



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO E INVESTIGACIÓN

**MODELADO DE LA TENSION SUPERFICIAL
DE LÍQUIDOS PUROS MEDIANTE UNA RED
NEURONAL ARTIFICIAL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

RENÉ FAUSTINO GALINDO ENCISO

DIRECTOR: DR. RICARDO MACÍAS SALINAS



MÉXICO, D.F.

SEPTIEMBRE DEL 2011



SIP-14

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 6 del mes de Octubre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
"MODELADO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS PUROS MEDIANTE UNA RED NEURONAL ARTIFICIAL"

Presentada por el alumno:

GALINDO
Apellido paterno

ENCISO
Apellido materno

RENÉ FAUSTINO
Nombre(s)

Con registro:

B	9	4	0	5	1	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

M. EN C. ANÍBAL QUINTANA MORA

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS AFECTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 24 del mes Noviembre del año 2011, el (la) que suscribe René Faustino Galindo Enciso alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química con número de registro B940510, adscrito a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Ricardo Macías Salinas y cede los derechos del trabajo intitulado "Modelado de la Tensión Superficial de Líquidos Puros Mediante una Red Neuronal Artificial", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección gaenren@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

RENÉ FAUSTINO GALINDO ENCISO
Nombre y firma

RESUMEN

En el presente trabajo fue desarrollado un modelo basado en el uso de una Red Neuronal Artificial (RNA) para estimar los valores de tensión superficial de líquidos puros en un intervalo amplio de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico aplicándolo tanto a compuestos polares como a no polares.

Basándose en una amplia revisión que se hizo de la literatura existente desde hace más de un siglo sobre el tema, en el presente trabajo se muestra que a pesar de haber un número significativo de modelos determinísticos previamente publicados para estimar la tensión superficial de los líquidos, ninguno de ellos se compara favorablemente al modelo presentado en este trabajo para predecir adecuadamente las tensiones superficiales de los líquidos en intervalos amplios de temperatura.

Todas las topologías de RNA consideradas en este trabajo fueron generadas por medio de un simulador comercial denominado Qnet 2000 el cual permite construir RNAs de tipo multicapa con retropropagación usando aprendizaje supervisado y con varias funciones de transferencia a elegir para los nodos.

Después de considerar en forma extensa el efecto combinado de diversos descriptores de entrada, diseños de la RNA y funciones de transferencia, finalmente se logró construir y entrenar un arreglo de RNA de tres capas con alimentación hacia adelante usando 896 valores de tensión superficial a diferentes temperaturas (tomados de fuentes de bases de datos experimentales y de referencia) para 80 compuestos orgánicos. De hecho, 25 valores de los 896 se usaron como casos de prueba para verificar la integridad y algún posible sobreentrenamiento de la RNA resultante. Mas aún, el mejor arreglo de descriptores de entrada incluyó 25 descriptores de la estructura molecular y el número de la familia correspondiente al compuesto así como un descriptor para la temperatura y otros tres descriptores para la temperatura crítica, la temperatura reducida y el factor acéntrico del compuesto.

El diseño final de la RNA fue consecuentemente validada a través de la correlación y/o la predicción de las tensiones superficiales de los 80 compuestos orgánicos (42 no polares y 38 polares) a diferentes temperaturas obteniendo valores totales de raíz de error cuadrático medio (RMS) de 0.0073 dinas/cm para los datos de entrenamiento y de 0.0116 dinas/cm para los datos de prueba basados en un total de 896 puntos experimentales.

La concordancia entre los valores de tensión superficial observados y los predichos fue también altamente aceptable demostrando así las habilidades predictivas de la RNA del presente trabajo.

Finalmente, al compararse con otros modelos determinísticos disponibles en la literatura, el modelo basado en la RNA que se desarrolló aquí comprobó que proporciona mejores predicciones de tensión superficial para los compuestos probados. Esto es un resultado notable ya que todos los modelos determinísticos considerados aquí son predictivos (excepto la correlación de Yaws) y algunos de ellos son bastante complicados en cuanto a su uso comparados con el presente enfoque.

ABSTRACT

In this work, a modeling approach based on the use of an artificial neural network (ANN) was developed to estimate the surface tension value of pure liquids within a wide temperature range from the triple point up to the critical point corresponding to organic compounds of the non-polar and polar type.

Based on a comprehensive literature review we performed over the last century, this work demonstrates that despite the existence of a significant number of previously published deterministic models that estimate the surface tension of liquids, none of these compare favorably to the present approach in properly predicting liquid surface tensions over wide temperature ranges.

All ANN topologies considered in this work were generated by means of a commercial simulator called QNET 2000 which allows to construct multi-layer, back-propagation ANNs using supervised training and the choice of various node's transfer functions.

After extensively considering the combined effect of various input descriptors, ANN designs and transfer functions, finally, a three-layer feed-forward neural-network arrangement was devised and trained using 896 surface tensions of various pure liquids at different temperatures (taken from experimental sources and reference data). As a matter of fact, 25 instances out of 896 were used as test cases to check possible overtraining and integrity of the resulting ANN. Further, the best set of input descriptors turned out to include 25 descriptors for the molecular structure and family ID number of the compound of interest, one descriptor for the temperature and 3 other descriptors for the critical temperature, the reduced temperature and the acentric factor of the compound.

The final ANN design was therefore validated during the correlation and/or the prediction of experimental surface tensions of 80 organic compounds (42 non-polar and 38 polar) at different temperatures with overall values of the root mean square error (RMS) of 0.0073 dynes/cm for the training data and 0.0116 dynes/cm for the test data based on a total of 896 experimental points.

The agreement between predicted and observed surface tension data was also highly acceptable thus demonstrating the predictive abilities of the present ANN.

Finally, as compared with other deterministic models available from the literature, the ANN-based model developed here proved to give somewhat improved surface tension predictions for some selected compounds. This is a remarkable result since all deterministic models considered here are predictive (except the Yaws correlation) and some of them are too cumbersome to use in comparison to the present approach.

Índice General

Resumen	III
Abstract	IV
Índice General	V
Índice de Tablas	VII
Índice de Figuras	VIII
Nomenclatura	X
Introducción	1
1. Tensión Superficial, Generalidades	6
1.1 Definición y Causas de la Tensión Superficial.....	6
1.2 Fórmulas Clásicas para la Tensión Superficial.....	8
1.3 Fenómenos Físicos Originados por la Tensión Superficial.....	10
1.4 Medición de la Tensión Superficial.....	12
1.4.1 Método del Tubo Capilar.....	12
1.4.2 Método de Levantamiento de Anillo (Tensiómetro de Du Nuoy)....	16
1.4.3 Método del Peso y del Volumen de la Gota.....	17
1.4.4 Método de la Máxima Presión de Burbuja.....	18
1.5 Aplicación e Incertidumbre en las Mediciones con los Métodos Experimentales.....	19
1.6 Conclusión.....	20
2. Trabajos Previos en el Modelado de la Tensión Superficial	22
2.1 Ecuaciones de Eotvos, Ramsay-Shields y Katayama.....	22
2.2 Ecuación de Van der Waals.....	23
2.3 Método de Macleod- Sugden del Paracoro.....	24
2.4 Ecuación de Meissner-Michaels.....	25
2.5 Método de Goldhammer.....	26
2.6 Método de Brock y Bird Basado en la Correlación de Estados Correspondientes.....	26
2.7 Ecuación de Hakim.....	27
2.8 Ecuación de Kavun.....	28
2.9 Método de Egemen.....	29

2.10 Método de Escobedo y Mansoori.....	30
2.11 Método de Yaws.....	31
2.12 Otros Métodos Determinísticos de Estimación.....	31
2.13 Métodos de Estimación Basados en Redes Neuronales Artificiales.....	32
2.14 Conclusión y Comparación de los Métodos Descritos.....	33
3. Descripción del Nuevo Modelo	36
3.1 Modo Básico de Funcionamiento de una RNA.....	36
3.2 Diseño de la RNA.....	37
3.2.1 Consideraciones Previas.....	37
3.2.2 Elección de los Patrones de Entrenamiento y Prueba.....	38
3.2.3 Elección de los Descriptores de Entrada.....	40
3.3 Operación de la RNA Diseñada.....	42
3.4 Resultados Estadísticos y Verificación del Funcionamiento de la RNA.....	45
3.5 Conclusión.....	47
4. Aplicación, Evaluación y Discusión del Modelado Final	49
4.1 Aplicación y Comparación con Valores Experimentales.....	49
4.2 Resultados Comparativos con otras Modelaciones.....	51
4.3 Discusión y Validación.....	76
Conclusiones y Recomendaciones	81
Conclusiones.....	81
Recomendaciones.....	82
Apéndice A	83
Redes Neuronales Artificiales.....	83
A.1 Conceptos Básicos	83
A.2 Fundamentos Biológicos de las Redes Neuronales.....	84
A.3 La Neurona Artificial.....	85
A.4 Aprendizaje de la RNA.....	88
Apéndice B	91
Tabla de Descriptores y Patrones de Entrenamiento y Prueba de RNA.....	91
Bibliografía	109

Índice de Tablas

3.1 Familias de Compuestos Integrantes de la RNA.....	39
3.2 Descriptores de la Estructura Molecular.....	41
3.3 Parámetros Utilizados en la Programación de la RNA.....	43
3.4 Parámetros Estadísticos Resultantes en la RNA.....	45
4.1 Comparación de Datos Experimentales vs. Valores Modelados de RNA.....	51
4.2 Comparación de Valores de T.S. Modelados por la R.N.A. y Otros Métodos vs. Datos Experimentales (usando Factor de Error como Parámetro Comparativo).....	54
4.3 Comparación de Valores de T.S. Modelados por la R.N.A. y Otros Métodos vs. Datos Experimentales (usando % de error como Parámetro comparativo).....	55
4.4 Desviación Absoluta Promedio y Diferencia Absoluta de Valores de Valores de T.S. obtenidos por la RNA comparada con Datos Experimentales a diversas temperaturas en Compuestos Polares y No Polares.....	79
Tabla de descriptores y patrones de entrenamiento y prueba de RNA.....	91

Índice de Figuras

1.1 Fuerzas Intermoleculares en la Superficie y el Seno de un Líquido.....	7
1.2 Aplicación de Fuerza para Aumentar el Área de Película.....	8
1.3 Ascenso de Líquido en un Tubo capilar.....	13
1.4 Diagrama de Cuerpo Libre de Du Nöuy.....	16
1.5 Esquema de Prueba de Máxima Presión de Burbuja.....	18
1.6 Equipo Para Medición de T.S. por Máxima Presión de Burbuja.....	18
3.1 Interconectividad entre las Neuronas de la RNA.....	44
3.2 Relación entre Valores Modelados y Valores Esperados de Tensión Superficial.....	46
3.3 Variación del Error cuadrático medio en el Entrenamiento de la RNA.....	47
3.4 Variación del Error Cuadrático Medio en la Prueba de la RNA.....	47
4.1(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Butano.....	57
4.2 (a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Isooctano.....	58
4.3(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Metilciclohexano.....	59
4.4(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Propileno.....	60
4.5(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Hexadieno.....	60
4.6(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Metilacetileno.....	62
4.7(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Tolueno.....	63
4.8(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Etanol.....	64
4.9(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Dietilenglicol.....	65
4.10(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Ácido Hexanoico.....	66
4.11(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Butiraldehído.....	67
4.12(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Metiletilcetona.....	68
4.13(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Acetato de Propilo.....	69
4.14(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Éter Etilico.....	70
4.15(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Clorobenceno.....	71
4.16(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para P-cresol.....	72

4.17(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Metilanilina.....	73
4.18(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Trietilamina.....	74
4.19(a) y (b) Gráfica Comparativa de T.S. para Sulfuro de Dietilo.....	75
A.1 Esquema de Célula Biológica Neuronal.....	84
A.2 Modelo Básico de Red Neuronal Artificial.....	86
A.3 Estructura de una Red Neuronal por Capas.....	88
A.4 Proceso de Aprendizaje de la Red.....	90

NOMENCLATURA

Letras Latinas

Letra	Dimensión	Descripción
A	[adimensional]	Constante ecuación de Yaws
A	[cm ²]	Área
E	[adimensional]	Vector de salida de la RNA
F	[dinas]	Fuerza
f	[Adimensional]	Factor de corrección
g	[cm/seg ²]	Aceleración gravitacional
h	[cm]	Altura de columna
j	[adimensional]	Atomo o enlace de la molécula
k	[dina-cm/K-mol ^{2/3}]	Constante de Eotvos
k	[dina-cm/K ^{1/3} atm ^{2/3}]	Constante de van der Waals
l	[cm]	Longitud
M	[g/mol]	Peso molecular
m	[g]	Masa de gota
m	[adimensional]	Número total de los diversos átomos o enlaces de la molécula
N	[adimensional]	Número de átomos
n	[adimensional]	Índice de refracción
P	[g/cm ²]	Presión
P_c	[atm]	Presión crítica
$[P]$	[adimensional]	Paracoro
P_{vpr}	[adimensional]	Presión de vapor reducida
Q	[adimensional]	Constante ecn. de Brock y Bird
q_{max}	[Coulomb]	Carga máxima de los átomos
q_{min}	[Coulomb]	Carga mínima de los átomos

Letras Latinas

Continuación de página anterior

Letra	Dimensión	Descripción
$q(Hal)$	[Coulomb]	Carga neta en átomos de halógeno
R	[cm]	Radio de curvatura
R_D	[cm ³ mol ⁻¹]	Refracción molar
R_m	[cm ³ mol ⁻¹]	Refracción molar
$R_{m,ref}$	[cm ³ mol ⁻¹]	Refracción molar fluido de referencia
r	[cm]	Radio de capilar o de anillo
S_{und}	[cm ²]	Área de la superficie insaturada apolar de la molécula
S_p	[cm ²]	Área de la superficie polar de van der Waals
T	[K]	Temperatura absoluta
T_C	[K]	Temperatura crítica
T_r	[adimensional]	Temperatura reducida
T_{br}	[adimensional]	Temperatura reducida en punto de ebullición
v	[cm ³]	Volumen de gota
W	[erg]	Trabajo
$\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_n$	[adimensional]	Pesos asignados por la RNA
$\mathbf{W}$	[adimensional]	Vector de pesos de la RNA
X	[adimensional]	Factor polar de Stiel
$\mathbf{X}^T$	[según el descriptor]	Vector de entrada a la RNA
$\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$	[según el descriptor]	Valores de entrada a la RNA
x	[cm]	Desplazamiento

Letras Griegas

Letra	Dimensión	Descripción
α_c	[adimensional]	Parámetro de Riedel
β	[Adimensional]	Factor de corrección
Δ		Incremento
θ	[° sexagesimales]	Ángulo de contacto
λ	[cm]	Longitud de onda
ρ_L	[g/cm ³]	Densidad de líquido
ρ_V	[g/cm ³]	Densidad de vapor
ρ_{Lb}	[g/cm ³]	Densidad de líquido en el punto de ebullición
σ	[dinas /cm] ó [erg/cm ²]	Tensión superficial
χ	[adimensional]	Índice de valencia de conectividad
ω	[adimensional]	Factor acéntrico

INTRODUCCION

En este trabajo se tiene como objetivo el desarrollar una metodología de modelado que permita predecir el valor de la **Tensión Superficial en Líquidos Puros** para compuestos polares y no polares en un intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico utilizando una técnica de modelación basada en una red neuronal artificial.

La tensión superficial o tensión interfacial gas-líquido es una propiedad de los líquidos que reviste gran importancia en su comportamiento e interrelación con otras variables cuando se someten a diversos procesos tanto en aplicaciones comunes de la vida diaria (limpieza, impresión de tinta, etc.) como en las operaciones industriales sobre todo aquellas relacionadas con Ingeniería Química como señala Gambill (1958) en los siguientes casos:

- Flujo de fluidos en dos fases (gas-líquido).
- Transferencia de calor en ebullición nucleada “nucleate boiling”.
- Procesos de recuperación de petróleo.
- Teoría de emulsiones.
- Diseño de columnas de destilación y absorción conteniendo platos o empaques (para cálculo de espaciamiento entre platos, abertura de ranuras, área interfacial, relación de arrastre (entrainment), retención de líquido (liquid holdup), espumosis).

Con este trabajo se pretende aportar un método capaz de predecir valores de tensión superficial de líquidos puros que compita y que en promedio mejore a los existentes en cuanto a intervalo de aplicación y con un porcentaje de desviación similar o menor con respecto a los valores experimentales de tal forma que puedan usarse en los cálculos de diseño y la operación de procesos fisicoquímicos cuando no existan datos experimentales para ese fin.

Como es sabido se requiere una gran cantidad de cálculos detallados en las áreas de transferencia de momento, calor y masa para los cuales es necesario conocer los valores de diversas propiedades fisicoquímicas de los materiales involucrados.

Ya que en muchas ocasiones es difícil disponer de los valores experimentales de las propiedades de las sustancias implicadas en el diseño bajo todas las condiciones de temperatura, presión y composición requeridos, se hace evidente la utilidad de poder disponer de métodos de cálculo confiables para estimarlas, disminuyendo así la gran cantidad de experimentos necesarios que de otra forma se necesitaría realizar.

Al utilizar los métodos de estimación se reduce generalmente el tiempo y los gastos económicos que se requerirían para obtener experimentalmente los valores numéricos de las propiedades buscadas. Asimismo, se pueden evitar los errores que se tienen cuando se emplean valores provenientes de experiencias anteriores, parecidas pero no iguales, a la nueva situación que se está manejando, o del uso de la “intuición” que podría ser muy errónea.

Sin embargo, no debe pensarse que el uso de métodos estimativos es una panacea y que ya no se requiere el uso de experimentación. Por el contrario, la base para su desarrollo es la existencia de datos experimentales confiables contra los cuales puedan compararse los resultados estimados, y de esa manera tratar de mejorar su exactitud.

Las redes neuronales artificiales son procedimientos estocásticos (estadísticos) desarrollados por medio de algoritmos computacionales que tratan de simular el comportamiento de las redes neuronales del cerebro humano. Estas redes neuronales artificiales han sido estudiadas desde hace aproximadamente 50 años, y han tenido grandes mejoras a lo largo del tiempo, de tal forma que a la fecha se les ha encontrado aplicación en diversos campos tales como el reconocimiento de imágenes, de voces, minería de datos, control de procesos

químicos, predicción de resultados de futuras inversiones, otorgamiento de préstamos, etc.

Las redes neuronales artificiales se han aplicado en casos donde el modelado matemático se dificulta debido al alto número de variables que intervienen y el desconocimiento de la interrelación entre las mismas.

El diseño de la red es un procedimiento que requiere un análisis y un razonamiento que permita descubrir los descriptores adecuados y el ajuste de los parámetros de la red para obtener un buen entrenamiento de la red y una óptima capacidad predictiva de la red.

Para el diseño de la red neuronal en el presente trabajo se correlaciona la estructura de las moléculas con algunas propiedades físicas que generalmente se conocen de las sustancias.

En la literatura existente sobre el tema de modelado de la tensión superficial existe una gran variedad de enfoques utilizando principios teóricos o semiempíricos correlacionándola con diversas propiedades tales como densidad, viscosidad, índice de refracción, estructura molecular, etc., basándose en consideraciones termodinámicas, estados correspondientes, teoría del gradiente, etc.

El método presentado en este trabajo aprovecha una técnica relativamente nueva y que está teniendo un auge en diversos campos de la ciencia que son las redes neuronales artificiales las cuales proporcionan una alternativa a los métodos determinísticos que forman la mayoría de los métodos publicados a la fecha para predecir la tensión superficial de líquidos.

En años recientes Kumar et al. (2005) y Gharagheizi et al. (2011) publicaron métodos basados en RNA aunque a diferencia del presente trabajo, el primero de ellos solo predice valores de tensión superficial a una sola temperatura y el segundo no menciona que aplique a compuestos que no estén en la RNA y tampoco indica alguna aplicación para esos casos, por lo que se puede decir que el presente trabajo contribuye ampliando y mejorando (como se muestra en el

capítulo 4) a los métodos mencionados y que por otra parte su elaboración prácticamente simultánea indica que se trata de algo que está en concordancia con la tendencia actual creciente a utilizar las RNA por los centros de investigación y las empresas en general.

Estructura de la Tesis

En este trabajo, se presenta en el primer capítulo una descripción de los principales conceptos relacionados con la tensión superficial, su presencia en los fenómenos físicos y la forma de determinarla experimentalmente.

En el segundo capítulo se describen y detallan los principales métodos de modelado para estimar los valores de tensión superficial que se han desarrollado por diversos investigadores a través del tiempo mencionando sus características, deducción, ventajas y desventajas.

En el tercer capítulo se describe la forma como se implementó y diseñó la red neuronal utilizada en este trabajo para modelar los valores de tensión superficial de líquidos puros pertenecientes a familias diversas de compuestos orgánicos.

Cabe mencionar que además de la RNA seleccionada, se diseñaron otras redes en el proceso de investigación, de las cuales se muestran adicionalmente los resultados de una basada solo en la estructura molecular de los compuestos que aún cuando tiene un desempeño inferior a la seleccionada, presenta la ventaja de requerir menos información para su implementación.

En el capítulo cuatro se muestra la aplicación de la red neuronal en la determinación de valores de tensión superficial de líquidos puros. Primeramente se comparan los resultados obtenidos en los mismos tipos de compuesto y a la misma temperatura contra datos experimentales y contra otros métodos de modelado desarrollados por diversos investigadores, y se discuten los mismos. Asimismo, se muestran gráficas con ejemplos de aplicación en todo el intervalo de temperatura desde el punto triple al crítico para compuestos de diversas familias que no están incluidos en la RNA diseñada en este trabajo, comparando

el desempeño de las dos RNA construidas en este trabajo contra valores experimentales y otro modelo teórico desarrollado por Yaws (1999).

Cabe aclarar que debido a la ausencia o muy baja disponibilidad de datos experimentales en las cercanías del punto triple y del punto crítico, se optó por considerar valores obtenidos de un modelo determinístico para esos intervalos con objeto de modelar la RNA diseñada en el presente trabajo.

Finalmente se emiten conclusiones y recomendaciones que se consideran pertinentes de acuerdo al trabajo realizado y a sus resultados.

Como Apéndice al presente trabajo se describen y analizan los conceptos básicos relacionados a las redes neuronales artificiales.

Capítulo 1

TENSIÓN SUPERFICIAL, GENERALIDADES

En este capítulo se describen los conceptos fundamentales relacionados con la tensión superficial en los líquidos, sus principios y los tipos de modelos matemáticos que la describen. También se describen los métodos experimentales usados para su medición.

La tensión superficial de los líquidos es un fenómeno físico que hace sentir sus efectos en una gran variedad de formas en la naturaleza y que reviste gran importancia para diversos procesos industriales formando parte fundamental del estudio de la Química de Superficies.

Existe una amplia bibliografía en relación a los conceptos fundamentales de este fenómeno y para este trabajo se utilizan Adamson (1990), Maron and Prutton (1967), Daniels-Alberty (1974), Chang (2008) y Levine (1990), de los cuales se realizó una síntesis para la redacción de los apartados 1.1, 1.2 y 1.3.

1.1 Definición y Causas de la Tensión Superficial

En la capa superficial de todos los líquidos sobre la cual existe otra fase, se presenta un campo de fuerzas asimétrico ya que existen fuerzas desiguales que actúan sobre las moléculas del líquido en dicha capa (Figura 1.1).

Las moléculas de la superficie son atraídas hacia los lados por las moléculas vecinas en el mismo plano, y hacia abajo por las moléculas que están en la masa líquida, experimentando mucha menos atracción en la dirección de la fase que está sobre la superficie, generalmente gaseosa. La resultante de esas fuerzas se dirige hacia abajo al interior del líquido, por lo que la capa superficial está en tensión comportándose como una membrana elástica y se contrae hasta un área mínima de acuerdo a las características del material, las restricciones del recipiente contenedor y las fuerzas externas (gravedad, etc.).

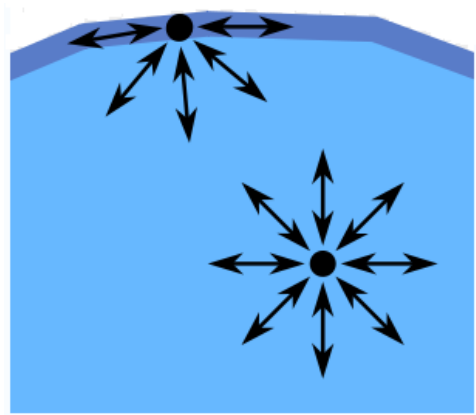


Figura 1.1. Fuerzas Intermoleculares en la Superficie y el Seno de un Líquido.

Imagen de http://es.wikipedia.org/wiki/Tensi%C3%B3n_superficial.

A esta propiedad característica de los líquidos se le denomina “Tensión Superficial” y se representa comúnmente con la letra griega “ σ ”, esta cantidad se define como la fuerza ejercida en el plano por unidad de longitud, que se opone a la expansión del área superficial.

Esta definición se indica con la siguiente expresión. Daniels-Alberty (1974):

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (1-1)$$

donde:

σ es la tensión superficial en dinas/cm (en el sistema SI: N/m)

F es la fuerza que se opone a la expansión del área superficial

l es la longitud de la superficie

Se introduce el factor 2 debido a que hay dos superficies líquidas, una por cada cara de la película.

Otra forma de definir σ es desde un punto de vista termodinámico como la energía libre superficial por unidad de área la cual representa el trabajo a realizar para llevar moléculas en número suficiente desde el interior del líquido hasta la superficie a fin de crear una nueva unidad de superficie, y en este caso sus unidades son de energía por unidad de área (ergs por centímetro cuadrado, etc).

En ambos tipos de unidades los valores numéricos que resultan son idénticos Adamson (1990).

1.2 Fórmulas Clásicas Para la Tensión Superficial

Para expresar la tensión superficial en términos termodinámicos, siguiendo a Maron-Prutton (1967), podemos visualizar la Figura 1.2 que representa un experimento idealizado donde una barra movable es impulsada por una fuerza F para expandir una película de líquido situada en un marco de alambre.

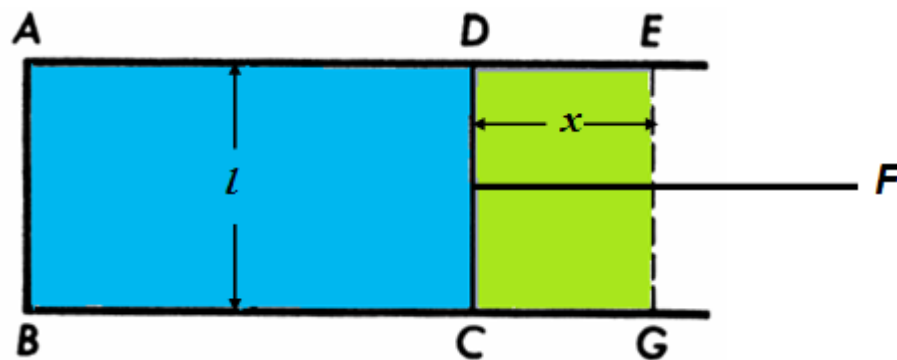


Figura 1.2. Aplicación de Fuerza para Aumentar el Área de Película

Considerando una película de líquido contenida en el marco de alambre ABCD como se muestra en la Figura 1-2 donde el lado $CD = l$ es móvil. Si se aplica una fuerza F para mover el alambre CD contra la fuerza de la tensión superficial que está actuando en la película a lo largo de CD, el trabajo hecho, W , para mover el alambre la distancia x desde CD hasta EG es el trabajo necesario para incrementar el área de la película, es decir:

$$W = Fx \quad (1-2)$$

La fuerza actuante F , debe estar por supuesto, contrabalanceada con la fuerza de la tensión superficial existente a lo largo de CD. Si designamos como σ a la fuerza por centímetro a lo largo de CD y tomando en cuenta que hay dos superficies en la película (ambas caras),

$$F = 2\sigma l \quad (1-3)$$

Por tanto,

$$W = Fx = 2\sigma lx \quad (1-4)$$

De la Ec. (1-3), σ puede definirse como

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (1-5)$$

que se puede expresar como la fuerza en dinas actuando sobre 1 cm de longitud de superficie, por tanto:

$$W = 2\sigma lx \quad (1-6)$$

Como puede observarse, $2lx$ representa el incremento de área en ambas caras de la nueva superficie de líquido generada por CD, es decir:

$$2lx = \Delta A \quad (1-7)$$

De donde:

$$W = \sigma(\Delta A) \quad (1-8)$$

por lo que:

$$\sigma = \frac{W}{\Delta A} \quad (1-9)$$

En consecuencia, σ puede ser considerada también como el trabajo en ergs necesario para generar un centímetro cuadrado de área superficial, y por ello se le refiere frecuentemente como la energía libre superficial de un líquido por centímetro cuadrado de área.

