

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

Marlon Martínez-Reina^{1*} &
Eliseo Amado-González¹

¹IBEAR, Universidad de Pamplona, Facultad de Ciencias Básicas. El Buque, Pamplona (Colombia).

Autor para Correspondencia*:
mdoneym@gmail.com

Recibido 05 de marzo de 2014.
Aceptado 25 de junio 2014.

Resumen

Se midieron densidades e índices de refracción de mezclas binarias de sulfolano con benceno 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 (δn_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 benceno.

Palabras clave: Benceno, ecuación de Redlich-Kister, predicción, sulfolano, volumen de exceso molar.

Abstract

Densities and refractive rates of binary mixtures of sulfolane with benzene at (303.15, 308.15, 313.15 and 318.15) K were measured in the whole composition range; with the experimental data, was calculated the volume molar excess (V_M^E) and the deviation of the refractive rates (δn_D) that fits to a polynomial equation of Redlich-Kister of fourth order. The prediction of the volume of molar excess to 303.15 K was performed with experimental data of refractive rates using three coupled equations to six mixing rules for calculating the refractive rates: Lorentz-lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton y Oster, the results show that this procedure from refractive rates is useful in predicting the negative volume of molar excess of mixtures of sulfolane with benzene.

Key words: Benzene, equation of Redlich-Kister, prediction, sulfolane, Excess molar volumes.

Introducción

La extracción con solventes es uno de los métodos más utilizados para obtener extractos aromáticos de elevada pureza en procesos de reformado catalítico (Yang *et al.* 2004); el sulfolano ($C_4H_8O_2S$, punto de fusión 27,50 °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 4 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 (Yu & Li 1998, Al-Dujaili *et al.* 2006), la figura 1 muestra la estructura del sulfolano.

El estudio de propiedades volumétricas de mezclas binarias de sulfolano con benceno son de particular interés para la industria petroquímica; proporciona datos de densidad de mezcla, necesarios en cálculos de transferencia de masa (Letcher *et al.* 1996, Gupta & Rawat 1998) y permite comprender las interacciones soluto-solvente (Orge *et al.* 1997); que son estudiadas en términos de propiedades de mezcla como la desviación del índice de

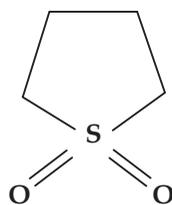


Figura 1. Estructura del sulfolano.

refracción (δn_D) y el volumen de exceso molar V_M^E que para una mezcla binaria se definen con las siguientes ecuaciones:

$$(1) \delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^{N-2} x_i n_{Di}^0$$

donde, n_D es el índice de refracción de la mezcla, n_{Di}^0 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 (Orge *et al.* 1997).

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

donde, ρ es la densidad de la mezcla, ρ_i^0 , M_i y x_i es la densidad, peso molecular y fracción molar de los componentes 1 y 2 del sistema binario (Aralaguppi *et al.* 1999).

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 (Radovic *et al.* 2008), aplicando la regla de mezclas es posible predecir el volumen de exceso molar desde índices de refracción de sistemas multi componentes (Piñeiro *et al.* 1999).

En el presente trabajo se reportan medidas de densidad (ρ) e índices de refracción de la línea D del sodio (n_D) para las mezclas binarias de sulfolano con benceno 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 (δn_D) que se ajustan con una ecuación polinomial de Redlich-Kister de orden cuatro (Redlich & Kister 1948).

Para la predicción del volumen de exceso molar desde

índices de refracción de mezcla, tres métodos son considerados:

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

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

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

donde w_i , ρ_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, $(n_D^2-1)(2n_D^2+1)/n_D^3$) (Heller 1965).

(Método II) considerando (v_M^E) en la ecuación 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 (Radovice *et al.* 2008).

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

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 Φ_1 y Φ_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 ecuación 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 (Radovic *et al.* 2008) y 38 mezclas binarias alcohol+solvente (Martinez & Amado 2011a).

