

# Densidad e índice de refracción de mezclas binarias sulfolano+tolueno: correlación y predicción del volumen de exceso molar

## Density and refractive indices of binary mixtures sulfolane+toluene: correlation and prediction of excess molar volumes

Marlon Doney Martínez Reina<sup>1\*</sup>, Eliseo Amado González<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Candidato a grado Maestría en Química Universidad de Pamplona. Pamplona, Colombia. \* [mdoneym@gmail.com](mailto:mdoneym@gmail.com)

<sup>2</sup> Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona. Pamplona, Colombia. \* [eamadogon@gmail.com](mailto:eamadogon@gmail.com)

Fecha de recepción del artículo: 16/03/2012 Fecha de aceptación del artículo: 20/03/2012

### Resumen

Se midieron densidades e índices de refracción de mezclas binarias de sulfolano con tolueno a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K en todo el rango de composición. Con los datos experimentales, se calcularon los volúmenes de exceso molar ( $V_M^E$ ) y la desviación del índice de refracción ( $\delta n_D$ ) que se ajustan a una ecuación polinomial de Redlich-Kister de orden cuatro. La predicción del volumen de exceso molar a 303,15 K, se realizó con datos experimentales de índice de refracción, usando tres ecuaciones acopladas a seis reglas de mezcla para el cálculo del índice de refracción: Lorentz-lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton y Oster. Los resultados muestran que este procedimiento, desde índices de refracción, es útil para predecir el volumen de exceso molar negativo de las mezclas de sulfolano con tolueno.

### Palabras clave

Volumen de exceso molar, ecuación de Redlich-Kister, índices de refracción, predicción, sulfolano, tolueno.

### Abstract

Densities and refractive indices of binary mixtures of sulfolane with toluene at (303.15, 308.15, 313.15

and 318.15) K in the whole composition range were measured, with the experimental data calculated excess molar volumes ( $V_M^E$ ) and the deviation of the refractive indices ( $\delta n_D$ ), were fitted to an order fourth polynomial equation of Redlich-Kister. The prediction of excess molar volume of 303.15 K was performed with experimental data of refractive indices using three coupled equations to six mixing rules for calculating the refractive indices: Lorentz-lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton y Oster, the results show that this procedure from refractive indices is useful in predicting the negative excess molar volumes of mixtures of sulfolane with toluene.

### Key words

Excess molar volumes, equation of Redlich-Kister, refractive indices, prediction, sulfolane, toluene.

### Introducción

El sulfolano ( $C_4H_8O_2S$ , punto de fusión 27,5 °C), es un solvente industrial utilizado para extraer hidrocarburos aromáticos monocíclicos, desde hidrocarburos alifáticos. Contiene en su estructura un grupo sulfonilo (átomo de azufre enlazado a dos átomos de oxígeno), que permite su solubilidad en agua y un anillo con cuatro átomos de carbono

con características no polares. Estas propiedades permiten que sea miscible con agua e hidrocarburos, dando lugar a su uso generalizado como solvente para la purificación de mezclas de hidrocarburos [1-2]. El estudio de propiedades volumétricas de mezclas binarias de sulfolano con tolueno, son de particular interés para la industria petroquímica [3]. También proporciona datos de densidad de mezcla, necesarios en cálculos de transferencia de masa [4] y permite comprender las interacciones soluto-solventes [5], que son estudiadas en términos de propiedades de mezcla como la desviación del índice de refracción ( $\delta n_D$ ) y el volumen de exceso molar ( $V_M^E$ ), que para una mezcla binaria se definen con las siguientes ecuaciones:

$$(1) \quad \delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^{N=2} x_i n_{Di}^o$$

donde,  $n_D$  es el índice de refracción de la mezcla;  $n_{Di}^o$  es el índice de refracción de los componentes puros y  $x_i$  es la fracción molar de los componentes 1 y 2 del sistema binario [5].

$$(2) \quad V_M^E = \sum_{i=1}^{N=2} x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{o-1})$$

donde,  $\rho$  es la densidad de la mezcla;  $\rho_i^o$ ,  $M_i$  y  $x_i$  es la densidad, peso molecular y fracción molar de los componentes 1 y 2 del sistema binario [6].

La ec. 2 indica que para calcular el volumen de exceso molar de una mezcla binaria, se requiere determinar experimentalmente la densidad de la mezcla en todo el rango de fracción molar; las técnicas experimentales para determinar el índice de refracción de sistemas líquidos son relativamente más simples [7]; aplicando la regla de mezclas es posible predecir el volumen de exceso molar, desde índices de refracción de sistemas multicomponentes [8].

En el presente trabajo se reportan medidas de densidad ( $\rho$ ) e índices de refracción de la línea D del sodio ( $n_D$ ) para las mezclas binarias de sulfolano con tolueno a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K, en todo el rango de fracción molar. Los valores experimentales son usados para calcular el volumen de exceso molar ( $V_M^E$ ) y la desviación del índice de

refracción ( $\delta n_D$ ) que se ajustan con una ecuación polinomial de Redlich-Kister, de orden cuatro [9].