Desde un punto de vista termodinámico el proceso ilustrado se puede considerar como un proceso reversible isotérmico, donde el área superficial se incrementa al estirarse la superficie y permite que las moléculas provenientes de la masa de líquido entren a una presión y temperatura constantes. El trabajo diferencial reversible es (σdA) donde σ representaría la energía de Gibbs superficial por unidad de área. Como los sistemas en equilibrio tienden a un estado de mínima energía de Gibbs, el producto σA también tiende a un mínimo.

El líquido tenderá a reducir su superficie a un punto de energía potencial superficial mínimo, lo cual es una condición necesaria para que exista un equilibrio estable en la superficie. Para una σ fija, el equilibrio es un estado donde se tiene un área mínima consistente con las restricciones del sistema.

Como la tendencia natural de un líquido es a disminuir su superficie, cualquier intento de aumentar dicha superficie puede llevarse a cabo únicamente con la utilización de trabajo, Maron-Prutton (1967).

1.3 Fenómenos Físicos Originados por la Tensión Superficial

La tensión superficial en los líquidos es la causa de una gran cantidad de fenómenos que se presentan en nuestra vida diaria y también influye en distintos campos de la ingeniería y de la ciencia en general.

A este fenómeno se debe la formación de gotitas esféricas, el ascenso de líquido por un capilar, el movimiento de un líquido a través de un sólido poroso, la participación en el ascenso de la savia en las plantas, así como la resistencia que un líquido presenta a la penetración de su superficie lo cual permite que pueda sostener objetos pequeños que tienen mayor densidad que el líquido, o que algunos insectos puedan prácticamente caminar sobre la superficie del agua. Maron-Prutton (1967).

A continuación se expresan algunos hechos relacionados con la tensión superficial:

- La tensión superficial de un líquido disminuye conforme aumenta su temperatura y se hace muy pequeña cuando está cerca de la temperatura crítica volviéndose cero a dicha temperatura. Lo anterior se debe a que al igual que otras propiedades de los líquidos, la tensión superficial se origina debido a las atracciones intermoleculares que existen en el líquido, y estas se debilitan al incrementarse la temperatura. En la temperatura crítica las densidades del líquido y del vapor se igualan por lo que según la teoría del

gradiente de densidades propuesta por van der Waals (1894), la tensión superficial en el punto crítico debe ser cero.

- Termodinámicamente hablando la tensión superficial es un fenómeno de superficie y actúa como una fuerza que se opone al aumento de área de un líquido y trata de llevarla a un punto tal que su energía potencial de superficie sea mínima, condición necesaria para que el equilibrio sea estable. Un cuerpo esférico presenta un área mínima para un volumen dado; entonces debido a la acción de la tensión superficial, el líquido tiende a formar una esfera o a que se produzca una superficie curvada o menisco cuando el líquido está en contacto con las paredes de un recipiente. Adamson (1990).
- Las moléculas situadas en la superficie tienen una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será a disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie; de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible. Este exceso de energía no se manifiesta en sistemas ordinarios debido a que el número de moléculas en la superficie es muy pequeño en comparación con el número total de ellas en el sistema. Chang (2008).
- La cohesión, la adhesión y la tensión superficial causan la capilaridad (movimiento de líquido hacia arriba en un tubo capilar). Las fuerzas adhesivas entre el líquido y las paredes de un tubo capilar tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área. Este conjunto de fuerzas hace que se ejerza tensión en las moléculas del líquido, justamente bajo la superficie y causan su movimiento hacia la parte alta del tubo hasta equilibrar las fuerzas mencionadas con el peso de la columna de líquido. Maron-Prutton (1967).
- El valor de la tensión superficial depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares en el líquido. Valores altos de tensión superficial significa que sus moléculas tienden a interactuar fuertemente; lo contrario ocurre en

líquidos con baja tensión superficial. El agua tiene un valor alto de tensión superficial porque tiene un alto grado de enlaces de hidrógeno. Las moléculas orgánicas con grupos polares tales como hidroxilos, yoduros, etc. tienen una tensión superficial un poco menor a la del agua. Los hidrocarburos puros presentan valores de σ mas bajos, mientras que los compuestos fluorinados exhiben valores de σ mucho más bajos debido a que el átomo de fluor no comparte con facilidad sus electrones de modo que presenta enlaces débiles. Levine (1990).

1.4 Medición de la Tensión Superficial

Debido a que la tensión superficial se manifiesta con efectos diversos existen varios métodos disponibles para su medición experimental de los cuales se puede elegir el que mas convenga de acuerdo a la naturaleza del líquido a medirse, las condiciones bajo las cuales se llevará a cabo la medición y la estabilidad de su superficie cuando es deformada. Entre estos métodos se pueden mencionar el de ascenso en tubo capilar, levantamiento de anillo (tensiómetro de Du Noüy), presión máxima de burbuja y el de peso de gota , que son los más frecuentemente utilizados en los datos experimentales existentes. A continuación se describen los fundamentos básicos de los métodos antes mencionados:

1.4.1 Método del Tubo Capilar

Adamson (1990), Levine (1990), Maron (1967)

Este método está basado en el hecho de que la mayoría de los líquidos cuando se introducen a un tubo capilar fino de vidrio, ascenderán en el tubo sobre el nivel del líquido que está fuera del tubo. Esto ocurrirá únicamente cuando el líquido moja el vidrio, o sea cuando se adhiere al mismo. Si el líquido no moja al vidrio, como por ejemplo el mercurio, el nivel dentro del capilar bajará respecto al nivel del líquido exterior y el líquido exhibirá una superficie convexa

a diferencia de la superficie cóncava que se observa en el otro caso mencionado. Este movimiento del fluido dentro del tubo capilar depende de varios factores, entre los cuales está la tensión superficial del líquido, por lo cual se puede desarrollar una ecuación con la que conociendo la altura de ascenso, la densidad del líquido, el diámetro del tubo capilar y el ángulo de contacto que forma el líquido con la pared del tubo se podrá determinar el valor numérico de la tensión superficial.

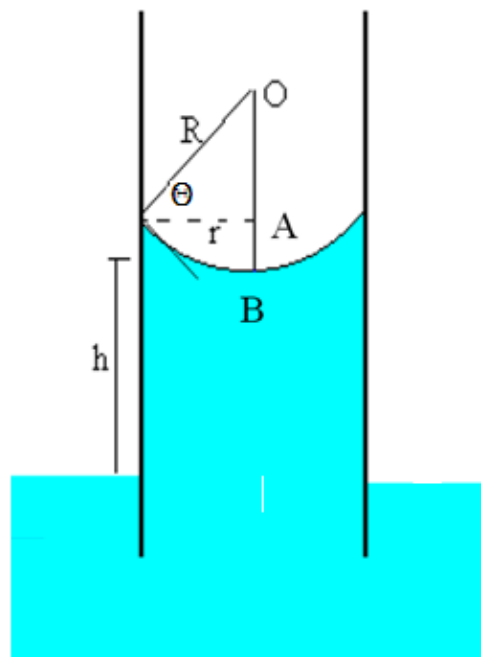


Figura 1.3. Ascenso de Líquido en un Tubo Capilar

En la Figura 1.3 se muestra el fenómeno que ocurre. Considerando un líquido que moje el vidrio del tubo, las fuerzas adhesivas entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. Por el contrario, la tensión superficial del líquido tiende a reducir el área y esto hace que se forme un menisco cóncavo debido a la diferencia de presión entre el líquido contenido en el recipiente y la presión del líquido en el interior del capilar. Esta diferencia de presión provoca un ascenso del líquido en el interior del capilar que se

detiene en el momento que se igualan la presión hidrostática de la columna del líquido en el capilar y la presión fuera del mismo.

Por tanto, mientras más suba el líquido por el capilar, la diferencia de presiones es mayor y por lo tanto mayor es el valor de la tensión superficial del líquido. Esto se representa mediante la ecuación de Young-Laplace (1805,1806)

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (1-10)$$

Donde se observa que la tensión superficial depende directamente de la diferencia de presiones y del radio de curvatura R .

Observando el esquema de la Figura 1-3, por triángulos semejantes,

$$R = \frac{r}{\cos \theta} \quad (1-11)$$

Por tanto,

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (1-12)$$

Otros fenómenos que influyen en el ascenso o descenso del líquido por un capilar es el valor relativo de las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido y las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo. Estas fuerzas determinan el ángulo de contacto que forma el líquido con las paredes del tubo.

La misma diferencia de presiones calculada con la Ec. (1-12) puede determinarse haciendo un balance de fuerzas considerando la columna de líquido en el capilar como sigue:

$$\Delta P = \rho_L gh - \rho_V gh \quad (1-13)$$

La densidad del gas que está sobre el líquido es insignificante, por lo que:

$$\Delta P = \rho_L gh \quad (1-14)$$

De donde,

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho_L gh \quad (1-15)$$

$$\sigma = \frac{r \rho_L g h}{2 \cos \theta} \quad (1-16)$$

Donde h = altura de la columna líquida dentro del capilar, g = aceleración debida a la gravedad ; r = radio del capilar ; ρ_L = densidad del líquido en cuestión.

Para ángulos de contacto que tienden a cero y líquidos que mojan totalmente las paredes de los capilares, el ángulo θ puede considerarse prácticamente como cero por lo que la fórmula a seguir es:

$$\sigma = \frac{r \rho_L g h}{2} \quad (1-17)$$

Si se usa un método comparativo con otro líquido (generalmente agua), de densidad y tensión superficial conocida, se elimina el valor de r .

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\rho_{L1} h_1}{\rho_{L0} h_0} \quad (1-18)$$

La utilidad práctica de las Ecs. (1-17) y (1-18) es que simplemente midiendo la altura del nivel de un líquido en un capilar, se puede calcular una magnitud termodinámica como es la tensión superficial.

El método de ascenso capilar según Adamson (1990) es uno de los mejores siendo capaz de obtener precisiones de hasta centésimas de por ciento, aunque recomienda utilizar un factor de corrección calculado por Bashfort y Adams (1883) para tomar en cuenta la no esfericidad del menisco. Por otra parte se requiere que el ángulo de contacto sea cero y se necesitan volúmenes altos de muestra para efectuar la determinación.

1.4.2 Método de Levantamiento de Anillo (Tensiómetro de Du Nüoy)

Castellan (1983), Salager (2005), Adamson (1990)

Este método cuyo principio de funcionamiento se muestra en la Figura 1.4 ha sido utilizado ampliamente para medir la tensión superficial. Consiste en un anillo de platino que se sumerge en el líquido a probarse y se mide la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie del líquido ya sea con una balanza de alta precisión o utilizando un hilo de torsión. La fuerza utilizada para la operación se relaciona a la tensión superficial por la expresión:

$$\sigma = \frac{\beta F}{4\pi r} \quad (1-19)$$

Donde F es la fuerza de empuje aplicada al anillo en dinas, r es el radio del anillo y β es un factor de corrección usado debido a que el diámetro del alambre del anillo no es cero. Es requisito indispensable que el anillo de platino esté perfectamente limpio y que repose plano sobre la superficie líquida.

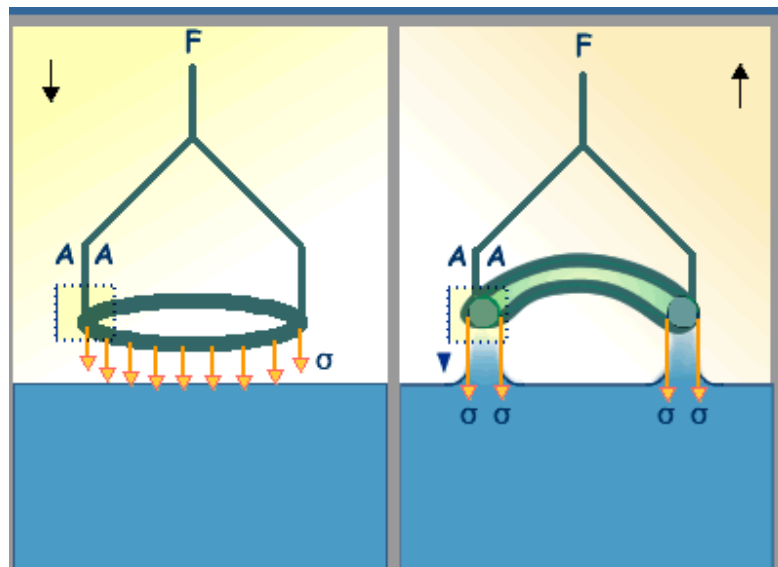


Figura 1.4. Diagrama de Cuerpo Libre de Du Nüoy

La precisión de este método cuando se utiliza el factor de corrección de Harkins y Jordan (1930) es del orden de 2% según Salager (2005).

La ventaja de este método es que no se requiere conocer el valor de la densidad del líquido ni su ángulo de contacto con la pared de un tubo.

En cuanto a desventajas puede mencionarse el extremo cuidado en la limpieza y la colocación nivelada que debe tener el anillo.

1.4.3 Método del Peso y del Volumen de la Gota

Adamson (1990), Salager (2005).

Consiste en conocer el peso y medir el volumen de las gotas de líquido que se desprenden lentamente de la punta de un tubo estrecho o capilar montado verticalmente. El peso de la gota (y el volumen) se relaciona con la fuerza debida a la tensión superficial. El momento de desprendimiento de las gotas ocurre cuando su peso ya no está equilibrado por la tensión superficial que se ejerce a lo largo de la periferia exterior del extremo de la pipeta.

Se cuentan unas 20 o 30 gotas que se almacenan en un recipiente contenedor previamente pesado, y se procede a pesarlo con el líquido almacenado. Se calcula el peso promedio de una gota. Conociendo la densidad del líquido se calcula el volumen promedio de la gota.

Se aplican las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{m * g}{2 * \pi * r * f} \quad (1-20)$$

$$f = \frac{r}{v^{1/3}} \quad (1-21)$$

donde: m = masa de la gota
 g = aceleración debida a la gravedad
 r = radio de capilar
 f = factor de corrección que se calcula con la Ec. (1-21)
 v = volumen de la gota

El método según Salanger (2005) es bastante impreciso pudiendo tener hasta 20 % de error aunque de acuerdo a Adamson (1990) si se hace utilizando un gotero sin imperfecciones, en forma lenta y empleando un factor de corrección que el mismo autor publica se tendrán errores del orden de 0.1 %.

Por otra parte el método tiene la ventaja de ser extremadamente simple y por tanto es útil para hacer mediciones rápidas.

1.4.4 Método de la Máxima Presión de Burbuja.

Adamson (1990), Unda (2011).

Este método mostrado en la Figura 1.5 consiste en formar lentamente burbujas de un gas inerte que por medio de un tubo de diámetro pequeño, sumergido a una profundidad “ h ”, se introduce lentamente en el líquido cuya tensión superficial se desea medir.

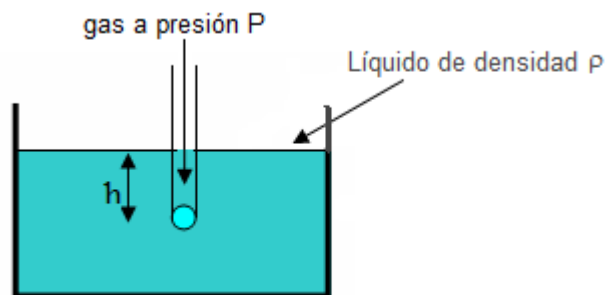


Figura 1.5. Esquema de Prueba de Máxima Presión de Burbuja



Imagen tomada de <http://depa.fquim.unam.mx/~tunda/metodosdets.htm>

Figura 1.6. Equipo para Medición de T.S. por Máxima Presión de Burbuja

La presión máxima $P_{\max}$ del gas inerte se produce cuando el radio r de la burbuja iguala al del tubo y que es cuando la burbuja se rompe siendo esta la presión que se utiliza para el cálculo por medio de la siguiente ecuación.

$$\sigma = \frac{(P_{\max} - \rho gh)r}{2}$$

Donde ρ es la densidad del líquido, h es la altura hidrostática de la columna de líquido y g es la constante gravitacional. Se puede decir que el gas tiene que vencer la tensión superficial más la presión hidrostática.

Este método es adecuado para realizar mediciones de tensión superficial tanto en laboratorio como en forma continua en un proceso industrial ya que basta disponer de una fuente de gas a presión levemente superior a la necesaria, y dejar que dicha presión se equilibre con la tensión superficial.

En este procedimiento al igual que en el de ascenso en tubo capilar se requiere para obtener mediciones más precisas utilizar un factor de corrección obtenido de las tablas de Bashfort y Adam (1883).

La precisión de este método según Adamson (1990) es de unas “pocas” décimas de porcentaje respecto al valor real por lo cual se considera como una buena elección para medir la tensión superficial. Por otra parte tiene la ventaja de que no se requiere conocer el ángulo de contacto y la medición se hace en forma rápida.

Las desventajas del método son el requerimiento del radio de mojabilidad que se supone igual al de la burbuja la cual no necesariamente es esférica.

1.5 Aplicación e Incertidumbre en las Mediciones con los Métodos Experimentales.

La mayoría de los datos experimentales utilizados en el presente trabajo provienen de la recopilación hecha por Jasper (1972) para 2600 compuestos de distintas estructuras químicas cuyas tensiones superficiales a distintas

temperaturas fueron obtenidas utilizando alguno de los siguientes métodos: ascenso capilar, peso de gota y el de máxima presión de burbuja.

Cabe aclarar que los trabajos de modelado de la tensión superficial mencionados en el siguiente capítulo y hechos posteriormente a la publicación de Jasper también han utilizado principalmente a este autor para comparar sus resultados.

En cuanto a la incertidumbre de los datos experimentales Jasper (1976) la indica en aquellos casos donde fue posible determinarla y varía entre ± 0.1 y ± 2.0 dinas/cm.

Los criterios utilizados por Jasper fueron básicamente el seleccionar aquellos datos experimentales que mejor cumplieran los siguientes requisitos:

- Cantidad de datos disponibles.
- Método de medición eligiendo de preferencia el de ascenso capilar excepto en aquellos líquidos que forman un apreciable ángulo de contacto.
- Pureza de los compuestos probados.
- Calidad de los aparatos utilizados y su arreglo.
- Procedimiento experimental dando preferencia a los casos donde el investigador repitió los experimentos para obtener datos estadísticos que le permitieran calcular la incertidumbre.
- Experiencia del investigador.

1.6 Conclusión

La tensión superficial es un fenómeno físico que ha sido estudiado intensamente desde fines del siglo XIX y hasta la fecha lo cual ha conducido a la comprensión, aplicación y mejora de los procesos industriales donde influye, sobre todo en la Fisicoquímica de Superficies. También ha conducido al diseño de instrumentos de medición para esta propiedad característica de los líquidos, de los cuales en este capítulo se describieron cuatro de ellos que son de los más comúnmente utilizados pero que no son los únicos ya que han surgido nuevos instrumentos aprovechando los avances tecnológicos sobre todo en el campo de

la fotografía que permiten visualizar la forma de las gotas y el ángulo de contacto..

En el siguiente capítulo se describen algunos modelos determinísticos y probabilísticos que han sido propuestos para predecir los valores de tensión superficial con enfoques tanto teóricos como empíricos o una combinación de ambos.

CAPITULO 2

TRABAJOS PREVIOS EN EL MODELADO DE LA TENSION SUPERFICIAL

En este capítulo se describen los principales modelos que desde fines del siglo XIX diversos investigadores han estado proponiendo en forma de correlaciones empíricas, teóricas y semiteóricas para calcular y predecir los valores de tensión superficial de las sustancias líquidas. Cabe aclarar que además de los que se describen con cierta amplitud, existen otros modelos que se han propuesto pero que no han recibido comentarios amplios por los autores que han recopilado información sobre el tema tales como Gambill (1958) y Reid et al. (1987).

La nomenclatura y unidades empleadas para las ecuaciones se indican conforme aparecen las variables y constantes correspondientes, aplicando para las ecuaciones subsiguientes a menos que se indique específicamente otra identificación ó unidades.

2.1 Ecuaciones de Eotvos, Ramsay-Shields y Katayama

Originalmente Eotvos (1886) propuso la siguiente correlación para obtener la la tensión superficial σ en dinas/cm:

$$\sigma = k(T_C - T)(\rho_L / M)^{0.667} \quad (2-1)$$

Donde T_C y T son las temperatura crítica y la actual respectivamente en K, ρ_L es la densidad del líquido en g/cm³, M es el peso molecular y k es una constante con unidades de dina-cm/K-mol^{2/3}.

Siete años después, Ramsay-Shields (1893) propusieron en forma empírica que $(T_C - T)$ fuera reemplazado por $[(T_C - T) - 6]$ para que hubiese una mejor concordancia de los valores calculados con los datos experimentales sobre todo a bajas temperaturas..

Basado en esta misma ecuación, Katayama (1916) propuso una modificación en la que incluía la densidad ρ_V en g/cm³ en estado gaseoso a las condiciones de presión de saturación de vapor a la temperatura del líquido.

$$\sigma = k(T_C - T) \left(\frac{(\rho_L - \rho_V)}{M} \right)^{0.667} \quad (2-2)$$

La constante k de estas tres propuestas es aproximadamente 2.12 para líquidos “normales”, sin embargo cuando se aplica a líquidos polares o de pesos moleculares altos, dicha “constante” varía desde 1.5 hasta 2.6, lo cual es un intervalo demasiado alto para considerarlo una “constante”. Cabe aclarar que no se tiene información específica en la literatura sobre la calidad de estas correlaciones, aunque Gambill (1958) menciona que en general no se han considerado aceptables para predecir los valores de tensión superficial.

2.2 Ecuación de van der Waals

En concordancia con el principio de estados correspondientes, van der Waals (1894) sugirió la siguiente correlación:

$$\sigma = k T_C^{1/3} P_C^{2/3} (1 - T_r)^n \quad (2-3)$$

Donde P_C es la presión crítica en atm, T_r es la temperatura reducida y k y n se suponen constantes universales para todos los materiales. Esta ecuación, aunque según Prasad (1980) en sí no da resultados seguros sin embargo al igual que Reid et al. (1968) mencionan que es la precursora de una buena parte de las correlaciones confiables para fines de ingeniería a través de mejoras al método original que han hecho otros investigadores; de hecho puede observarse que el grupo $\sigma / T_C^{1/3} P_C^{2/3}$ puede considerarse como una tensión superficial adimensional si se incluye la constante k cuyo valor dependerá de las unidades de σ , T_C y P_C .

2.3 Método de Macleod- Sugden del Paracoro

Macleod (1923) sugirió una relación empírica entre la tensión superficial σ y las densidades del líquido y del vapor,

Un año después, Sugden (1924) que investigó esa relación con detalle, incluyó un parámetro $[P]$ al cual nombró “Paracoro” e indicó que podría estimarse a partir de la estructura de la molécula.

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

A bajas densidades de vapor, el paracoro puede visualizarse como un volumen comparativo entre dos líquidos de las mismas tensiones superficiales, y se ha demostrado que es una función aditiva de los átomos y grupos de la molécula siendo aproximadamente independiente de la temperatura. La primera tabulación de las contribuciones de los átomos y grupos de las moléculas la llevó a cabo Sugden (1924), pero posteriormente Quayle (1953) calculó el paracoro de una gran cantidad de compuestos a partir de datos experimentales de sus tensiones superficiales y sus densidades con lo cual elaboró una tabla mejorada para obtener los valores de la contribución aditiva de los componentes atómicos y estructurales de las moléculas para calcular el paracoro.

Según Reid (1968) y Gambill (1958) si se comparan valores experimentales de tensión superficial con valores estimados con la ecuación (2-4) dentro de un intervalo relativamente reducido de temperatura, se observa que los errores son generalmente del orden de 3 a 4 por ciento, excepto para compuestos polares como, agua, HCN y otros compuestos altamente polares donde los errores son superiores. No se tiene información sobre su aplicación en intervalos de temperatura cercanos al punto triple o crítico y se tiene la desventaja de la dependencia de la ecuación de la densidad y el paracoro a la cuarta potencia que la hace muy sensible a cualquier inexactitud en esos parámetros.

2.4 Ecuación de Meissner-Michaels

Una modificación a la relación de Macleod-Sugden (1924) por Meissner and Michaels (1949) que ha tenido cierto éxito es la utilización del índice de refracción.

La refracción molar R_λ , Maron (1967), se relaciona con el índice de refracción n_λ para una longitud de onda λ mediante la expresión de Lorentz-Lorenz (1880):

$$R_\lambda = \frac{\left(\frac{1}{\rho_L}\right)(n_\lambda^2 - 1)}{(n_\lambda^2 + 2)} \quad (2-5)$$

donde ρ_L es la densidad molar del líquido.

Normalmente se utiliza la longitud de onda de la luz correspondiente a la línea D del sodio, por lo que podemos representar la refracción molar como R_D , y el índice de refracción simplemente por n . Combinando la Ec. (2-5) con la Ec. (2-4) donde se supuso que $\rho_L \gg \rho_V$, se tiene:

$$\sigma = \left[\frac{P(n^2-1)}{R_D(n^2+2)} \right]^4 \quad (2-6)$$

La refracción molecular R_D se ha demostrado que es semejante a P en lo que respecta a que como indica Gambill (1958) también es una propiedad aditiva (Su valor está relacionado al número y tipo de átomos, grupos funcionales y enlaces de los compuestos químicos) y no es una función significativa de la temperatura.

Esta ecuación se aplica normalmente solo a temperaturas cercanas a la ambiente ya que es en este intervalo donde se tienen comúnmente datos de índice de refracción. En este intervalo de aplicación según Gambill (1958) para 47 compuestos orgánicos probados a 20°C se tuvieron errores de ± 2.8 %. Otras

limitaciones de esta ecuación son similares a la ecuación de Macleod-Sugden (1924) en cuanto a su inaplicabilidad a compuestos polares.

2.5 Método de Goldhammer

Otra variación a la correlación de Macleod Sugden desarrollada por Goldhammer (1910) consiste en sustituir el valor de $(\rho_L - \rho_V)$ por una expresión con la densidad del líquido a la temperatura de ebullición ρ_{L_b} las temperaturas reducidas de interés T_r y de ebullición T_{br} como sigue:

$$\rho_L - \rho_V = \rho_{L_b} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \quad (2-7)$$

De donde:

$$\sigma = \left([P] \rho_{L_b} \right)^4 \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^{4n} \quad (2-8)$$

Donde $4n$ varía entre 1.0 y 1.24.

Sus limitaciones son que al igual que la ecuación de Macleod –Sugden (1924) no aplica a compuestos polares y su elevación a la cuarta potencia del paracoro y la densidad demerita mucho la exactitud de los resultados con la mínima imprecisión que se tenga de esos valores.

2.6 Método de Brock y Bird Basado en la Correlación de Estados Correspondientes

Como se indicó antes, el grupo adimensional $\sigma / (P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{1}{3}})$ podría ser correlacionado con $(1 - T_r)$. Brock y Bird (1955) desarrollaron esta idea, basados en la teoría de van der Waals (1894), para líquidos no polares y propusieron un método de estimación en que el grupo adimensional se correlaciona con el principio de estados correspondientes.

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}} = (0.132\alpha_c - 0.279(1 - T_r))^{11/9} \quad (2-9)$$

Donde α_c es el parámetro de Riedel (1954) en el punto crítico y se relaciona con la temperatura reducida en el punto de ebullición T_{br} y la presión crítica P_c de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha_c = 0.9076 \left[1 + \frac{T_{br} \ln(P_c/1.01325)}{1 - T_{br}} \right] \quad (2-10)$$

Combinando la Ec. (2-10) con la Ec.(2-9), se obtiene:

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

donde :

$$Q = 0.1196 \left[1 + \frac{T_{br} \ln(P_c/1.01325)}{1 - T_{br}} \right] - 0.1279 \quad (2-12)$$

Las ecuaciones anteriores han sido usadas para calcular valores de σ en líquidos no polares y su precisión según Reid et al.(1968) es similar a la ecuación de Macleod-Sugden (1924) con una variación media de 3% para una muestra de 87 compuestos no polares, aunque señala que este método de los estados correspondientes no es aplicable a compuestos polares donde según el mismo autor se tienen errores hasta del 98 %.