Materiales y métodos

Materiales

Reactivos grado analítico: benceno de Carlo Erba y Sulfolano (99,50%) de Fluka; la pureza del hidrocarburo se determinó por cromatografía de gases ($> 0,99$), 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", benceno 85 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 (Martinez & Amado 2011b). 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 (1996); la precisión en fracción molar es de $\pm 0,0002$. La densidad de los componentes puros y sus mezclas binarias fue medida en picnómetros capilares con una capacidad de bulbo de ~ 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 $\pm 0,045\%$ y la precisión en el volumen de exceso molar (v_M^E) es de $\pm 0,001$ cm³ 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 calibro midiendo por triplicado el índice de refracción de

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

Líquido	T/K	ρ (gcm ³)		n_D	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Sulfolano	303,15	1,2608	1,2608 (Yang <i>et al.</i> 2004)	1,4812	1,4816 (Riddick <i>et al.</i> 1986)
Benceno	298,15	0,8736	0,8734 (Lal <i>et al.</i> 2000)	1,4974	1,4972 (Rodríguez <i>et al.</i> 1999)

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

X1	n _D	δn _D	ρ g cm ⁻³	V _M ^E cm ³ mol ⁻¹	X1	n _D	δn _D	ρ g cm ⁻³	V _M ^E cm ³ 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
0,1029	1,4842	0,0016	1,2261	-0,281	0,1029	1,4805	0,0015	1,2165	-0,340
0,2017	1,4865	0,0026	1,1927	-0,592	0,2017	1,4828	0,0028	1,1834	-0,695
0,3088	1,4889	0,0036	1,1537	-0,759	0,3088	1,4850	0,0039	1,1445	-0,887
0,4005	1,4909	0,0043	1,1198	-0,902	0,4005	1,4869	0,0049	1,1106	-1,044
0,5030	1,4928	0,0049	1,0804	-0,980	0,5030	1,4886	0,0055	1,0710	-1,118
0,6047	1,4945	0,0052	1,0397	-0,961	0,6047	1,4895	0,0054	1,0302	-1,097
0,6893	1,4954	0,0050	1,0048	-0,886	0,6893	1,4900	0,0050	0,9951	-1,007
0,8080	1,4962	0,0042	0,9542	-0,671	0,8080	1,4902	0,0040	0,9443	-0,770
0,8958	1,4965	0,0033	0,9154	-0,410	0,8958	1,4899	0,0029	0,9054	-0,491
1,0000	1,4946	0,0000	0,8682	0,000	1,0000	1,4881	0,0000	0,8576	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
0,1029	1,4822	0,0016	1,2210	-0,308	0,1029	1,4786	0,0016	1,2124	-0,395
0,2017	1,4846	0,0028	1,1878	-0,638	0,2017	1,4809	0,0030	1,1795	-0,780
0,3088	1,4869	0,0038	1,1490	-0,823	0,3088	1,4829	0,0041	1,1404	-0,971
0,4005	1,4890	0,0048	1,1151	-0,967	0,4005	1,4846	0,0050	1,1062	-1,113
0,5030	1,4906	0,0052	1,0756	-1,037	0,5030	1,4862	0,0057	1,0661	-1,154
0,6047	1,4921	0,0054	1,0349	-1,015	0,6047	1,4869	0,0055	1,0254	-1,149
0,6893	1,4927	0,0050	1,0001	-0,946	0,6893	1,4872	0,0050	0,9905	-1,082
0,8080	1,4931	0,0040	0,9494	-0,714	0,8080	1,4871	0,0039	0,9393	-0,810
0,8958	1,4932	0,0030	0,9106	-0,445	0,8958	1,4868	0,0028	0,9000	-0,489
1,0000	1,4914	0,0000	0,8632	0,000	1,0000	1,4849	0,0000	0,8523	0,000

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 termostaticada por una corriente de agua procedente de un baño termostático Poly Science que facilita un flujo de agua a una temperatura constante y con una precisión de 0,01 K (Martínez & Amado 2011b); la precisión en el índice de refracción es de ± 0,0001 unidades y las desviaciones del índice de refracción (δn_D) se reportan en ± 0,0004 unidades.

Resultados y discusión

Los datos de índice de refracción, densidad, desviación del índice de refracción y volumen de exceso molar de las mezclas benceno(1)+sulfolano(2) a T=(303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K (Tabla 2).