Para la predicción del volumen de exceso molar desde índices de refracción de mezcla, son considerados tres métodos:

(Método I). Ecuación propuesta por Nakata y Sakurai en 1987 [10], basada en el uso de la refracción específica,  $f(n_D) / \rho$ , y la definición de volumen de exceso molar:

$$(3) \quad \frac{f(n_D)}{\rho} = \sum_{i=1}^2 w_i \frac{f(n_{Di})}{\rho_i}$$

$$(4) \quad V_M^E = \sum_{i=1}^2 \left[ (f(n_{Di}) - f(n_D)) \left( \frac{x_i V_i}{f(n_D)} \right) \right]$$

donde  $w_i$ ,  $\rho_i$ ,  $n_{Di}$  y  $x_i$  son fracción másica, densidad, índice de refracción y fracción molar del componente  $i$ ;  $f(n_{Di})$  y  $f(n_D)$  representan funciones del índice de refracción de los componentes puros y de la mezcla; y  $V_i$  es el volumen molar pre-mezcla del componente  $i$ .

Típicas funciones  $f(n_D)$  son Lorentz-lorenz (L-L,  $n_D^2 - 1 / (n_D^2 + 2)$ ), Dale-Gladstone (D-G,  $n_D - 1$ ), Eykman (Eyk,  $n_D^2 - 1 / (n_D + 0,4)$ ), Arago-Biot (A-B,  $n_D$ ), Newton (New,  $n_D^2 - 1$ ) y Oster (Os,  $(n_D^2 - 1)(2n_D^2 + 1) / n_D^2$ ) [11].

(Método II). Considerando  $V_M^E$  en la ec. 4 como una función de  $n_D$  y expandiendo hasta primer orden con  $n_{D\phi} = n_{D1}\phi_1 + n_{D2}\phi_2$  se obtiene [7]:

$$(5) \quad V_M^E = \sum_{i=1}^2 x_i V_i \left( \frac{f(n_{Di})}{f(n_{D\phi})} - 1 \right) - \Delta_\phi n_D \left[ \left( \frac{f'(n_{D\phi})}{f(n_{D\phi})^2} \right) \sum_{i=1}^2 x_i V_i f(n_{Di}) \right]$$

donde  $f(n_{D\phi})$  representa una función del índice de refracción de una mezcla como en el método I;  $f'(n_{D\phi})$  es la primera derivada de  $f(n_{D\phi})$  y  $\Delta_\phi n_D$  representa el cambio del índice de refracción de la mezcla binaria desde la mezcla ideal:

$$(6) \Delta_{\phi} n_D = n_D - (n_{D1}\phi_1 + n_{D2}\phi_2)$$

Donde  $n_D$  es el índice de refracción de la mezcla;  $n_{D1}$  y  $n_{D2}$  son los índices de refracción de los componentes puros y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  es la fracción en volumen basada en el volumen molar de cada componente.

(Método III) para mezclas isorefractivas  $n_{D1} \approx n_{D2}$  la ec. 4 se reduce a:

$$(7) V_M^E = -\Delta_{\phi} n_D \left[ \left( \frac{f'(n_{D1})}{f(n_{D1})} \right) \sum_{i=1}^2 x_i V_i \right]$$

Donde  $f(n_{D1})$  representa la función del índice de refracción como en el método I y  $f'(n_{D1})$  la primera derivada de la función L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os evaluada en el índice de refracción isorefractivo. Resultados de predicción de volumen de exceso molar desde datos de índice de refracción, han sido reportados para 51 mezclas binarias de solventes orgánicos [7] y 38 mezclas binarias alcohol+solvente [12].

## Metodología

### Materiales

Reactivos grado analítico: tolueno de Mallinckrodt Chemicals y Sulfolano (99,5%) de Fluka; la pureza del hidrocarburo se determinó por cromatografía de gases ( $> 0,999$ ). El sulfolano es purificado en rotavapor por 12 h a 303,15 K y la pureza fue confirmada comparando su densidad e índice de

refracción con valores reportados en la literatura. El contenido de agua en los reactivos se determinó por el método de Karl Fischer “Titroline KF – marca SCHOTT”, tolueno 57 ppm y sulfolano 65 ppm. Para minimizar el contacto con humedad del aire, los reactivos se guardan en recipientes sellados en desecadores. La densidad e índice de refracción de los componentes puros y su comparación con valores de la literatura, se muestran en la Tabla 1.

### Medidas

Todas las mezclas fueron preparadas inmediatamente antes de realizar la medida de densidad e índices de refracción, para evitar variaciones en la composición por evaporación del hidrocarburo [19]. Las mezclas se preparan por masa, utilizando una balanza Ohaus, con una precisión de  $\pm 0,0001$  g y se almacenan en recipientes herméticos de vidrio con tapones especiales para evitar la evaporación. La composición de las mezclas se calcula en fracción molar, utilizando pesos atómicos recomendadas por la IUPAC [20]; la precisión en fracción molar es de  $\pm 0,0002$ .