2.7 Ecuación de Hakim

Hakim et al. (1971), por otra parte con objeto de incluir a los compuestos polares, introdujeron el factor polar X con la siguiente ecuación:

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q_p \left(\frac{1 - T_r}{0.4} \right)^m \quad (2-13)$$

Los valores de Q_p y de m , se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$Q_p = 0.1574 + 0.359\omega - 1.769X - 13.69X^2 - 0.510\omega^2 + 1.298\omega X \quad (2-14)$$

$$m = 1.210 + 0.5385 \omega - 14.61 X - 32.07 X^2 - 1.656 \omega^2 + 22.03 \omega X \quad (2-15)$$

donde:

X = factor polar de Stiel

ω = factor acéntrico

Los valores de X se pueden estimar según Hakim (1971) a partir de la presión de vapor reducida P_{vpr}

$$X = \log P_{vpr} (0.6) + 1.70\omega + 1.592 \quad (2-16)$$

De acuerdo a Prasad (1980) y Escobedo et al.(1976) la confiabilidad general de la ecuación de Hakim no es conocida ya que las seis constantes en Q_p y m se obtuvieron de únicamente 16 compuestos polares, algunos de los cuales son solo ligeramente polares (éter dietílico, éter dimetílico, etil mercaptano, acetona, etc.). Los valores de X están disponibles para solo unas pocas sustancias, y los valores estimados de σ son sensibles a los valores elegidos de X y de ω que a su vez dependen fuertemente de la naturaleza de la curva de presión de vapor en la región $T_R = 0.6$ a 0.7 .

2.8 Ecuación de Kavun

Kavun et al. (1995) desarrollaron un modelo basado en QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) y reportaron una ecuación con ocho variables ajustando los datos de tensión superficial de 72 compuestos orgánicos. La capacidad predictiva reportada por Egemen et al. (2000) para este modelo fluctúa en alrededor de $\pm 30 \%$ respecto a los valores experimentales.

$$\sigma = 37.4 - 690.6 \frac{q_{max}}{N} - 264.5 \frac{q_{min}}{N} + 401.95 \frac{\sum q(Hal)}{N} - 2.05 S_s - 1.08 \frac{S_{uns}}{N} + 1.04 \ln(1 + S_p) + 67.8 \chi \quad (2-17)$$

Donde

q_{max} = Carga máxima de los átomos.

$q_{\min}$ = Carga mínima de los átomos.

$\Sigma q(Hal)$ = Carga neta en átomos de halógeno

S_s = Área de la superficie saturada apolar de la molécula.

S_{uns} = Área de la superficie insaturada apolar de la molécula.

S_p = Área de la superficie polar de van der Waals.

N = Número de átomos.

χ = Índice de valencia de conectividad.

2.9 Método de Egemen

Egemen et al. (2000) propusieron un método de contribución de grupos, lo cual es un enfoque anteriormente empleado para el Paracoro por MacLeod Sugden (1924).

La contribución son los valores que cada átomo o enlace aporta de acuerdo al análisis estadístico efectuado por Egemen et al (2000) a un grupo de 349 compuestos químicos elegidos como base para el método propuesto.

Una vez determinada la contribución de los grupos utilizan la siguiente ecuación:

$$\sigma = 16.36 + \sum_{j=1}^{j=m} (n_j \times \text{contribución}) \quad (2-18)$$

Donde

m = Número total de los diversos tipos de átomos y enlaces de la molécula.

n = Número de cada tipo de átomo o enlace en la molécula.

j = átomo o enlace de la molécula

Los autores de este método aclaran que tuvieron que desechar algunos grupos que no se ajustaban a su modelo y que el error absoluto promedio fue de alrededor de 11 % para el conjunto de 358 compuestos que analizaron aunque en algún caso como el de la trietilamina se tuvo un error de -89 %.

2.10 Método de Escobedo y Mansoori

Escobedo y Mansoori (1996) desarrollaron una ecuación derivada a partir de la ecuación de Macleod (1923) derivándola por medio de mecánica estadística.

La ecuación propuesta es:

$$\sigma = [[P](\rho_L - \rho_V)]^4 \quad (2-19)$$

Donde ρ_L y ρ_V son las densidades molares del líquido y del vapor respectivamente, y

$$[P] = [P_0](1 - T_r)^{0.37} T_r \exp(0.30066 / T_r + 0.86442 T_r^9) \quad (2-20)$$

Donde $[P]$ equivale al paracoro de Sugden (1924) y $[P_0]$ es una constante del compuesto independiente de la temperatura, el cual sería determinado para cada compuesto a partir de valores conocidos de su tensión superficial.

Alternativamente para calcular $[P_0]$ proponen la siguiente ecuación:

$$[P_0] = 39.6431[0.22217 - 2.91042 \times 10^{-3}(R^* / T_{br}^2)] T_C^{13/12} / P_C^{5/6} \quad (2-21)$$

Donde T_{br} es la temperatura reducida en el punto de ebullición normal y,

$$R^* = \frac{R_m}{R_{m,ref}} \quad (2-22)$$

Donde R_m es la refracción molar y $R_{m,ref}$ es la refracción molar de un fluido de referencia (metano).

Escobedo et al. (1996) reportan los resultados del uso de estas ecuaciones con 94 compuestos orgánicos y obtienen 1.05 % de AAD promedio utilizando la Ec. (2-20) y de 2.57 % utilizando la ecuación (2-21). También reportan que debido a que la ecuación de estado que utilizaron para calcular las densidades molares no es “buena” para ese fin en el caso de compuestos cuya estructura molecular es altamente asimétrica y/o polar, el método propuesto no es adecuado para los mismos.

2.11 Método de Yaws

Yaws (1999) utilizó un análisis de regresión para desarrollar la siguiente ecuación con la que calcula la tensión superficial en un intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico.

$$\sigma = A\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2-23)$$

Donde A y n son constantes particulares para cada compuesto determinadas por medio del análisis de regresión mencionado.

Yaws (1999) no indica la precisión de su método ni hace un análisis comparativo con otros métodos.

Según Egemen et al. (2000) la aplicación de este método a nuevas moléculas sería imposible porque el modelo requiere tres constantes que no serían conocidas.

2.12 Otros Métodos Determinísticos de Estimación.

Reid et al.(1987) menciona diversos métodos que se han propuesto para determinar la tensión superficial a partir de distintas propiedades de los líquidos entre los cuales solo por mencionar algunos se tienen los siguientes:

Plesner (1968) usó la teoría mecánica estadística de líquidos líquidos simples. Mayer 1963) y Sánchez (1983) han elaborado correlaciones basadas en la compresibilidad de los líquidos. Algunos investigadores como Buehler (1938), Pelofsky (1966) y Schonhorn (1967) la han correlacionado con la viscosidad. Carey et al. (1978) han relacionado la tensión superficial a los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson a partir del uso de la teoría del gradiente. Rice y Teja (1982) han estimado los valores de tensión superficial con un método de estados correspondientes junto con la suposición de que el grupo $\sigma V_C^{2/3} / T_C$ varía linealmente con el factor acéntrico. Murad (1983) ha usado

un factor de forma para estimar tensiones superficiales. Keeney (1979) propuso una correlación que relaciona la tensión superficial a la entalpía de vaporización.

Según Reid et al. (1987) ninguno de esos métodos ofrece alguna ventaja significativa sobre los previamente descritos.

2.13 Métodos de Estimación Basados en Redes Neuronales Artificiales

En años recientes se han propuesto dos métodos que utilizan la técnica de RNA para estimar valores de tensión superficial.

- a) Kumar et al. (2005) propusieron el uso de una RNA para predecir la tensión superficial de líquidos a una temperatura de 20° C utilizando el índice de refracción, el paracoro y la densidad como parámetros descriptores, obteniendo un resultado con 3.31 % de desviación absoluta promedio para los compuestos de prueba que utilizaron dentro de la misma RNA desarrollada. En total emplearon 128 compuestos para entrenamiento y 38 para prueba dentro de la misma red (se denomina compuestos de prueba a aquellos que están dentro de la red pero no se utilizan para el entrenamiento de la misma, sino para dar información acerca del funcionamiento de la red entrenada).

En cuanto a su capacidad de predicción para compuestos no incluidos en la red mencionan que en 40 compuestos que probaron tuvieron una dispersión alta respecto a los valores experimentales con errores desde 0.12% hasta 13.6 %.

Puede decirse que la RNA diseñada presenta poca exactitud, utiliza descriptores poco accesibles y un alcance limitado sobre todo por el hecho de que solo es utilizable para una temperatura de 20° C.

- b) Gharagheisi et al. (2011) muy recientemente desarrollaron un método basado en RNA para predecir la tensión superficial de compuestos químicos puros para lo cual utilizaron cerca de 4700 datos experimentales

según indican a diferentes temperaturas obtenidos de la base de datos DIPPR 801 (Design Institute for Physical Property Research) para 752 compuestos de diferentes familias a distintas temperaturas utilizando únicamente la estructura química como descriptores para la RNA. Reportan una desviación absoluta promedio de 1.7 % aunque para su cálculo no emplearon el método que han usado los autores que previamente han trabajado en este tema sino que se basaron en el logaritmo de los valores experimentales y calculados lo cual entrega resultados mucho más bajos que con el método usual y por tanto no hay base de comparación con los otros métodos. Reconocen que hubo 105 puntos de los 4672 introducidos a la RNA que tuvieron porcentajes de desviación superiores al 10 % e incluso la desviación más alta fue superior al 40%, aunque culpan a los datos experimentales utilizados. No presentan resultados comparativos con compuestos no incluidos en la RNA sino que sus resultados son los que entregó la red como valores de salida comparados con los valores esperados. El intervalo de temperaturas aplicable corresponde solo al correspondiente a aquel donde obtuvieron datos experimentales.

2.14 Conclusión y Comparación de los Métodos Descritos

La elección de un método u otro para modelar la tensión superficial en los modelos descritos depende según Reid et al. (1968) directamente de los datos disponibles y de la precisión requerida. Si se conocen densidades exactas de líquido y vapor, para materiales no polares, posiblemente sería ventajoso usar la Ec. (2-4) de Macleod-Sugden (1924), aunque a altas temperaturas el valor del paracoro variará y los resultados no serán confiables. Si las densidades de líquido tienen que estimarse, entonces la cuarta potencia de la densidad en esa

ecuación hará que los errores finales sean mayores, y en este caso sería preferible usar la Ec. (2-9) de estados correspondientes de Brock y Bird (1955).

De acuerdo a Reid et al. (1968) para líquidos no polares que no tienen enlaces de hidrógeno se puede usar el método de los estados correspondientes. En este caso se requiere conocer la temperatura normal de ebullición, la temperatura crítica y la presión crítica. Para este tipo de sustancias, las desviaciones de los valores calculados respecto a los datos experimentales normalmente fluctúan según el mismo autor en alrededor de 5 por ciento.

Para líquidos no polares con enlaces de hidrógeno, según Reid et al. (1987) se puede usar el método de Macleod-Sugden (1924) con el paracoro determinado a partir de las contribuciones de grupo. Aquí pueden usarse datos experimentales de las densidades del líquido y de vapor saturados, aunque esta última debido a su valor muy pequeño y dificultad para determinarla puede despreciarse con lo que se tendrá una ligera menor precisión. Las desviaciones de valores calculados respecto a los experimentales varían de 5 a 10 por ciento.

Para materiales polares según Reid et al. (1968) no se tiene ningún método confiable para estimar valores de la tensión superficial, aunque algunos investigadores como Hakim et al. (1971) presentan la Ec. (2-13) argumentando que es adecuada para este tipo de compuestos, sin embargo presenta limitaciones en cuanto a su uso de acuerdo a lo indicado en 2.7.

El método de Yaws (1999) aunque incluye compuestos polares y no polares desde el punto triple al crítico, presenta según Egemen et al. (2000) la desventaja de que su aplicación a nuevas moléculas sería imposible porque el modelo requiere tres constantes que no serían conocidas, además Yaws (1999) no indica la precisión de su método ni hace un análisis comparativo con otros métodos.

Los métodos descritos que utilizan redes neuronales artificiales adolecen de limitaciones tales como solo poder utilizarse a 20°C en el modelo de Kumar et

al. y de tener las desviaciones que se indican en 2.12 para el modelo de Gharagheisi et al (2011).

En cuanto a los métodos indicados en el apartado 2.11, según Reid et al. (1987) ninguno ofrece alguna ventaja significativa sobre los métodos descritos.

Para obtener datos experimentales de tensión superficial de líquidos orgánicos se puede acudir entre otras por su amplitud a la colección de datos de Jasper (1972) donde se localiza información para 2600 compuestos en distintos valores de temperatura. Otra fuente amplia es la base de datos de DIPPR (2011).

A continuación en el capítulo 3 se describe el modelo desarrollado en el presente trabajo basado en la aplicación de una RNA para predecir valores de tensión superficial y se indican los descriptores utilizados así como los parámetros estadísticos resultantes del funcionamiento de la red. La comparación con los métodos descritos en el presente capítulo se hará en el capítulo 4.

CAPITULO 3

DESCRIPCION DEL NUEVO MODELO

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado en la planeación, el diseño, la operación y la verificación del modelo empleado tipo RNA para predecir los valores de tensión superficial de líquidos puros. Previamente se mencionan brevemente los conceptos básicos aplicables al funcionamiento de una RNA en general y a continuación se indica la forma particular en que se eligieron los descriptores, los patrones de entrenamiento y prueba, los procedimientos operativos y los parámetros estadísticos que muestran el desempeño de la RNA diseñada.

3.1 Modo Básico de Funcionamiento de una RNA

A continuación se describe en forma resumida la forma en que funciona una red del tipo que se utilizó para el presente trabajo, aunque para una descripción más amplia se recomienda acudir al apéndice A.1.

En el presente trabajo se utilizó el software comercial QNet 2000 (1999) el cual está diseñado para procesar redes neuronales artificiales bajo el principio de retropropagación con aprendizaje supervisado.

Las redes neuronales del tipo de retropropagación procesan la información interconectando los elementos de proceso es decir, los datos correspondientes a cada descriptor a los cuales se les llama neuronas o nodos, organizados en grupos llamados capas. Hay tres tipos distintos de capas: la capa de entrada, una o más capas ocultas y una capa de salida. Los elementos o nodos de cada capa adyacente se conectan uno a otro, de tal forma que se dice que una red está totalmente conectada cuando todos los nodos en cada capa reciben conexiones de todos los nodos de la capa precedente (ver Figura A-3 en el apéndice)

A través de las conexiones es como se envían las señales de información un nodo a otro, y a cada una de ellas se les asigna un peso variable y un valor de desviación (bias) constante, los cuales son asignados automáticamente por el simulador de la red.

Todas las entradas a un nodo son pesadas, combinadas y luego procesadas por medio de una función de transferencia que controla la fuerza de la señal enviada a través de las conexiones de salida de los nodos.

La función de transferencia sirve para normalizar la fuerza de la señal de salida de un nodo entre 0 y 1. El programa Qnet 2000 utilizado en este trabajo, provee cuatro tipos de funciones de transferencia: la función sigmoideal, la función gaussiana, la función de tangente hiperbólica y la función de secante hiperbólica.

3.2 Diseño de la RNA

Para proceder al diseño de la RNA se requiere como en cualquier otro diseño hacer un estudio conceptual previo y definir las bases del mismo. A continuación se presentan los pasos que se siguieron para efectuar esta etapa del trabajo realizado.

3.2.1 Consideraciones Previas

Las redes neuronales artificiales que utilizan el modelo de retropropagación con aprendizaje supervisado requieren ser “enseñadas”, Isasi et al (2004), usando una serie de ejemplos cuyas soluciones son conocidas. Estos ejemplos, que dichas redes requieren para su buen desempeño, deben ser seleccionados de forma que sean significativos y en una cantidad tal que sean representativos del universo correspondiente al problema que se quiere resolver.

Por otra parte es necesaria una selección adecuada de los tipos de descriptores (neuronas de entrada) a utilizar y deberán ser aquellos que influyan en los

valores respuesta de la propiedad que se está tratando de determinar por medio de la red neuronal artificial. Es deseable que estos descriptores sean propiedades simples de relativamente fácil accesibilidad pero que logren modelar apropiadamente el fenómeno bajo estudio.

Para la construcción de la red neuronal en el presente trabajo se procedió primeramente a realizar una búsqueda bibliográfica con el fin de localizar valores experimentales de tensión superficial para compuestos químicos de distintas familias. En base a las referencias de uso por investigadores tales como Escobedo et al. (1996) y Reid et al. (1987) se consideró apropiado utilizar principalmente la información de Jasper (1972) complementada por datos reportados por Quayle (1953) y .

Debido a que los intervalos de temperatura para los cuales existen datos experimentales son muy variables dependiendo de los compuestos ya que para aquellos de poca o nula aplicación comercial son escasos y aunado a la muy baja disponibilidad para todo tipo de compuestos de datos experimentales en temperaturas cercanas a los puntos triple y crítico se decidió utilizar en esos intervalos donde no se tiene ese tipo de datos a los valores calculados con el modelo de Yaws (1999) con fines comparativos contra el modelo del presente trabajo.

Asimismo, se investigó en la literatura existente sobre los distintos modelos que diversos investigadores han formulado para predecir valores de tensión superficial, y también se tomó nota de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas que a lo largo de la historia del estudio del fenómeno de la tensión superficial se ha considerado que influyen en los valores de la misma.

3.2.2 Elección de los Patrones de Entrenamiento y Prueba.

Para la construcción de una RNA es importante seleccionar adecuadamente los ejemplos con los que va a ser “enseñada”. En nuestro caso donde se tiene

como objetivo cubrir principalmente a familias de compuestos de frecuente utilización en las industrias de procesos químicos se decidió incluir a 19 familias que son las indicadas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Familias de Compuestos Integrantes de la RNA.

Número	Familia
1	Alkanos(parafinas)
2	Alkanos ramificados
3	Alkenos (compuestos etilénicos)
4	Alkadienos
5	Alkinos (compuestos acetilénicos)
6	Cicloalkanos
7	Compuestos bencénicos (aromáticos)
8	Alcoholes
9	Glicoles
10	Ácidos orgánicos
11	Aldehidos
12	Cetonas
13	Éteres
14	Ésteres
15	Fenoles
16	Halogenuros orgánicos
17	Aminas
18	Anilinas
19	Azufrados orgánicos

La cantidad de compuestos de cada familia utilizados para el entrenamiento de la red dependió de la disponibilidad de datos experimentales habiéndose utilizado un máximo de ocho compuestos para los alkanos y de tres para la mayoría de las otras familias considerando que se tuviera información sobre su estructura molecular, temperatura crítica, factor acéntrico y valores de tensión superficial a diversas temperaturas.

...Los compuestos integrantes de la Red se muestran en la tabla del Apéndice B.

3.2.3 Elección de los Descriptores de Entrada

Con la información obtenida, y haciendo un análisis basado en los resultados de las pruebas experimentales realizadas con distintas configuraciones de la topología de la red se procedió a seleccionar descriptores considerando como criterio básico que además de ser propiedades influyentes en el fenómeno de la tensión superficial fueran propiedades fácilmente accesibles para cada una de las sustancias consideradas en este estudio con el fin de evitar el hecho de que para modelar la tensión superficial se requirieran datos de propiedades difíciles de conseguir.

En nuestro caso se relacionó la tensión superficial con la estructura molecular de las sustancias y con propiedades que de acuerdo a las características del fenómeno y de los antecedentes investigados en modelos previos se consideró que influyen en el valor de la la tensión superficial.

Finalmente después de una serie de 140 pruebas con distintas propiedades y arreglos de la red se decidió una vez que se analizaron los resultados obtenidos con cada una utilizar la temperatura actual, la temperatura crítica, la temperatura reducida y el factor acéntrico, además de la estructura molecular y el tipo de familia como los descriptores apropiados para obtener resultados aceptables de la tensión superficial en un intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico de compuestos tanto polares como no polares.

En la tabla 3.2 se muestran los descriptores correspondientes a la estructura molecular de los compuestos que se utilizaron en la RNA.

Tabla 3.2: Descriptores de la Estructura Molecular

No.	Grupo estructural	Compuesto ejemplo
1	-CH ₃	Propano
2	-CH ₂	Etileno
3	-CH	Acetileno
4	-C	Dimetil acetileno
5	-H	Metano
6	=	Hexeno
7	≡	Dodecino
8		Ciclohexano
9		Benceno
10	-OH	Metanol
11	-CH = O	Acetaldehido
12	-COOH	Ácido acético
13	-C = O	Acetona
14	-O-	Éter etílico
15	-COO-	Propionato de etilo
16	-NH ₂	Metilamina
17	-NH	Dibutilamina
18	-N	Dimetilanilina
19	-F	Fluorobenceno
20	-Cl	Tetracloruro de carbono
21	-Br	Bromoetano
22	-I	Yodobenceno
23	-S	Sulfuro de dimetilo
24	-SH	Butilmercaptano

3.3 Operación de la RNA Diseñada

Una vez decidida la estrategia de asignación de patrones y descriptores a utilizar para el entrenamiento y prueba de la RNA que al final consistió en utilizar 814 patrones de entrenamiento y 25 de prueba (asignados al azar), así como la inclusión de 29 descriptores como puede observarse en el Apéndice B, se procedió a establecer los parámetros de operación que son el número de capas y de iteraciones así como la función de transferencia para la programación y operación con los cuales se pudiera obtener los mejores resultados.

Para encontrar el número óptimo de capas y el tipo de función de transferencia adecuado es necesario y pertinente probar diferentes configuraciones y analizar los resultados por lo cual se procedió a realizar una serie de pruebas preliminares con objeto de encontrar los parámetros de cantidad de capas ocultas, funciones de transferencia y número de iteraciones que proporcionaran el mejor resultado para el aprendizaje de la red.

Es sabido que no necesariamente una red altamente compleja con muchas capas ocultas modela el fenómeno con mayor exactitud, sino que en muchas ocasiones solo se requiere un número reducido de dichas capas para obtener un resultado aceptable de tal forma que se evite el riesgo de que la RNA memorice en vez de que aprenda.

En el caso particular de la red neuronal que nos ocupa, se encontró que con una capa de entrada, una capa oculta y una de salida se obtienen resultados con desviaciones menores que con los demás arreglos de red que se probaron.

En cuanto a la selección de la función de transferencia, después de la serie de pruebas preliminares donde se utilizaron cada una de ellas para localizar la más adecuada que modelara el fenómeno se encontró que la función de tipo sigmoideal era la que mejor presentaba los resultados deseados.

El programa monitorea en forma continua el error cuadrático medio y la correlación que se va presentando durante la ejecución de la corrida tanto para

los datos de aprendizaje como para los de prueba. Por tanto, el usuario puede observar en que momento dichos parámetros se estabilizan y puede decidir cual es el número adecuado de iteraciones para obtener los resultados con menor desviación respecto a los datos experimentales.

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros que se utilizaron en la programación de la RNA y que son manipulables por el usuario. Cabe aclarar que el programa QNet 2000 automáticamente controla y asigna algunas otras variables de la programación con objeto de obtener el mejor resultado posible.

Tabla 3.3: Parámetros Utilizados en la Programación de la RNA

CAPAS TOTALES	3
CAPAS OCULTAS	1
NODOS (NEURONAS) CAPA DE ENTRADA	29
NODOS (NEURONAS) CAPA OCULTA)	12
NODOS (NEURONAS) CAPA DE SALIDA	1
FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA	SIGMOIDAL
No. DE ITERACIONES	100000
PATRONES DE ENTRENAMIENTO	814
PATRONES DE PRUEBA	25
TIPO DE PRUEBA	AZAR

En la Figura 3.1 se observa el grado de interconectividad entre los descriptores y las distintas capas de la RNA obtenido en el modelo desarrollado.

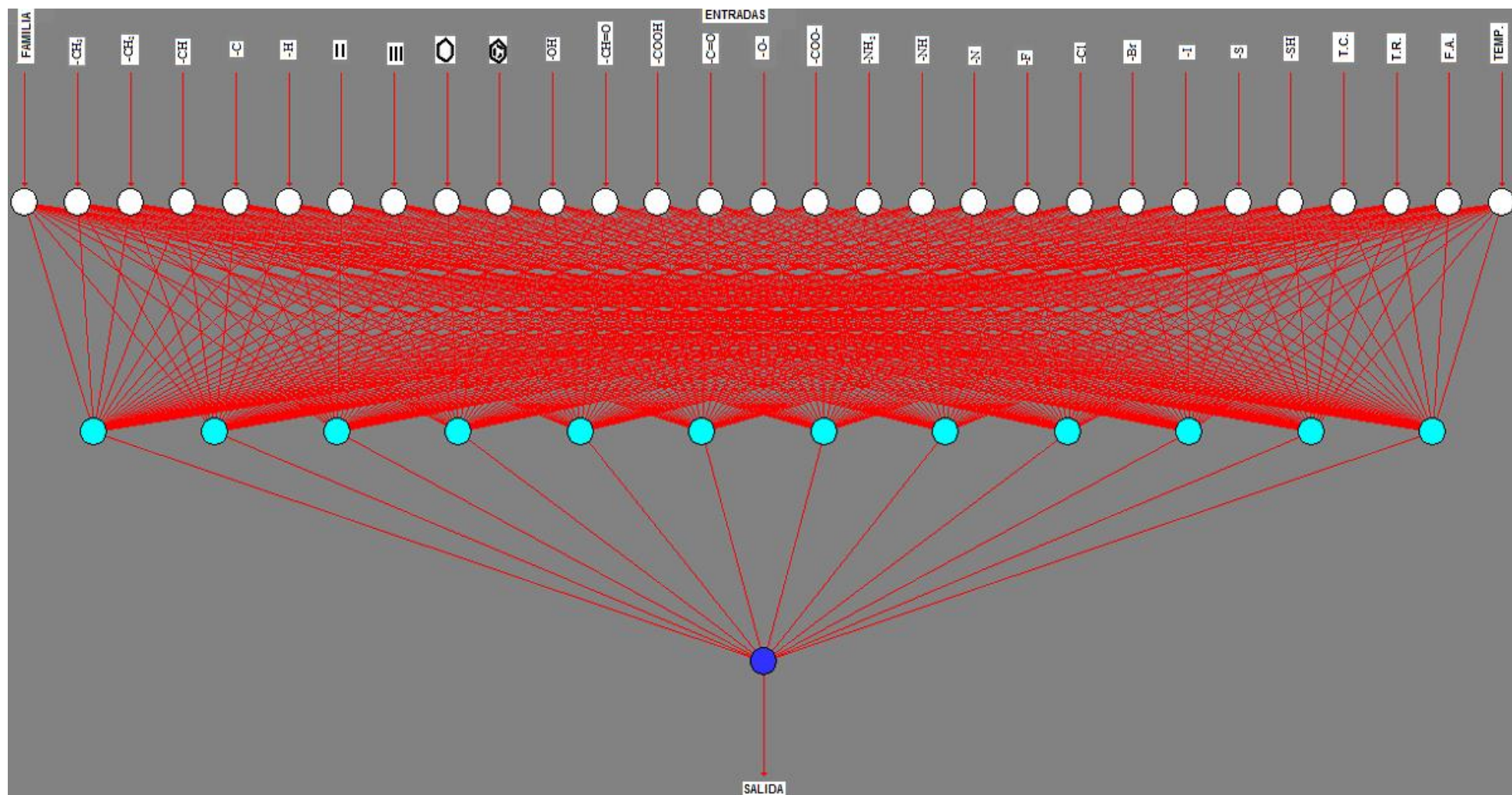


Figura 3.1. Interconectividad entre las Neuronas de la RNA

3.4 Resultados Estadísticos y Verificación del Funcionamiento de la RNA

Una vez construida la red, se operó para verificar su desempeño y capacidad predictiva efectuando una corrida cuyos resultados pueden visualizarse por medio de las gráficas y tablas que genera el programa QNet 2000. A continuación se describen estos resultados para la corrida de la RNA diseñada en el presente trabajo.

En la Tabla 3.4 se muestran los parámetros estadísticos obtenidos para el conjunto de valores generados por la RNA, tanto en los compuestos de entrenamiento como en los de prueba.

Tabla 3.4: Parámetros Estadísticos Resultantes en la RNA

	ENTRENAMIENTO	PRUEBA (TEST)
Error cuadrático medio	0.007330 dinas/cm	0.011631 dinas/cm
Desviación estándar	0.72997 dinas/cm	1.05225 dinas/cm
Correlación	0.99864	0.99752
Error máximo	4.94648 dinas/cm	4.84557 dinas/cm

De acuerdo a los valores bastante bajos que se obtuvieron para el error cuadrático medio y la desviación estándar, tanto en los compuestos de entrenamiento como en los de prueba, así como el valor de correlación que es muy cercano a la unidad se puede decir que la RNA tendrá un buen desempeño en su utilización aún cuando en algún caso aislado podría haber un error máximo de aproximadamente cinco dinas/cm en el valor modelado de la tensión superficial.

En la Figura 3-2 se visualiza el grado de cercanía entre los valores modelados por la RNA y los valores objetivo normalizados que se representan por la línea recta tanto para los valores usados en el entrenamiento como en los de prueba.

