puede expresarse como en la ecuación 2.193:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{\bar{w}}{2} + g_{mon} \quad (2.193)$$

$$\bar{w} = \chi \frac{\pi n_c \arctan\left(\frac{n_c \lambda}{d}\right)}{2d^3 \lambda} \times \frac{N}{A} = \alpha \Gamma_{mon} \quad (2.194)$$

$$\frac{g_{mon}}{k_B T} = -\ln K_{H,isot} + \frac{g_{head}}{k_B T} \quad (2.195)$$

$$\ln K_{H,isot} = L \ln(T[K]) + \frac{B}{T[K]} + C \quad (2.196)$$

$$L = -40,0 - 2,50n_C \quad (2.197)$$

$$B = (-11000 - 1000n_C) K \quad (2.198)$$

$$C = 264,855 + 18,3843n_C \quad (2.199)$$

Donde  $\Gamma_{mon} = N/A$  corresponde a la densidad superficial de surfactante en la monocapa, los parámetros en  $\bar{w}$  se definen similarmente a lo descrito en el potencial de Salem (1964),  $K_{H,isot}$  corresponde a la constante de Henry de la isoterma para el surfactante estudiado,  $g_{mon}$  es la energía de repulsión entre el surfactante en agua,  $g_{head}$  es la energía de repulsión entre la cabeza del surfactante y el agua, y  $L, B, C$  son constantes ajustables. Las constantes proporcionadas en las ecuaciones 2.197, 2.198 y 2.199 son correlaciones encontradas por Cho et al. para alcanos lineales con un número de carbonos  $n_C$ .

Cabe destacar que  $K_{H,isot}$  no es equivalente a la constante  $K_H$  para un alcano en agua, por lo que no se pueden utilizar valores de constantes de Henry encontrados en la literatura sin introducir cierto error (30 % según Cho et al. (2018)) debido a las diferencias entre el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio monocapa-líquido. Es por ello que los valores de  $K_{H,isot}$  son ajustados con datos experimentales de las isothermas en la zona pre-CMC. A esta optimización se le suma el parámetro  $g_{head}$ , que es único para cada cabeza.

Luego, a partir de las definiciones de un ensamble para  $N$  moléculas clásicas indistinguibles distribuidos en un número  $A/a_i$  de sitios posibles, se derivan las propiedades termodinámicas relevantes:

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} \frac{(A/a_i)!}{(A/a_i - N)! N!} \quad (2.200)$$

$$\zeta = \frac{1}{h^2} \int \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d^2 \underline{r} d^2 \underline{p} \quad (2.201)$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.202)$$

$$\Pi = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_{N,T} - P \delta_{mon} \simeq \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right)_{N,T} \quad (2.203)$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{A,T} \quad (2.204)$$

La aproximación en  $\Pi$  se debe a que en las condiciones de trabajo, la presión isotrópica ejercida por la monocapa es despreciable. Para el desarrollo completo de la teoría y una revisión de los parámetros encontrados por su autor se recomienda al lector revisar el trabajo de Cho et al. (2018). Los resultados

de interés de la teoría son la ecuación de estado para la presión de superficie, y el potencial químico de la monocapa:

$$\Pi = \frac{\Gamma_{mon} k_B T}{1 - \Gamma_{mon} a_i} + \frac{k_B T}{a_i} \ln \left[ \frac{1}{1 - \Gamma_{mon} a_i} \right] + \frac{\alpha}{2} \Gamma_{mon}^2 \quad (2.205)$$

$$\mu^\sigma = k_B T \ln \left( \frac{\exp \left( \frac{\Gamma_{mon} a_i}{1 - \Gamma_{mon} a_i} + \alpha \frac{\Gamma_{mon}}{k_B T} \right)}{1 - \Gamma_{mon} a_i} \Lambda^2 \Gamma_{mon} \right) + k_B T \ln \left( \frac{\Gamma_{mon} a_i}{1 - \Gamma_{mon} a_i} \right) + g_{mon} \quad (2.206)$$

Para el seno del fluido, se necesita una relación similar a la ecuación obtenida para la teoría de Nikas et al. (1992), pero que prescindamos del valor de referencia  $\mu^{b,0}$ . Para ello, se utiliza como referencia un gas ideal y mantendremos las aproximaciones de solución ideal y efectos de interacción intermicelares despreciables estipulados por Nikas et al. Esto asegura que las contribuciones entrópicas de mezclado obtenidos en las ecuaciones originales se mantienen en la presente expresión, cambiando sólo el término de referencia. Luego, se llega a la expresión de interés

$$\frac{\mu^b}{k_B T} = \ln (\Lambda^3 \rho) + \ln X_1^b + X - \sum_{k=1}^{\infty} X_k \quad (2.207)$$

Donde  $\rho$  es la densidad molecular total de la solución acuosa. Considerando que las concentraciones del surfactante son bajas, nuevamente se puede ocupar la aproximación de una solución ideal (volumen de mezclado despreciable) para obtener el valor de  $\rho$ :

$$\rho = \frac{1}{\frac{X}{\rho_s} + \frac{(1-X)}{\rho_w}} \quad (2.208)$$

Donde  $\rho_s$  y  $\rho_w$  son las densidades moleculares del surfactante y agua puros en las condiciones de la disolución, respectivamente.

Finalmente, igualando los potenciales químicos de la isoterma y de la solución, se llega a la ecuación no lineal 2.209 cuya incógnita a encontrar dados  $T, a_i, X, X_1^b, \{X_k\}$  y  $\rho$  es  $\Gamma_{mon}$ :

$$\ln \left( \frac{\exp \left( \frac{\Gamma_{mon} a_i}{1 - \Gamma_{mon} a_i} + \alpha \frac{\Gamma_{mon}}{k_B T} \right)}{1 - \Gamma_{mon} a_i} \Lambda^2 \Gamma_{mon} \right) + \ln \left( \frac{\Gamma_{mon} a_i}{1 - \Gamma_{mon} a_i} \right) + \frac{g_{mon}}{k_B T} - \ln (\Lambda^3 \rho) - \ln X_1^b - X + \sum_{k=1}^{\infty} X_k = 0 \quad (2.209)$$

El procedimiento para la construcción de la isoterma es análogo al de Nikas et al. (1992): resolver la ecuación 2.209 para encontrar  $\Gamma_{mon}$ , y luego insertar el valor obtenido en la ecuación de estado 2.205 para  $\Pi$ .

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Parámetros y datos utilizados

Los surfactantes estudiados en este trabajo son:  $C_{10}E_4$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_6$  y  $C_{12}E_8$ . Para cada surfactante, se deben identificar la cola y la cabeza del surfactante (e.g., la cola es el decano  $C_{10}H_{22}$ , y la cabeza es el polietoxietilenglicol  $E_4$ ) con el fin de usar los parámetros adecuados.

Para parametrizar los modelos se necesitaron datos termodinámicos de los alcanos lineales  $C_{10}$  y  $C_{12}$ , y sus soluciones acuosas. Los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor y la tensión superficial de equilibrio de los alcanos estudiados fueron obtenidos de la base de datos del NIST (Lemmon et al. (2020)). Los datos experimentales del equilibrio líquido-líquido para el  $C_{10}$  fueron extraídos del trabajo de Bahadori et al. (2008), mientras que los datos del  $C_{12}$  fueron obtenidos del trabajo de Shaw et al. (2006). Los datos de tensión interfacial acuosa para  $C_6$ – $C_{12}$  en función de la temperatura fueron tomados del trabajo de Zeppieri et al. (2001), mientras que los datos interfaciales para  $C_5$  fueron extraídos de Matsubara et al. (1988).

Los parámetros de la SAFT-VR Mie para el  $C_{10}$  y  $C_{12}$  son obtenidos de Lafitte et al. (2013). Los parámetros de la SAFT-VR Mie para el agua fueron obtenidos de Cripwell et al. (2018). Los coeficientes de los compuestos puros para SGT fueron calculados con la correlación de Garrido et al. (2016), mientras que el parámetro de influencia para el agua se obtuvo de Mejía et al. (2021). El resumen de los parámetros utilizados se presenta en la tabla 3.1.

Compuesto	$m_s$	$\sigma$ [Å]	$\frac{\epsilon}{k_B}$ [K]	$\lambda_r$	$\lambda_a$	$n_{e_1}$	$n_{e_2}$	$n_H$	$\frac{\epsilon_{AB}}{k_B T}$ [K]	$r_{c,AB}$	$r_{d,AB}$
n-pentano	1,9606	4,2928	321,94	15,847	6,0	-	-	-	-	-	-
n-hexano	1,9672	4,5476	377,60	18,412	6,0	-	-	-	-	-	-
n-nonano	2,8099	4,5334	387,55	18,324	6,0	-	-	-	-	-	-
n-decano	2,9976	4,5890	440,79	18,885	6,0	-	-	-	-	-	-
n-undecano	3,1299	4,6624	419,938	19,861	6,0	-	-	-	-	-	-
n-dodecano	3,2519	4,7484	437,72	20,862	6,0	-	-	-	-	-	-
agua	1,7311	2,4539	110,85	8,308	6,0	2	0	2	1991,07	0,5624	0,4

Tabla 3.1: Parámetros de los compuestos puros para la SAFT-VR Mie para el cálculo del equilibrio termodinámico. Los parámetros de los alcanos son obtenidos de Lafitte et al. (2013). Los parámetros para el agua fueron obtenidos de Cripwell et al. (2018).

Los parámetros de interacción binarios para cada mezcla se consideraron constantes y se ajustaron con los datos termodinámicos mediante una minimización de la siguiente función objetivo escalar:

$$FO(k_{ij}) = \sum_{k=1}^{N_{point,x}} (x^{exptl}(T_k, P) - x^{teor}(k_{ij}, T_k, P))^2 + \sum_{k=1}^{N_{point,w}} (w^{exptl}(T_k, P) - w^{teor}(k_{ij}, T_k, P))^2 \quad (3.1)$$

Donde  $N_{point}$  es el número de puntos experimentales disponibles y  $x, w$  son las fracciones molares de cada fase líquida. Ajustar los parámetros de la ecuación de estado SAFT-VR Mie ( $m_s, \sigma, \epsilon, \lambda_r$ ) y SGT ( $c_{ii}$ ) para la cola dados los datos del compuesto puro. En el caso de no poseer datos de equilibrio del compuesto puro, utilizar correlaciones empíricas que estimen los parámetros en función de propiedades conocidas (e.g., la correlación de  $\sigma, \epsilon, \lambda_r$ , en función de propiedades críticas para compuestos apolares de Mejía et al. 2014, y la correlación de  $c_{ii}$  de Garrido et al. 2016), mientras que el parámetro de influencia del agua se obtuvo de Mejía et al. (2021). Se prescinde de ajustar los parámetros del agua dado que éstos ya se encuentran en la literatura (Cripwell et al. (2018)). Los valores de  $k_{ij}$  obtenidos para la mezcla acuosa de cada alcano se muestra en la tabla 3.2.