La densidad de los componentes puros y sus mezclas binarias fueron medidas en picnómetros capilares, con una capacidad de bulbo de  $\sim 10$  mL y un capilar con diámetro interno de 1 mm. La marca en el capilar fue calibrada por triplicado, usando agua destilada. Las muestras se colocan en un baño de agua a la temperatura de trabajo durante 60 minutos. La temperatura del agua se controla con un termostato digital con una precisión de  $\pm 0,01$  K. La incertidumbre en la densidad es de  $\pm 0,045$

**Tabla 1.** Valores experimentales y datos de literatura para la densidad e índice de refracción de los componentes puros.

Líquido	T/K	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )		$n_D$	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Sulfolano	303,15	1,2608	1,26080 [13]	1,4812	1,4818 [15]
			1,26080 [14]		1,4816 [16]
Tolueno	298,15	0,8622	0,86219 [17]	1,4942	1,49399 [17]
			0,86229 [18]		1,4941 [18]

% y la precisión en el volumen de exceso molar ( $V_M^E$ ) es de  $\pm 0,001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Para los solventes puros y mezclas binarias, las medidas se toman por triplicado, y el promedio de los tres valores es considerado en todos los cálculos.

Los índices de refracción son medidos usando la línea D del sodio, con un refractómetro termostatado marca Reichert. La calibración rutinaria del refractómetro fue realizada con una pieza de vidrio, con índice de refracción conocido, que hace parte del instrumento. Para la medida del índice de refracción de los sistemas binarios, el instrumento se calibró midiendo por triplicado el índice de refracción de agua destilada y etanol, a diferentes temperaturas.

Se realizaron tres medidas independientes para cada composición, y el promedio de estas medidas es

reportado como índice de refracción. La superficie del prisma del refractómetro está termostatizada por una corriente de agua procedente de un baño termostático PolyScience, que facilita un flujo de agua a una temperatura constante y con una precisión de 0,01 K [19]; la precisión en el índice de refracción es de  $\pm 0,0001$  unidades y las desviaciones del índice de refracción ( $\delta n_D$ ) se reportan en  $\pm 0,0004$  unidades.

## Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran los datos de índice de refracción, densidad, desviación del índice de refracción y volumen de exceso molar de las mezclas tolueno(1)+sulfolano(2) a  $T=(303,15, 308,15, 313,15 \text{ y } 318,15) \text{ K}$ .

**Tabla 2.** Índice de refracción, desviación del índice de refracción, densidad y volumen de exceso molar para las mezclas de tolueno(1)+sulfolano(2) en función de fracción molar y temperatura

$x_1$	$n_D$	$\delta n_D$	$\rho$ $\text{g cm}^{-3}$	$V_M^E$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$x_1$	$n_D$	$\delta n_D$	$\rho$ $\text{g cm}^{-3}$	$V_M^E$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
303,15 K					313,15 K				
0,0000	1,4812	0,0000	1,2608	0,000	0,0000	1,4780	0,0000	1,2507	0,000
0,1006	1,4837	0,0015	1,2193	-0,302	0,1006	1,4804	0,0016	1,2094	-0,317
0,2022	1,4863	0,0030	1,1783	-0,616	0,2022	1,4827	0,0031	1,1687	-0,655
0,3007	1,4886	0,0043	1,1382	-0,828	0,3007	1,4847	0,0044	1,1287	-0,872
0,3990	1,4902	0,0049	1,0983	-0,973	0,3990	1,4862	0,0051	1,0894	-1,066
0,4988	1,4914	0,0051	1,0580	-1,063	0,4988	1,4872	0,0054	1,0492	-1,158
0,6045	1,4923	0,0049	1,0154	-1,066	0,6045	1,4878	0,0051	1,0065	-1,138
0,6954	1,4928	0,0045	0,9786	-0,961	0,6954	1,4879	0,0045	0,9698	-1,029
0,7986	1,4926	0,0033	0,9376	-0,838	0,7986	1,4873	0,0032	0,9284	-0,819
0,8940	1,4924	0,0021	0,8988	-0,457	0,8940	1,4868	0,0019	0,8897	-0,443
1,0000	1,4914	0,0000	0,8565	0,000	1,0000	1,4857	0,0000	0,8478	0,000
308,15 K					318,15 K				
0,0000	1,4794	0,0000	1,2554	0,000	0,0000	1,4761	0,0000	1,2461	0,000
0,1006	1,4718	0,0015	1,2140	-0,301	0,1006	1,4785	0,0017	1,2047	-0,315
0,2022	1,4845	0,0032	1,1733	-0,631	0,2022	1,4806	0,0031	1,1640	-0,657
0,3007	1,4865	0,0043	1,1334	-0,850	0,3007	1,4826	0,0045	1,1243	-0,903
0,3990	1,4881	0,0050	1,0941	-1,040	0,3990	1,4841	0,0053	1,0853	-1,127
0,4988	1,4892	0,0052	1,0537	-1,111	0,4988	1,4851	0,0056	1,0450	-1,211
0,6045	1,4900	0,0050	1,0110	-1,090	0,6045	1,4854	0,0052	1,0020	-1,161
0,6954	1,4903	0,0045	0,9743	-0,982	0,6954	1,4853	0,0045	0,9652	-1,037
0,7986	1,4900	0,0033	0,9332	-0,810	0,7986	1,4846	0,0031	0,9241	-0,853
0,8940	1,4896	0,0020	0,8944	-0,431	0,8940	1,4840	0,0018	0,8852	-0,444
1,0000	1,4886	0,0000	0,8525	0,000	1,0000	1,4829	0,0000	0,8434	0,000