Como puede observarse existe un alto grado de cercanía para la gran mayoría de los valores, lo cual nos indica que la RNA diseñada modela con bastante eficacia la predicción de la tensión superficial para las familias de compuestos incluidos en la misma.

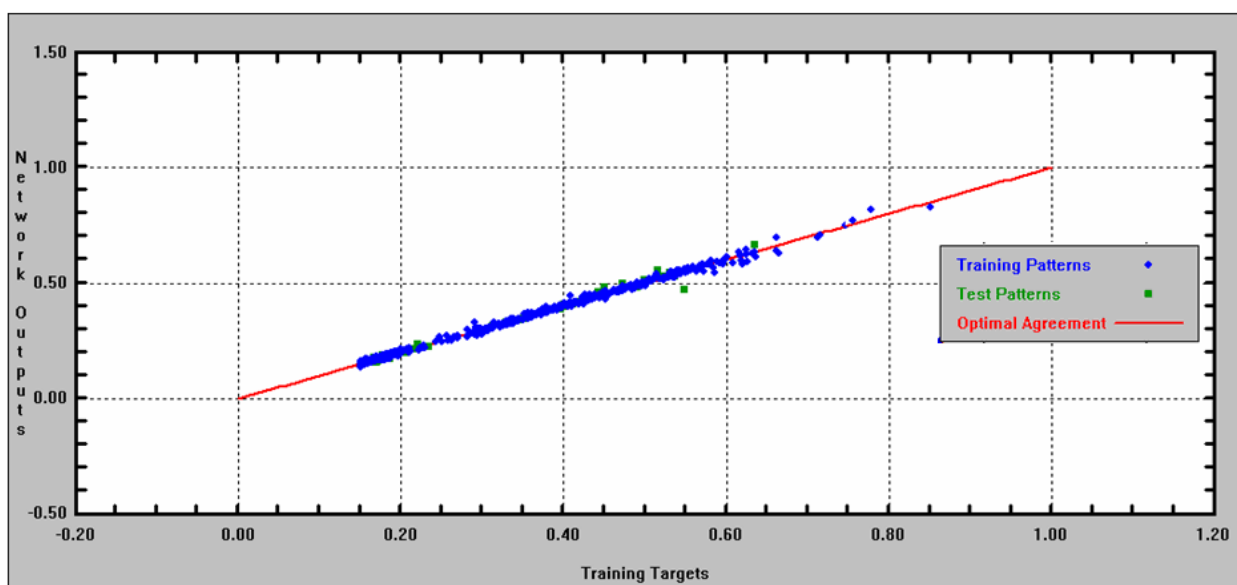


Figura 3.2. Relación entre Valores Modelados y Valores Esperados de Tensión Superficial.

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestra el comportamiento de la RNA en cuanto a la variación del error cuadrático medio conforme se incrementa el número de iteraciones programadas durante el proceso de aprendizaje tanto en el entrenamiento como en su prueba.

También puede observarse que dicho error tiende a disminuir aún en el momento que se completa el proceso iterativo, lo cual indica que la RNA no ha llegado aún a la fase de memorización lo cual sería indeseable para la capacidad predictiva de la misma.

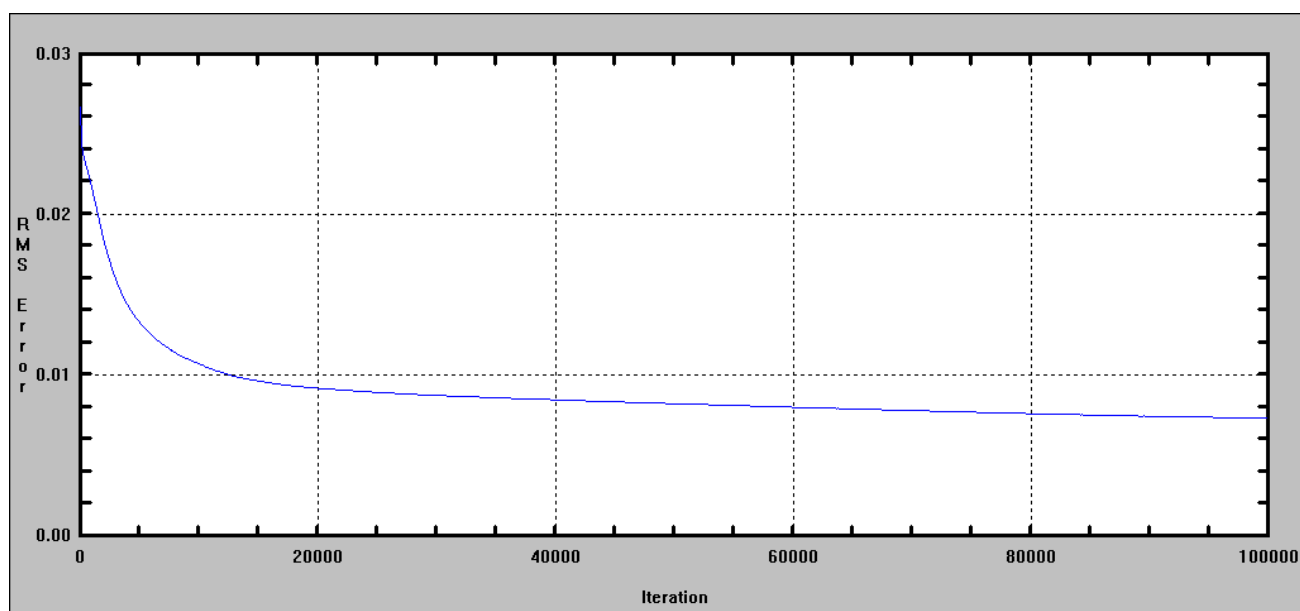


Figura 3.3. Variación del Error Cuadrático Medio en el Entrenamiento de la RNA

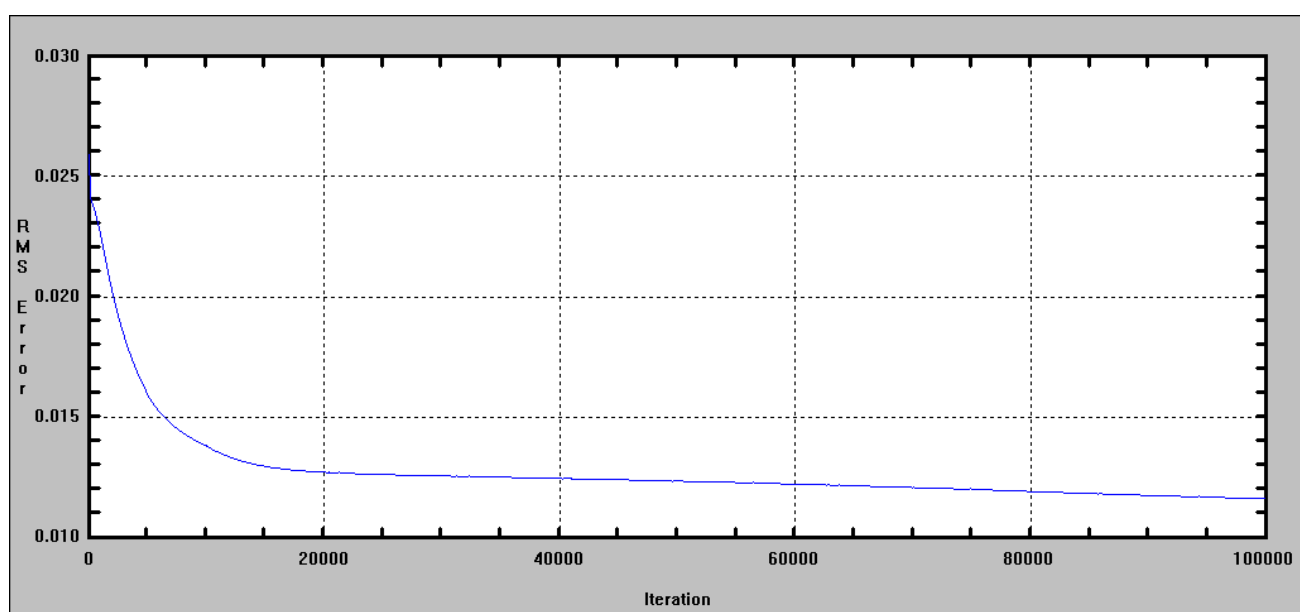


Figura 3.4. Variación del Error Cuadrático Medio en la Prueba de la RNA

3.5 Conclusión

La red final resultante fue el producto de una serie de pruebas (aproximadamente 140) durante las cuales se probó con distintos descriptores, cantidad de patrones de entrenamiento, funciones de transferencia, número de

iteraciones y número de capas, que después de un análisis cuidadoso de los resultados obtenidos para cada prueba se logró desarrollar la red que como se muestra en las Figuras 3.2,3.3.y 3.4 así como en la Tabla 3.4 indican que la RNA desarrollada tiene una capacidad de modelado bastante satisfactoria para su desempeño en la obtención de valores de Tensión Superficial de compuestos líquidos.

Cabe aclarar que no puede hablarse de un resultado final, ya que las RNAs pueden ser mejoradas conforme se adquiere experiencia en su uso y se enriquece con nuevos datos experimentales, por lo que puede decirse que se trata de un proceso de mejora continua.

En el siguiente capítulo se validan los resultados obtenidos con la aplicación de la RNA construida contra datos experimentales y contra otros modelos predictivos desarrollados a través del tiempo en el estudio de la tensión superficial.

CAPÍTULO 4

APLICACIÓN, EVALUACIÓN Y DISCUSIÓN DEL MODELADO FINAL

En éste capítulo se hace un análisis comparativo en diversas formas de los resultados del modelo desarrollado en esta tesis con respecto a valores experimentales y a resultados de otros modelos desarrollados por diversos investigadores. Primeramente se comparan resultados de la RNA contra datos experimentales para compuestos que no están incluidos en el entrenamiento de la RNA. A continuación se muestran resultados comparativos entre varios modelos determinísticos y el modelo de RNA utilizado en el presente trabajo para los mismos compuestos y a las mismas condiciones que se tienen publicados en las referencias mencionadas en el apartado correspondiente. Posteriormente se presenta una serie de gráficas donde se observa el comportamiento de los valores de tensión superficial entre un modelo determinístico que calcula valores desde el punto triple hasta el punto crítico y el modelo de RNA diseñado, así como ambos se comparan tanto en las gráficas como en forma tabular contra datos experimentales en las temperaturas donde se cuenta con los mismos.

Finalmente se discuten los resultados con objeto de verificar si existe una adecuada validación de los mismos.

4.1 Aplicación y comparación con valores experimentales

La red neuronal artificial construida de acuerdo a lo indicado en el capítulo anterior tiene como aplicación fundamental su utilización para predecir valores

de tensión superficial en los compuestos orgánicos de las familias que fueron incluidas en la RNA desarrollada y en un amplio intervalo de temperaturas.

En la literatura técnica especializada de las áreas de química y física se encuentran diversos métodos que tienen la misma finalidad, sin embargo, como se menciona en el Capítulo 2, esos métodos adolecen de algunas limitantes tales como intervalos reducidos de aplicación ya sea en el tipo de compuestos a los que se aplican, o en los límites de temperatura que pueden utilizarse.

En la aplicación específica de la red neuronal construida para lograr el objetivo de modelar la tensión superficial de una sustancia, se pueden presentar dos casos generales, el primero es determinar la tensión superficial de algún compuesto que forma parte de la red de entrenamiento pero se desea conocer su tensión superficial a una temperatura distinta a la que se utilizó en su integración a la RNA. El segundo caso es cuando se quiere predecir la tensión superficial a cualquier temperatura, de una sustancia que no fue utilizada para construir la RNA pero que pertenece a alguna de las familias que la integran.

A continuación se muestra la Tabla 4.1, donde se aplica la RNA para ejemplos del segundo caso mencionado, es decir, compuestos que no forman parte de la RNA y se comparan con los resultados experimentales reportados en la literatura por Jasper (1972) excepto donde este autor no presenta datos y se utilizan los indicados por Quayle (1953).

Como puede observarse, el error promedio absoluto es de 2.3 que es bastante aceptable comparado con los valores correspondientes a otros modelos considerando que están incluidos diez compuestos polares y nueve no polares que son compuestos externos a la RNA diseñada.

Tabla 4.1. Comparación de Datos Experimentales vs. Resultados de R.N.A.

COMPUESTO	TEMP (K)	RED NEURONAL (MODELADO)	DATOS EXPERIMEN TALES *	% ERROR
BUTANO	223	20.9	20.9	0
ISOHEXANO	283	18.7	18.4	1.6
HEXADIENO	287	18.5	19.4 (Quayle)	4.6
METILACETILENO	273	20.7	20.4	1.5
METILCICLOHEXANO	323	20.1	20.4	1.5
TOLUENO	323	24.2	24.9	2.8
ETILBENCENO	343	23.2	23.8	2.5
N-PROPANOL	293	24.7	23.7	4.2
1,3 PROPILENGLICOL	333	43.6	42.0	3.8
ACIDO HEXANOICO	293	27.8	27.2	2.2
BUTIRALDEHIDO	293	24.2	24.8	2.4
METILETILCETONA	303	23.1	23.4	1.3
ETER DIETILICO	303	16.0	16.2	1.2
ACETATO DE N PROPILO	313	22.6	22.1	2.3
O-CRESOL	328	33.1	34.6 (Quayle)	4.3
CLOROBENCENO	333	29.5	28.8	2.4
HEPTILAMINA	363	19.3	18.9	2.1
METILANILINA	363	31.0	30.6	1.3
SULFURO DE DIETILO	290.5	25.6	25 (Quayle)	2.4

Error promedio absoluto: 2.3

$$\% \text{ error} = |((\text{modelado} - \text{exp.})/\text{exp.})| * 100$$

4.2 Resultados Comparativos con Otras Modelaciones

En las Tablas 4.2 y 4.3 se muestran los valores obtenidos a través de distintas correlaciones desarrolladas por diversos investigadores que han estudiado el tema, así como los valores experimentales correspondientes, y se comparan con los valores obtenidos a través de la Red Neuronal Artificial elaborada en el presente trabajo. En estas tablas se muestran valores a 20° C, tal y como están reportados en los trabajos de referencia para los mismos compuestos.

La Tabla 4.2 sigue el formato y los valores que presenta Egemen et al, (2000) para su modelo y para otros cinco modelos que en parte fueron tomados a su vez de la tabla presentada por Reid et al. (1977) y con fines comparativos se le

añadió una columna con los valores calculados por la RNA que se diseñó en el presente trabajo.

Como puede observarse en esta Tabla 4-2, Egemen et al. (2000) utiliza el llamado Factor de error (FE) que se calcula de acuerdo al valor modelado y el valor experimental dividiendo el mayor de ellos entre el menor para determinar la desviación o error correspondiente.

$$FE = \frac{exp.}{calc.} \quad \text{ó viceversa} \quad FE = \frac{calc.}{exp.}$$

Con objeto de hacer la comparación utilizando el % de error calculado como lo determinan otros autores tales como Reid et al. (1987) se construyó la Tabla 4.3 con los mismos datos pero determinando el % de error con la siguiente ecuación:

$$\%error = \left| \frac{exp. - calc.}{exp.} \right| * 100$$

Los modelos presentados en la Tabla 4.2 son los siguientes:

Modelo 1: Macleod-Sugden (1924) con la Ecuación (2.4)

Modelo 2: Meissner-Michaels (1949) con la Ecuación (2.6)

Modelo 3: Brock-Bird (1955) con la Ecuación (2-11)

Modelo 4: Kavun et al. (1995) con la ecuación (2-17)

Modelo 5: Yaws (1999) con la ecuación (2-19)

Modelo 6: Egemen et al. (2000) con la ecuación (2-18)

Modelo 7: Red Neuronal Artificial diseñada en el presente trabajo.

Los valores experimentales fueron obtenidos por Egemen et al. (2000) de Lide (1995)

Analizando los valores indicados en estas tablas, se puede observar que la RNA desarrollada en el presente trabajo presenta en promedio 1.015 de Factor de error y de 2.16 % de error promedio que es más bajo que el resto de los

modelos los cuales tienen un Factor de error que varía de 1.035 a 1.143 y un porcentaje de error que van desde 3.09 hasta 14.28 %.

Este resultado permite decir que el modelo desarrollado es competitivo y puede ser utilizado con una probabilidad mayor de predecir valores de tensión superficial más cercanos a la realidad que los modelos con los que se comparó que son los que en forma clara exponen sus resultados en la literatura existente consultada ya que aún cuando existen muchos otros modelos, sus resultados no están expuestos con la suficiente claridad o lo hacen en forma muy limitada.

Algunos compuestos como el metanol, butanol y clorobenceno presentan porcentajes de error que pueden considerarse altos aunque puede observarse que los demás modelos también tienen desviaciones incluso mayores en esos compuestos o en otros. También puede mencionarse que no existe un modelo que tenga un porcentaje uniforme de error para todos los compuestos pero que por ejemplo aquellos que no son recomendables para cierto tipo de compuestos presentan errores superiores al 10% para los mismos, lo cual no sucede en el modelo del presente trabajo.

Tabla 4.2. Comparación de valores de T.S. en dinas/cm modelados por la R.N.A. y otros métodos vs. datos experimentales (usando factor de error como parámetro comparativo).

	T.S. exp.	Mod. 1 Mac leod- Sugden	FE	Mod. 2 Meissner- Michaels	FE	Mod. 3 Brock- Bird	FE	Mod. 4 Kavun	FE	Mod.5 Yaws	FE	Mod. 6 Egemen	FE	Mod. 7 RNA tesis	FE
ácido acético	27.4	26	1.054	26.3	1.042	42.2	1.54	26.9	1.019	17.9	1.531	29.8	1.088	27.7	1.011
acetona	23.3	23.7	1.017	24.3	1.043	25.2	1.082	21.1	1.104	23.7	1.017	21.7	1.074	23.1	0.991
anilina	43	41.5	1.036	41.7	1.031	47.2	1.098	42.3	1.017	43	1	33.7	1.276	44	1.023
benceno	28.9	27.9	1.036	27.9	1.036	28	1.032	32.2	1.114	28.9	1	26.3	1.099	28.8	0.997
butanol	24.6	25.3	1.028	25.1	1.02	33.6	1.366	23.1	1.065	26.3	1.069	25.4	1.033	26	1.057
tetracloruro de carbo	26.8	27.1	1.011	27.1	1.011	25.9	1.035	26.6	1.008	26.9	1.004	32.6	1.216	27.6	1.030
clorobenceno	33.3	33.1	1.006	32.9	1.012	33.1	1.006	37.4	1.123	33.6	1.009	30.6	1.088	34.9	1.048
ciclohexano	25	24.3	1.029	24.3	1.029	24.1	1.037	27.3	1.092	25.3	1.012	23.6	1.059	25.4	1.016
ciclopentano	22.4	21.7	1.032	21.7	1.032	22	1.018	na		22.4	1	23.2	1.036	22.5	1.004
Éter dietílico	17.1	17	1.006	17	1.006	17	1.006	na		17	1.006	19.3	1.129	17.3	1.012
acetato de etilo	23.8	23.2	1.026	23.4	1.017	24.3	1.021	22.4	1.063	23.8	1	24.6	1.034	23.8	1.000
bromuro de etilo	24.2	23	1.052	23	1.052	27.3	1.128	26.9	1.112	24.2	1	24.9	1.029	23.6	0.975
n-heptano	20.3	20.3	1	20.3	1	19.3	1.052	19.5	1.041	20.3	1	18.2	1.115	20.7	1.020
n-hexano	18.4	18.4	1	18.5	1.005	18.4	1	18.1	1.017	18.6	1.011	17.7	1.04	18.4	1.000
metanol	22.9	19.7	1.162	20.1	1.139	44.2	1.93	na		24.2	1.057	24	1.048	24.8	1.083
fenol	40.9	36.4	1.124	36.4	1.124	54.1	1.323	na		41.3	1.01	34.9	1.172	42.3	1.034
n-octano	21.8	21.7	1.005	21.7	1.005	21.7	1.005	20.6	1.058	21.6	1.009	18.7	1.166	22	1.009
tolueno	28.5	27.9	1.022	27.9	1.022	29.1	1.021	30.6	1.074	28.5	1	26.8	1.063	28.5	1.000
2,2,3 trimetilbutano	18.8	18.2	1.033	18.2	1.033	19.2	1.021	na		19.5	1.037	18.2	1.033	18.3	0.973
FACTOR PROMEDIO DE ERROR			1.036		1.035		1.143		1.551		1.041		1.094		1.015

FE(factor de error) = valor modelado/valor experimental (o inverso)

Tabla 4.3. Comparación de valores de T.S. en dinas/cm modelados por la R.N.A. y otros métodos vs. datos experimentales (usando % de error como parámetro comparativo)

	T.S. exp.	Mod. 1 Mac leod- Sugden	% error	Mod. 2 Meissner- Michaels	% error	Mod. 3 Brock- Bird	% error	Mod. 4 Kavun	% error	Mod.5 Yaws	% error	Mod. 6 Egemen	% error	Mod. 7 RNA tesis	% error
ácido acético	27.4	26	5.11	26.3	4.01	42.2	54.01	26.9	1.86	17.9	34.67	29.8	8.76	27.7	1.09
acetona	23.3	23.7	1.72	24.3	4.29	25.2	8.15	21.1	10.43	23.7	1.72	21.7	6.87	23.1	0.86
anilina	43	41.5	3.49	41.7	3.02	47.2	9.77	42.3	1.65	43	0.00	33.7	21.63	44	2.33
benceno	28.9	27.9	3.46	27.9	3.46	28	3.11	32.2	10.25	28.9	0.00	26.3	9.00	28.8	0.35
butanol	24.6	25.3	2.85	25.1	2.03	33.6	36.59	23.1	6.49	26.3	6.91	25.4	3.25	26	5.69
tetracloruro de carbo	26.8	27.1	1.12	27.1	1.12	25.9	3.36	26.6	0.75	26.9	0.37	32.6	21.64	27.6	2.99
clorobenceno	33.3	33.1	0.60	32.9	1.20	33.1	0.60	37.4	10.96	33.6	0.90	30.6	8.11	34.9	4.80
ciclohexano	25	24.3	2.80	24.3	2.80	24.1	3.60	27.3	8.42	25.3	1.20	23.6	5.60	25.4	1.60
ciclopentano	22.4	21.7	3.13	21.7	3.13	22	1.79	na		22.4	0.00	23.2	3.57	22.5	0.45
Éter dietílico	17.1	17	0.58	17	0.58	17	0.58	na		17	0.58	19.3	12.87	17.3	1.17
acetato de etilo	23.8	23.2	2.52	23.4	1.68	24.3	2.10	22.4	6.25	23.8	0.00	24.6	3.36	23.8	0.00
bromuro de etilo	24.2	23	4.96	23	4.96	27.3	12.81	26.9	10.04	24.2	0.00	24.9	2.89	23.6	2.48
n-heptano	20.3	20.3	0.00	20.3	0.00	19.3	4.93	19.5	4.10	20.3	0.00	18.2	10.34	20.7	1.97
n-hexano	18.4	18.4	0.00	18.5	0.54	18.4	0.00	18.1	1.66	18.6	1.09	17.7	3.80	18.4	0.00
metanol	22.9	19.7	13.9	20.1	12.23	44.2	93.01	na		24.2	5.68	24	4.80	24.8	8.30
fenol	40.9	36.4	11.0	36.4	11.00	54.1	32.27	na		41.3	0.98	34.9	14.67	42.3	3.42
n-octano	21.8	21.7	0.46	21.7	0.46	21.7	0.46	20.6	5.83	21.6	0.92	18.7	14.22	22	0.92
tolueno	28.5	27.9	2.11	27.9	2.11	29.1	2.11	30.6	6.86	28.5	0.00	26.8	5.96	28.5	0.00
2,2,3 trimetilbutano	18.8	18.2	3.19	18.2	3.19	19.2	2.13	na		19.5	3.72	18.2	3.19	18.3	2.66
Promedio % error			3.32		3.25		14.28		6.11		3.09		8.66		2.16

% error=| (exp.-calc.)/exp. | x 100

Como otra forma de evaluación y comparación del modelo utilizado en el presente trabajo, en las Figuras 4.1 a 4.19 se visualizan comparativamente los valores calculados por Yaws (1999) contra los valores estimados por la red neuronal y los valores experimentales reportados por Jasper (1972).

Los valores determinados por Yaws fueron calculados utilizando constantes individuales específicas para cada compuesto, obtenidas a partir de la aplicación de un modelo de regresión no lineal .

El modelo de Yaws tiene la desventaja de que no puede aplicarse en los compuestos de los cuales no se conoce el valor de sus constantes.

En estas gráficas se indican valores de tensión superficial desde la temperatura del punto triple hasta la temperatura del punto crítico. Para el caso de los valores experimentales, solo se indican en aquellas temperaturas donde se cuenta con valores reportados por Jasper (1972) y Quayle (1953).

Como se indicó en el punto 3.3, la RNA que obtuvo mejores resultados fue la que utilizó como descriptores la estructura atómica del compuesto, la temperatura crítica, la temperatura reducida, el factor acéntrico y la temperatura actual y es la que se compara en las gráficas que se identifican con la letra (a) después del número correspondiente y que se identifica como red (1).

Con objeto de poder tener una alternativa para los casos en que solo se cuenta con la información de la estructura del compuesto, se muestran las gráficas que se identifican con la letra (b) después del número correspondiente y que se identifica como red (2) que fueron elaboradas en base a una RNA que no utilizó el factor acéntrico ni las temperaturas crítica y reducida, sino solo la estructura molecular y la temperatura actual.

Como se observa en este último caso algunos compuestos presentan desviaciones altas pero sin embargo la red sería útil cuando no hay suficiente información disponible y solo se quiere tener una idea aproximada del valor de la tensión superficial lo cual es algunas veces suficiente en los cálculos de Ingeniería.