Compuesto	$k_{ij}$
n-pentano	-0,05215
n-hexano	-0,09011
n-nonano	-0,12810
n-decano	-0,12286
n-undecano	-0,14379
n-dodecano	-0,14443

Tabla 3.2: Valores del parámetro de interacción binario  $k_{ij}$  para la mezcla acuosa de cada alcano.

Para los parámetros de interacción  $\beta_{ij}$  necesarios para la teoría del gradiente, se minimizó la siguiente función objetivo escalar:

$$FO(\beta_{ij}) = \sum_{k=1}^{N_{point}} (\gamma^{exptl}(T_k, P_k, x_k, w_k) - \gamma^{teor}(\beta_{ij}, T_k, P_k, x_k, w_k))^2 \quad (3.2)$$

Donde los valores para las fracciones molares  $x, w$  teóricos son aquellos calculados mediante el criterio de equilibrio químico multicomponente asistido con la SAFT VR-Mie. A diferencia de los parámetros de interacción binarios, se vió la necesidad de incluir una dependencia de la temperatura para el parámetro  $\beta_{ij}$  con el fin de captar correctamente la curvatura de la curva de tensiones para los sistemas estudiados (si no se poseen datos experimentales, trabajar con  $\beta_{ij} = 0$ ). Una aproximación similar se observó en el trabajo de Reinhardt et al. (2020).

Para el ajuste de los parámetros con datos experimentales, los cálculos de equilibrio termodinámico y los cálculos de la teoría del gradiente cuadrado en coordenadas cartesianas se utilizó la librería termodinámica *SGTPy* (Mejía et al. (2020)), librería escrita en Python que condensa gran parte de los cálculos y funciones termodinámicas obtenibles con la SAFT VR-Mie.

La implementación de la teoría termodinámica de micelización, las isotermas, y la implementación de la teoría del gradiente cuadrado en coordenadas curvilíneas fue desarrollado durante este trabajo y

se realizó en *python*.

Finalmente, se obtuvieron las correlaciones para los parámetros de influencia binarios mostrados en la tabla 3.3:

Compuesto	$c_i$	$\frac{Jm^5}{mol^2}$	$\beta_{ij}$	$\Delta\gamma$ %
n-pentano	$2,829 \times 10^{-19}$		$0,638692 + 0,000235237T$	1,064
n-hexano	$3,582 \times 10^{-19}$		$1,07646 - 0,000798144T$	0,258
n-nonano	$7,927 \times 10^{-19}$		$1,77232 - 0,00239767T$	8,401
n-decano	$9,630 \times 10^{-19}$		$1,59339 - 0,00205778T$	6,896
n-undecano	$1,138 \times 10^{-18}$		$1,875883 - 0,002697435T$	2,967
n-dodecano	$1,343 \times 10^{-18}$		$5,35339 - 0,026171T + 3,88867 \times 10^{-5}T^2$	8,143
agua	$1,537 \times 10^{-20}$		-	-

Tabla 3.3: Valores del parámetro de interacción de los compuestos puros y del parámetro de interacción binario  $\beta_{ij}$  ( $T$  [K]) para la mezcla acuosa de cada alcano. Parámetros de influencia  $c_i$  para hidrocarburos calculados con la correlación de Garrido et al. (2016), y el valor para el agua es el obtenido por Mejía et al. (2021).

El paso siguiente es escoger un rango de radios para los cálculos de SGT en coordenadas curvilíneas (cilíndricas y esféricas) y calcular la tensión en función del radio para ambas geometrías. El radio máximo se escoge lo suficientemente grande para que su tensión sea muy cercana a la tensión planar, y el radio mínimo se escoge lo suficientemente grande para que los extremos de los perfiles de densidad no diverjan a valores fuera del equilibrio. En el caso del decano, el rango escogido fue 30 – 80 Å. La incorporación de los valores obtenidos de la teoría del gradiente dentro de la teoría de termodinámica micelar se realiza mediante la función de ajuste 2.32 como se mencionó previamente, con el fin de reducir significativamente los tiempos de cómputo (al existir cálculos iterativos en la teoría de termodinámica micelar, incorporar el cálculo de la teoría del gradiente directamente extendería el tiempo de cómputo en órdenes de magnitud). Cabe destacar que para cada temperatura se requiere un nuevo set de parámetros. En las condiciones de trabajo consideradas ( $T = 298$  K), se presentan los resultados del ajuste en la tabla 3.4:

Compuesto	$\gamma_{plano}$	$A$ (esfera)	$B$ (esfera)	$R^2$ (esfera)	$A$ (cilindro)	$B$ (cilindro)	$R^2$ (cilindro)
n-pentano	46,225	0,96486687	3,27133717	0,9993	0,98031172	8,74419418	0,9995
n-hexano	50,388	0,97360769	4,06442402	0,9994	0,98556944	10,1498561	0,9998
n-nonano	54,425	0,94903081	2,27542399	0,9947	0,97362549	5,04778341	0,9998
n-decano	54,245	0,94970749	2,2752924	0,9950	0,98852243	12,1499729	0,9999
n-undecano	55,548	0,97358923	3,81072022	0,9989	0,97413944	4,80854099	0,9975
n-dodecano	55,224	0,97312058	3,76085946	0,9995	0,97417248	5,06842951	0,9988

Tabla 3.4: Valores de los parámetros del ajuste exponencial de los cálculos SGT  $\gamma(R_s) = \gamma_{plano} (1 - A^{BR_s})$  para una temperatura de trabajo  $T = 298$  K.

Las áreas efectivas de las cabezas de los surfactantes cuyo número de grupos etoxi (EO) son mayores a cinco fueron calculados usando las correlaciones de Danov et al. (2018), mientras que para  $EO = 4$  se realizó una extrapolación con las funciones de Danov et al. Gráficamente, se obtiene:

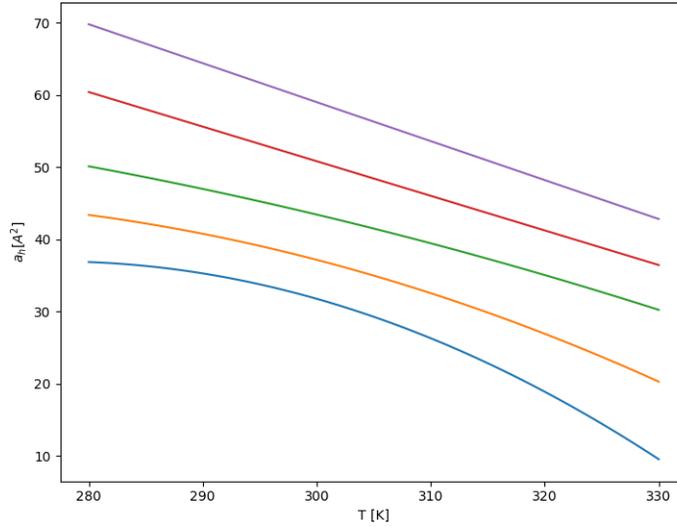


Figura 3.1: Variación del área seccional de diversas cabezas de surfactante ( $E_4$ - línea azul,  $E_5$ - línea naranja,  $E_6$ - línea verde,  $E_7$  - línea roja,  $E_8$  - línea púrpura) con respecto a la temperatura.

Se recomienda no extrapolar los valores de  $a_h$ , ya que a temperaturas fuera de los valores ajustados las áreas pueden volverse negativas como se observa en la tendencia de las curvas en la figura 3.1. Finalmente, las funciones utilizadas son:

$$a_h \left[ \text{Å}^2 \right] (T, n_{EO} = 4) = 30,4 \left( 1 - 1,67 \times 10^{-2} (T - 303) - 3,2 \times 10^{-4} (T - 303)^2 \right) \quad (3.3)$$

$$a_h \left[ \text{Å}^2 \right] (T, n_{EO} = 5) = 35,9 \left( 1 - 1,23 \times 10^{-2} (T - 303) - 1,4 \times 10^{-4} (T - 303)^2 \right) \quad (3.4)$$

$$a_h \left[ \text{Å}^2 \right] (T, n_{EO} = 6) = 42,3 \left( 1 - 1,23 \times 10^{-2} (T - 303) - 1,4 \times 10^{-4} (T - 303)^2 \right) \quad (3.5)$$

$$a_h \left[ \text{Å}^2 \right] (T, n_{EO} = 7) = 49,4 \left( 1 - 9,7 \times 10^{-3} (T - 303) \right) \quad (3.6)$$

$$a_h \left[ \text{Å}^2 \right] (T, n_{EO} = 8) = 57,4 \left( 1 - 9,4 \times 10^{-3} (T - 303) \right) \quad (3.7)$$

### 3.2. Sistema alcano + agua: equilibrio de fases, tensión interfacial y tensión de superficies curvadas

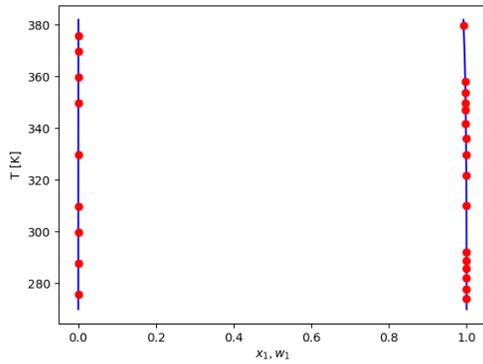
Durante los cálculos preliminares se investigó el uso del radio de tensión  $R_s$  dado por las ecuaciones 2.150 y 2.151, pero los valores obtenidos para sistemas esféricos eran negativos. Es por ello que se optó por ocupar al radio equimolar  $R_\rho$  como radio divisor de la interfase, es decir:

$$R_s \approx R_\rho \quad (3.8)$$

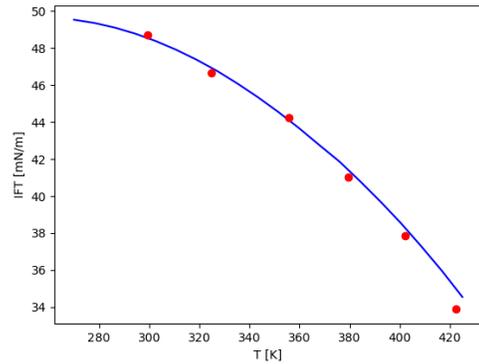
Esto constituye una aproximación de orden cero de la tensión interfacial, pero como se demostrará

a continuación, los resultados obtenidos comprenden una aproximación cualitativamente similar a los valores predichos por la ecuación de Tolman, con la ventaja de no requerir un parámetro ajustable o desconocido  $\delta_T$ .