Los datos experimentales de índice de refracción y densidad se ajustan con una ecuación polinomial, usando el programa "DataFit" y la metodología propuesta por Iglesias en el 2008, para correlacionar el índice de refracción y densidad de mezclas binarias en función de composición y temperatura [21]:

$$(8) S = \sum_{i=0}^n B_i x^i$$

donde  $B_i = \sum_{j=0}^m B_{ij} T^j$  es una función polinomial dependiente de la temperatura (en Kelvin);  $S$  es la propiedad de la mezcla (índice de refracción y densidad);  $x$  es la fracción molar del componente 1; y  $B_{ij}$  son los parámetros de ajuste. El error,  $\sigma$ , del ajuste se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$(9) \sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{n DAT} (z_{exp} - z_{pred})^2}{n DAT} \right]^{1/2}$$

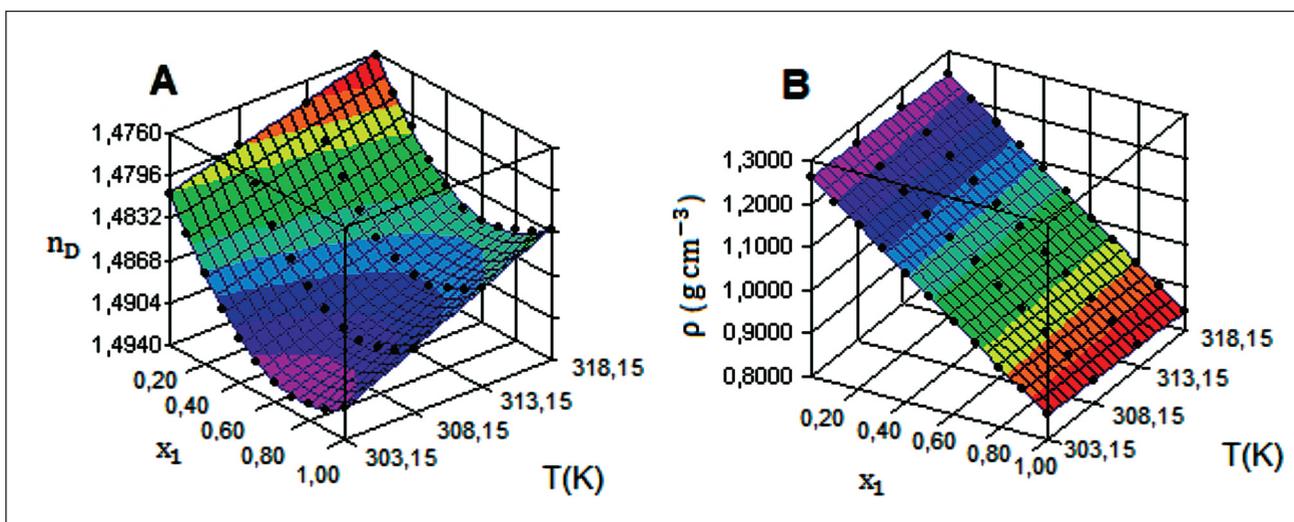
Donde  $n_{DAT}$  es el número de datos experimentales;  $z_{exp}$  son los valores experimentales y  $z_{pred}$  son los valores obtenidos desde el ajuste polinomial de los datos [22].

La Tabla 3 resume los valores de  $B_{ij}$  calculados con la ec. 8; en la Figura 1 se muestra la respectiva

variación de índice de refracción y densidad de las mezclas tolueno(1)+sulfolano(2) en función de fracción molar y temperatura.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste,  $B_{ij}$ , a  $T = (303,15, 308,15, 313,15$  y  $318,15)$  K y error del ajuste,  $\sigma$ , para el índice de refracción y densidad de las mezclas de tolueno(1)+sulfolano(2)

$B_{ij}$	$n_D$	$\rho$ $g\ cm^{-3}$
$B_{00}$	1,4706	2,3690
$B_{01}$	3,8798 E-4	-6,1939 E-3
$B_{02}$	-1,1663 E-6	8,3716 E-6
$B_{10}$	4,2839 E-1	-3,5904
$B_{11}$	-2,4978 E-3	2,0085 E-2
$B_{12}$	3,9054 E-6	-3,1647 E-5
$B_{20}$	-6,1314 E-1	4,5561
$B_{21}$	4,1625 E-3	-2,8734 E-2
$B_{22}$	-7,2498 E-6	4,5304 E-5
$B_{30}$	3,6857 E-1	-2,4886
$B_{31}$	-2,5525 E-3	1,5764 E-2
$B_{32}$	4,3857 E-6	-2,4953 E-5
$\sigma$	1,437 E-4	2,505 E-4



**Figura 1.** Variación de (A) índice de refracción y (B) densidad en función de fracción molar y temperatura para la mezcla tolueno(1)+sulfolano(2); superficie generada con los parámetros de ajuste de la Tabla 3.