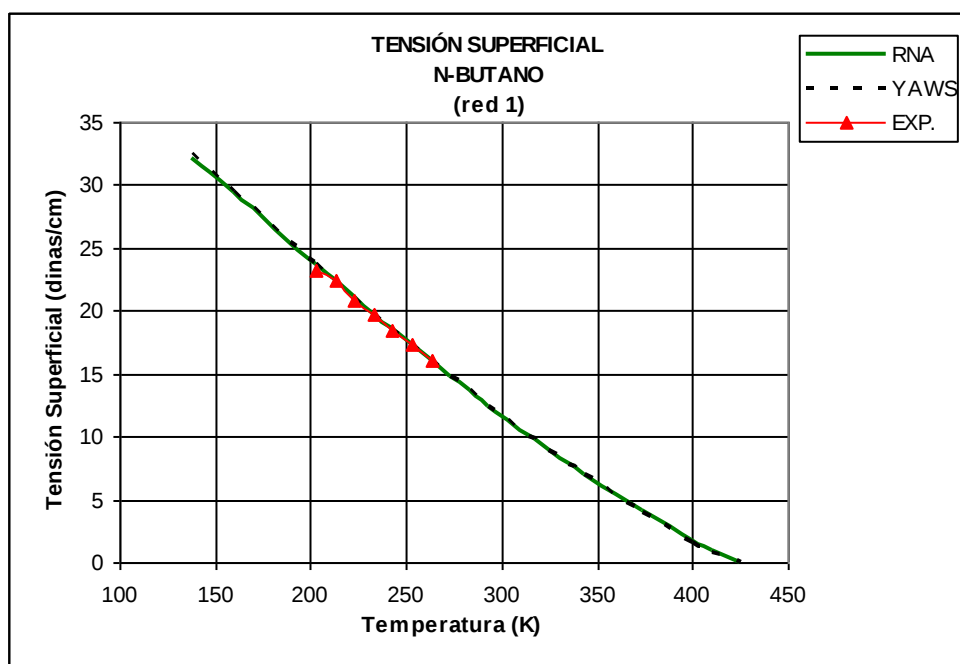


Figura 4.1(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Butano

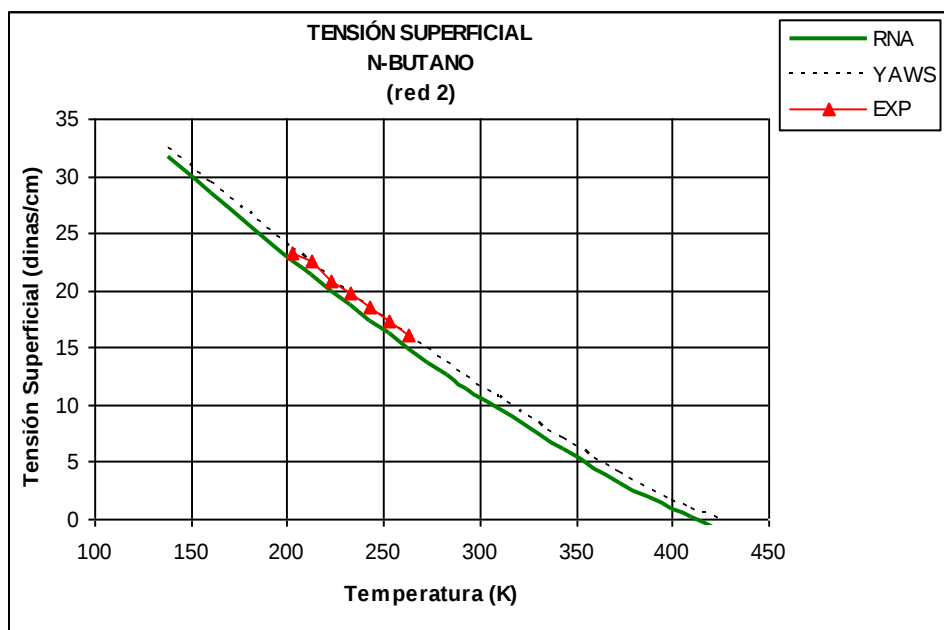


Figura 4.1(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Butano

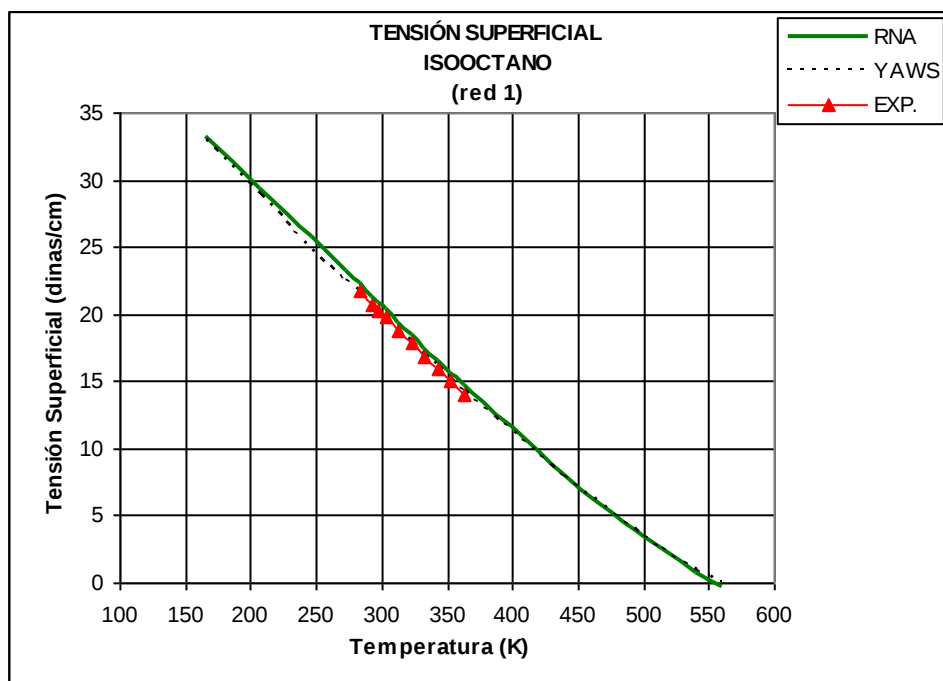


Figura 4.2(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Isooctano

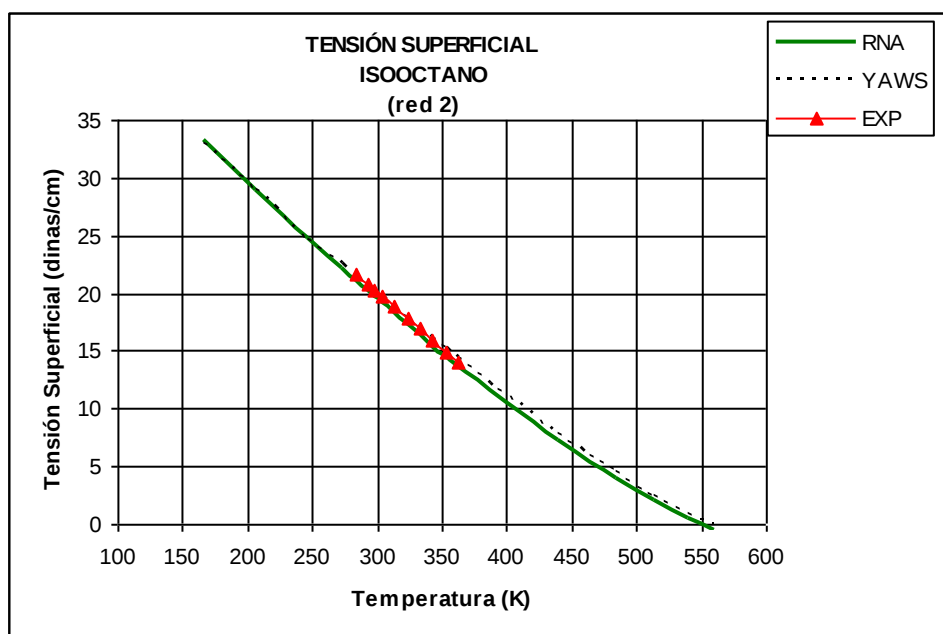


Figura 4.2(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Isooctano

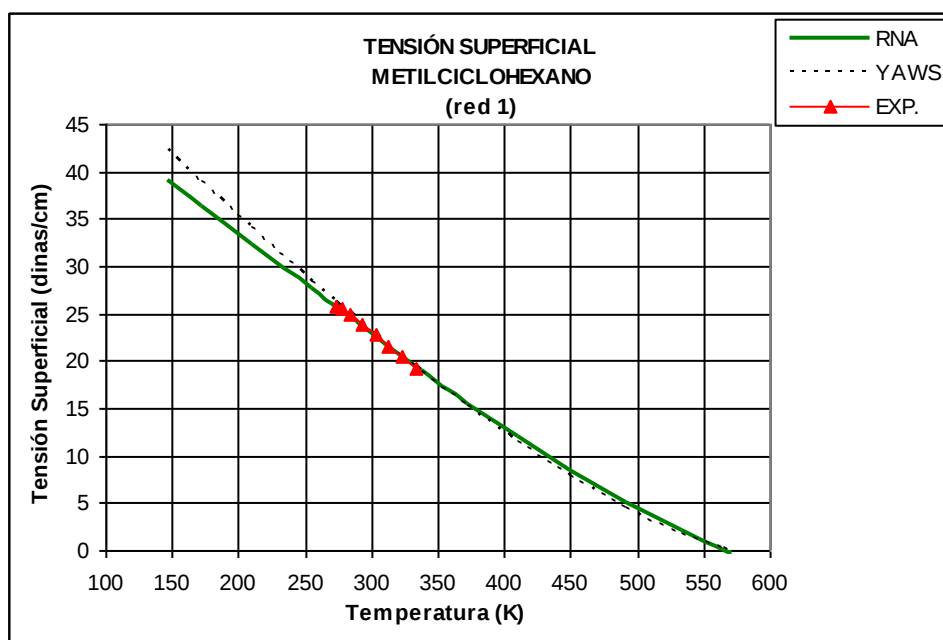


Figura 4.3(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilciclohexano

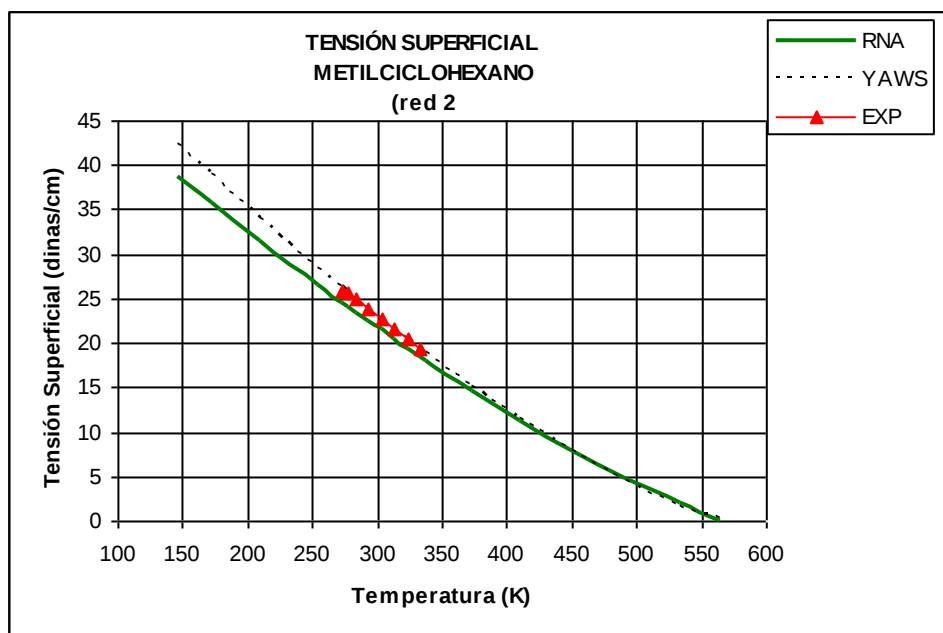


Figura 4.3(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilciclohexano

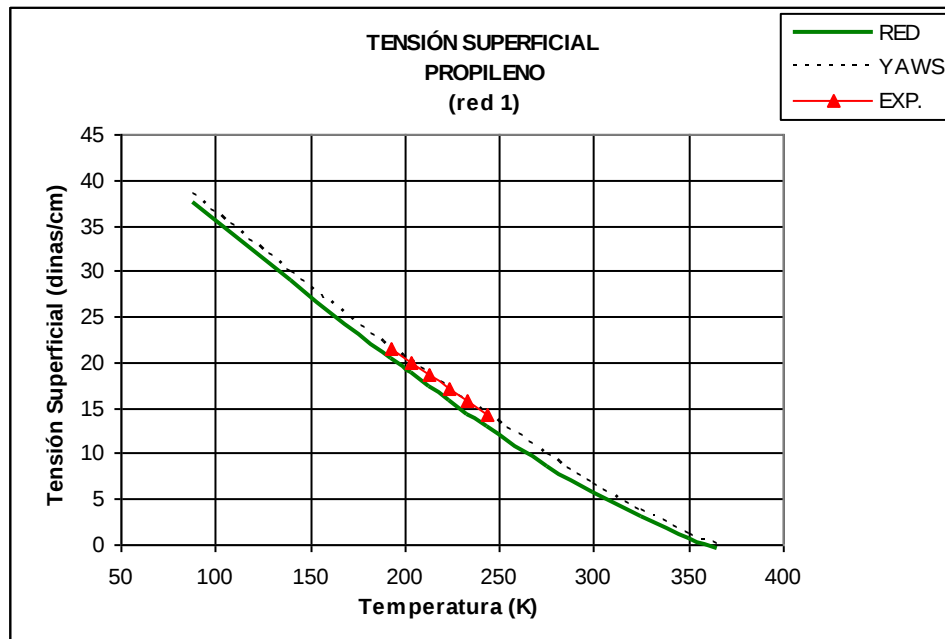


Figura 4.4(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Propileno

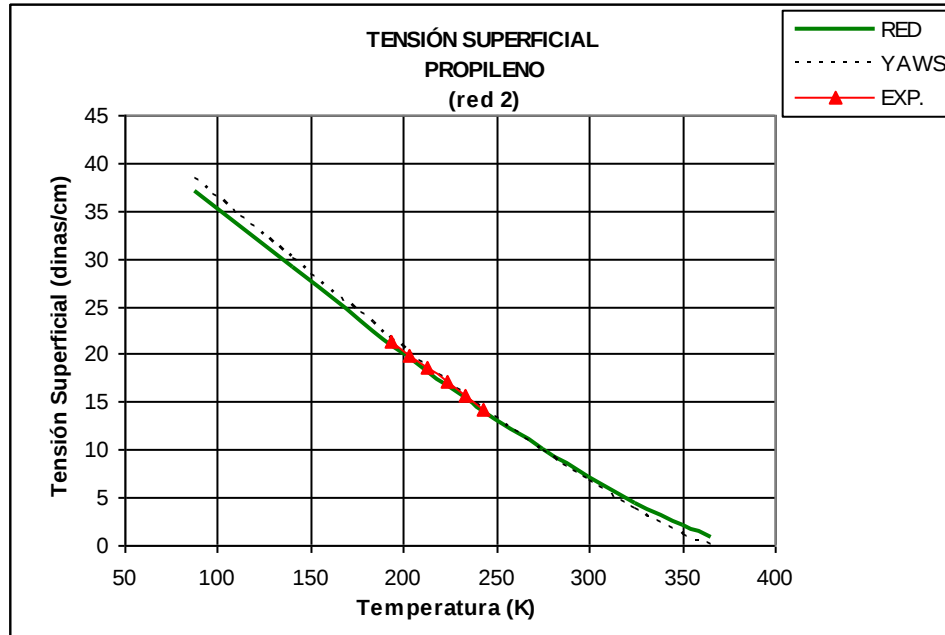


Figura 4.4(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Propileno

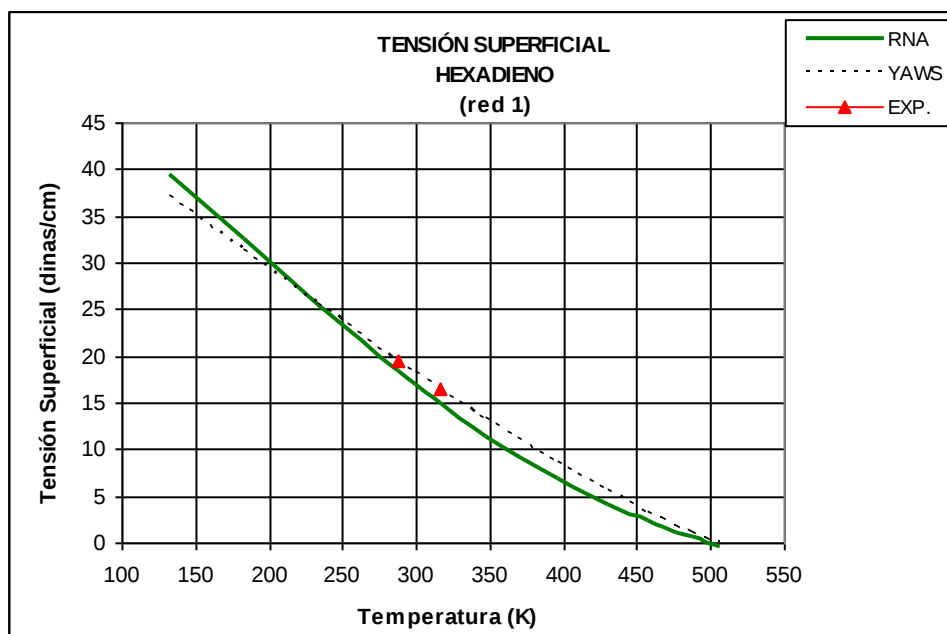


Figura 4.5(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Hexadieno

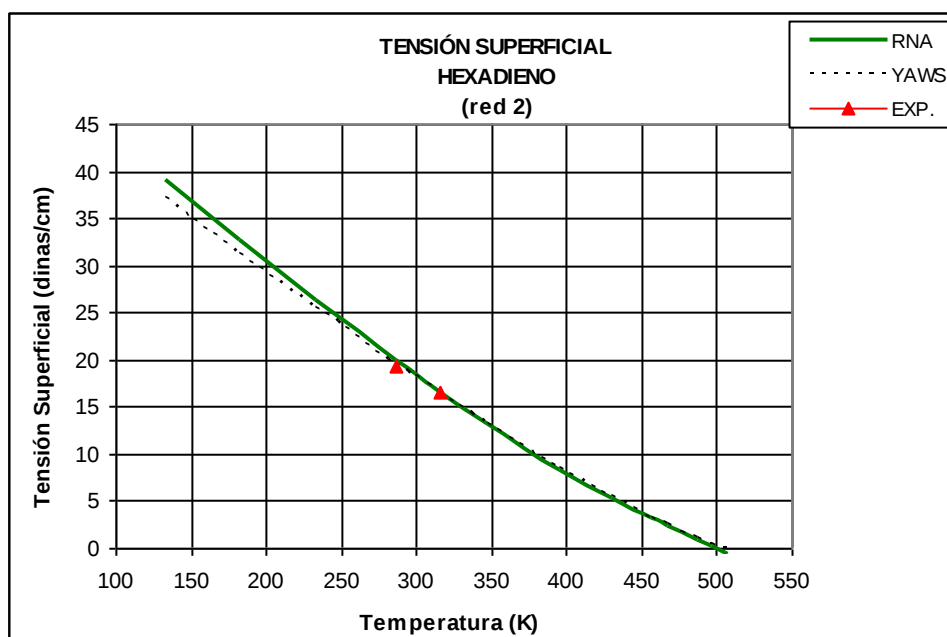


Figura 4.5(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Hexadieno

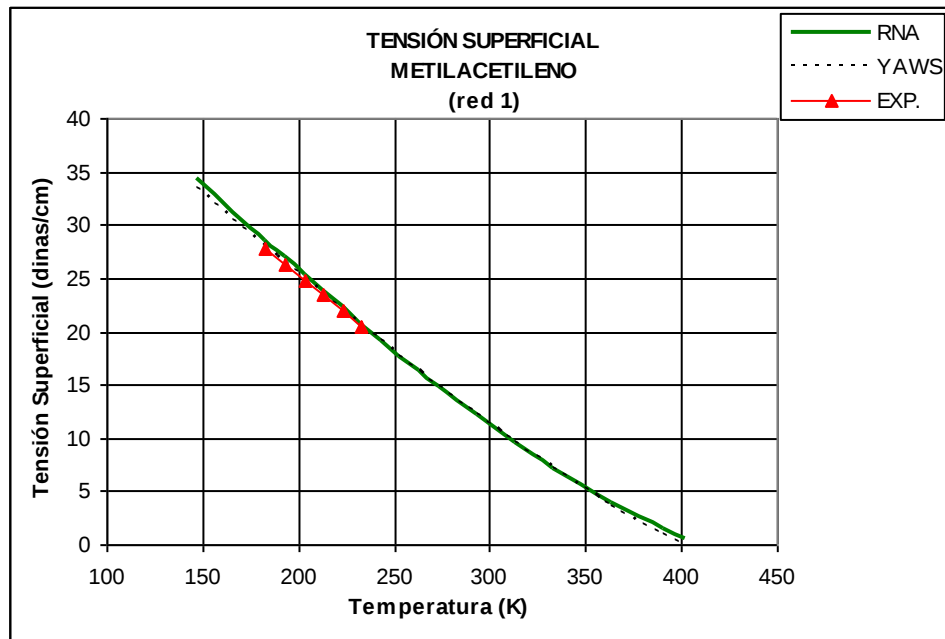


Figura 4.6(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilacetileno

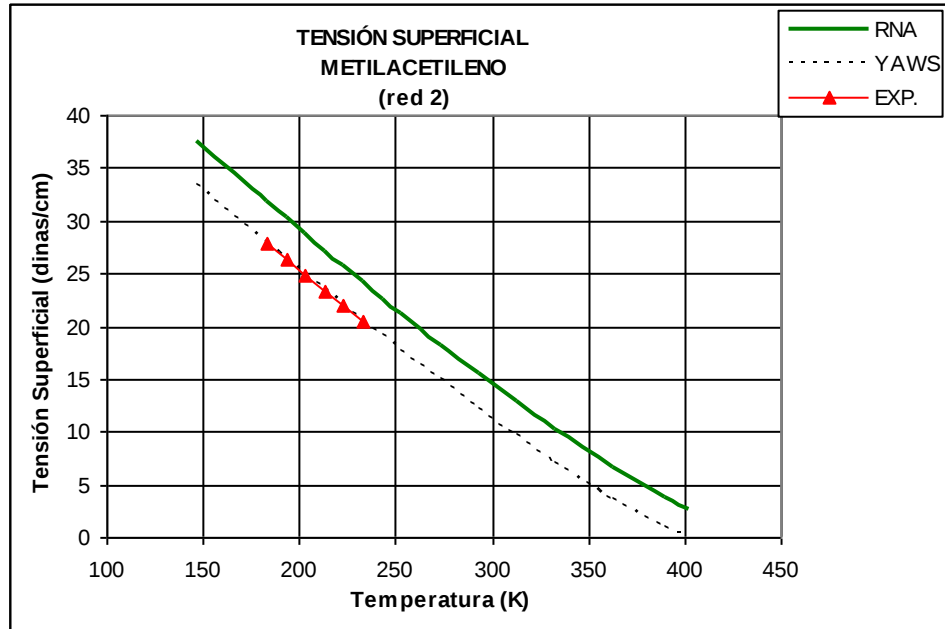


Figura 4.6(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilacetileno

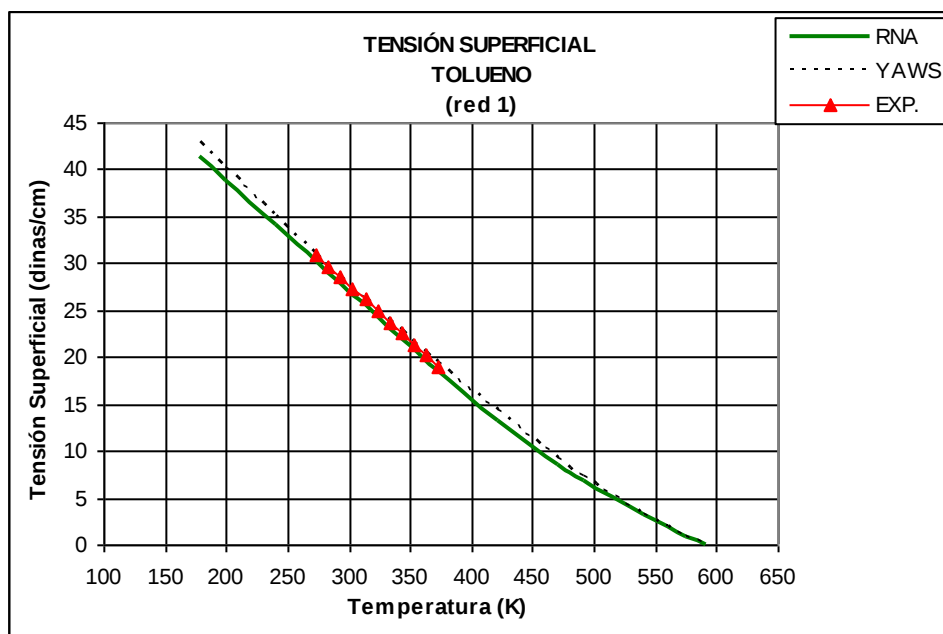


Figura 4.7(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Tolueno

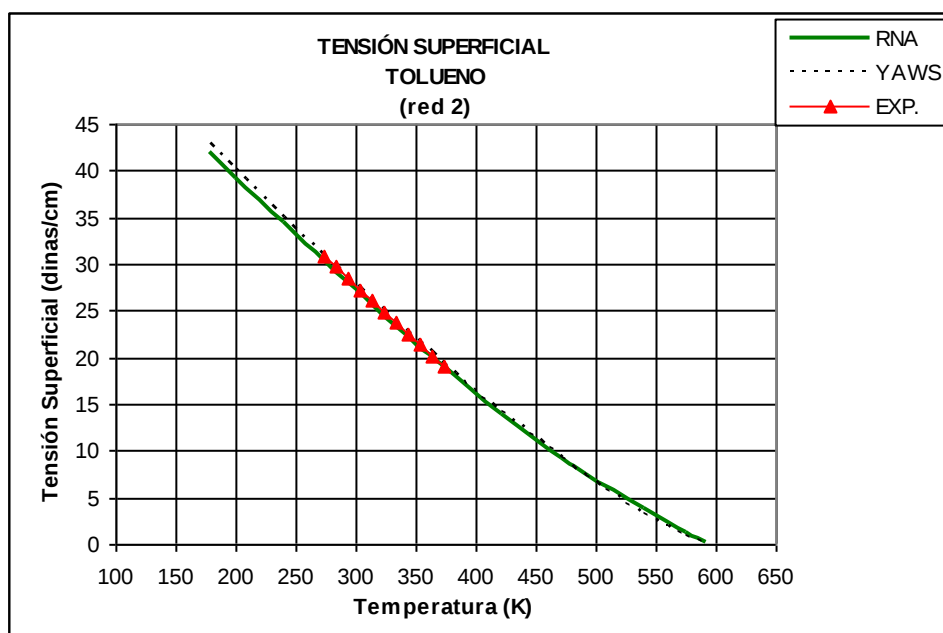