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 *et al.* (2008) para correlacionar el índice de refracción y densidad de mezclas binarias en función de composición y temperatura:

$$(8) s = \sum_{i=0}^n B_i X^i$$

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, σ, del ajuste se calcula aplicando la siguiente ecuación:

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

donde nDAT 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 (Calvar *et al.* 2009).

La tabla 3 resume los valores de B_{ij} calculados con la ecuación 8; en la figura 2 se muestra la respectiva variación de índice de refracción y densidad de las mezclas benceno (1) + sulfolano (2) en función de fracción molar y temperatura.

En las mezclas benceno+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 del aromático, alcanza un valor máximo 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. La desviación del índice de refracción y volumen de exceso molar en función de fracción molar y temperatura se correlacionan de acuerdo con la metodología propuesta por Iglesias, *et al.* (2008):

$$(10) \varphi_Q = x_1 x_2 \left[\sum_{p=0}^m (x_1 - x_2)^p \left(\sum_{i=0}^2 C_{pi} T^i \right) \right]$$

donde φ_Q es la propiedad de mezcla (δn_D o V_M^E), C_{pi} son los parámetros de ajuste, x_1 y x_2 son las fracciones molares de

Tabla 3. Parámetros de ajuste, Bij, a T= (303,15, 308,15, 313,15 y 318,15) K y error del ajuste, σ, para el índice de refracción y densidad de las mezclas de benceno(1)+sulfolano(2).

Bij	nD	ρ gcm ⁻³
B ₀₀	1,6202	2,4391
B ₀₁	-5,6140 E-4	-6,6727 E-3
B ₀₂	3,4135 E-7	9,1878 E-6
B ₁₀	-9,1999 E-1	-1,6900 E-1
B ₁₁	6,0199 E-3	-1,5298 E-3
B ₁₂	-9,5892 E-6	3,3437 E-6
B ₂₀	1,3155	-4,9796
B ₂₁	-7,6853 E-3	3,2797 E-2
B ₂₂	1,1119 E-5	-5,4706 E-5
B ₃₀	-1,9500 E-1	3,5746
B ₃₁	7,6005 E-4	-2,3569 E-2
B ₃₂	-5,7788 E-7	3,8823 E-5
σ	1,714 E-4	2,034 E-4

los componentes, m es el grado de expansión polinomial y T es la temperatura en de Kelvin. Los parámetros correlación usando la ecuación 10 se resumen en la tabla 4, la figura 2 muestra la tendencia de estas medidas en función de composición y temperatura. El error del ajuste es δn_D de 10⁻² en V_M^E.

La desviación del índice de refracción y el volumen de exceso molar isotérmicos son ajustados con una ecuación polinomial tipo Redlich-Kister (Redlich & Kister 1948):

$$(11) \varphi_M = x_1 x_2 \sum_{p=0}^m B_p (x_1 - x_2)^p$$

donde φ_M es una propiedad de la mezcla binaria (en este caso, desviación del índice de refracción o volumen de exceso molar), X₁ y X₂ 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 5 se reportan los valores de B_p y error de ajuste con la ecuación 9, calculados con el programa "DataFit" para las mezclas benceno (1) + sulfolano (2) a cada una de las temperaturas de trabajo.

En la figura 3A se reportan desviaciones positivas del índice de refracción en todo el rango de fracción molar para las mezclas de sulfolano con benceno 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.

Cuando se produce la mezcla de dos o más líquidos, no reaccionantes, se originan alteraciones en las magnitudes físicas de los componentes puros que pueden afectar otras magnitudes termodinámicas. En el caso particular de la densidad, que es una de las magnitudes físicas más utilizadas para caracterizar las sustancias puras, y además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas, como el volumen molar de mezcla, en donde se reflejan los cambios en las fuerzas intermoleculares que provocan alteraciones en la mayor o menor ocupación de moléculas de un determinado volumen, provocando una desviación de la idealidad. La figura 3B muestra que el volumen de exceso molar de las

mezclas benceno(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 (x₁=x₂=0,5) el volumen de exceso molar de las mezclas binarias se hace más negativo con el aumento de temperatura; la movilidad térmica favorece la ocupación de los sitios intersticiales por parte del sulfolano en la estructura del benceno, este comportamiento también fue reportado por Yang *et al.* (2004) para mezclas binarias de sulfolano con benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, o-xileno y m-xileno a 303,15 K y 323,15 K.