En las mezclas tolueno+sulfolano, el índice de refracción y densidad dependen de la composición y temperatura de la mezcla. El índice de refracción aumenta con la fracción molar de aromático; alcanza un valor máximo a  $x_1 = 0,9$  y luego disminuye hasta el índice de refracción del aromático puro. Los errores del ajuste entre 303,15 K y 318,15 K para índice de refracción y densidad, son del orden de  $10^{-4}$ ; estas propiedades disminuyen con el incremento de temperatura.

La desviación del índice de refracción y el volumen de exceso molar a cada temperatura: (293,15, 298,15, 303,15 y 308,15) K, son ajustados con una ecuación polinomial tipo Redlich-Kister [9]:

$$(10) \quad \varphi_M = x_1 x_2 \sum_{p=0}^m B_p (x_1 - x_2)^p$$

donde  $\varphi_M$  es una propiedad de la mezcla binaria (en este caso, desviación del índice de refracción o volumen de exceso molar);  $x_1$  y  $x_2$  son la fracción molar de los componentes de la mezcla;  $m = 4$  es el grado de expansión polinomial y  $B_p$  son los parámetros de ajuste. En la Tabla 4 se reportan los valores de  $B_p$  y error de ajuste con la ec. 9, calculados con el programa "DataFit" para las mezclas tolueno(1)+sulfolano(2) a cada una de las temperaturas de trabajo.

En la Figura 2A se reportan desviaciones positivas del índice de refracción en todo el rango de fracción molar para las mezclas de sulfolano con tolueno a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K. La desviación del índice de refracción a composición equimolar, se

hace más positiva con el incremento de temperatura. La Figura 2B muestra que el volumen de exceso molar de las mezclas tolueno(1)+sulfolano(2), es negativo en todo el rango de fracción molar a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K; esto indica, que las interacciones hidrocarburo aromático con sulfolano, son mayores que las interacciones solvente-solvente en los componentes puros; a composición equimolar ( $x_1 = x_2 = 0,5$ ) el volumen de exceso molar de las mezclas binarias se hace más negativo con el aumento de temperatura; el valor de  $-1,211 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 318,15 K ( $x_1 = 0,4988$ ) indica que la movilidad térmica favorece la ocupación de los sitios intersticiales por parte del tolueno en la estructura del sulfolano. Este comportamiento también fue reportado por Yang para mezclas binarias de sulfolano con benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, o-xileno y m-xileno a 303,15 K y 323,15 K [13].

La Figura 3 compara el volumen de exceso molar experimental con valores de la literatura a 303,15 K. La presencia de un grupo metilo en el anillo aromático, incrementa las interacciones eléctricas donador-aceptor entre los electrones  $\pi$  del anillo y los electrones libres de los átomos de oxígeno del sulfolano; esto explica  $V_M^E$  más negativos para las mezclas de sulfolano con tolueno que para las mezclas de sulfolano con benceno [13].

### Predicción del volumen de exceso molar

La calidad de predicción del volumen de exceso molar a 303,15 K con los métodos I, II y III

**Tabla 4.** Valores de  $B_p$  y  $\sigma$  para la mezclas tolueno(1)+sulfolano(2), obtenidos desde el ajuste tipo Redlich-Kister a cada temperatura de trabajo

Propiedad	T (K)	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$\sigma$
$\delta n_D$	303,15	2,0545 E-2	-1,6847 E-5	-1,1415 E-4	5,2651 E-3	-3,5425 E-3	5,606 E-5
	308,15	2,0860 E-2	-7,4035 E-5	4,4666 E-4	3,7389 E-3	-5,8864 E-3	3,792 E-5
	313,15	2,1619 E-2	-2,5915 E-5	-5,3171 E-3	2,1363 E-3	1,0329 E-3	3,575 E-5
	318,15	2,2454 E-2	-4,8442 E-4	-1,0472 E-2	1,1542 E-3	7,0148 E-3	4,303 E-5
$V_M^E$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	303,15	-4,2010	-8,8999 E-1	-1,2107	-2,5638 E-1	1,9792	1,759 E-2
	308,15	-4,4146	-7,3114 E-1	-4,1445 E-1	-2,1959 E-1	1,6405	1,481 E-2
	313,15	-4,5930	-9,1061 E-1	-1,2651 E-1	2,3405 E-1	1,2844	1,110 E-2
	318,15	-4,7885	-7,0598 E-1	3,7643 E-1	-3,5323 E-1	9,0456 E-1	1,984 E-2