Figura 4.7(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Tolueno

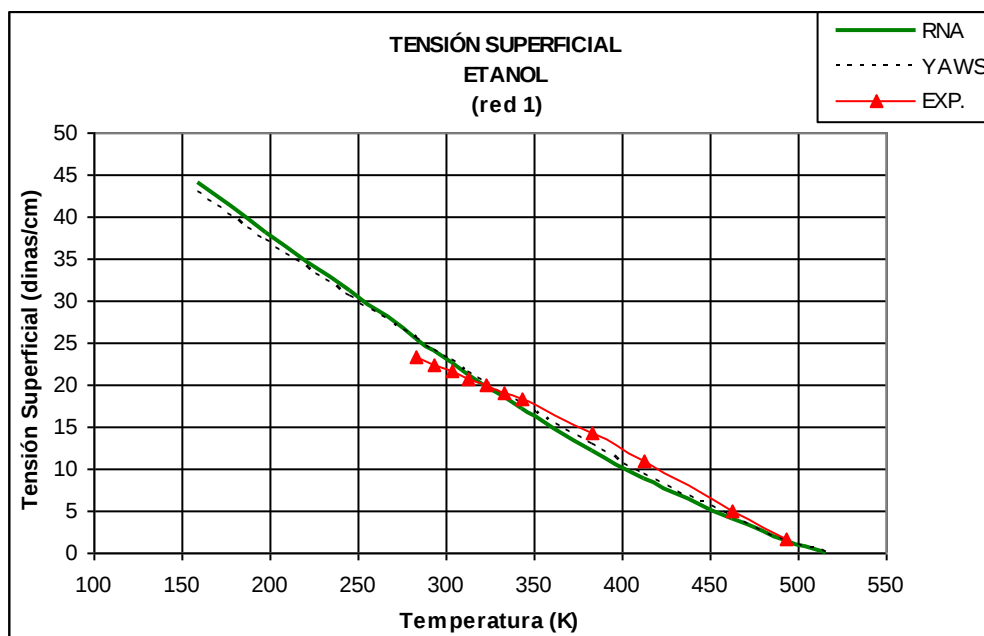


Figura 4.8(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Etanol

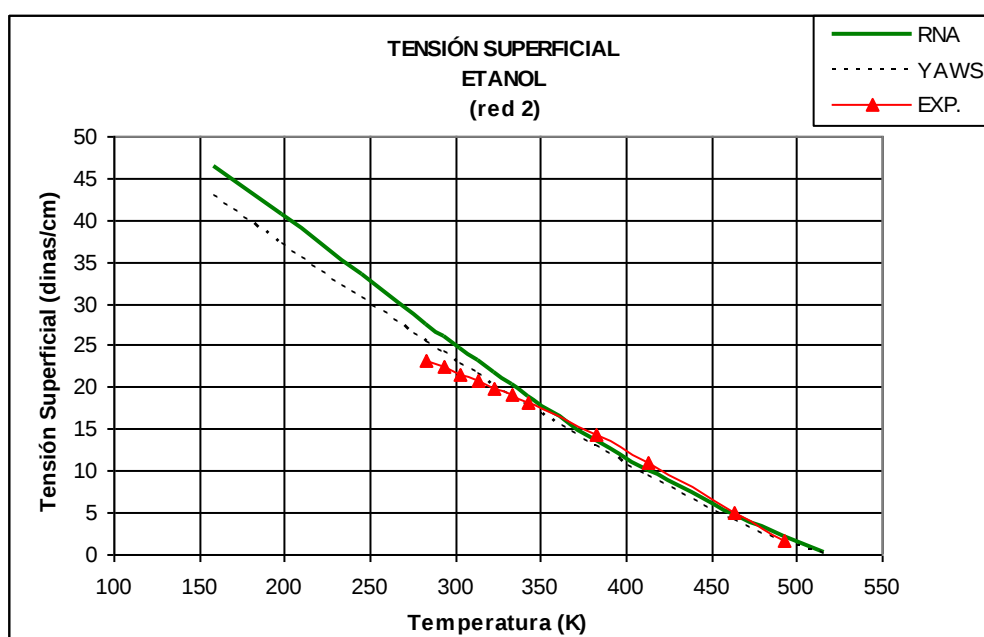


Figura 4.8(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Etanol

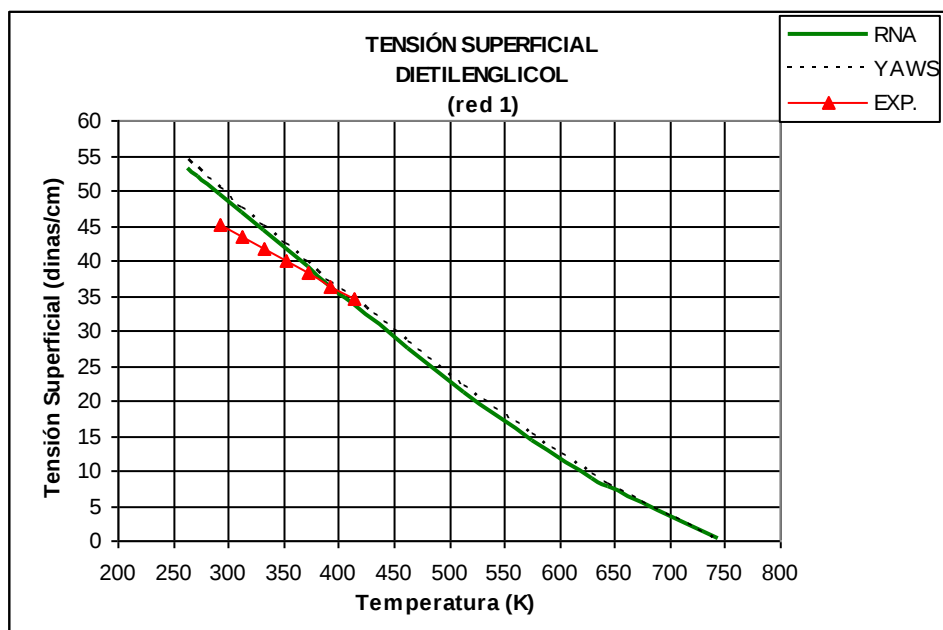


Figura 4.9(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Dietilenglicol

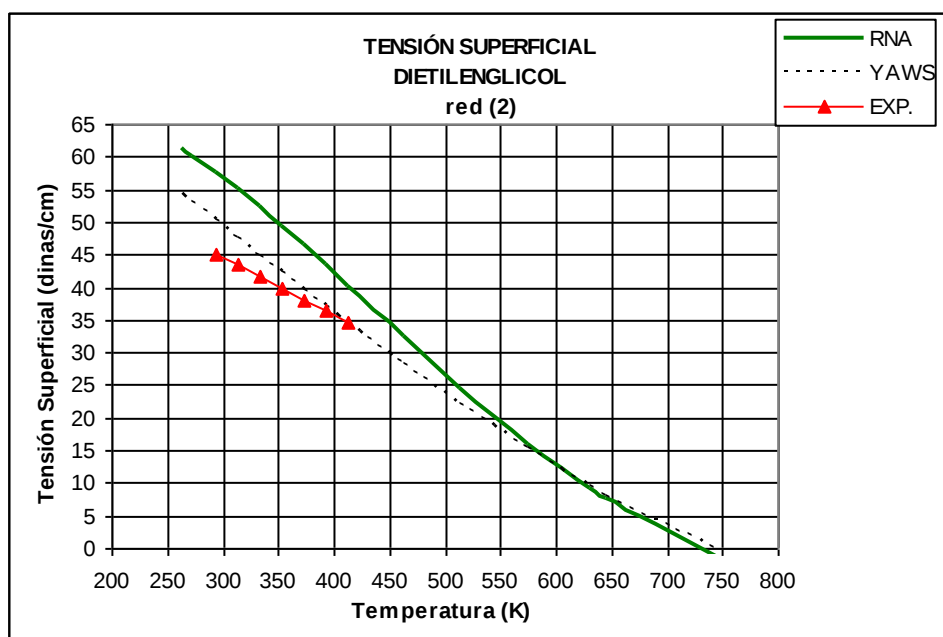


Figura 4.9(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Dietilenglicol

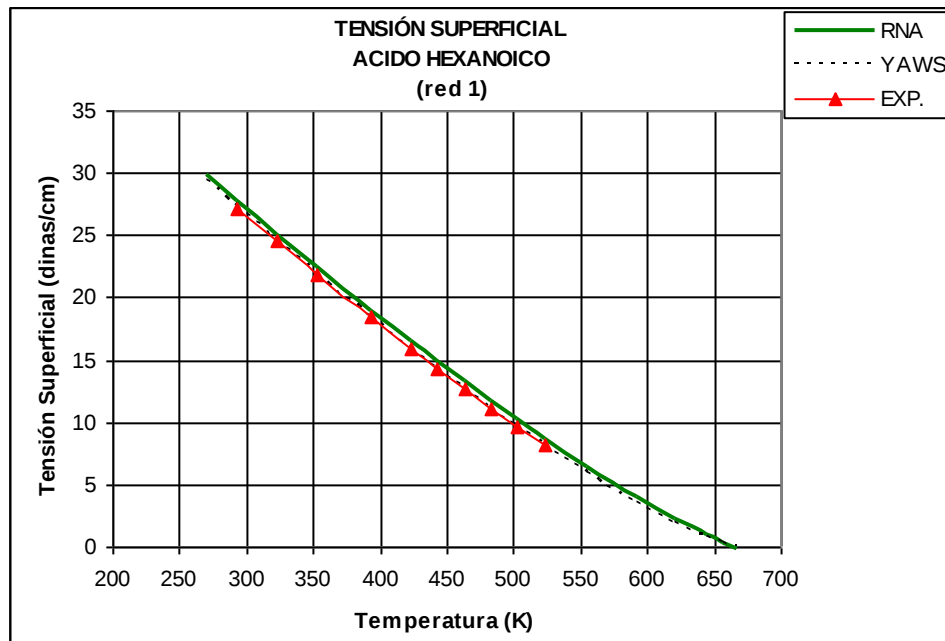


Figura 4.10(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Ácido Hexanoico

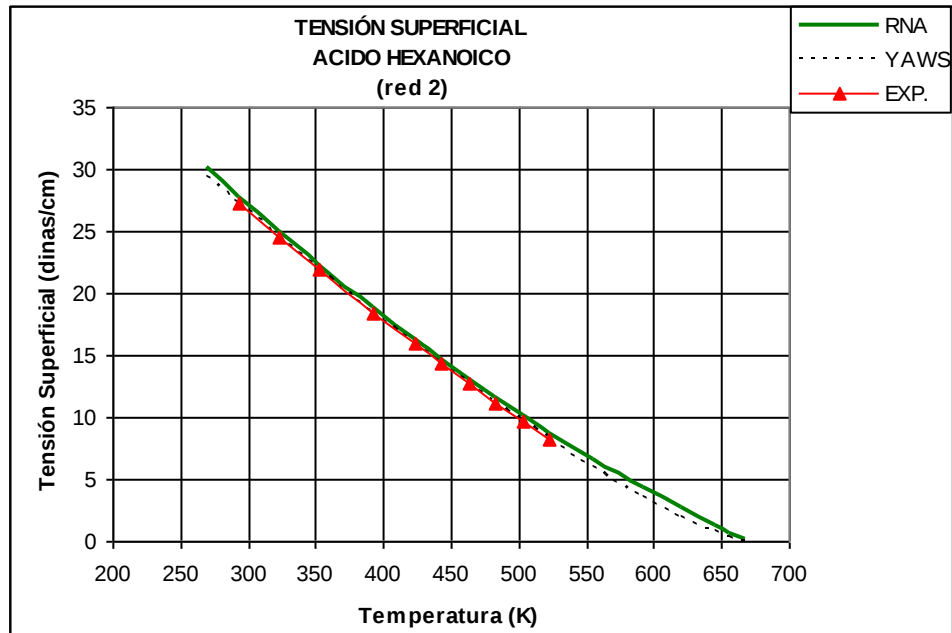


Figura 4.10(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Ácido Hexanoico

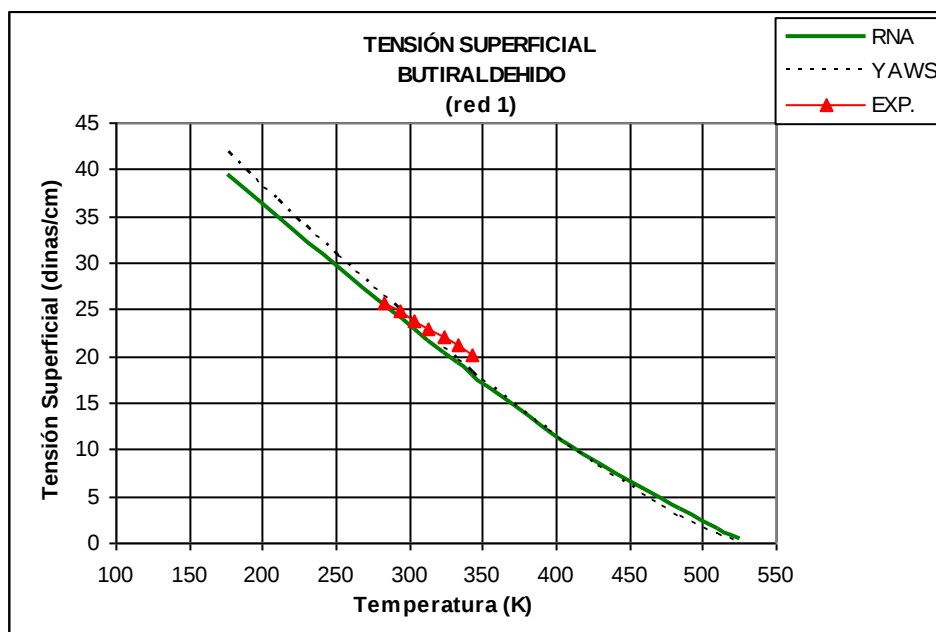


Figura 4.11(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Butiraldehído

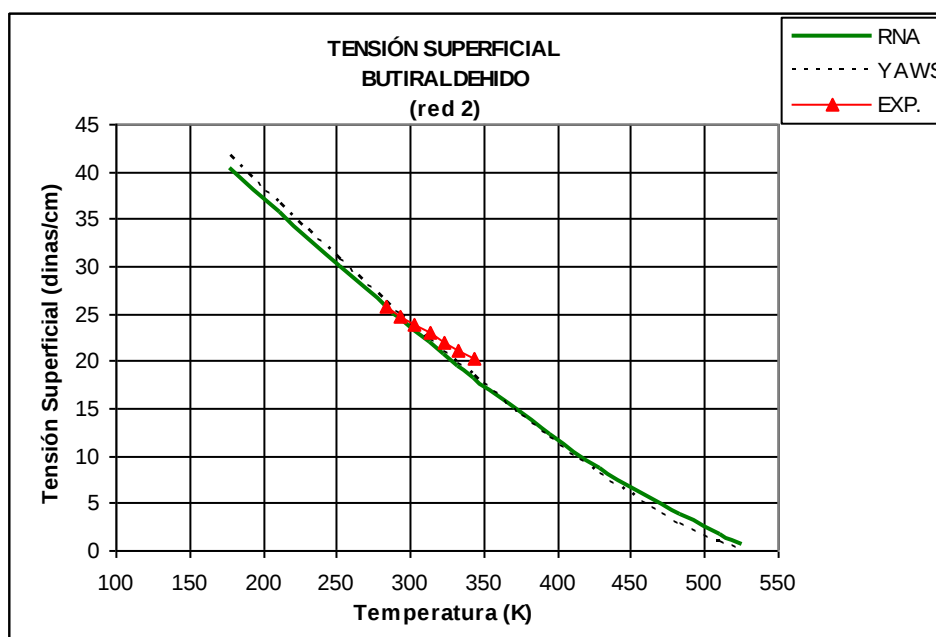


Figura 4.11(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Butiraldehído

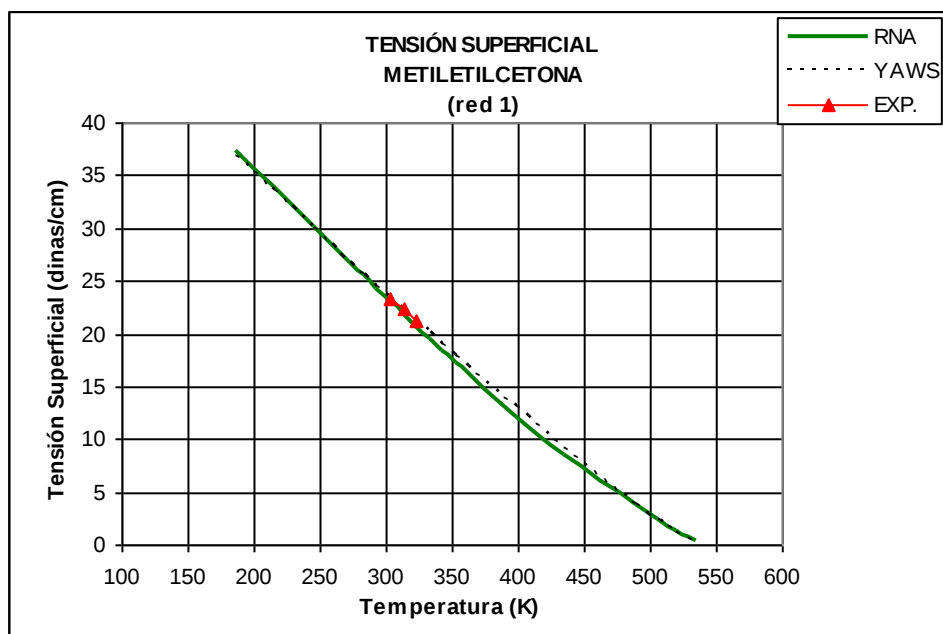


Figura 4.12(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Metiletilcetona

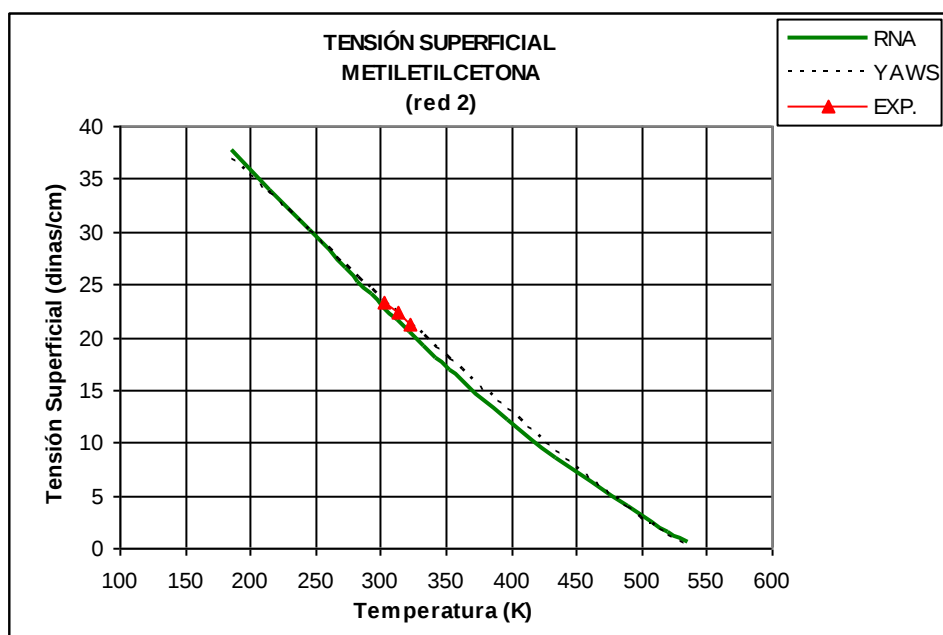


Figura 4.12(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Metiletilcetona

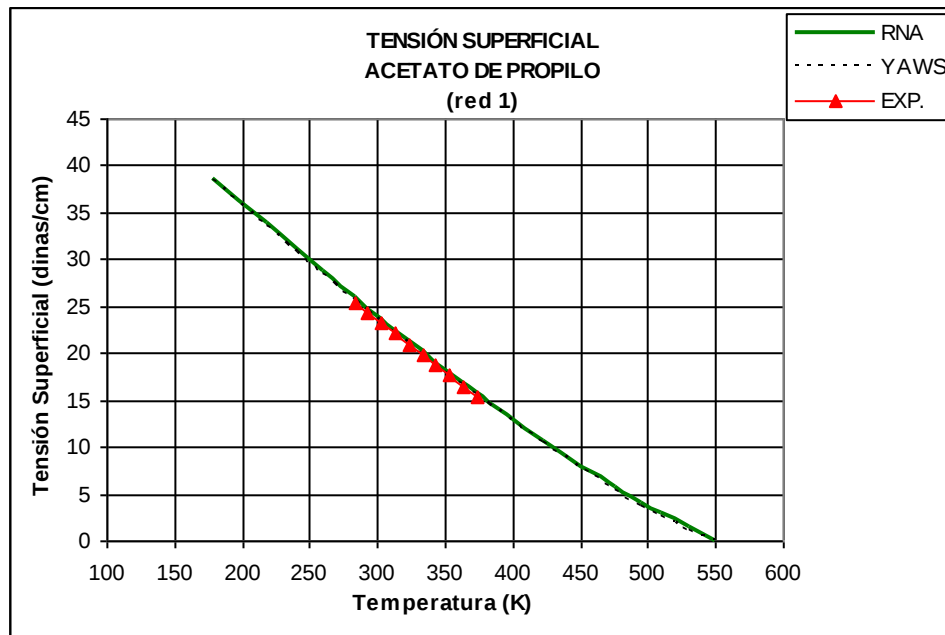


Figura 4.13(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Acetato de Propilo

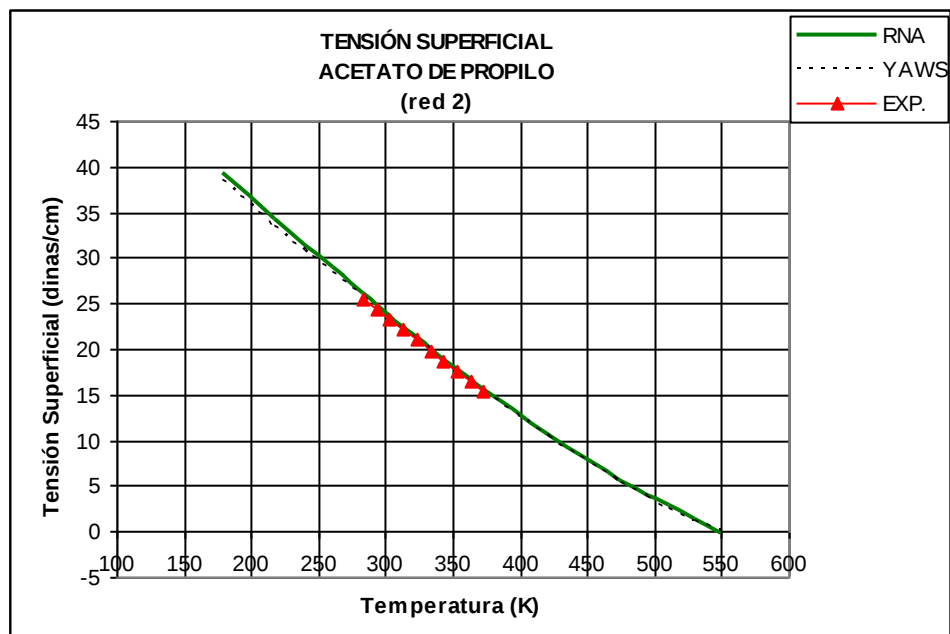


Figura 4.13(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Acetato de Propilo