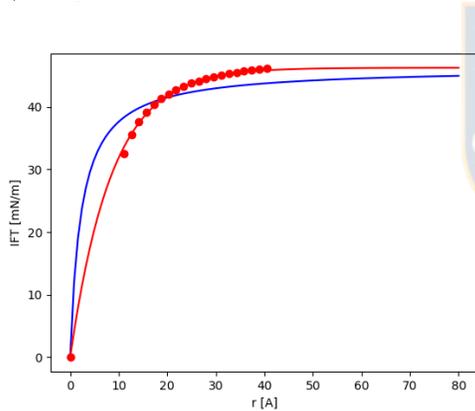
A continuación, mostraremos los gráficos del equilibrio de fases y la tensión interfacial de superficies planas y curvas para los distintos sistemas de alcnao + agua considerados en este estudio.



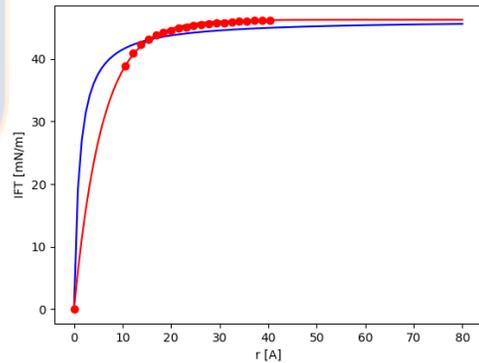
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema. (— - predicción SAFT VR-Mie, ● - NIST)



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))

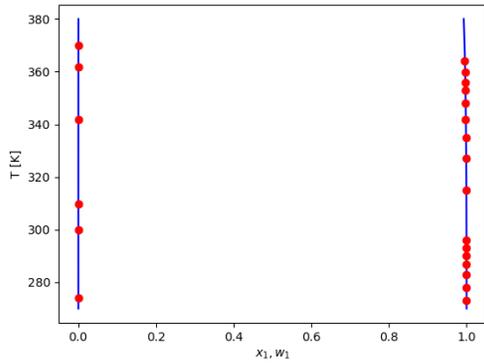


(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-pentano en un entorno acuoso a  $298 K$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

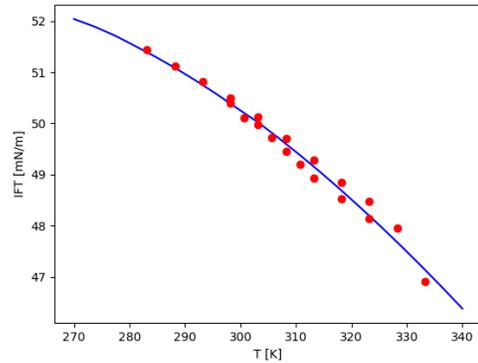


(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-pentano en un entorno acuoso a  $298 K$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

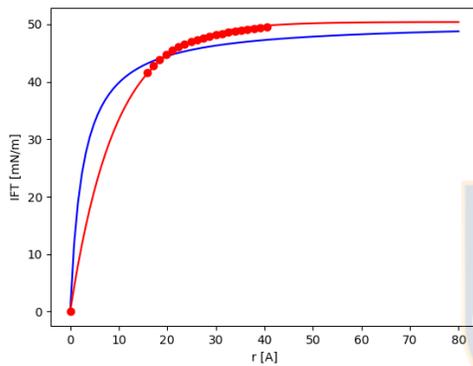
Figura 3.2: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-pentano + agua a  $P = 1,0 atm$ .



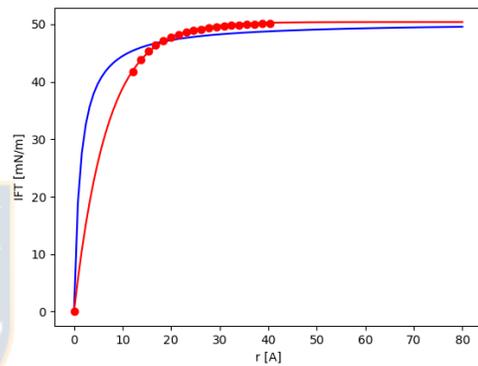
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema. (— - predicción SAFT VR-Mie, ● - NIST)



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))

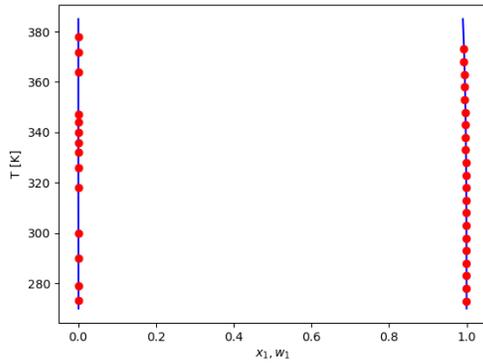


(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-hexano en un entorno acuoso a  $298 K$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

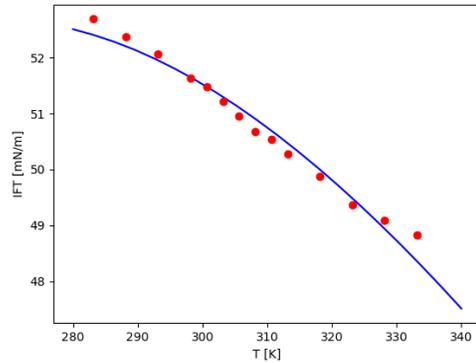


(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-hexano en un entorno acuoso a  $298 K$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

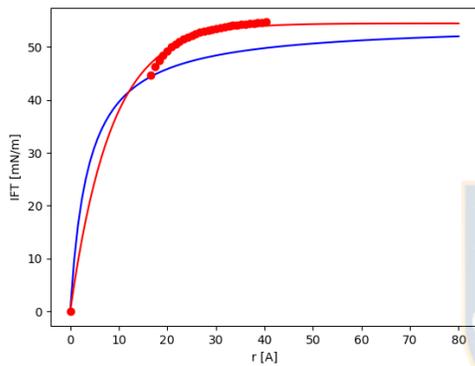
Figura 3.3: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-hexano + agua a  $P = 1,0 atm$ .



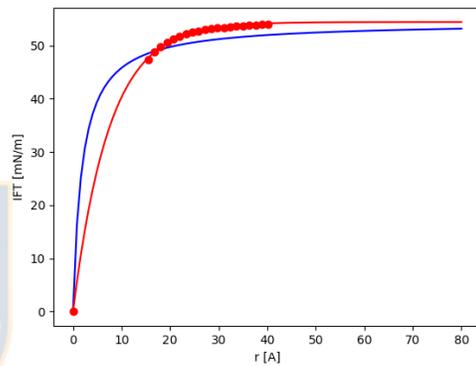
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema. (— - predicción SAFT VR-Mie, ● - NIST)



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))

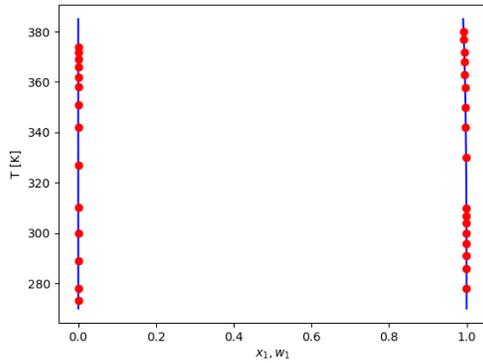


(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-nonano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

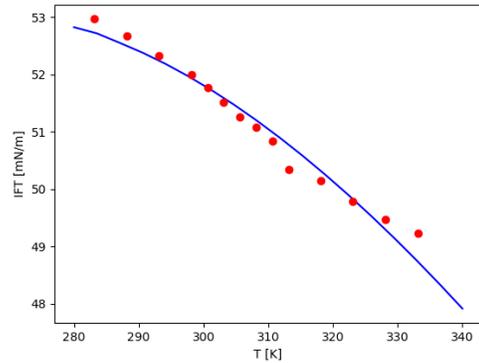


(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-nonano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

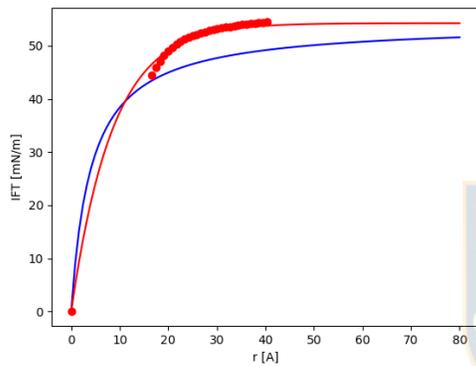
Figura 3.4: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-nonano + agua a  $P = 1,0\text{ atm}$ .