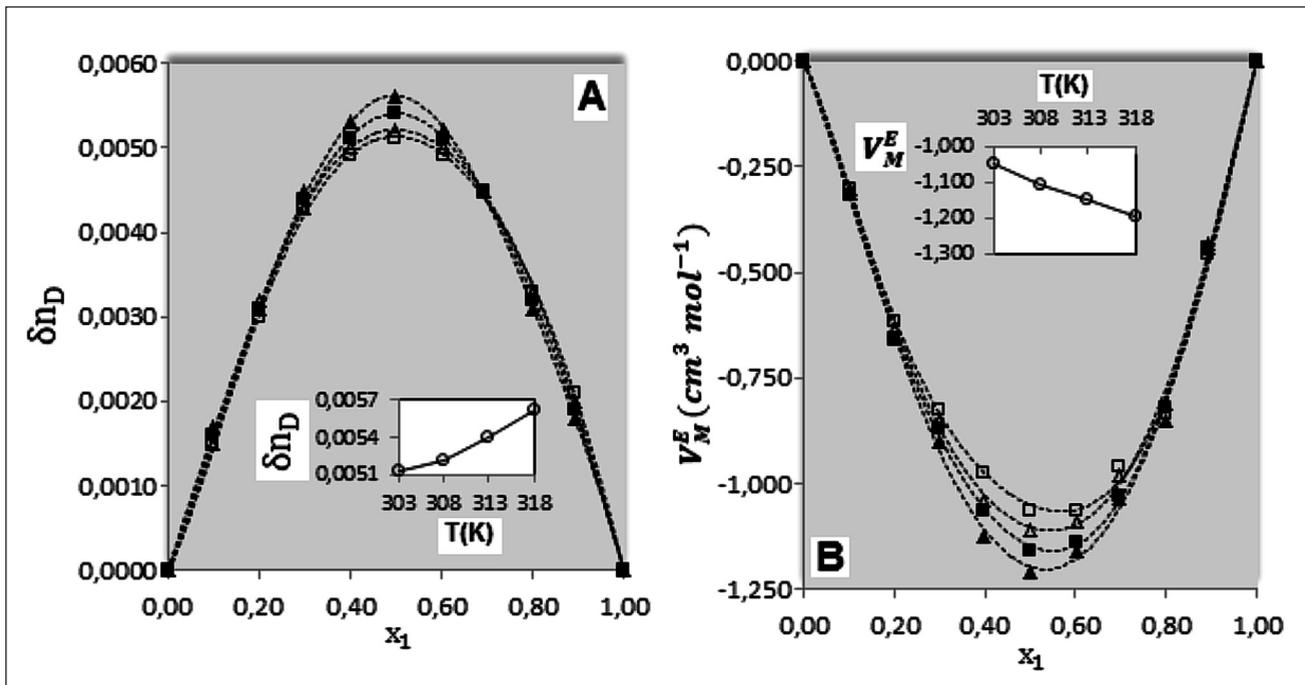


Figura 2. (A) Desviación del índice de refracción y (B) Volumen de exceso molar para la mezcla tolueno(1)+sulfolano(2) a □: 303,15 K, Δ: 308,15 K, ■: 313,15 K y ▲: 318,15 K. ----- ajuste Redlich-Kister. En el recuadro propiedad de la mezcla binaria a composición equimolar en función de temperatura.

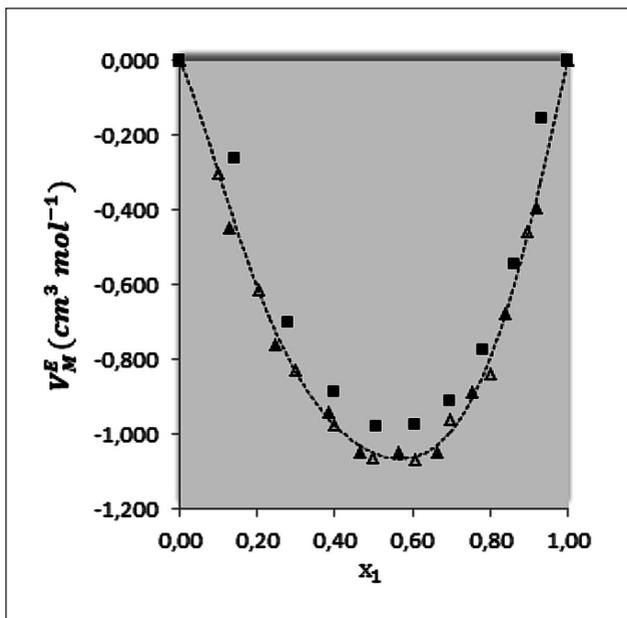


Figura 3. Volumen de exceso molar de mezclas binarias hidrocarburo aromático+sulfolano a 303,15 K. Datos experimentales, Δ: tolueno(1)+sulfolano(2); datos de literatura (■: benceno(1)+sulfolano (2), ▲: tolueno(1)+sulfolano(2) [13]. ----- Ajuste Redlich-Kister de datos experimentales.

utilizando las funciones de L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os se calcula con [7]:

$$(11) \quad \sigma_{Pred} = \left( \frac{\sum_i^{nDAT} (V_{Exp,i}^E - V_{Pred,i}^E)^2}{nDAT} \right)^{1/2}$$

donde  $\sigma_{pred}$  es la desviación de la predicción;  $V_{Exp,i}^E$  es el volumen de exceso molar experimental;  $V_{Pred,i}^E$  es el volumen de exceso molar calculado con los métodos I, II y III y  $n_{DAT}$  es el número de datos, que corresponde a 11 puntos en todo el rango de fracción molar.