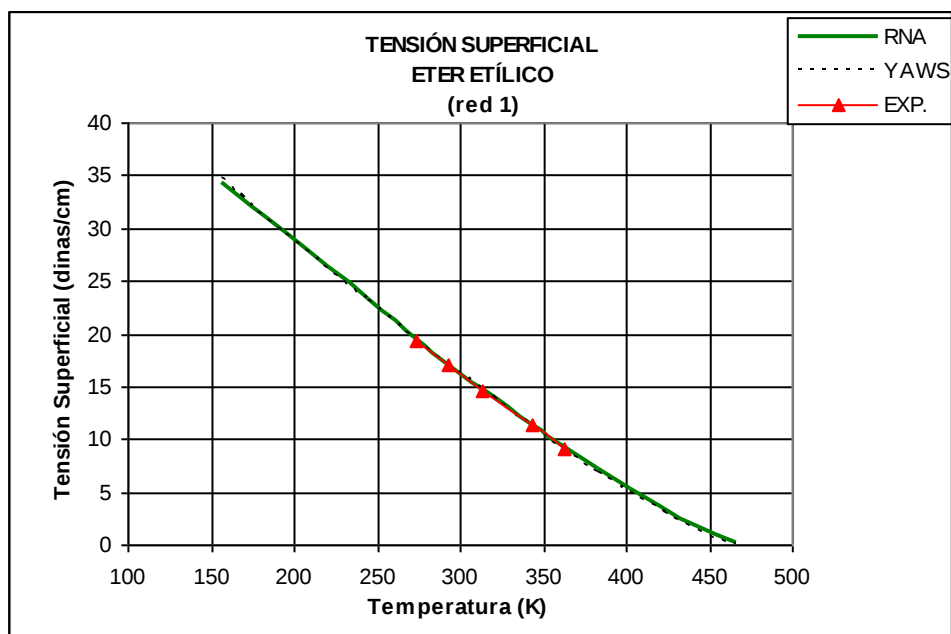


Figura 4.14(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Éter Etílico

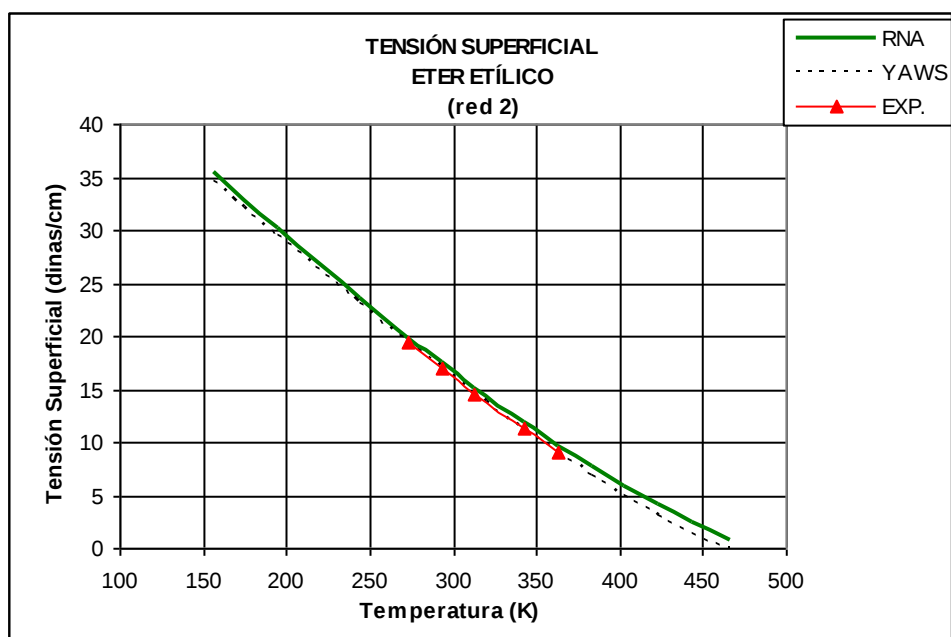


Figura 4.14(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Éter Etílico

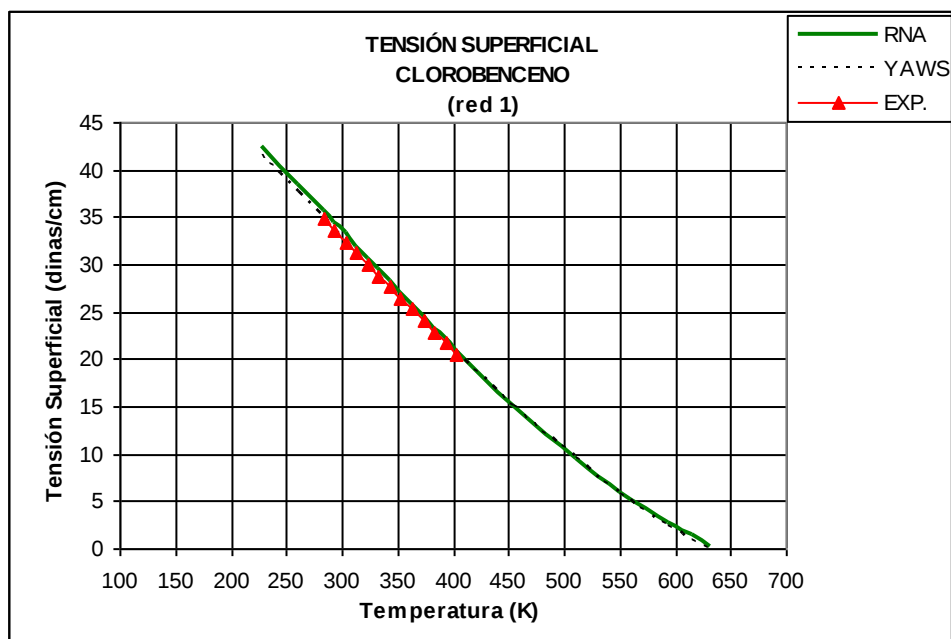


Figura 4.15(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Clorobenceno

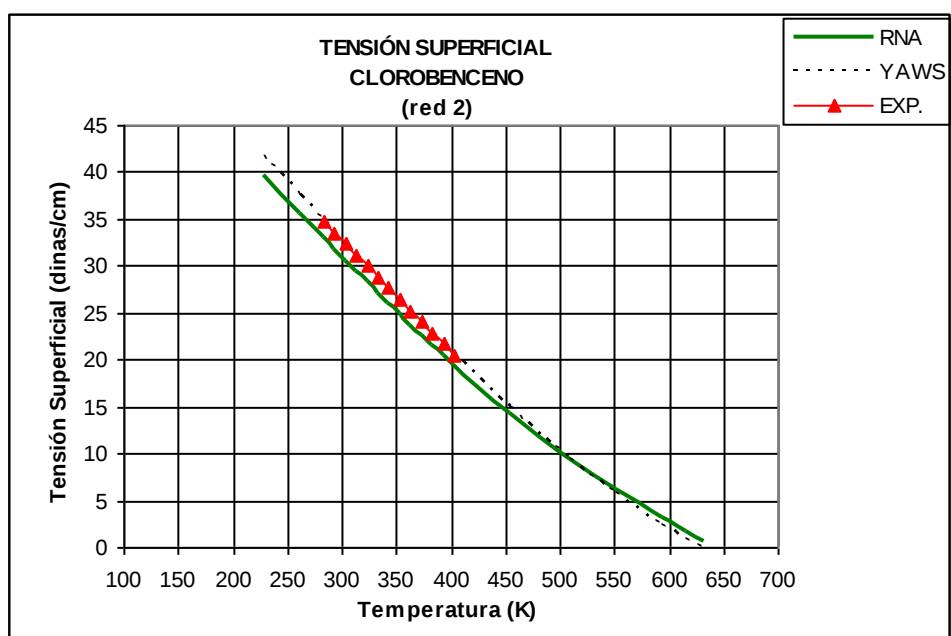


Figura 4.15(b). Gráfica comparativa de T.S. para Clorobenceno

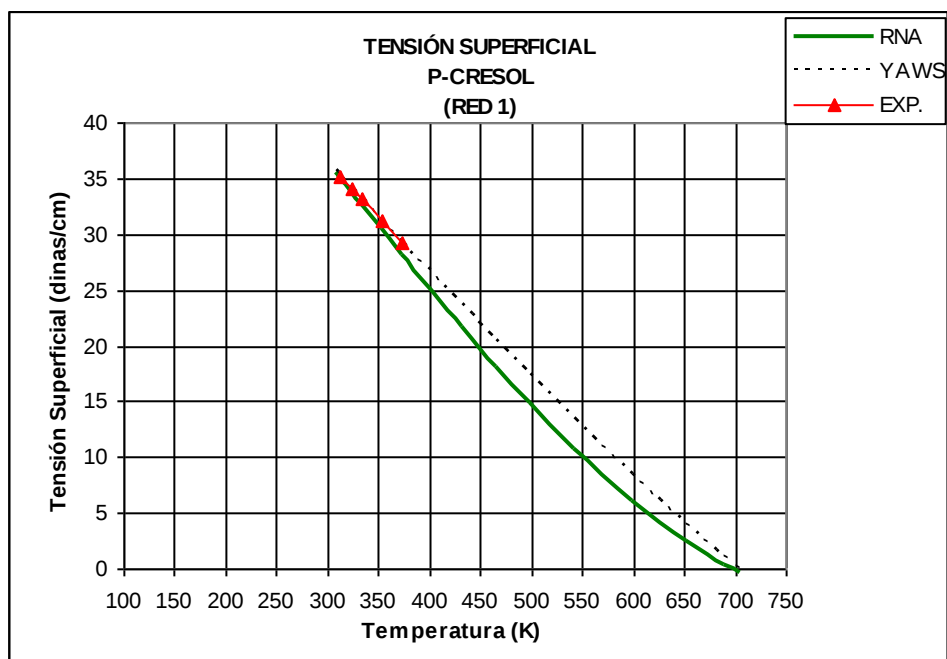


Figura 4.16(a). Gráfica Comparativa de T.S. para P-cresol

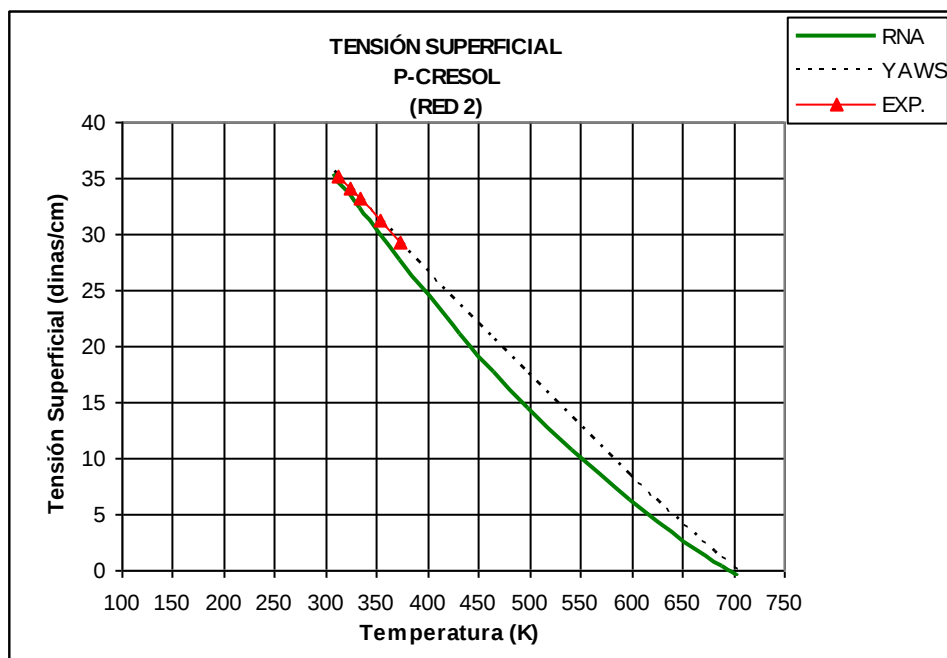


Figura 4.16(b). Gráfica Comparativa de T.S. para P-cresol

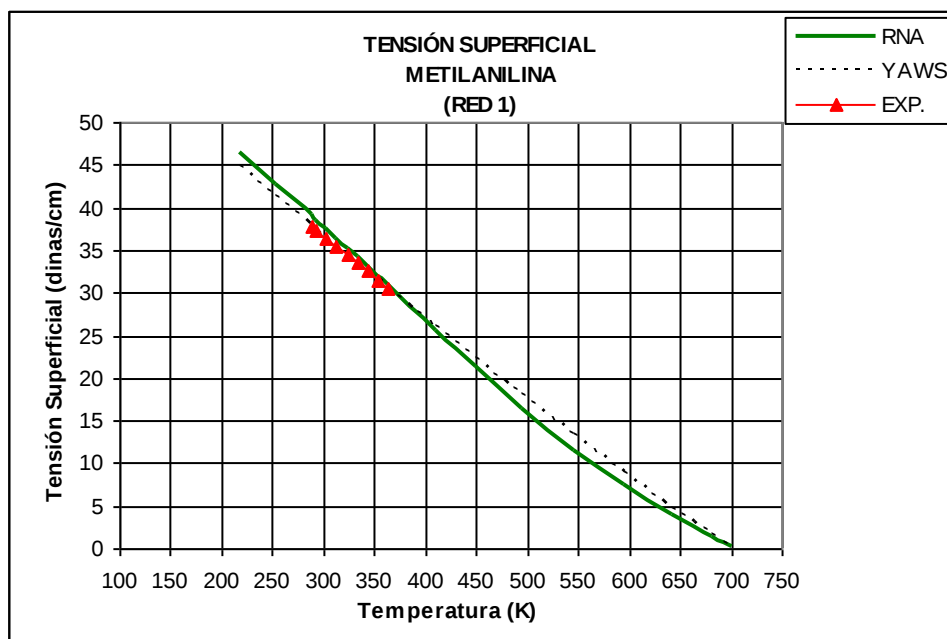


Figura 4.17(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilánilina

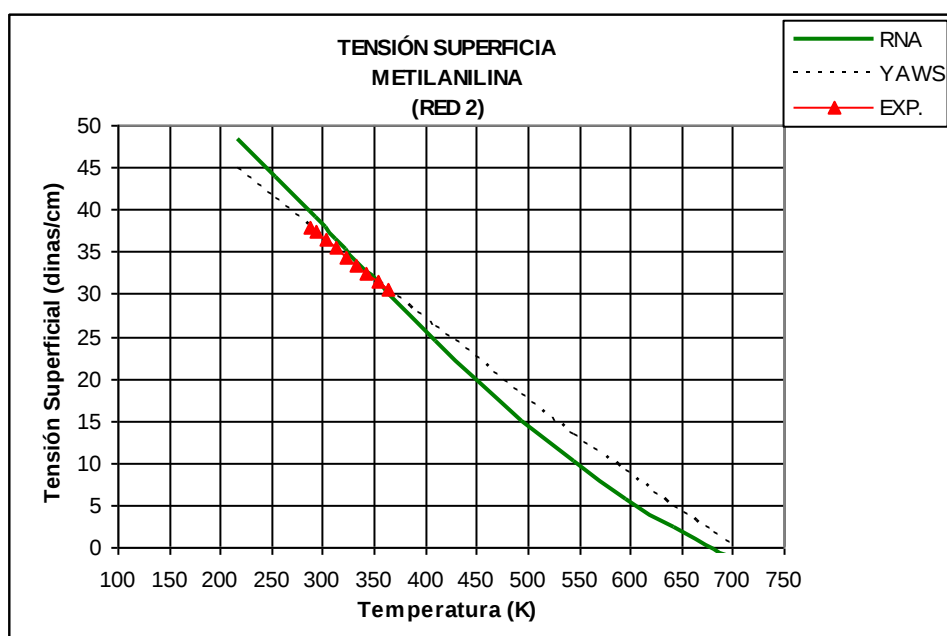


Figura 4.17(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Metilánilina

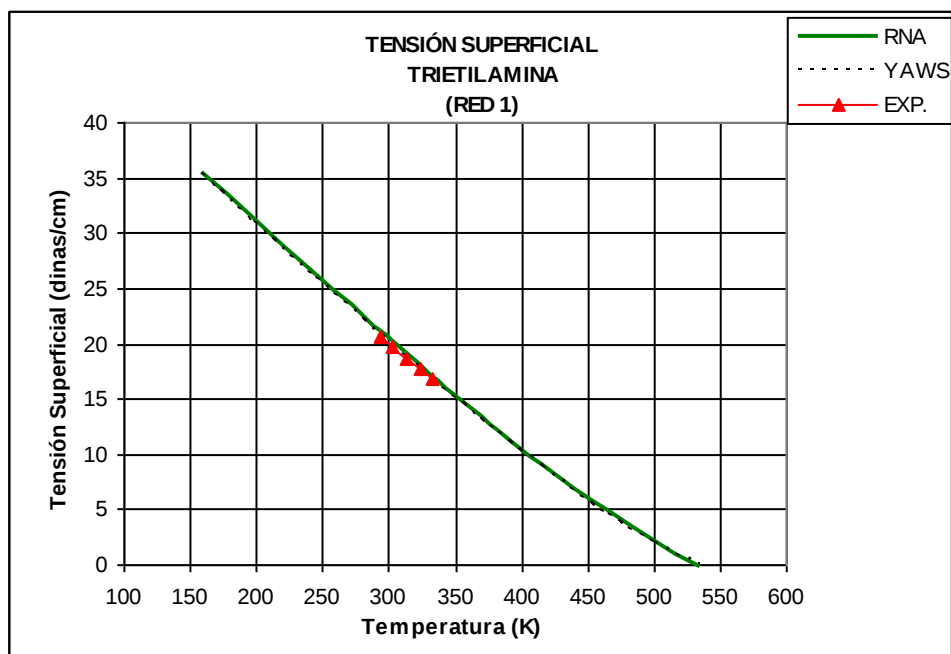


Figura 4.18(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Trietilamina

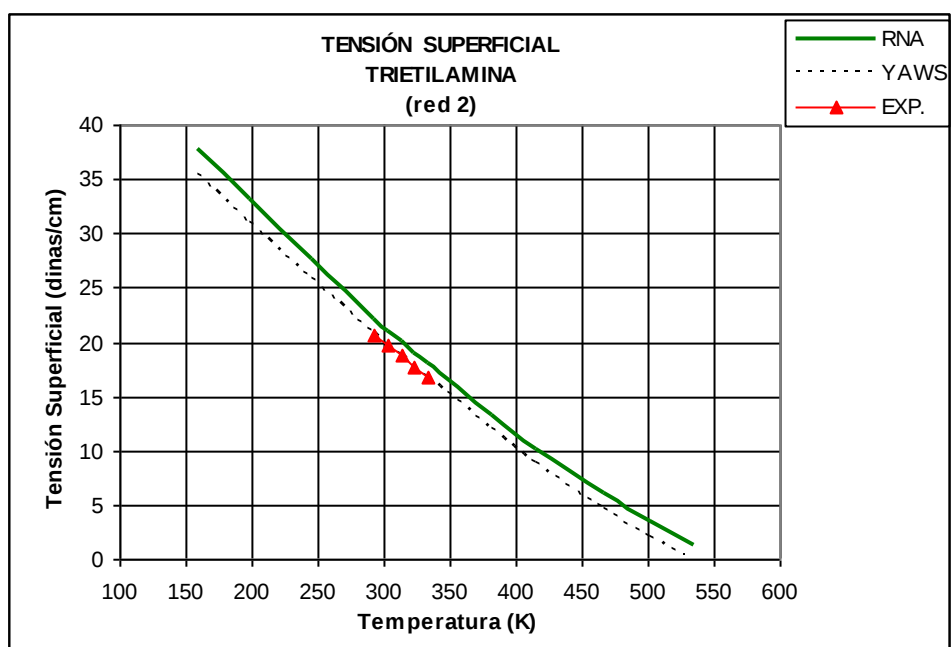


Figura 4.18(b). Gráfica Comparativa de T.S. para Trietilamina

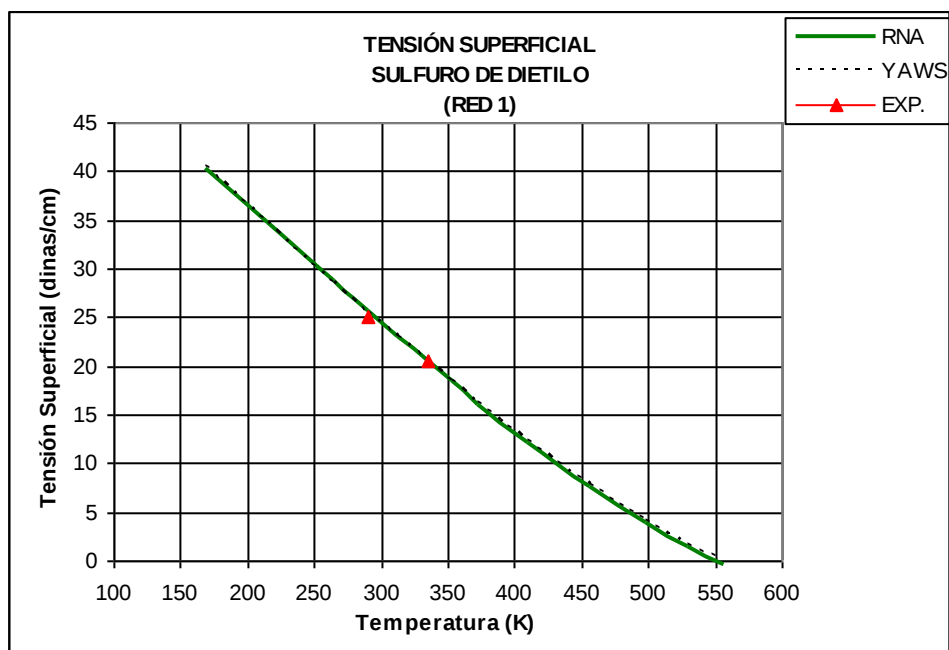


Figura 4.19(a). Gráfica Comparativa de T.S. para Sulfuro de Dietilo

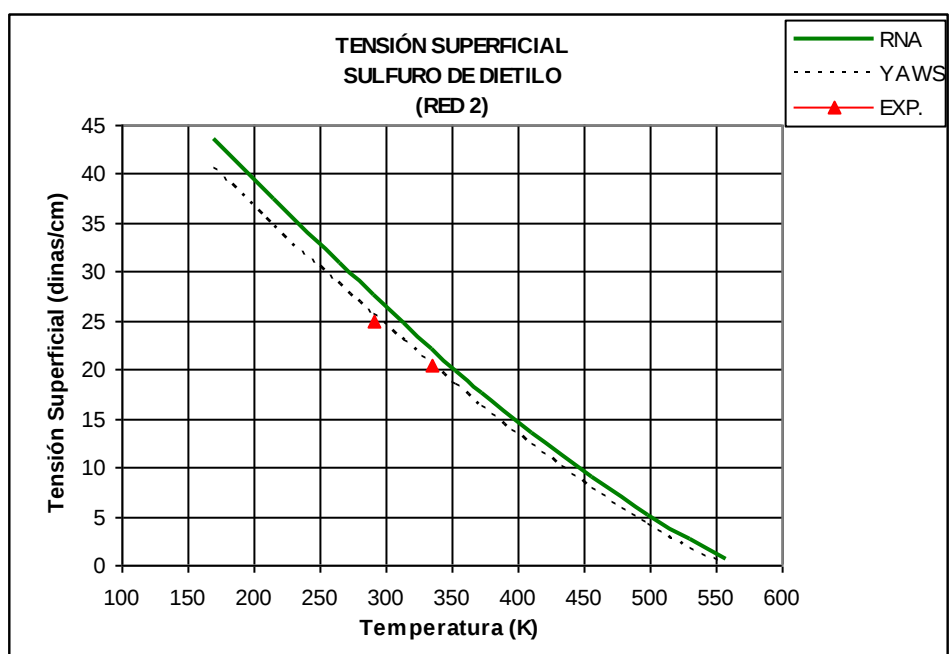


Figura 4.19(b). Gráfica Comparativa de T.S. para sulfuro de Dietilo

4.3 Discusión y Validación

La calidad predictiva de un modelo se evalúa en razón de la aproximación de sus resultados al comportamiento experimental del fenómeno que se está analizando, así como en su aplicación a situaciones diferentes a aquellas con las que se usaron para desarrollar el modelo. Asimismo esta calidad se puede comparar con la correspondiente a la presentada por otros modelos que tienen el mismo objetivo para poder seleccionar el más conveniente en algún caso específico.

En nuestro caso, esta aproximación y comparaciones se realizaron y se pueden hacer los comentarios siguientes:

A) En la tabla 4.1 se comparan los resultados obtenidos con la RNA contra datos experimentales mostrados para diferentes compuestos orgánicos de distintas familias y a un valor específico de temperatura. En estos resultados se observa un error promedio AAD de 2.3 % para la RNA lo cual indica un grado de exactitud satisfactorio si se compara con resultados reportados para otros modelos tales como Kumar (2005): 3.24 %, Prasad (1980): 5.6 %, Hakim (1971): 2.9 %, Meissner (1949): 2.8 %, Macleod-Sugden (1924): 4%, Brock y Bird (1955): 3%, Queimada (2001): 3.7 %, Egemen (2000): 6.4 %, Yang (2004): 4.21 %), Escobedo (1996): 2.57%. que también presentan sus resultados en forma específica para una sola temperatura aunque cada quien lo hace para diferentes compuestos y con un número variable de los mismos.

Cabe aclarar que todos los compuestos mostrados en la tabla 4.1 no están incluidos entre los compuestos utilizados para entrenar a la RNA por lo que puede decirse que hubo un alto grado de aprendizaje de la misma que le permitió predecir valores de tensión superficial en compuestos ajenos a su entrenamiento.

B) En las Tabla 4.2 y 4.3 se tiene una comparación entre valores de tensión superficial obtenidos por los diversos investigadores indicados en dichas tablas,

utilizando modelos basados en diferentes principios contra los valores modelados por la RNA diseñada en el presente trabajo. Asimismo se indican los valores experimentales correspondientes. Analizando los valores mostrados en esta tabla y sus respectivas desviaciones respecto a los datos experimentales podemos observar en la Tabla 4.2 que el factor de error promedio de los valores modelados por la RNA es de 1.018, mientras que el correspondiente a los otros modelos varía entre 1.035 a 1.551. Asimismo, en la Tabla 4.3 se indica el % de error AAD para los distintos modelos donde se muestra que el obtenido por la RNA es de 2.16 % en promedio cuando los otros modelos presentan resultados promedio de 3.09 a 14.18 %. En base a esos resultados puede decirse que el modelo desarrollado en el presente trabajo mejora los resultados de los modelos con los que se comparó y que son los que en la literatura existente se presentan con mayor claridad, con la ventaja adicional de poder utilizarse en intervalos más amplios de temperatura que la mayoría de ellos y en todo tipo de compuestos de las familias integradas a la red.

C) El objetivo principal que se planteó para el presente trabajo fue lograr el modelado de la T. S. en un intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico para una amplia variedad de grupos de compuestos orgánicos. Debido a la ausencia de datos experimentales de tensión superficial que existe para temperaturas cercanas al punto triple y al punto crítico en los compuestos químicos exceptuando el agua donde si se cuenta con datos para el intervalo completo de temperaturas y algunos pocos compuestos de importancia donde se tienen valores relativamente cercanos pero no al 100 %, se optó por utilizar el modelo de Yaws (1999) para validar el modelo de RNA en las cercanías de estos extremos de temperatura ya que es el único de los existentes que presenta en forma clara información para el cálculo predictivo en todo el intervalo de temperaturas para una gran variedad de compuestos. El cumplimiento de este objetivo se puede verificar observando las gráficas correspondientes a

diecinueve compuestos de familias diferentes en las Figuras 4.1 a 4.19 donde se comparan los valores de la T.S. en valores de temperatura desde el punto triple hasta el punto crítico para el modelo de Yaws y para la RNA desarrollada. Asimismo para la validación con respecto a datos experimentales se utilizaron los existentes en la base de datos principalmente de Jasper aunque también se utilizaron valores proporcionados por Quayle a las temperaturas indicadas en dichas fuentes.

Los compuestos utilizados en estas gráficas provinieron de 19 familias distintas de compuestos orgánicos tanto del tipo polar como no polar y son diferentes a los que se usaron para el entrenamiento de la RNA .

Como puede observarse en los gráficos existe coincidencia en la mayoría de los casos para los intervalos de temperatura graficados, aunque en algunos de ellos se tienen diferencias ligeras o un poco mayores en algunos intervalos de temperatura. En los casos del metilciclohexano, hexadieno y p-cresol se tienen diferencias con el modelo de Yaws en algunos intervalos de temperatura, sin embargo cabe aclarar que con respecto a los valores experimentales no existen diferencias de ese nivel sino que son mucho menores. Cabe aclarar que el modelo de Yaws no presenta una validación de sus resultados por lo que el ejercicio comparativo que se hace en este trabajo es entre dos modelos que parten de principios diferentes y por tanto no son exactamente iguales.

En la siguiente Tabla 4.4 se muestran los promedios de desviación ADD y de diferencia de valores de tensión superficial entre el modelo de RNA y valores experimentales para aquellas temperaturas donde se obtuvieron y que se indican en las gráficas de las Figuras 4-1(a) a 4-19(a).

Tabla 4.4. Desviación absoluta promedio y diferencia absoluta de valores de T.S. obtenidos por la RNA comparada con datos experimentales a diversas temperaturas en compuestos polares y no polares.

COMPUESTO	Desviación absoluta promedio (AAD) $((\text{exp.}-\text{calc.})/\text{exp})*100$ %	Diferencia absoluta $ \text{exp}-\text{calc} $ dinas/cm
Butano	0.59	0.1
Isooctano	3.36	0.62
Metilciclohexano	0.69	0.11
Propileno	7.33	1.26
Hexadieno	7.14	1.25
Metilacetileno	1.98	0.49
Tolueno	2.53	0.62
Etanol	9.29	1.16
Dietilenglicol	4.69	1.73
Ácido hexanoico	4.11	0.59
Butiraldehído	5.8	1.28
Metiletilcetona	1.79	0.39
Acetato de propilo	1.65	0.34
Éter etílico	0.99	0.14
Clorobenceno	2.28	0.64
P-cresol	1.76	0.55
Metilanilina	2.31	0.81
Trietilamina	2.16	0.41
Sulfuro de dietilo	1.29	0.28
PROMEDIO	3.24	0.67

En la tabla 4.4 puede observarse que el % de ADD es de 3.24 para el total de compuestos que supera a los modelos discutidos anteriormente en este trabajo sobre todo considerando que están incluidos nueve compuestos polares que como se ha mencionado previamente no existe algún modelo determinístico que ofrezca resultados aceptables en la mayoría de los compuestos de ese tipo ni en intervalos amplios de temperatura. Por otra parte, el valor absoluto de la diferencia con respecto a los valores experimentales es de únicamente 0.67 dinas /cm lo cual es un valor aceptable, sobre todo considerando su aplicación a cálculos de ingeniería.

Ahora bien, analizando casos individuales que superan la media de % de error de los expuestos en las figuras 4.1 a 4.19 y en la Tabla 4.4, se puede mencionar lo siguiente:

- a) El propadieno y el hexadieno tienen valores relativamente bajos de tensión superficial por lo que aún pequeñas diferencias entre el valor calculado y el experimental como se observa en la tabla 4.4 producen resultados relativamente altos de % de error.
- b) El etanol, dietilenglicol, butiraldehído y el ácido hexanoico son compuestos polares que sin embargo, excepto el etanol que tiene 9.29 %, presentan un % de error del orden del 5 % lo cual aún en el caso del etanol, es mejor que los modelos determinísticos propuestos a la fecha y que requieren parámetros complicados para su cálculo.

D) Finalmente, puede decirse que la RNA desarrollada tiene un buen desempeño predictivo y que contempla un amplio alcance en cuanto a diversidad de compuestos que puede manejar ya que aplica tanto a compuestos no polares como a polares tales como alcoholes, cetonas, etc. a diferencia de otros modelos que son limitados en cuanto al tipo de compuestos a los que son aplicables y presentan problemas cuando se utilizan para compuestos polares. Por otra parte, el intervalo de temperaturas aplicable a la predicción es mayor en el método del presente trabajo con respecto a la mayoría de los otros modelos, ya que incluye valores desde el punto triple hasta el punto crítico.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló y se aportó un método que predice valores de tensión superficial para diecinueve familias de compuestos orgánicos habiendo logrado obtener un porcentaje de error en promedio inferior al 2.5% con respecto a los valores experimentales reportados en la literatura.

Para el caso de su aplicación se utilizó un intervalo de temperaturas desde el punto triple hasta el punto crítico aunque se reconoce que la validación en valores cercanos a los puntos extremos de temperatura se hizo con respecto al modelo teórico de Yaws (1999), mientras que en temperaturas no extremas se validó contra datos experimentales.

El modelo de RNA aplicado fue comparado con los obtenidos a través de otros modelos y validado con los datos experimentales correspondientes, encontrándose que los supera y con la ventaja de su simplicidad al no requerir parámetros difíciles de conseguir tales como densidades en estado vapor, momentos dipolo, etc. y tampoco requiere el conocimiento de constantes particulares para cada compuesto que se requieren en las ecuaciones utilizadas en dichos métodos.

Finalmente se puede decir en base a los resultados mostrados que la RNA desarrollada representa un método que puede predecir la tensión superficial con mejoría respecto a los modelos existentes a la fecha para compuestos orgánicos de interés industrial y de compuestos menos comunes pero para los que ocasionalmente sea necesario conocer un valor aproximado de su tensión superficial a alguna determinada temperatura.

Recomendaciones

El modelo de red neuronal presentado tiene la característica de ser un método que puede actualizarse y mejorarse conforme se pueda enriquecer con datos experimentales adicionales para que el aprendizaje que lleva a cabo sea cada vez más efectivo.

También se pueden agregar a la red más familias de compuestos y/o descriptores que se consideren de interés para algún trabajo en particular.

Por otra parte y por ser un campo en continuo desarrollo también es recomendable estar al tanto del desarrollo y disponibilidad de nuevos y mejores softwares de simulación de RNAs que puedan surgir en el futuro..

En cuanto a la inquietud que pudiese haber debido al requerimiento de contar con un software especial para utilizar el método de RNA, cabe aclarar que aún cuando en el presente trabajo se empleó el Qnet 2000 (1999), este no es el único existente ya que en el mercado se encuentra otros que cumplen la misma función tal como el tool box de Matlab, el SNSS (Stuttgart Neural Network Simulator), Sharky Neural Network 0.9 Beta, etc. los cuales obviamente se requiere estudiar su tutorial de uso tal como sucede en la actualidad con muchas nuevas herramientas computacionales que se tienen disponibles en los campos de la ingeniería y de la ciencia tales como Autocad, Aspen Plus, etc.

APÉNDICE A

Redes Neuronales Artificiales

A.1 Conceptos Básicos

Isasi-Galván (2004), Qnet 2000 (1999), Taylor (1996)

Una red neuronal artificial (o simplemente red neuronal) es un modelo computacional inspirado en el funcionamiento del cerebro humano, y la cual consiste de elementos de procesamiento (llamadas neuronas) y de conexiones entre ellas con coeficientes (pesos) enlazados a las mismas, las cuales constituyen la estructura neuronal, con algoritmos de entrenamiento y de "recall" unidos a la estructura.

Genéricamente, son métodos de proceso numérico en paralelo, en el que las variables interactúan mediante transformaciones lineales o no lineales, hasta obtener unas salidas. Estas salidas se comparan con las que tenían que haber salido, basándose en unos datos de prueba, dando lugar a un proceso de retroalimentación mediante el cual la red se reconfigura, hasta obtener un modelo adecuado.

Las redes neuronales artificiales tienen una historia de alrededor de setenta años, pero no fue sino a partir de los años ochenta cuando la disciplina alcanzó la madurez para poder ser incluida en forma seria dentro de las materias de estudio en el campo de la computación, y cada vez más se están utilizando como modelos útiles para solucionar problemas de índoles diversas en diferentes campos de aplicación en las empresas comerciales, industriales, etc..

Sin embargo, se debe considerar que esta disciplina aún está en un periodo de cambio, donde aparecen y desaparecen tendencias y corrientes, y que en algunos aspectos no se ha alcanzado la madurez. Aunque se le ubica dentro de la denominada inteligencia artificial, se podría considerar que más bien está encuadrada dentro del Aprendizaje Automático, ya que es un sistema que

adquiere habilidades a partir de ejemplos, pero es también una vía para entender un poco mejor como funciona nuestro cerebro.

Idealmente, el objetivo de las Redes de neuronas Artificiales es llegar a diseñar máquinas con elementos neuronales de procesamiento paralelo, de modo que el comportamiento global de esa red simule, de la forma más fiel posible, la forma de operar que tiene el cerebro humano, lo cual no se ha logrado llevar a cabo al cien por ciento hasta la fecha de hoy.

A.2 Fundamentos Biológicos de las Redes Neuronales.

Isasi-Galván (2004), Muller et al. (1995).

En La figura A.1 se muestra un diagrama de una célula biológica neuronal típica.