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 utilizando las funciones de L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os se calcula con (Radovic *et al.* 2008):

$$(12) \sigma_{Pred} = \left(\frac{\sum_i^{nDAT} (V_{Exp,i}^E - V_{Pred,i}^E)^2}{nDAT} \right)^{1/2}$$

donde, σ_{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 nDAT 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 (Radovic *et al.* 2008).

$$(13) PD = \frac{100}{nDAT} \sum_{i=1}^{nDAT} \left| \frac{V_{Exp}^E - V_{Pred}^E}{(V_{Exp}^E)_{md}} \right|_i$$

Tabla 4. Parámetros de ajuste desde la ecuación 10 para δn_D y V_M^E en l amezcla benceno (1) + sulfolano (2), (T= 303,15 a 318,15 K); σ Utilizando la ecuación 9.

C _{pi}	benceno(1)+sulfolano(2)	
	δn _D	V _M ^E
C00	-8,0595 E-1	6,8725 E1
C01	5,1542 E-3	-4,1858 E-1
C02	-8,0170 E-6	5,9097 E-4
C10	2,1234	2,6694
C11	-1,3392 E-2	-2,9998 E-2
C12	2,1175 E-5	6,0572 E-5
C20	3,3758	-1,1608 E3
C21	-2,1233 E-2	7,5609
C22	3,3296 E-5	-1,2315 E-2
C30	-1,0126 E+1	2,5488 E2
C31	6,5029 E-2	-1,6443
C32	-1,0444 E-4	2,6703 E-3
C40	5,8444 E-1	1,8597 E3
C41	-3,6966 E-3	-1,2068 E1
C42	6,0327 E-6	1,9584 E-2
C50	1,2951 E1	6,6989 E2
C51	-8,3154 E-2	-4,3255
C52	1,3360 E-4	6,9493 E-3
σ	4,765 E-5	1,087 E-2

Tabla 5. Valores de B_p y σ para la mezclas benceno(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	σ
benceno(1)+sulfolano(2)							
δn_D	303,15	1,9746 E-2	7,9139 E-3	-1,0743 E-3	4,4184 E-3	1,7848 E-2	5,573 E-5
	308,15	2,1149 E-2	6,1018 E-3	-5,5235 E-3	4,1476 E-3	1,7723 E-2	6,356 E-5
	313,15	2,1812 E-2	5,2977 E-3	-8,2973 E-3	5,7822 E-3	1,8348 E-2	4,293 E-5
	318,15	2,2412 E-2	4,4615 E-3	-9,2885 E-3	4,5174 E-3	1,8549 E-2	6,190 E-5
V_M^E $cm^3 mol^{-1}$	303,15	-3,87	-6,2625 E-1	-4,2893 E-1	-1,7083 E-1	8,9446 E-1	1,261 E-2
	308,15	-4,1104	-5,5006 E-1	-6,8957 E-1	-3,7050 E-1	1,1287	1,123 E-2
	313,15	-4,4367	-5,2050 E-1	-5,1303 E-1	-5,2569 E-1	5,6489 E-1	1,322 E-2
	318,15	-4,6181	-4,9763 E-1	-1,9985	3,3196 E-2	2,7431	1,210 E-2

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. El análisis de los datos de σ_{Pred} y PD (tabla 6) indican que la función que mejor predice el volumen de exceso molar es la función Eyk que reporta un σ_{Pred} de 0,077, 0,077 y 0,082 con los métodos I, II y III respectivamente; en la figura 4, se comparan los datos experimentales y de literatura

(Yang *et al.* 2004) de volumen de exceso molar a 303,15 K con las líneas de predicción del método II, 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 benceno con sulfolano (Martínez & Amado 2011).