El mejor método para predecir  $V_M^E$  se calcula con el porcentaje de desviación promedio, PD [7]:

$$(12) \quad PD = \frac{100}{nDAT} \sum_{i=1}^{nDAT} \left| \frac{V_{Exp}^E - V_{Pred}^E}{(V_{Exp}^E)_{md}} \right|_i$$

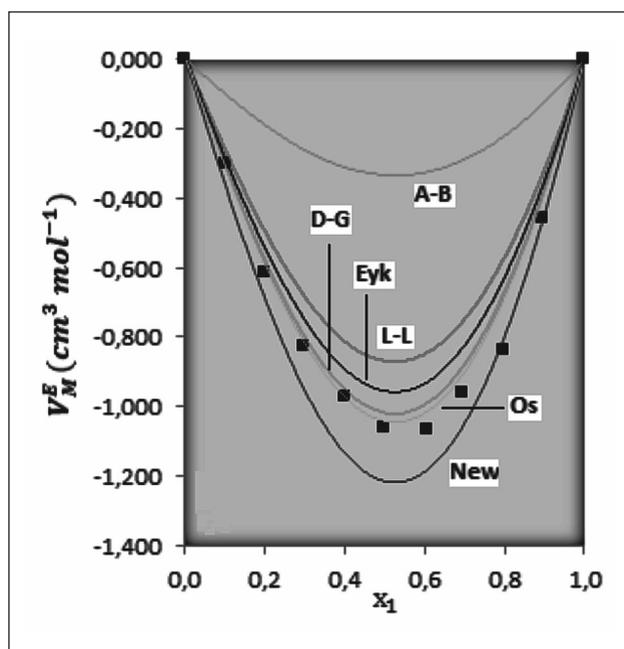
donde  $(V_{Exp}^E)_{md}$  representa la mayor desviación experimental de volumen de exceso (positiva o

negativa), según la tendencia observada para la mezcla binaria objeto de estudio.

En la Tabla 5 se observan pocas diferencias entre los errores de predicción de los métodos I y II, en comparación con el error del método III, en una misma función de índice de refracción. Por ejemplo, los errores reportados para la función L-L son 0,164, 0,159 y 0,166 para los métodos I, II y III respectivamente. Las bajas diferencias del método isorefractivo (método III) con los otros métodos, se debe a la proximidad del índice de refracción de los componentes puros que a 303,15 K son 1,4812 para el sulfolano y 1,4914 para el tolueno. El análisis de los datos de  $\sigma_{pred}$  y  $PD$ , indican que la función que mejor predice el volumen de exceso molar es la función Os que reporta un  $\sigma_{pred}$  de 0,047, 0,057 y 0,059 con los métodos I, II y III respectivamente. En la Figura 4 se observan los datos experimentales de volumen de exceso molar a 303,15 K y las líneas de predicción con las funciones L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os, el error con la función A-B es alto y su simplicidad  $f(n_D) = n_D$  implica que no es una función adecuada para predecir mezclas binarias con altas desviaciones en volumen de exceso molar como la mezcla de tolueno con sulfolano [12].

## Conclusiones

Densidad e índice de refracción de mezclas binarias de sulfolano con tolueno a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K, se han determinado experimentalmente en todo el rango de fracción molar; el volumen de exceso molar y la desviación del índice de refracción



**Figura 4.** Volumen de exceso molar a 303,15 K para la mezcla binaria tolueno(1)+sulfolano(2). ■: datos experimentales y líneas de predicción con el método II funciones L-L, DG, Eyk, A-B, New y Os.

de estas mezclas se ajustaron con ecuaciones polinomiales tipo Redlich-Kister.

El volumen de exceso molar en esta mezcla es negativo en todo el rango de fracción molar a (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K; a estas temperaturas las mezclas presentan desviaciones positivas del índice de refracción. El incremento de temperatura causa volúmenes de exceso molar más negativos, y desviaciones más positivas del índice de refracción.

**Tabla 5.** Desviaciones de predicción y PD para el volumen de exceso molar en la mezcla binaria tolueno(1)+sulfolano(2) con los métodos I, II y III.