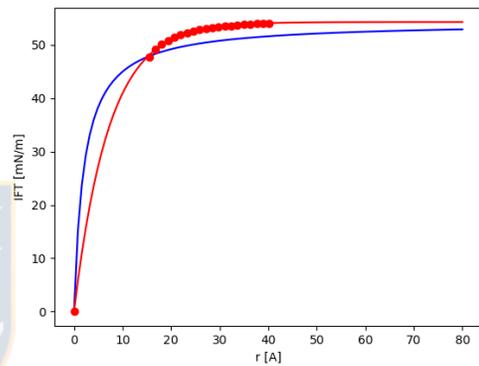
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema.  
(— - predicción SAFT VR-Mie, ● - NIST)



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))

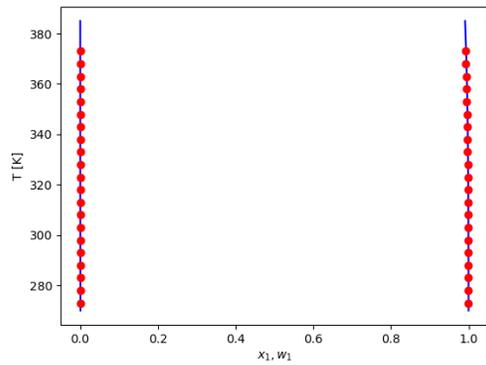


(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-decano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

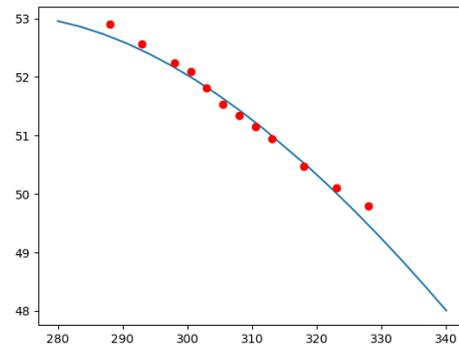


(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-decano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

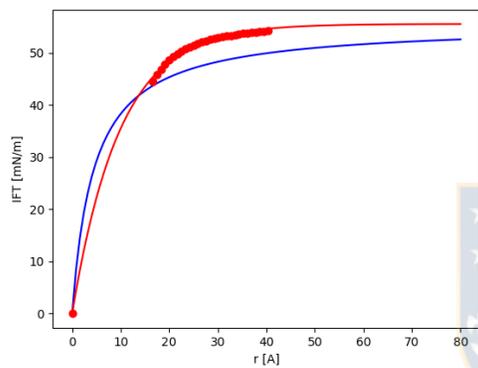
Figura 3.5: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-decano + agua a  $P = 1,0\text{ atm}$ .



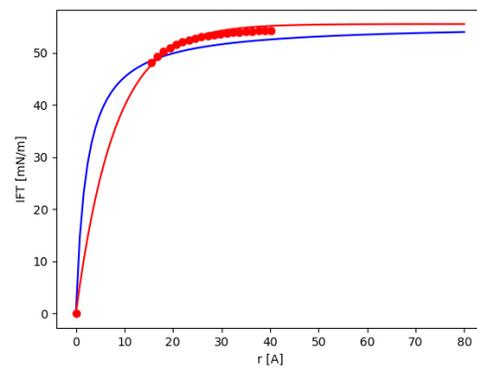
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema. (— - predicción SAFT VR-Mie, ● - NIST)



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))

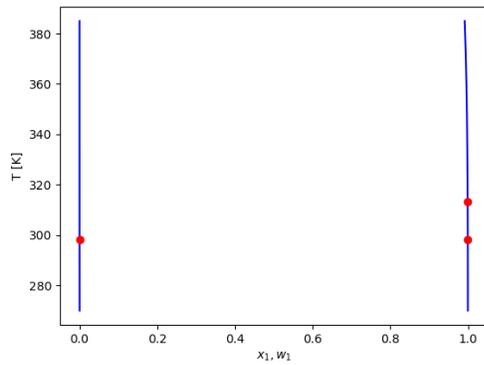


(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-undecano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

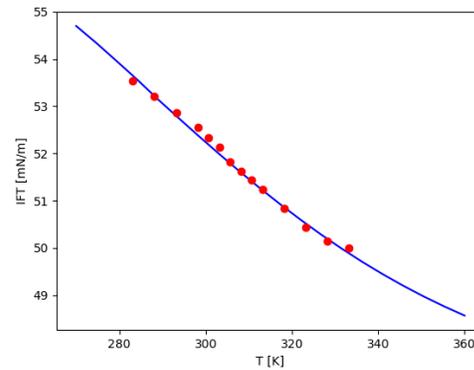


(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-undecano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

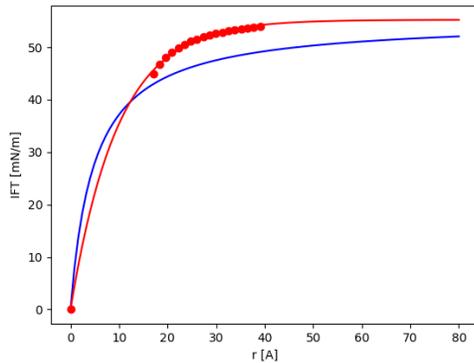
Figura 3.6: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-undecano + agua a  $P = 1,0\text{ atm}$ .



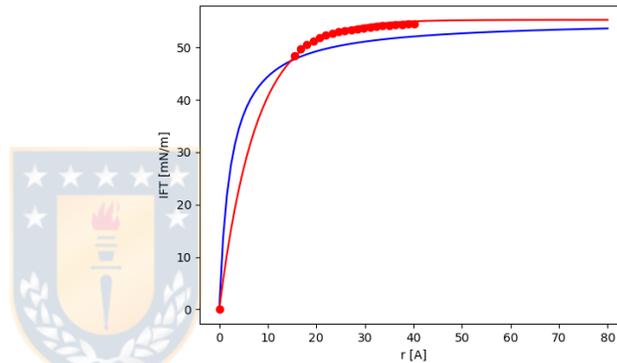
(a) Diagrama de equilibrio líquido-líquido  $Tx$  del sistema. (— - predicción SAFT VR-Mie, ● - Shaw et al. (2006))



(b) Cambio de la tensión interfacial líquido-líquido con la temperatura. (— - predicción SGT con  $\beta_{ij}$  ajustado, ● - Zeppieri (2001))



(c) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota esférica rica en n-dodecano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).



(d) Variación de la tensión interfacial con el radio de tensión de una gota cilíndrica rica en n-undecano en un entorno acuoso a  $298\text{ K}$  (— ecuación de Tolman, ● - cálculos SGT, — - ajuste de los puntos SGT).

Figura 3.7: Resultados de los cálculos de equilibrio termodinámico y SGT para el sistema n-dodecano + agua a  $P = 1,0\text{ atm}$ .

El ajuste de la función exponencial da resultados cuantitativamente satisfactorios como se puede observar en las desviaciones presentadas en la tabla 3.4. Sin embargo, gráficamente se puede comprobar en las figuras desde la 3.2 hasta la 3.7 que el ajuste funciona mejor para algunos sistemas: esto depende exclusivamente del rango de radios por sobre el cual se realicen los cálculos de la teoría del gradiente. Se comprobó mediante ensayo y error que para los cálculos SGT con radios más pequeños al radio del dominio crítico considerado en este trabajo ( $30\text{ \AA}$ ), los perfiles de densidad en los extremos de la gota se desvían apreciablemente de los valores del equilibrio. Asimismo, se optó por dejar un límite superior para los radios del cálculo de la tensión, basados en la observación que a un radio del dominio mayor de  $80\text{ \AA}$  la desviación de la tensión interfacial se acerca bastante al valor en la interfase plana, por lo que cálculos para radios más grandes sólo contribuyen a extender los tiempos de cálculo sin mejorar apreciablemente el ajuste exponencial.

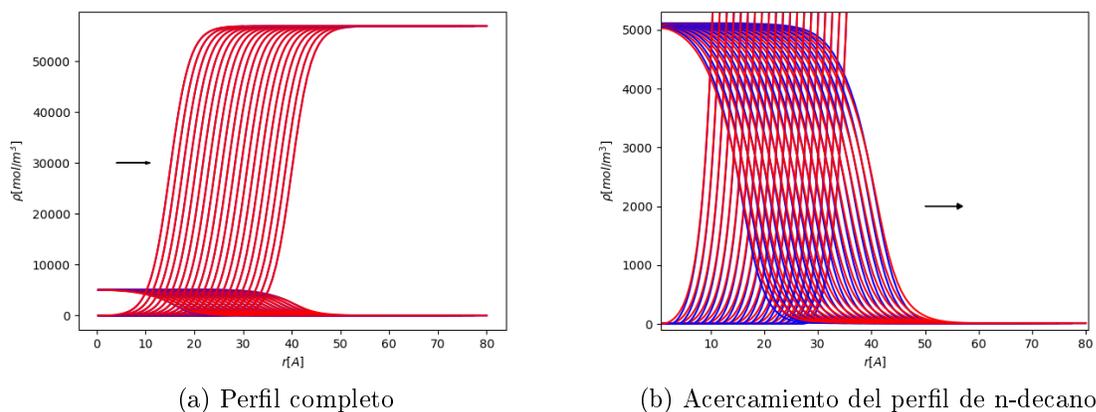
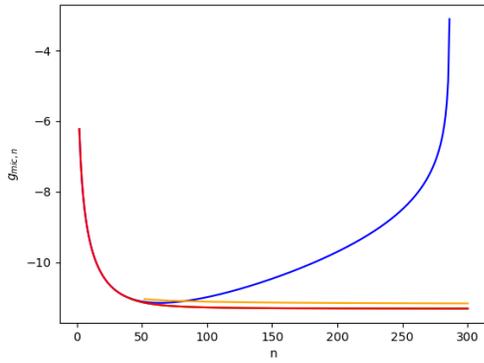


Figura 3.8: Perfiles de densidad molar para gotas de una solución acuosa de n-decano a  $T = 298 K$  (— coordenadas cilíndricas, — - coordenadas esféricas) en función del radio del dominio utilizado para modelar cada gota. Las flechas indican la dirección del aumento del radio de la gota. Radio mínimo:  $30 \text{ \AA}$ , Radio máximo:  $80 \text{ \AA}$ .

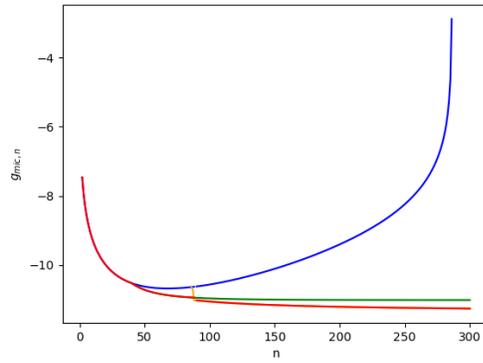
Analizando las curvas de densidad molar (figura 3.8), se puede comprobar que a mayores radios de dominio para las gotas, el cambio en el perfil de densidad entre una gota esférica y una gota cilíndrica es menor. Esto se traduce en que ambas curvas de tensión interfacial versus radio de gota se acerquen al mismo valor límite, i.e. la tensión interfacial de una interfase plana.