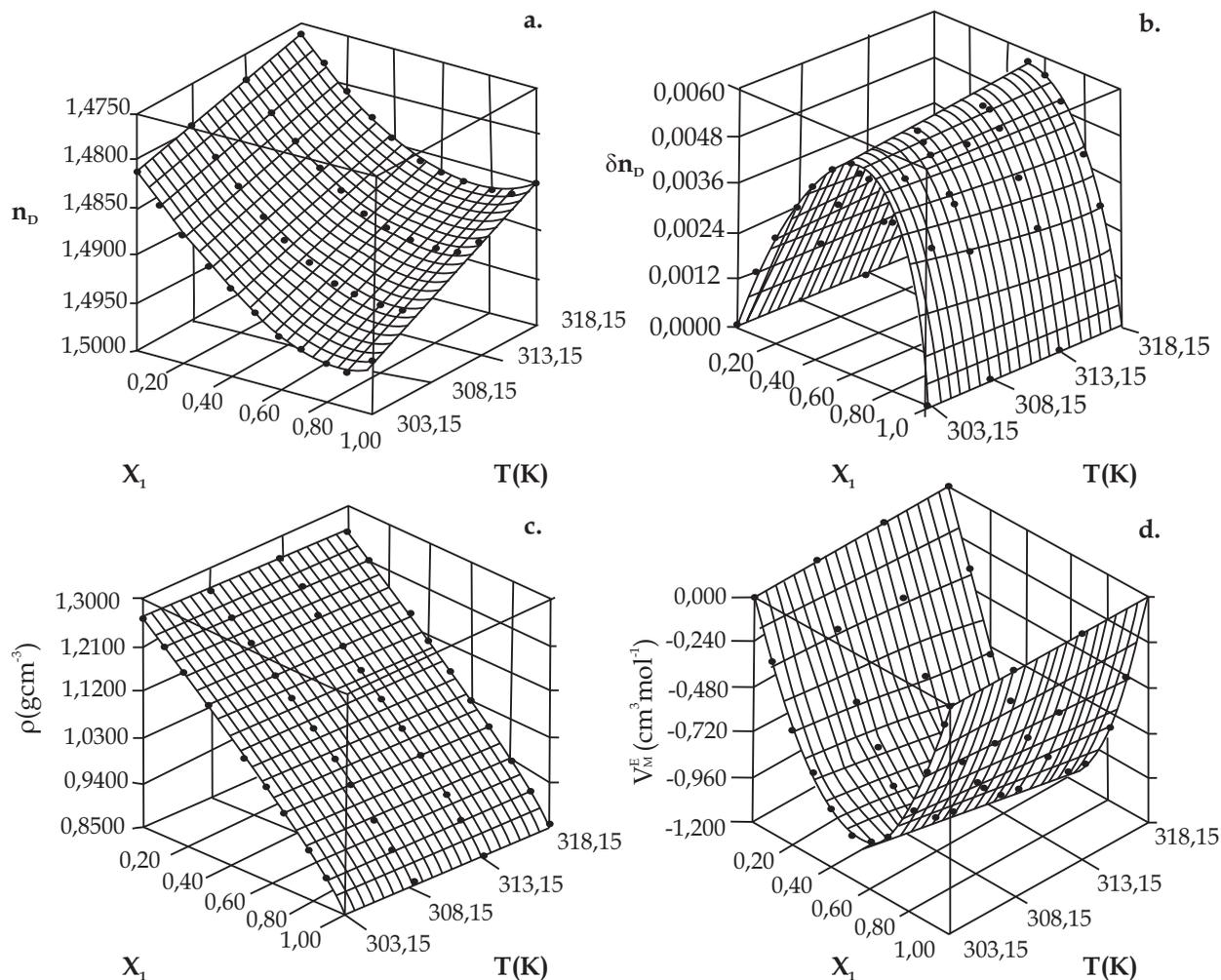
**Figura 2.** Variación de (a.) índice de refracción, (b.) densidad, (c.) desviación del índice de refracción y (d.) volumen de exceso molar en función de fracción molar y temperatura para la mezcla benceno(1)+sulfolano(2); superficie generada con los parámetros de ajuste de las tablas 3 y 4.

Tabla 6. Desviaciones de predicción y PD para el volumen de exceso molar en la mezcla binaria benceno(1)+sulfolano(2) con los métodos I,II y III.