Sistema (Temperatura)	$\sigma_{pred}$	Método			Sistema (Temperatura)	PD	Método		
		I	II	III			I	II	III
tolueno(1)+ sulfolano(2)  (303,15 K)	L-L	0.164	0.159	0.166	tolueno(1)+ sulfolano(2)  (303,15 K)	L-L	12.93	12.53	13.18
	D-G	0.072	0.068	0.072		D-G	4.75	4.35	4.84
	Eyk	0.108	0.104	0.109		Eyk	8.19	7.77	8.32
	A-B	0.523	0.522	0.523		A-B	42.21	42.16	42.22
	New	0.092	0.099	0.093		New	7.02	7.49	7.08
	Os	0.047	0.057	0.059		Os	2.40	3.42	3.57

Los resultados de predicción del volumen de exceso molar a 303,15 K, desde índices de refracción, muestran que el uso de la función de Oster es una alternativa útil para predecir el volumen de exceso molar de mezclas sulfolano+tolueno, desde valores experimentales de índice de refracción que requieren de menos tiempo y menos muestra que los ensayos tradicionales de densidad.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones de la Universidad de Pamplona (Convocatoria interna-2007) por la financiación del proyecto.

## Referencias

1. Yu, L., Li, Y. (1998). Excess Molar Volumes of Sulfolane in Binary Mixtures with Six Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 147, 207-213.
2. Al-Dujaili, A., Awwad, A., Essa, H., Al-Haidri, A. (2006). Liquid-Liquid Equilibria for Sulfolane + 1-Alkanol (C1 to C5) + Octane + Toluene at 293.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51, 352-354.
3. Letcher, T., Domanska, U., Sporzynski, A., Moollan, W. (1996). Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing Sulfolane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 634-638.
4. Gupta, S., Rawat, B. (1998). Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures: Saturated Hydrocarbons, Xylenes, and Ethylbenzene with Sulfolane at 101.325 kPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43, 396-399.
5. Orge, B., Iglesias, M., Rodríguez, A., Canosa, J., Tojo, J. (1997). Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 133, 213-227.
6. Aralaguppi, M., Jadar, C., Aminabhavi, T. (1999). Density, Refractive Index, Viscosity, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Cyclohexanone with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane, Dodecane, and 2,2,4-Trimethylpentane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44, 435-440.
7. Radovic, I., Kijevčanin, M., Gabrijel, M., Šerbanovic, S., Djordjevi, B. (2008). Prediction of excess molar volumes of binary mixtures of organic compounds from refractive indices, *Chemical Papers*, 62, 302-312.
8. Piñeiro, A., Brocos, P., Amigo, A., Pintos, M., Bravo, R. (1999). Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + n-alkanes) at T=298.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31, 931-942.
9. Redlich, O., Kister, A. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemical*, 40, 345-348.
10. Nakata, M., Sakurai, M. (1987). Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures. Part 1. Analyses of new and old data for binary mixtures, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 83, 2449-2457.
11. Heller, W. (1965). Remarks on refractive index mixture rules. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 1123-1129.
12. Martínez, M., Amado E. (2011). Predicción de volumen de exceso molar de mezclas binarias alcohol-solvente desde índices de refracción. *Avances Investigación en Ingeniería*, 14, 21-31.
13. Yang, C., Ma, P., Zhou, Q. (2004). Excess Molar Volumes and Viscosities of Binary Mixtures of Sulfolane with Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p-Xylene, o-Xylene, and m-Xylene at 303.15 and 323.15 K and Atmospheric Pressure, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49, 881-885.
14. Yang, C., Yu, W., Ma, P. (2005). Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Ethylbenzene

- + N-Methyl-2-pyrrolidone, Ethylbenzene + Sulfolane, and Styrene + Octane from (303.15 to 353.15) K and Atmospheric Pressure, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50, 1197-1203.
15. Awwad, A., Al-Dujaili, A., Salman, H. (2002). Relative Permittivities, Densities, and Refractive Indices of the Binary Mixtures of Sulfolane with Ethylene Glycol, Diethylen Glycol, and Poly(ethylene glycol) at 303.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, 421-424.
16. Riddick, J., Bunger, W., Sakano, T. (1986). Organic Solvent, Wiley-Interscience, New York.
17. González, B., Domínguez, I., González, E., Domínguez, A. (2010). Density, Speed of Sound, and Refractive Index of the Binary Systems Cyclohexane (1) or Methylcyclohexane (1) or Cyclo-octane (1) with Benzene (2), Toluene (2), and Ethylbenzene (2) at Two Temperatures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 1003–1011.
18. Moravkova, L., Linek, J. (2008). Excess molar volumes of (octane + benzene. or toluene. or 1.3-xylene. or 1.3.5-trimethylbenzene) at temperatures between (298.15 and 328.15) K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 671–676.
19. Martínez, M., Amado, E. (2011). Índices de refracción, densidades y propiedades derivadas de mezclas binarias de solventes hidroxílicos con líquidos iónicos (1-etil-3-metilimidazolío etilsulfato y 1-metil-3-metilimidazolío metilsulfato) de 298,15 a 308,15 K, *Revista Colombiana de Química*, 40(2), 247-268.
20. IUPAC. (1996). Atomic Weights of the elements 1995 (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2339-2359.
21. Iglesias, A., Torres, A., González-Olmos, R., Salvatierra, D. (2008). Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 119-133.
22. Calvar, N., Gómez, E., González, B., Domínguez, A. (2009). Experimental densities, refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at T = 313.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 939–944.