### 3.3. Comparación de teorías termodinámicas de micelización

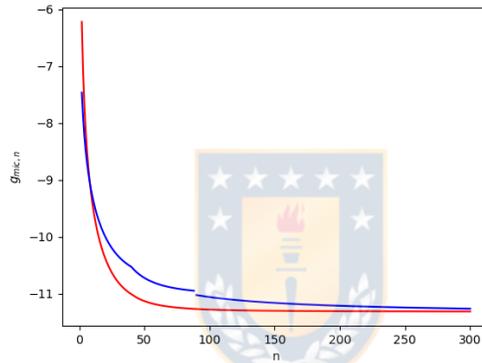
El componente principal que sustenta a la teoría termodinámica de micelización es la energía libre de micelización en función del número de agregación: una vez obtenida la curva de  $g_{mic}$  vs  $n$ , se puede calcular para cada concentración total de surfactante  $X$  la concentración de surfactante disuelto  $X_1$  mediante la resolución de la ecuación 2.12, y subsecuentemente, las concentraciones micelares, los números de agregación medios, etc. Es por ello que en esta sección discutimos los cambios producidos por la modificación de la teoría de micelización, así como las consecuencias que esto trae en el cálculo de la concentración micelar crítica.



(a) Curva de energía de micelización: modelo clásico (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).

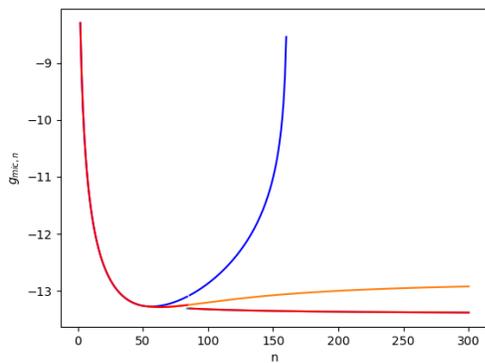


(b) Curva de energía de micelización: modificación SGT (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).

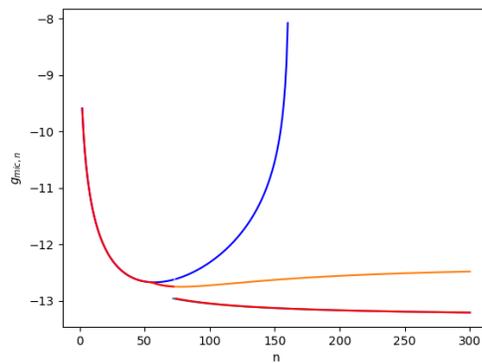


(c) Comparación entre la energía mínima de micelización adimensional según el número de agregación para ambos modelos (— - modelo original, — - modelo modificado con SGT).

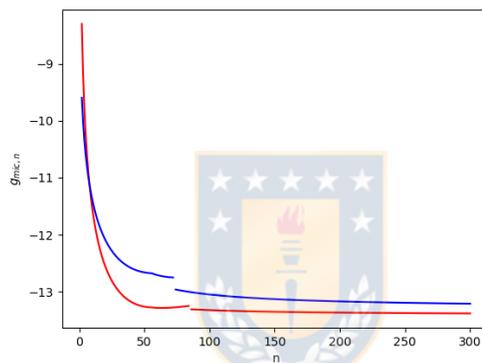
Figura 3.9: Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante  $C_{10}E_4$ .



(a) Curva de energía de micelización: modelo clásico (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).

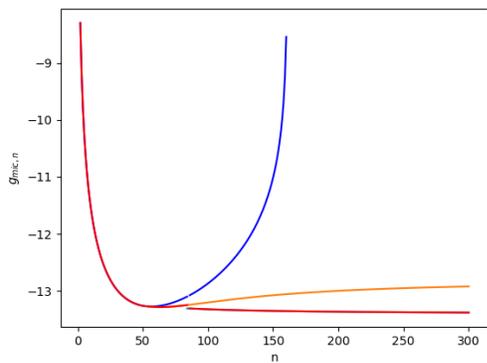


(b) Curva de energía de micelización: modificación SGT (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).

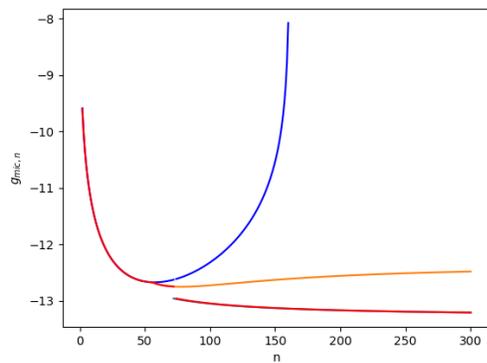


(c) Comparación entre la energía mínima de micelización adimensional según el número de agregación para ambos modelos (— - modelo original, — - modelo modificado con SGT).

Figura 3.10: Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante  $C_{12}E_4$ .

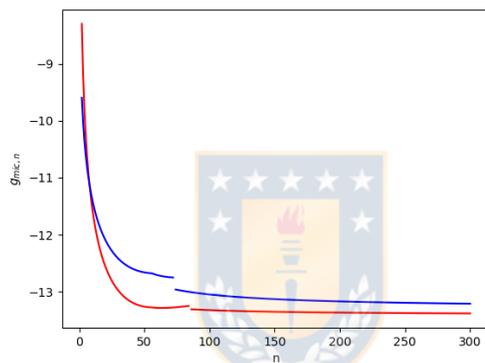


(a) Curva de energía de micelización: modelo clásico (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).



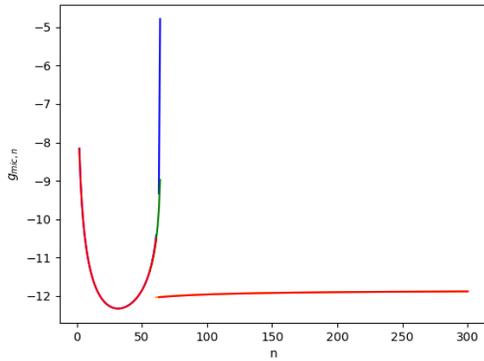
4

(b) Curva de energía de micelización: modificación SGT (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).

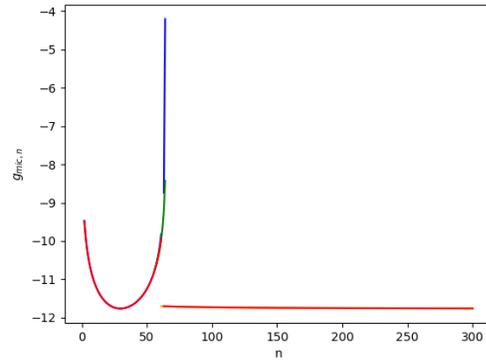


(c) Comparación entre la energía mínima de micelización adimensional según el número de agregación para ambos modelos (— - modelo original, — - modelo modificado con SGT).

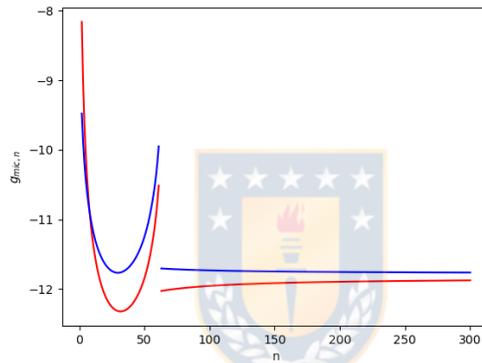
Figura 3.11: Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante  $C_{12}E_6$ .



(a) Curva de energía de micelización: modelo clásico (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).



(b) Curva de energía de micelización: modificación SGT (— - micela esférica, — - micela esferocilíndrica, — - micela elipsoidal prolatada, — - energía mínima total).



(c) Comparación entre la energía mínima de micelización adimensional según el número de agregación para ambos modelos (— - modelo original, — - modelo modificado con SGT).

Figura 3.12: Diferencia de la energía libre de micelización para el surfactante  $C_{12}E_8$ .

En las figuras desde la 3.9 hasta la figura 3.12 se observan inicios y términos abruptos de las curvas de energía. Por ejemplo, en la figura 3.12 la curva de las micelas esferocilíndricas empieza desde números de agregación cercanos a 70. Esto ocurre porque se consideró el número de agregación mínimo para el número de agregación de ambos constituyentes (los casquetes esféricos y el cilindro) sea mayor a cero.

El efecto de la modificación propuesta en este trabajo sobre la energía de micelización es cualitativamente similar en los surfactantes estudiados como se puede observar en las imágenes desde 3.9 hasta la figura 3.12, y se pueden dividir en los siguientes puntos:

- La energía de micelización para números de agregación pequeños es menor para el modelo SGT que para el modelo clásico.
- La energía de micelización para números de agregación medianos-mayores ( $n > 10$ ) es mayor para el modelo SGT que para el modelo clásico.
- Las transiciones de morfologías micelares se conserva en ambos modelos, con algunos despla-

Surfactante	$\rho^{25^\circ C} \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$	CMC [mM] (experimental)	CMC [mM] (modelo clásico)	$\Delta CMC \%$	CMC [mM] (modelo modificado)	$\Delta CMC \%$
$C_{10}E_4$	960,0	0,680	0,223	67,2	0,248	63,5
$C_{12}E_4$	946,0	0,064	0,0147	77,0	0,0229	64,2
$C_{12}E_6$	1000	0,087	0,0255	70,7	0,0355	59,2
$C_{12}E_8$	988,0	0,109	0,056	48,6	0,111	1,83

Tabla 3.5: Concentraciones micelares críticas y densidades a 298 K obtenidas para diversos surfactantes  $C_iE_j$  por cada modelo versus valores experimentales (Rosen y Kunjappu, 2012).

mientos menores en los números de agregación donde ocurren las transiciones de forma (e.g., en la tercera figura del conjunto 3.11, la transición de micelas elipsoidales prolatadas a micelas esferocilíndricas ocurre para números de agregación más pequeños en la teoría modificada con respecto a la teoría clásica).

El segundo punto descrito anteriormente es el principal responsable de que en el modelo modificado el CMC sea mayor con respecto al modelo clásico. Un aumento general en la energía libre de micelización significa que a las moléculas de surfactante “les cuesta” mucho más asociarse en micelas y por lo tanto, al no ser tan favorable energéticamente el estado micelar, el surfactante se mantiene disuelto en agua a concentraciones mucho mayores antes de que vuelva a ser favorable asociarse en forma de micelas. Un resumen de los CMC calculados para los surfactantes estudiados se presenta en la tabla 3.5.

De la tabla 3.5 se desprende que ambos modelos de termodinámica de micelización siguen la tendencia cualitativa de la dependencia del CMC en función del número de carbonos en la cola y el número de grupos etoxi en la cabeza del surfactante, pero el modelo modificado presenta una mejora de los valores reales de hasta un 5 % en el peor de los casos. La radical fluctuación de porcentajes para ambos modelos es explicado por la figura 16 del paper de Nagarajan et al. (1991): el modelo presenta la tendencia cualitativa para el comportamiento del CMC con el cambio de número de grupos etoxi, pero se acerca más a un cierto número para alejarse nuevamente de la tendencia experimental.