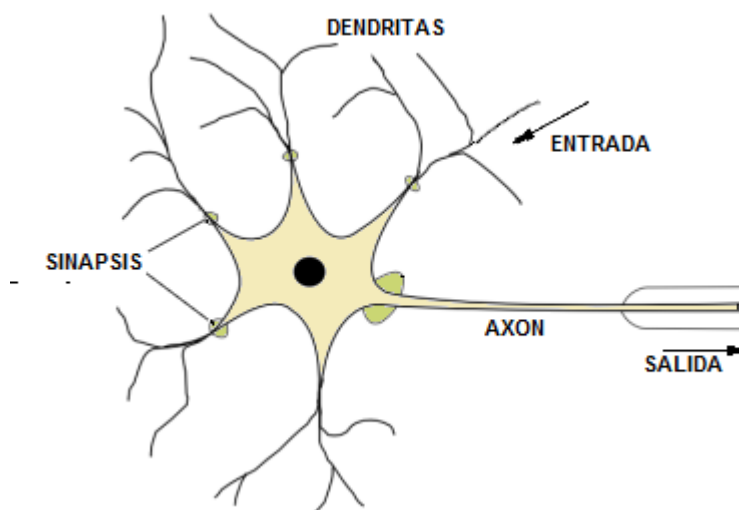


Figura A.1. Esquema de Célula Biológica Neuronal

En este esquema se aprecia que la neurona consta de un cuerpo celular y un núcleo como cualquier otra célula, pero tiene algunos elementos específicos tales como el axón que es una ramificación de salida de la neurona y a través del cual se propagan una serie de impulsos electroquímicos. Además la neurona cuenta con un gran número de ramificaciones de entrada, las dendritas, que propagan las señales al interior de la neurona. Asimismo, existe una zona de

contacto con otras neuronas denominada sinapsis, la cual es un espacio líquido donde existen determinadas concentraciones de elementos ionizados, normalmente iones de sodio y potasio que hacen que el espacio intersináptico posea ciertas propiedades de conductividad que activen o impidan, en cierto grado, el paso del impulso eléctrico. De esa forma las sinapsis se convierten en potenciadores o inhibidores de la señal procedente de los axones, actuando como aislantes o amplificadores a conveniencia.

La conectividad entre las células del cerebro es muy elevada. Se calcula que en cada cerebro existen alrededor de 100,000 millones de neuronas conectadas cada una de ellas con alrededor de 10,000, es decir que cada actividad neuronal afecta a otras 10,000 neuronas, lo cual forma una red de tamaño enorme.. Un dispositivo de características similares es imposible de fabricar con la tecnología actual. Lo más cercano que se ha llevado a cabo son redes de un millón de procesadores en los cuales cada procesador se conectaba únicamente con sus ocho adyacentes.

Las terminales nerviosas de las células receptoras toman información (estímulos) directamente del exterior. Esa información es convertida a impulsos electroquímicos que ponen en funcionamiento la red neuronal del sistema nervioso que propaga todas las señales hasta que llegan a los órganos, glándulas, músculos, etc. Que son capaces de transformar la información recibida en acciones motoras, hormonales, etc..

Los mecanismos descritos son los que tratan de incorporar los modelos artificiales que han ido apareciendo a lo largo de la historia de las Redes de Neuronas Artificiales.

A.3 La Neurona Artificial

Isasi-Galván (2004), Qnet 2000 (1999)

La neurona artificial es un elemento computacional que posee un estado interno llamado nivel de activación, y que recibe señales que le permiten, en su

caso, cambiar de estado. Por ejemplo, si se denomina S al conjunto de estados posibles de la neurona, $S = \{0,1\}$, siendo 0 el estado inactivo y 1 el activo.

Las señales que recibe cada neurona artificial pueden provenir del exterior o de las neuronas a las cuales está conectada, y además poseen una función que les permite cambiar de nivel de activación a partir de las señales que reciben; a dicha función se le denomina función de activación.

El nivel de activación de una neurona depende de las entradas recibidas y de los valores sinápticos, pero no de anteriores valores de activación. Para calcular el estado de activación se ha de calcular en primer lugar la entrada total a la neurona, lo cual se hace sumando todas las entradas ponderadas por ciertos valores.

En la figura A-2 se muestra un modelo que representa esta idea. Un grupo de entradas $x_1, x_2, \dots, x_n$ son introducidas en una neurona artificial. Estas entradas, definidas por un vector X , corresponden a las señales de la sinapsis de una neurona biológica. Cada señal se multiplica por un peso asociado $w_1, w_2, \dots, w_n$ antes de ser aplicado a la sumatoria de los términos.

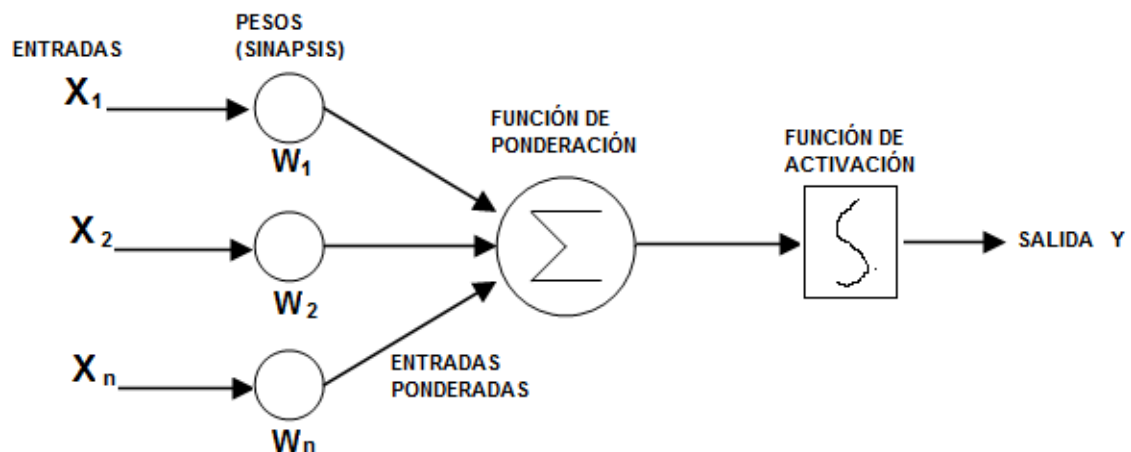


Figura A.2. Modelo Básico de Red Neuronal Artificial

Cada peso corresponde a la fuerza de una conexión sináptica, es decir el nivel de concentración iónica de la sinapsis y se representa por el vector W .

La sumatoria, que corresponde al cuerpo de la neurona, suma todas las entradas ponderadas algebraicamente, produciendo un vector E de salida , así:

$$\mathbf{E} = \mathbf{x}_1\mathbf{w}_1 + \mathbf{x}_2\mathbf{w}_2 + + \mathbf{x}_n\mathbf{w}_n \quad (\text{A-1})$$

Esto puede ser definido en forma vectorial como sigue:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X}^T\mathbf{W} \quad (\text{A-2})$$

Donde $\mathbf{X}^T$ es el vector de entrada.

El funcionamiento de la red es simple. Para cada vector de entrada, este es introducido en la red copiando cada valor de dicho vector en la neurona de entrada correspondiente. Cada neurona de la red, una vez recibida la totalidad de sus entradas, las procesa y genera una salida que es propagada a través de las conexiones entre neuronas, llegando como entrada a la neurona destino. Una vez que la entrada ha sido completamente propagada por toda la red, se producirá un vector de salida, cuyos componentes son cada uno de los valores de salida de las neuronas de salida.

La función de activación F desempeña un papel importante en un esquema de red de neuronas. Dependiendo de la función F , habrá distintos modelos, por ejemplo si se utiliza una función lineal de activación, existirá siempre una red con una sola capa equivalente a cualquier otra con un número de capas arbitrario y por tanto es irrelevante el introducir más capas, y eso hace que la red pierda gran parte de sus capacidades. Todas las redes cuentan con funciones de activación no lineales que hacen que el potencial de la red para solucionar problemas de forma genérica sea elevado.

A la manera en que las neuronas se conectan entre si se le denomina patrón de conectividad o arquitectura de la red. La estructura básica de interconexión entre neuronas es la de red multicapa, mostrada en la figura A-3 que es conocida como “retropropagación”.

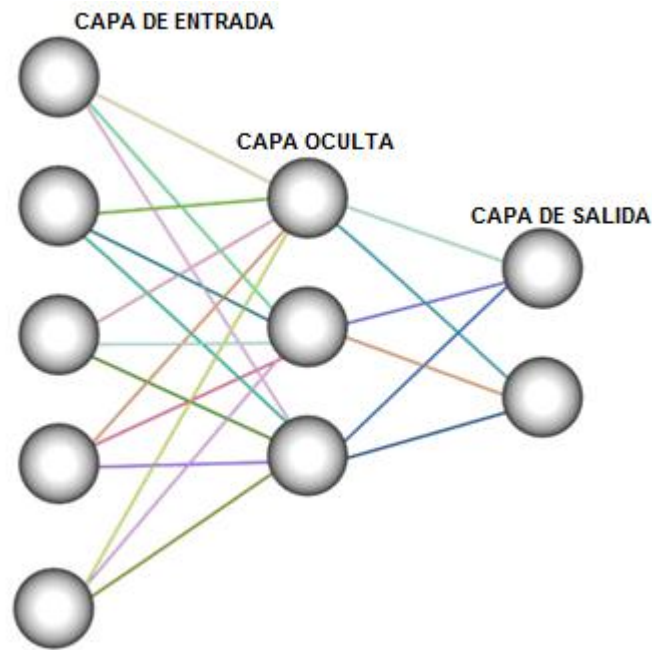


Figura A.3. Estructura de una Red Neuronal por Capas

El primer nivel lo constituyen las neuronas de entrada, las cuales reciben los valores de unos patrones representados como vectores que sirven de entrada a la red. A continuación hay una serie de capas intermedias llamadas ocultas, cuyas neuronas responden a rasgos particulares que pueden aparecer en los patrones de entrada. Puede haber uno o varios niveles ocultos. El último nivel es el de salida que servirá como salida de toda la red.

Cada interconexión entre neuronas actúa como una ruta de comunicación a través de las cuales viajan valores numéricos de una neurona a otra. Estos valores son evaluados por los pesos de las conexiones, los cuales se ajustan durante la fase de aprendizaje para producir una Red de Neuronas Artificial final.

A.4 Aprendizaje de la RNA

Isasi-Galván (2004)

La parte más importante de una Red de Neuronas Artificial es el aprendizaje. El esquema de aprendizaje es lo que determina el tipo de

problemas que la red será capaz de resolver. Las Redes de Neuronas Artificiales son sistemas de aprendizaje basados en ejemplos. La capacidad de una red para resolver un problema estará ligada de forma fundamental al tipo de ejemplos de que dispone en el proceso de aprendizaje. Desde el punto de vista de los ejemplos, el conjunto de aprendizaje debe poseer las siguientes características:

- Ser significativo. Debe haber un número suficiente de ejemplos. Si el conjunto de aprendizaje es reducido, la red no será capaz de adaptar sus pesos de forma eficaz.
- Ser representativo. Los componentes del conjunto de aprendizaje deberán ser diversos. Si un conjunto de aprendizaje tiene muchos más ejemplos de un tipo que del resto, la red se especializará en dicho subconjunto de datos y no será de aplicación general. Es importante por tanto que todas las regiones significativas estén suficientemente representadas en el conjunto de aprendizaje.

En un esquema de aprendizaje supervisado, cada vez que un ejemplo es introducido y procesado para obtener una salida, dicha salida se compara con la salida que debería haber producido, la cual es conocida ya que está incluida en el conjunto de aprendizaje. La diferencia entre ambas influirá en como se modificarán los pesos. Si los dos son muy diferentes, se modificarán mucho los pesos, y si son parecidos la modificación será menor.

Por consiguiente, el aprendizaje en una Red de neuronas Artificial consiste en la determinación de los valores precisos de los pesos para todas sus conexiones, que la capacite para la resolución eficiente de un problema, lo cual se logra introduciendo paulatinamente todos los ejemplos del conjunto de aprendizaje, y modificando los pesos de las conexiones siguiendo un determinado esquema de aprendizaje. Una vez introducidos todos los ejemplos se comprueba si se ha

cumplido cierto criterio de convergencia; de no ser así se repite el proceso y todos los ejemplos del conjunto vuelven a ser introducidos. La modificación de los pesos puede hacerse después de la introducción de cada ejemplo del conjunto, o una vez introducidos todos ellos.

En la figura A-4 se representa en forma esquemática el procedimiento anteriormente descrito.

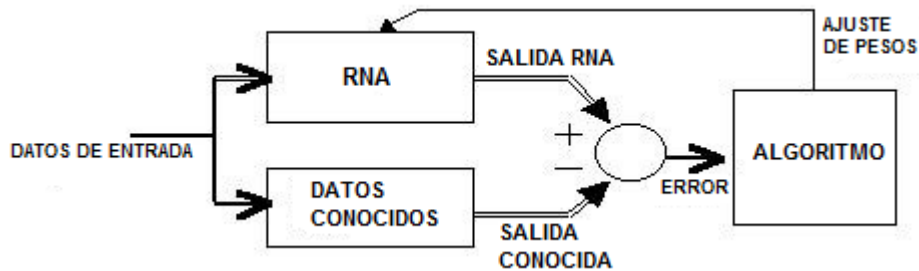


Figura A.4. Proceso de Aprendizaje de la Red

La finalización del proceso de aprendizaje se puede determinar:

- Mediante un número fijo de ciclos. Se decide a priori cuantas veces será introducido todo el conjunto, y una vez superado dicho número se detiene el proceso y se da por aceptada la red resultante.
- Cuando el error descienda por debajo de una cantidad preestablecida. Para este criterio puede suceder que la red jamás consiga bajar por debajo del control prefijado, en cuyo caso se debe disponer de un criterio adicional de parada, por ejemplo un número de ciclos, que de utilizarse por la red significará que esta no ha convergido. En este caso la red se dice que no ha sido capaz de obtener una solución. Será necesario probar cambiando algunos de los parámetros.
- Cuando la modificación de los pesos sea irrelevante. En este caso, llega un momento en que ya no se producen variaciones de los pesos de ninguna conexión; en ese momento se dice que la red ha convergido y se detiene el proceso de aprendizaje.

APÉNDICE B

Tabla de Descriptores y Patrones de Entrenamiento y Prueba de RNA

COMPUESTO	Fam.	CH3	CH2	CH	C	H	Doble lig.	triple lig.	anillo par.	anillo arom.	-OH	-CH=O	-COOH	-C=O	-O-	-COO-	NH2	NH	N	F	Cl	-Br	-I	S	-SH	T. Crit. (K)	Temp. Red.	Factor acéntrico	Temp. K	Tensión sup. dinas/cm
METANO	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.47	0.011	90	18.88
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.52	0.011	100	16.33
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.6	0.011	115	12.37
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.73	0.011	140	7.542
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.79	0.011	150	5.753
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.84	0.011	160	4.053
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.89	0.011	170	2.488
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.94	0.011	180	1.094
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	0.97	0.011	185	0.5
	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	191	1	0.011	190.7	0
PROPANO	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.23	0.152	86	36.2
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.24	0.152	90	37.89
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.32	0.152	120	32.48
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.41	0.152	150	27.62
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.49	0.152	180	23.08
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.65	0.152	240	14.57
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.92	0.152	340	2.381
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.95	0.152	350	1.44
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.97	0.152	360	0.614
	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	0.99	0.152	365	0.286
n-PENTANO	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	369.9	1	0.152	369.9	0
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.31	0.249	144	33.5
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.41	0.249	193	27.51
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.54	0.249	253	20.5
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.6	0.249	283	17.15
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.62	0.249	293	16.05
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.65	0.249	303	14.94
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.89	0.249	419	3.544
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.91	0.249	429	2.71
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.94	0.249	439	1.930
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.96	0.249	449	1.195
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	0.98	0.249	459	0.534
	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	469.5	1	0.249	469.5	0

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.52	0.394	283	25.55
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.55	0.394	303	23.22
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.61	0.394	333	19.71
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.65	0.394	353	17.38
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.91	0.394	496	3.305
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.93	0.394	506	2.511
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.94	0.394	516	1.763
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.96	0.394	526	1.071
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	0.98	0.394	536	0.458
	14	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	546.1	1	0.394	546.1	0
BENZOATO DE METILO	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.38	0.604	261	41.82
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.42	0.604	288	38.34
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.45	0.604	313	35.42
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.49	0.604	343	31.90
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.52	0.604	363	29.56
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.93	0.604	643	2.649
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.94	0.604	653	1.991
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.96	0.604	663	1.378
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.97	0.604	673	0.820
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	0.99	0.604	683	0.338
	14	1	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	693	1	0.604	693	0
FENOL	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.45	0.426	313	39.27
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.48	0.426	333	37.13
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.54	0.426	373	32.86
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.59	0.426	413	28.59
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.93	0.426	644	4.413
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.94	0.426	654	3.476
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.96	0.426	664	1.077
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.97	0.426	674	1.661
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	0.99	0.426	684	0.800
	15	0	0	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	694.3	1	0.426	694.3	0
m-CRESOL	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.41	0.449	286	36.91
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.42	0.449	298	35.69
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.47	0.449	333	32.46
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.53	0.449	373	28.76
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.57	0.449	403	25.99
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.6	0.449	423	24.14
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.64	0.449	453	21.37
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.96	0.449	676	2.132
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.97	0.449	686	1.372
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	0.99	0.449	696	0.643
	15	1	0	4	2	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	705.8	1	0.449	705.8	0
ALCOHOL	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.38	0.691	258	44.47
BENCÍLICO	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.44	0.691	300	36.45
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.51	0.691	343	28.58
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.54	0.691	363	25.82
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.58	0.691	393	21.68
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.67	0.691	453	13.39
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.93	0.691	627	0.814
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.94	0.691	637	0.535
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.96	0.691	647	0.312
	15	0	1	5	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	677	0.97	0.691	657	0.145

	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.62	0.216	338	20.13
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.91	0.216	495	3.584
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.93	0.216	505	2.731
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.94	0.216	515	1.925
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.96	0.216	525	1.175
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	0.98	0.216	535	0.505
	16	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	545	1	0.216	545	0
PENTACLORO	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.37	0.246	244	40.8
ETANO	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.43	0.246	288	35.32
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.46	0.246	308	32.97
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.51	0.246	338	29.43
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.54	0.246	358	27.08
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.92	0.246	615	2.784
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.94	0.246	625	2.101
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.95	0.246	635	1.462
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.97	0.246	645	0.877
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	0.98	0.246	655	0.366
	16	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	665	1	0.246	665	0
BROMOETANO	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.31	0.183	155	42.7
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.45	0.183	225	33.12
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.56	0.183	283	25.36
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.58	0.183	293	24.20
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	504	0.6	0.183	303	23.04
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.9	0.183	454	4.774
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.92	0.183	464	3.711
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.94	0.183	474	2.682
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.96	0.183	484	1.696
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	0.98	0.183	494	0.773
	16	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	503.9	1	0.183	503.9	0
FLUOROBENCENO	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.41	0.247	231	36.1
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.51	0.247	283	28.47
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.56	0.247	313	24.85
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.59	0.247	333	22.45
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.63	0.247	353	20.04
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.91	0.247	510	3.108
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.93	0.247	520	2.325
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.95	0.247	530	1.600
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.96	0.247	540	0.945
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	0.98	0.247	550	0.386
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	560.1	1	0.247	560.1	0
YODOBENCENO	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.34	0.247	242	45.6
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.39	0.247	283	40.40
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.46	0.247	333	34.78
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.52	0.247	373	30.29
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.6	0.247	433	23.55
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.93	0.247	671	2.647
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.94	0.247	681	1.998
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.96	0.247	691	1.391
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.97	0.247	701	0.834
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	0.99	0.247	711	0.348
	16	0	0	5	1	0	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	721	1	0.247	721	0

[illegible]

	19	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	503	1	0.189	503.1	0
BUTILMERCAPTANO	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.28	0.278	160	42.31
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.4	0.278	230	33.42
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.52	0.278	295	25.57
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.59	0.278	334	21.08
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.91	0.278	519	3.02
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.93	0.278	529	2.28
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.95	0.278	539	1.59
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.96	0.278	549	0.96
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	0.98	0.278	559	0.4
	19	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	569	1	0.278	569	0

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, 5a. Ed., (1990).
- Bashfort, F., Adams, J.C., "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action", University Press, Cambridge, England (1883).
- Brock, J. R., and R. B. Bird, "Surface Tension and the Principle of Corresponding States", *AIChE J.*, 1, 174 (1955).
- Buehler, C. A., "The Surface Tension Viscosity Relation", *J. Phys. Chem.*, 42, 1207 (1938)
- Carey, B. S., L. E. Scriven, and H. T. Davis, "Semiempirical Theory of Surface Tension of Binary Systems", *AIChE J.*, 24: 1076 (1978)
- Castellan, G.W., "Physical Chemistry", Addison Wesley Publishing Co., 4th ed., Reading, Massachusetts, USA, (1983).
- Chang, R., "Fisicoquímica para las Ciencias Químicas y Biológicas", McGraw-Hill; 3rd ed. (2008).
- Daniels, F., Alberty R. "Fisicoquímica", C.E.C.S.A., 4a. ed., México, 1979.
- DIPPR, "Design Institute for Physical Properties", AIChE, USA, (2011).
- Egemen, E., Nirmalakhandan, N. and Trevizo, C., "Predicting Surface Tension of Liquid Organic Solvents", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 12, pp. 2596-2600 (2000)
- Eötvös R., "Relation entre le volume moléculaire et la tension superficielle des liquids", *Wied Ann* 27:448 (1886)
- Escobedo, J., and Mansoori, A. G., "Surface Tension Prediction for Pure Fluids", *AIChE J.*, 42, 5 (1996)
- Gabor, K., and Kovatz, E., "Density and Surface Tension of 83 Organic Liquids", *J. Chem. Eng. Data*, 26, 323-332 (1981).
- Gambill, W. R., "Surface Tension for Pure Liquids", *Chem. Eng.*, (april 7 1958), p. 64-68.
- Gharagheizi, F., A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi and D. Richon, "Use of Artificial Neural Network-Group Contribution Method to determine Surface Tension of Pure Compounds", *J. Chem. Eng. Data*, 56 (5), 2587-2601 (2011).
- Gold P. I., "Estimating Thermophysical Properties of Liquids", *Chem. Eng.* May 19, 1969, p. 192-194.
- Goldhammer, D. A., *Z. Phys. Chem.*, 71: 577 (1910).

- Grigoriyev, B. A., B.V. Nemzer, D.S. Kurumov, and J. V. Sengers, "Surface Tension of Normal Pentane, Hexane, Heptane, and Octane", *Int. J. Thermophys.*, 13, 453 (1992).
- Hakim, D. I., D. Steinberg, and L. I. Stiel, "Generalized Relationship for the Surface Tension of Polar Fluids", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 174 (1971).
- Harkins, W.D., Jordan, H.F., "A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 52, 1751, (1930).
- Henderson, J. R., "Surface tension Compressibility Relation", *Mol. Phys.*, 39, 709 (1980).
- Himmelblau, D. M., "Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5782-5786, (2008).
- Isasi V. P., Galván L. I., "Redes de Neurona Artificiales, un enfoque práctico", Pearson Educación S.A., 1ª. Ed., Madrid 2004
- Jasper, J. J., "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 841 (1972).
- Katayama, M., *J. Chem. Soc.*, 110, 11, p. 219 (1916)
- Kavun, S.M., Chalykh, A.E., Palyulin, V.A., "Prediction of surface tension of organic liquids", *Colloid J.*, 57(6), 767-771 (1995).
- Keeney, M., and Heicklen, J., "Surface tension and the heat of vaporization: A simple empirical correlation", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41: 1755 (1979)
- Knotts, T., Wilding, V., Oscarson, J., and Rowley, R., "Use of the DIPPR Database for development of QSPR Correlations Surface Tension", *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1007-1012 (2001)
- Kumar, D., S. Gupta, and S. Basu, "Prediction of Surface Tension of Organic Liquids using Artificial Neural Networks", *Ind. Chem. Engr.*, 47, 219-223 (2005)
- Laplace, P. S., *Mécanique Celeste*, Supplement to the tenth edition, pub. In 1806.
- Levin, Y., "Thermodynamics of Surface Tension: Application to Electrolyte Solutions", *Journal of Statistical Physics*, Vol. 110, Nos. 3-6, (2003)
- Levine, I.N., "Fisicoquímica", 3a. ed., McGraw-Hill, Madrid, (1990).
- Lide, David R., "Handbook of Organic Solvents", 76th ed., CRC, Boca Ratón Fl., (1995).
- MacLeod, D.B., "Relation Between Surface Tension and Density", *Trans. Faraday Soc.*, 19, 38 (1923).
- Maron, S.H., C.F. Prutton, "Principles of Physical Chemistry", The Macmillan Co., 4th ed , NewYork, (1967)

Mayer, S. W., "A molecular parameter relationship between surface tension and liquid compressibility", J. Phys. Chem. 67, 2160-2164 (1963)

Meissner, H. P. y A. S. Michaels, "Surface Tensions of Pure Liquids and Liquid Mixtures", Ind. Eng. Chem., 41 (12), pp 2782-2787 (1949)

Muller, B., Reinhardt, J., Strickland, M.T., "Neural Networks an Introduction", Springer, 2nd. Ed., Germany (1995).

Murad, S., "Generalized Corresponding States Correlation for the Surface Tensions of Liquids and Liquid Mixtures", Chem. Eng. Commun., 24, 353 (1983)

Othmer, D. F., Josefowitz, S., Schmutzler A. F., "Correlating Surface Tensions of Liquids", Ind. & Eng. Chem., 40, p. 886 (1948).

Pelofsky, A. H., "Surface Tension-Viscosity Relation for Liquids", J. Chem. Eng. Data, 11, 394-397 (1966)

Perez-Lopez, J. H., L.J. Gonzalez Ortiz, M. A. Leyva and J. E. Puig, "Estimation of Surface Tension of Pure Fluids Using the Gradient Theory," AIChE J., 38, 753 (1992).

Plesner, I. W., and O. Platz: "Statistical - Mechanical Calculation of Surface Properties of Simple Liquids and Liquid Mixtures. I. Pure Liquids", J. Chem. Phys., 48: 5361- 5364, (1968)

Prasad, D.H.L., "Estimation of Surface Tension of Pure Liquids", Journal of the Indian Institute of Science, 62 (9), 171-177, (1980).

Qnet 2000, "Neural Network Modeling for Windows", Vesta Services, Inc., Winetka, Il., 1999.

Quayle, O. R., " The Parachors of Organic Compounds, an Interpretation and Catalogue", Chem. Rev., 53 (3), pp. 439-589 (1953)

Ramsay, W., Shields, J., "The Variation of Molecular Surface Energy with Temperature", Phil. Trans., 184, pp. 647-673 (1893)

Reid, R.C., Sherwood, T.K., "Propiedades de los gases y líquidos", UTEHA (1^a. ed.), México (1968).

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M. y Polig B. E., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill (4th ed.), New York, (1987)

Rice, P., and A. S. Teja, " A Generalized corresponding States Method for the Prediction of Surface Tension of Pure Liquids and Liquid Mixtures", J. Colloid Interface Sci., 86: 158 (1982)



Riedel, L. "Eine Neue Dampfdruckformel", Chem. Ing. Tech., 26, 83 89 (1954)

Salager, J.L., Anton, R., “Métodos de Medición de la Tensión Superficial o Interfacial”, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, (2005).

Sánchez, I. C. : “Liquids: Surface tension, compressibility, and invariants”, J. Chem. Phys., 79: 405 (1983)

Sánchez-Ramírez, L. Rosas-Ortiz, R. Macías-Salinas, “Generalized Viscosity Model for Liquid Mixtures Using an Artificial Neural Network”, XXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Ixtapa, Guerrero, May 2-5, (2006)

Schonhorn, H.: J., “Surface Tension-Viscosity Relationship for Liquids”, Chem. Eng. Data, 12: 524-525 (1967)

Sher, I.; Haber, S; Hetsroni, G. “A new state model of liquid-vapor interfaces to yield analytical expression for surface tension”, Chemical Engineering Science, 60, 711-716 (2005)

Somayahulu, G. R., “A Generalized Equation for Surface Tension from the Triple Point to the Critical Point”, International Journal of Thermophysics, 9, 4 (1988)

Sugden, S. J., “The variation of surface tension with temperature and some related functions”, Chem. Soc., 125, 1167 (1924).

Taylor, J.G., “Neural Networks and Their Applications”, John Wiley and Sons, 1st. ed., England, (1996)

Unda, T., “Métodos de determinación de la tensión superficial”, <http://depa.fquim.unam.mx/~tunda/metodosdets.htm> (agosto 23, 2011)

Van der Waals, J.D., “Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung Stetiger Dichteänderung”, Z. Phys. Chem., 13, 716 (1894)

Yaws, C. L., “Chemical Properties Handbook”; McGraw Hill: New York, 1999.

Young, T., “An Essay on the Cohesion of Fluids”, Phil. Trans., p. 65 (1805).