Sistema (Temperatura)	σ_{Pred}	Método			Sistema (Temperatura)	PD	Método		
		I	II	III			I	II	III
benceno(1)+ sulfolano(2)	L-L	0,11	0,10	0,11	benceno(1)+ sulfolano(2)	L-L	8,56	8,28	9,05
	D-G	0,08	0,08	0,08		D-G	6,12	6,19	6,36
	Eyk	0,08	0,08	0,08		Eyk	6,11	5,98	6,37
(303,15 K)	A-B	0,45	0,45	0,45	(303,15 K)	A-B	39,1	39,06	39,20
	New	0,18	0,19	0,18		New	14,71	15,40	14,80
	Os	0,11	0,09	0,09		Os	7,80	6,42	6,54

Conclusiones

Densidad e índice de refracción de mezclas binarias de sulfolano con benceno 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 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.

Los cambios de índice de refracción de mezcla representan los cambios en el comportamiento óptico de las mezclas

líquidas debidos a perturbaciones electrónicas durante el proceso de mezcla; el volumen de exceso, desde el punto de vista microscópico, depende fundamentalmente de las interacciones existentes entre las moléculas de los líquidos, y estas interacciones pueden detectarse por medidas de la densidad de las mezclas y de los componentes puros, es evidente que estas técnicas (densidad e índice de refracción) podría facilitarnos información en torno a las transformaciones producidas a nivel microscópico.

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 Eykman es una alternativa útil para predecir el volumen de exceso molar de mezclas sulfolano+benceno desde valores experimentales de índice de refracción que requieren de menos tiempo y menos muestra que los ensayos tradicionales de densidad.