### 3.4. Isotermas de la interfase aire-agua

En esta sección comparamos el efecto de la modificación de la teoría con respecto al modelo clásico en el cálculo de la isoterma. En este trabajo utilizamos la isoterma de Nikas et al. (1992) por sobre de la de Cho et al. (2018) por el hecho de que la primera ha sido utilizada directamente con la teoría termodinámica de micelización. Sumado a esto, la cantidad de parámetros a ajustar en ambas teorías es el mismo: aparte del área de la cabeza  $a_i$ , en el caso de la teoría de Nikas et al. se ajusta  $\Delta\mu^0$  mientras que en la teoría de Cho et al. se ajusta  $g_{head}$ . Los datos experimentales para el ajuste de las isotermas de  $C_{12}E_6$  y  $C_{12}E_8$  fueron extraídos del trabajo de Nikas et al. (1992). Para las isotermas de  $C_{10}E_4$  y  $C_{12}E_4$ , se utilizaron los datos obtenidos por Lin et al. (2003).

En el trabajo de Nikas et al. se menciona que el parámetro  $\Delta\mu^0$  se ajusta ajustando la tensión predicha por la isoterma a un punto arbitrario y diluido (e.g.,  $X = 10^{-6}$ ). Sin embargo, como se puede apreciar en las figuras 3.13, a excepción del  $C_{10}E_4$ , las pendientes del régimen pre-CMC no coinciden

con la curva experimental, por lo que un ajuste de distintos puntos arbitrarios conducirá a distintos resultados. Sumado a esto, se comprobó numéricamente que cambiar los valores de  $a_i$  sólo desplaza a la curva verticalmente sin cambiar su pendiente. Es por ello que se resolvió que para los otros tres compuestos estudiados se ajustó  $\Delta\mu^0$  con el modelo clásico de manera visual para que coincida con la tensión interfacial en el régimen post-CMC, y se mantuvieron los mismos parámetros para el modelo clásico y para la versión modificada con SGT.

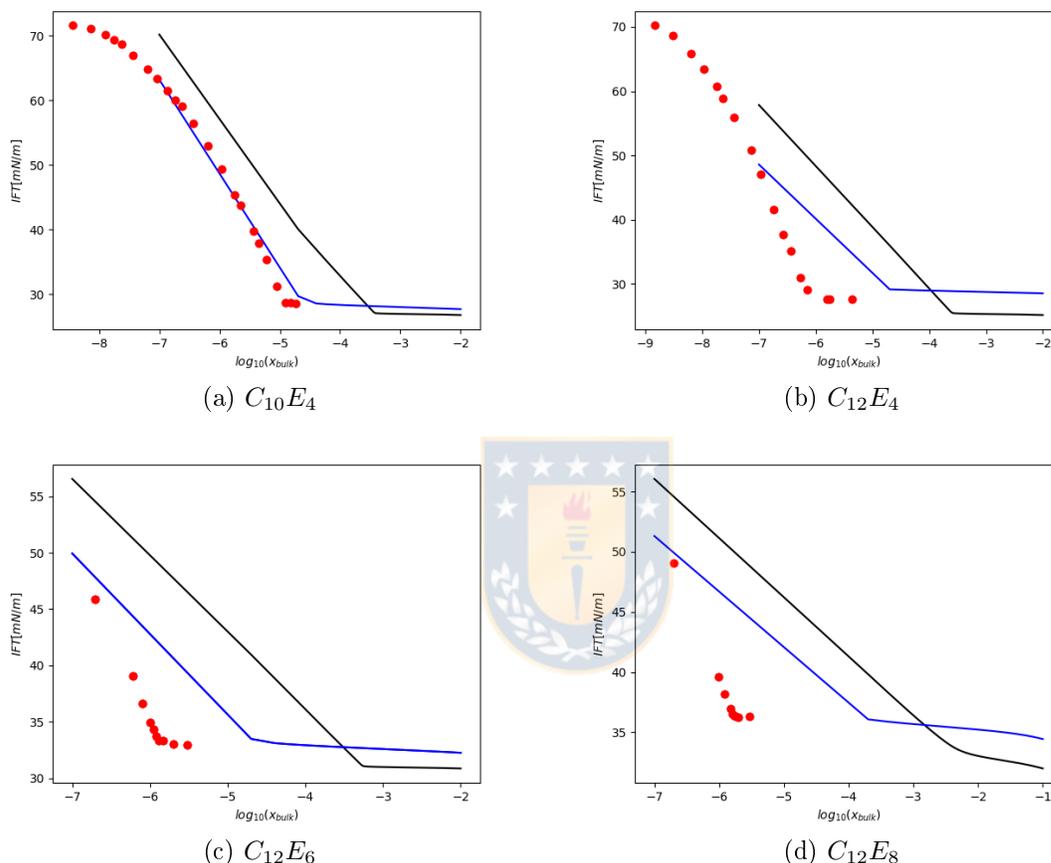


Figura 3.13: Isotermas de la interfase aire-agua a  $T = 298\text{ K}$  para distintos surfactantes (● - datos experimentales, — - isoterma de Nikas et al. acoplada a la teoría clásica, — - isoterma de Nikas et al. acoplada a la teoría modificada con SGT).

Como se puede observar en las figuras 3.13, la tendencia de cambio en las isotermas predichas es la misma para los cuatro surfactantes estudiados: el modelo modificado sobrepredice la fracción molar que define al CMC con respecto al modelo clásico por aproximadamente un orden de magnitud, y la tensión predicha por el modelo SGT en el régimen pre-CMC es mayor al modelo clásico. Sin embargo, los valores de CMC correspondientes con las isotermas no se alinean con los valores mostrados en la tabla. En comparación de las isotermas obtenidas en comparación a las isotermas obtenidas por Nikas et al. (1992) que fueron obtenidas acoplando el modelo de termodinámica micelar de Puvvada et al. (1990), se concluye que el cambio de la pendiente en el régimen pre-CMC depende exclusivamente del modelo de

micelización utilizado (específicamente, en el modelo de energía conformacional) y por consiguiente, se recomienda no recurrir al modelo de micelización clásico a excepción de que sean surfactantes pequeños como el  $C_{10}E_4$ , o en el caso de no contar con información acerca de la cola del surfactante utilizado, a saber, colas de alcanos ramificados u otras moléculas hidrofóbicas.

Como última comparación, de las figuras 3.13 se rescata que la modificación SGT si bien retiene la forma cualitativa de la isoterma, empeora la predicción cuantitativa apreciablemente.



## Capítulo 4

# Conclusiones

Inspirado en la capacidad predictiva de la teoría del gradiente para el modelado de interfases fluidas y en los trabajos precedentes en el área de micelización, en este trabajo se evaluó el efecto de modificar la teoría termodinámica de micelización mediante el uso de la teoría del gradiente cuadrado, con el propósito de estudiar el efecto de la curvatura de la interfase líquido-líquido de una micela en el cálculo y predicción de las propiedades de los surfactantes relevantes en la industria.

Mediante el uso de la ecuación de estado molecular SAFT-VR Mie, se obtuvieron resultados cualitativamente satisfactorios para la predicción de las fracciones molares, y cuantitativamente satisfactorios para las tensiones interfaciales de la interfase plana (menores a 9%) en el equilibrio líquido-líquido de soluciones acuosas de alcanos, por lo tanto se concluye que la SAFT-VR Mie es una ecuación de estado apta para modelar este tipo de sistemas.

Los cálculos de las tensiones interfaciales del equilibrio líquido-líquido para la mezcla alcanos + agua mediante la teoría del gradiente en coordenadas esféricas y cilíndricas es cualitativamente similar a la predicción de la ecuación de Tolman, pero la metodología propuesta posee la ventaja de prescindir del conocimiento de la longitud de Tolman  $\delta_T$ . La ecuación de ajuste exponencial creada en este trabajo demuestra ser una excelente alternativa para ajustar los datos obtenidos por la teoría del gradiente en ambas geometrías ( $R^2 > 0,995$ ).

Las predicciones de la teoría termodinámica de micelización sobrepredicen los valores de la energía de micelización debido al incremento en la predicción de la tensión interfacial, generando que la predicción de la concentración micelar crítica aumente con respecto al modelo clásico. Los valores de CMC predichos con la teoría modificada mejoran con respecto al modelo clásico hasta en un 5% en el peor de los casos.

El modelo modificado sobrepredice la tensión interfacial de la interfase agua-aire con respecto al modelo clásico, generando un alejamiento de la isoterma teórica de los datos experimentales. Dada esta marcada tendencia en todos los surfactantes estudiados, se concluye que la combinación del modelo modificado junto con la isoterma de Nikas et al. no es la indicada para la predicción de las propiedades interfaciales de la interfase aire-agua.

En vista del trabajo realizado y los antecedentes bibliográficos existentes, se recomienda para futuros trabajos focalizados en innovar en la modelación predictiva de los surfactantes incorporar la rigidez de la cola del surfactante los enlaces en el modelo analítico en la energía de deformación, crear un modelo basado en un funcional de energía que incorpore directamente la anisotropía de la interfase

micelar y el efecto de la cabeza del surfactante simultáneamente, e incorporar en el modelo el cambio de las propiedades de la solución por la adición de sales u otros hidrocarburos.



# Bibliografía

- [1] Abolala, M., Peyvandi, K., & Varaminian, F. (2015). Modeling the viscosity of pure imidazolium-based ionic liquids using SAFT-VR-Mie EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 394, 61-70.
- [2] Abraham, M. H. (1984). Thermodynamics of solution of homologous series of solutes in water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80(1), 153-181.
- [3] Alonso, G., Chaparro, G., Cartes, M., Müller, E. A., & Mejía, A. (2020). Probing the interfacial behavior of Type IIIa binary mixtures along the three-phase line employing molecular thermodynamics. *Molecules*, 25(7), 1499.
- [4] Asakawa, T., Johten, K., Miyagishi, S., & Nishida, M. (1985). Group contribution model of mixed micellization. 1. Prediction of critical micelle concentration in mixtures. *Langmuir*, 1(3), 347-351.
- [5] Baghban, A., Sasanipour, J., Sarafbidabad, M., Piri, A., & Razavi, R. (2018). On the prediction of critical micelle concentration for sugar-based non-ionic surfactants. *Chemistry and physics of lipids*, 214, 46-57.
- [6] Bahadori, A., Vuthaluru, H. B., Tadé, M. O., & Mokhatab, S. (2008). Predicting water-hydrocarbon systems mutual solubility. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(12), 1743-1747.
- [7] Barker, J. A., & Henderson, D. (1967). Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal of chemical physics*, 47(11), 4714-4721.
- [8] Ben-Shaul, A., Szeleifer, I., & Gelbart, W. M. (1985). Chain organization and thermodynamics in micelles and bilayers. I. Theory. *The Journal of chemical physics*, 83(7), 3597-3611.
- [9] Blankshtein, D., Thurston, G. M., & Benedek, G. B. (1986). Phenomenological theory of equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions. *The Journal of chemical physics*, 85(12), 7268-7288.
- [10] Bymaster, A., & Chapman, W. G. (2010). An i SAFT density functional theory for associating polyatomic molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(38), 12298-12307.
- [11] Cahn, J. W., & Hilliard, J. E. (1958). Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2), 258-267.

- [12] Cao, W., Knudsen, K., Fredenslund, A., & Rasmussen, P. (1993). Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(9), 2088-2092.
- [13] Carey, B. S., Scriven, L. E., & Davis, H. T. (1978). On gradient theories of fluid interfacial stress and structure. *The Journal of Chemical Physics*, 69(11), 5040-5049.
- [14] Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., & Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(8), 1709-1721.
- [15] Cho, H. J., Sresht, V., & Wang, E. N. (2018). Predicting Surface Tensions of Surfactant Solutions from Statistical Mechanics. *Langmuir*, 34(6), 2386-2395.
- [16] Creton, B., Nieto-Draghi, C., & Pannacci, N. (2012). Prediction of surfactants' properties using multiscale molecular modeling tools: A review. *Oil & Gas Science and Technology Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(6), 969-982.
- [17] Cripwell, J. T., Smith, S. A., Schwarz, C. E., & Burger, A. J. (2018). SAFT-VR Mie: Application to phase equilibria of alcohols in mixtures with n-alkanes and water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(29), 9693-9706.
- [18] Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Stoyanov, S. D., Cook, J. L., & Stott, I. P. (2019). Analytical modeling of micelle growth. 2. Molecular thermodynamics of mixed aggregates and scission energy in wormlike micelles. *Journal of colloid and interface science*, 551, 227-241.
- [19] Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Stoyanov, S. D., Cook, J. L., Stott, I. P., & Pelan, E. G. (2018). Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions: Quantitative theory vs. experiment. *Advances in colloid and interface science*, 256, 1-22.
- [20] Davies J.T. (1957), A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface (Proceedings of the International Congress of Surface Activity)*: 426-38.
- [21] del Pozo, I., Cartes, M., Llovel, F., & Mejía, A. (2018). Densities and interfacial tensions for fatty acid methyl esters (from methyl formate to methyl heptanoate)+ water demixed mixtures at atmospheric pressure conditions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 121, 121-128.
- [22] Diamant, H., & Andelman, D. (1996). Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid-Fluid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 13732-13742.
- [23] Dufal, S., Papaioannou, V., Sadeqzadeh, M., Pogiatis, T., Chremos, A., Adjiman, C. S., ... & Galindo, A. (2014). Prediction of thermodynamic properties and phase behavior of fluids and mixtures with the SAFT- $\gamma$  Mie group-contribution equation of state. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(10), 3272-3288.
- [24] Enders, S., & Häntzschel, D. (1998). Thermodynamics of aqueous carbohydrate surfactant solutions. *Fluid phase equilibria*, 153(1), 1-21.

- [25] Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden, Daniel G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (obtenido 24 septiembre 2020).
- [26] Evans, R. (1979). The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in physics*, 28(2), 143-200.
- [27] Flory, P. J., & Volkenstein, M. (1969). Statistical mechanics of chain molecules.
- [28] Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6), 1086-1099.
- [29] Fu, Y. H., & Sandler, S. I. (1995). A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures. *Industrial & engineering chemistry research*, 34(5), 1897-1909.
- [30] García-Lisbona, M. N., Galindo, A., Jackson, G., & Burgess, A. N. (1998). An examination of the cloud curves of liquid– liquid immiscibility in aqueous solutions of alkyl polyoxyethylene surfactants using the SAFT-HS approach with transferable parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 120(17), 4191-4199.
- [31] Garrido, J. M., Mejía, A., Pineiro, M. M., Blas, F. J., & Müller, E. A. (2016). Interfacial tensions of industrial fluids from a molecular-based square gradient theory. *AIChE Journal*, 62(5), 1781-1794.
- [32] Griffin, W.C. (1949). Classification of surface-active agents by "HLB". *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311-326. Gross, J. (2009). A density functional theory for vapor-liquid interfaces using the PCP-SAFT equation of state. *The Journal of chemical physics*, 131(20), 204705.
- [33] Gruen, D. W. (1985). A model for the chains in amphiphilic aggregates. 1. Comparison with a molecular dynamics simulation of a bilayer. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(1), 146-153.
- [34] Haghtalab, A., & Panah, H. S. (2015). Modeling cloud point of soluble polymers in supercritical carbon dioxide uid using PCP-SAFT equation of statean application in enhanced oil recovery. *The Journal of Supercritical Fluids*, 97, 45-50.
- [35] Hildebrand, J. H., and R. L. Scott. "Solutions of nonelectrolytes." *Annual Review of Physical Chemistry* 1.1 (1950): 75-92.
- [36] Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2008, January). Recent advances in surfactant EOR. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- [37] Horsch, M., Hasse, H., Shchekin, A. K., Agarwal, A., Eckelsbach, S., Vrabec, J., ... & Jackson, G. (2012). Excess equimolar radius of liquid drops. *Physical Review E*, 85(3), 031605.
- [38] Hurter, P. N., Scheutjens, J. M., & Hatton, T. A. (1993). Molecular modeling of micelle formation and solubilization in block copolymer micelles. 1. A self-consistent mean-field lattice theory. *Macromolecules*, 26(21), 5592-5601.

- [39] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., & Ninham, B. W. (1976). Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72, 1525-1568.
- [40] Iyer, J. J. K. (2013). Modeling the micellization behavior of fluorosurfactants using molecular-thermodynamic theory (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- [41] Jain, S., Dominik, A., & Chapman, W. G. (2007). Modified interfacial statistical associating fluid theory: A perturbation density functional theory for inhomogeneous complex fluids. *The Journal of chemical physics*, 127(24), 244904.
- [42] Jones, J. E. (1924). On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738), 441-462.
- [43] Jones, J. E. (1924). On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738), 463-477.
- [44] Katritzky, A. R., Pacureanu, L. M., Slavov, S. H., Dobchev, D. A., & Karelson, M. (2008). QSPR study of critical micelle concentrations of nonionic surfactants. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(23), 9687-9695.
- [45] Katritzky, A. R., Pacureanu, L. M., Slavov, S. H., Dobchev, D. A., Shah, D. O., & Karelson, M. (2009). QSPR study of the first and second critical micelle concentrations of cationic surfactants. *Computers & Chemical Engineering*, 33(1), 321-332.
- [46] Katritzky, A. R., Pacureanu, L., Dobchev, D., & Karelson, M. (2007). QSPR study of critical micelle concentration of anionic surfactants using computational molecular descriptors. *Journal of chemical information and modeling*, 47(3), 782-793.
- [47] Klink, C., Planková, B., & Gross, J. (2015). Density functional theory for liquid-liquid interfaces of mixtures using the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16), 4633-4642.
- [48] Kralova, I., & Sjöblom, J. (2009). Surfactants used in food industry: a review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(9), 1363-1383.
- [49] Kuznetsov, V. S., Blinov, A. P., Usol'tseva, N. V., & Anan'eva, G. A. (2007). Surface tension anisotropy in the mechanics of ellipsoidal micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 69(5), 627-631.
- [50] Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C. S., Müller, E. A., & Jackson, G. (2013). Accurate statistical associating uid theory for chain molecules formed from Mie segments. *The Journal of chemical physics*, 139(15), 154504.
- [51] Lafitte, T., Bessieres, D., Piñeiro, M. M., & Daridon, J. L. (2006). Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *The Journal of chemical physics*, 124(2), 024509.

- [52] Lakkas, A. T., Sgouros, A. P., & Theodorou, D. N. (2019). Self-Consistent Field Theory Coupled with Square Gradient Theory of Free Surfaces of Molten Polymers and Compared to Atomistic Simulations and Experiment. *Macromolecules*, 52(14), 5337-5356.
- [53] Leermakers, F. A. M., van der Schoot, P. P. A. M., & Lyklema, J. (1989). The equilibrium structure of micelles. In *Surfactants in Solution* (pp. 43-60). Springer, Boston, MA.
- [54] Li, X. S., Lu, J. F., & Li, Y. G. (2000). Study on ionic surfactant solutions by SAFT equation incorporated with MSA. *Fluid phase equilibria*, 168(1), 107-123.
- [55] Li, X. S., Lu, J. F., Li, Y. G., & Liu, J. C. (1998). Studies on UNIQUAC and SAFT equations for nonionic surfactant solutions. *Fluid phase equilibria*, 153(2), 215-229.
- [56] Lin, S. Y., Lee, Y. C., Yang, M. W., & Liu, H. S. (2003). Surface equation of state of nonionic C<sub>m</sub>E<sub>n</sub> surfactants. *Langmuir*, 19(8), 3164-3171.
- [57] Lindvig, T., Michelsen, M. L., & Kontogeorgis, G. M. (2002). A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 203(1-2), 247-260.
- [58] Llovel, F., Marcos, R. M., & Vega, L. F. (2013). Free-volume theory coupled with soft-SAFT for viscosity calculations: comparison with molecular simulation and experimental data. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(27), 8159-8171.
- [59] Lötgering-Lin, O., & Gross, J. (2015). Group contribution method for viscosities based on entropy scaling using the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(32), 7942-7952.
- [60] Malijevský, A., & Jackson, G. (2012). A perspective on the interfacial properties of nanoscopic liquid drops. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(46), 464121.
- [61] Manojlović, Jelena Ž. "The Krafft temperature of surfactant solutions." *Thermal Science* 16. Suppl. 2 (2012): 631-640. Marrero, J., & Gani, R. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183, 183-208.
- [62] Matsubara, H., et al. "Measurement of the surface tensions and the interfacial tensions of n-pentane-water and R 113-water systems." *International journal of thermophysics* 9.3 (1988): 409-424.
- [63] Mattei, M. (2014). *An Integrated Methodology for Emulsified Formulated Product Design*.
- [64] Mattei, M., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. (2013). Modeling of the critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants with an extended group-contribution method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(34), 12236-12246.
- [65] Medeiros, M. (2015). Liquid-liquid interfacial tensions of binary water-hydrocarbons mixtures via gradient theory and CPA equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 392, 65-73.

- [66] Mejía, A., Herdes, C., & Müller, E. A. (2014). Force fields for coarse-grained molecular simulations from a corresponding states correlation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(10), 4131-4141.
- [67] Mejía, A., Müller, E. A., & Chaparro Maldonado, G. (2021). SGTPy: A Python Code for Calculating the Interfacial Properties of Fluids Based on the Square Gradient Theory Using the SAFT-VR Mie Equation of State. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(3), 1244-1250.
- [68] Mejía, A., Segura, H., Cartes, M., & Coutinho, J. A. (2012). Vapor-liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions of the system hexane+ 2, 5-dimethylfuran. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2681-2688.
- [69] Mejía, Andrés, Erich A. Müller, and Gustavo Chaparro Maldonado. "SGTPy: A Python Code for Calculating the Interfacial Properties of Fluids Based on the Square Gradient Theory Using the SAFT-VR Mie Equation of State." *Journal of Chemical Information and Modeling* 61.3 (2021): 1244-1250.
- [70] Mie, G. (1903). Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper. *Annalen der Physik*, 316(8), 657-697.
- [71] Missel, P. J., Mazer, N. A., Benedek, G. B., Young, C. Y., & Carey, M. C. (1980). Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(9), 1044-1057.
- [72] Molyneux, P., Rhodes, C. T., & Swarbrick, J. (1965). Thermodynamics of micellization of N-alkyl betaines. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 1043-1052.
- [73] Mu, X., Frank, F., Alpak, F. O., & Chapman, W. G. (2017). Stabilized density gradient theory algorithm for modeling interfacial properties of pure and mixed systems. *Fluid Phase Equilibria*, 435, 118-130.
- [74] Mu, X., Frank, F., Riviere, B., Alpak, F. O., & Chapman, W. G. (2018). Mass-conserved density gradient theory model for nucleation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(48), 16476-16485.
- [75] Mu, X., Xi, S., Alpak, F. O., & Chapman, W. G. (2018). Modified density gradient theory for surfactant molecules applied to oil/water interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(22), 7643-7654.
- [76] Müller, E. A., & Mejía, A. (2017). Extension of the SAFT-VR Mie EoS to model homonuclear rings and its parametrization based on the principle of corresponding states. *Langmuir*, 33(42), 11518-11529.
- [77] Nagarajan, R., & Ruckenstein, E. (1979). Aggregation of amphiphiles as micelles or vesicles in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(3), 580-604.
- [78] Nagarajan, R., & Ruckenstein, E. (1991). Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 7(12), 2934-2969.

- [79] Nicolotti, O., Benfenati, E., Carotti, A., Gadaleta, D., Gissi, A., Mangiatordi, G. F., & Novellino, E. (2014). REACH and in silico methods: an attractive opportunity for medicinal chemists. *Drug Discovery Today*, 19(11), 1757-1768.
- [80] Nieto-Draghi, C., Fayet, G., Creton, B., Rozanska, X., Rotureau, P., de Hemptinne, J. C., ... & Adamo, C. (2015). A general guidebook for the theoretical prediction of physicochemical properties of chemicals for regulatory purposes. *Chemical reviews*, 115(24), 13093-13164.
- [81] Nikas, Y. J., Puvvada, S., & Blankschtein, D. (1992). Surface tensions of aqueous nonionic surfactant mixtures. *Langmuir*, 8(11), 2680-2689.
- [82] Novak, L. T. (2011). Fluid viscosity-residual entropy correlation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1).
- [83] Panah, H. S., Haghtalab, A., Abdollahi, M., Mohammadi, A. H., Ramjugernath, D., Nelson, W. M., & Hemmati, M. (2016). Experimental measurements and thermodynamic modeling of the cloud point pressure for solubility of copolymers of vinyl acetate and dibutyl maleate in supercritical CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria*, 425, 136-142.
- [84] Papaioannou, V., Lafitte, T., Avendano, C., Adjiman, C. S., Jackson, G., Müller, E. A., & Galindo, A. (2014). Group contribution methodology based on the statistical associating uid theory for heteronuclear molecules formed from Mie segments. *The Journal of chemical physics*, 140(5), 054107.
- [85] Pedersen, K. S. (1995). Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation. *SPE Production & Facilities*, 10(01), 46-49.
- [86] Pereira, L. M., Chapoy, A., & Tohidi, B. (2014, October). Vapor-liquid and liquid-liquid interfacial tension of water and hydrocarbon systems at representative reservoir conditions: Experimental and modelling results. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro.
- [87] Puvvada, S., & Blankschtein, D. (1990). Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *The Journal of chemical physics*, 92(6), 3710-3724.
- [88] Quiñones-Cisneros, S. E., Zéberg-Mikkelsen, C. K., Fernández, J., & García, J. (2006). General friction theory viscosity model for the PC-SAFT equation of state. *AIChE journal*, 52(4), 1600-1610.
- [89] Reinhardt, A., Haarmann, N., Sadowski, G., & Enders, S. (2020). Application of PC-SAFT and DGT for the Prediction of Self-Assembly. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(12), 5897-5908.
- [90] Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.
- [91] Sakamoto, K., Lochhead, R., Maibach, H., & Yamashita, Y. (Eds.). (2017). *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications*. Elsevier.

- [92] Salager, J. L., Perez-Sanchez, M., & Garcia, Y. (1996). Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size. *Colloid and Polymer Science*, 274(1), 81-84.
- [93] Salem, L. (1962). Attractive forces between long saturated chains at short distances. *The Journal of Chemical Physics*, 37(9), 2100-2113.
- [94] Santiso, E., & Firoozabadi, A. (2006). Curvature dependency of surface tension in multicomponent systems. *AIChE journal*, 52(1), 311-322.
- [95] Satpute, S. K., Zinjarde, S. S., & Banat, I. M. (2018). Recent updates on biosurfactants in Food industry. In *Microbial Cell Factories* (pp. 1-20). Taylor & Francis.
- [96] Sauer, E., & Gross, J. (2017). Classical density functional theory for liquid–fluid interfaces and confined systems: A functional for the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(14), 4119-4135.
- [97] Scheutjens, J. M. H. M., & Fleer, G. J. (1979). Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry*, 83(12), 1619-1635.
- [98] Scheutjens, J. M. H. M., & Fleer, G. J. (1980). Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 2. Train, loop, and tail size distribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(2), 178-190.
- [99] Semenov, A. N., & Vasilenko, S. V. (1986). Theory of the nematic-smectic-A transition in a melt of macromolecules consisting of a rigid and a flexible block. *Sov. Phys. JETP*, 90, 124-140.
- [100] Shaw, D. G., Maczynski, A., Goral, M., Wisniewska-Gocłowska, B., Skrzecz, A., Owczarek, I., ... & Szafranski, A. (2006). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 81. Hydrocarbons with Water and Seawater—Revised and Updated. Part 10. C 11 and C 12 Hydrocarbons with Water. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(1), 153-203.
- [101] Stefanis, E., & Panayiotou, C. (2008). Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *International Journal of Thermophysics*, 29(2), 568-585.
- [102] Stephenson, B. C., Goldsipe, A., Beers, K. J., & Blankschtein, D. (2007). Quantifying the hydrophobic effect. 1. A computer simulation - molecular-thermodynamic model for the self-assembly of hydrophobic and amphiphilic solutes in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(5), 1025-1044.
- [103] Stephenson, B. C., Goldsipe, A., Beers, K. J., & Blankschtein, D. (2007). Quantifying the Hydrophobic Effect. 2. A computer simulation - molecular-thermodynamic model for the micellization of nonionic surfactants in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(5), 1045-1062.
- [104] Stierle, R., Sauer, E., Eller, J., Theiss, M., Rehner, P., Ackermann, P., & Gross, J. (2020). Guide to efficient solution of PC-SAFT classical Density Functional Theory in various Coordinate Systems using fast Fourier and similar Transforms. *Fluid Phase Equilibria*, 504, 112306.

- [105] Tanford, C. (1972). Micelle shape and size. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(21), 3020-3024.
- [106] Tanford, C. (1974). Theory of micelle formation in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(24), 2469-2479.
- [107] Tolman, R. C. (1949). The effect of droplet size on surface tension. *The journal of chemical physics*, 17(3), 333-337.
- [108] van der Waals, J. D. (1894). Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter voraussetzung stetiger Dichteänderung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 13(1), 657-725.
- [109] Wang, L., Haghmoradi, A., Liu, J., Xi, S., Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Chapman, W. G. (2017). Modeling micelle formation and interfacial properties with iSAFT classical density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 146(12), 124705.
- [110] Ward, A. F. H., & Tordai, L. (1946). Thermodynamics of monolayers on solutions. II. Determination of activities in the surface layers. *Transactions of the Faraday Society*, 42, 408-413.
- [111] Ward, A. F. H., & Tordai, L. (1946). Thermodynamics of monolayers on solutions. III. Relationship between surface and bulk activities. *Energetics of adsorption*. *Transactions of the Faraday Society*, 42, 413-417.
- [112] Ward, A. F. H., & Tordai, L. (1946). Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7), 453-461.
- [113] Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 19-34.
- [114] Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 35-47.
- [115] Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 459-476.
- [116] Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 477-492.
- [117] Wertheim, M. S. (1987). Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of chemical physics*, 87(12), 7323-7331.
- [118] Xi, S., Liu, J., Valiya Parambathu, A., Zhang, Y., & Chapman, W. G. (2020). An Efficient Algorithm for Molecular Density Functional Theory in Cylindrical Geometry: Application to Interfacial Statistical Associating Fluid Theory (iSAFT). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(14), 6716-6728.
- [119] Xi, S., Wang, L., Liu, J., & Chapman, W. (2019). Thermodynamics, Microstructures, and Solubilization of Block copolymer Micelles by density functional theory. *Langmuir*, 35(14), 5081-5092.
- [120] Yarranton, H. W., & Satyro, M. A. (2009). Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(7), 3640-3648.

- [121] Zdziennicka, A., Szymczyk, K., Krawczyk, J., & Ja«czuk, B. (2012). Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization. *Fluid Phase Equilibria*, 322, 126-134.
- [122] Zeppieri, S., Rodríguez, J., & López de Ramos, A. L. (2001). Interfacial tension of alkane+ water systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(5), 1086-1088.