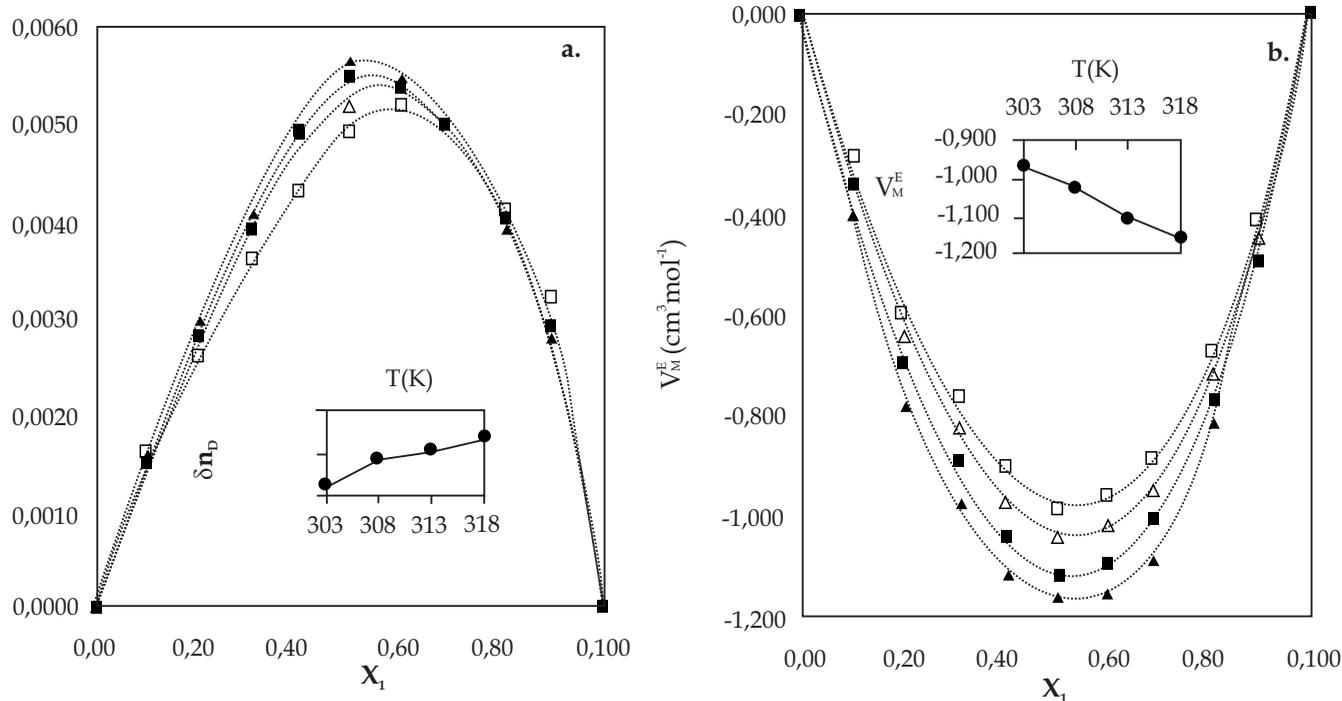


Figura 3. (a.) Desviación del índice de refracción y (b.) Volumen de exceso molar para la mezcla benceno(1)+sulfolano(2) a □: 303,15 K, Δ: 308,15 K, ■: 313,15 K y ▲: 318,15 K. ----- ajuste Redlich-Kister. En el recuadro propiedad de la mezcla binaria a composición equimolar en función de temperatura.

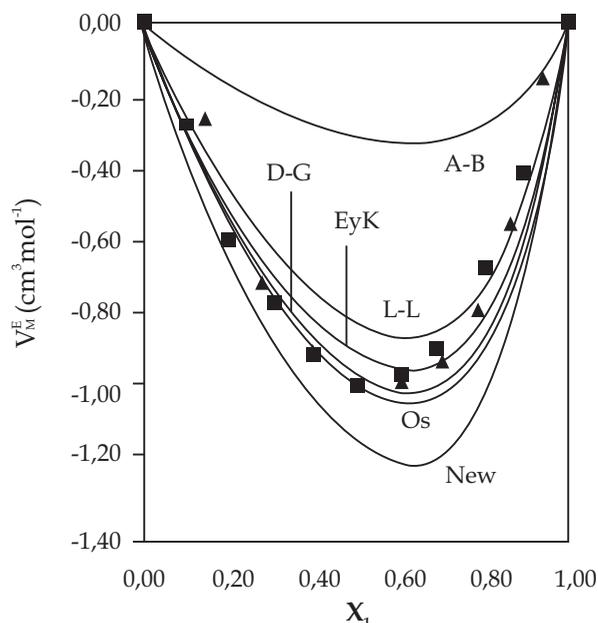


Figura 4. Volumen de exceso molar a 303,15 K para la mezcla binaria benceno(1)+sulfolano(2). ■: datos experimentales, ▲: datos de literatura (Yang et al. 2004) y líneas de predicción con el método funciones L-L, DG, Eyk, A-B, New y Os.

Agradecimientos

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

Literatura citada

- Al-Dujaili, A., A. Awwad, H. Essa & A. Al-Haidri. 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.
- Aralaguppi, M., C. Jadar & T. Aminabhavi. 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.
- Calvar, N., E. Gómez, B. González & A. Domínguez. 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.
- Gupta, S. & B. Rawat. 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.
- Heller, W. 1965. Remarks on refractive index mixture rules. *The Journal of Physical Chemistry* 69: 1123-1129.
- Iglesias, A., A. Torres, R. González-Olmos & D. Salvatierra. 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.
- IUPAC. 1996. Atomic Weights of the elements 1995 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 68: 2339-2359.
- Lal, K., N. Tripathi & G. P. Dubey. 2000. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Liquid Mixtures of Hexane, Decane, Hexadecane, and Squalane with Benzene at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 45(5): 961-964
- Letcher, T., U. Domanska, A. Sporzynski & W. Moollan. 1996. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing Sulfolane. *Journal of Chemical and Engineering Data* 41: 634-638.
- Martínez, M. & E. Amado. 2011a. Predicción de volumen de exceso molar de mezclas binarias alcohol-solvente desde índices de refracción. *Avances Investigación en Ingeniería* 14: 21-31.
- Martínez, M. & E. Amado. 2011b. Índices de refracción, densidades y propiedades derivadas de mezclas binarias de solventes hidroxílicos con líquidos iónicos (1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y 1-metil-3-metilimidazolio metilsulfato) de 298,15 a 308,15 K. *Revista Colombiana de Química* 40(2): 247-268.
- Nakata, M. & M. Sakurai. 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.
- Orge, B., M. Iglesias, A. Rodríguez, J. Canosa, & J. Tojo. 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.
- Piñeiro, A., P. Brocos, A. Amigo, M. Pintos & R. Bravo.

1999. Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + n-alkanes) at T=298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 31: 931-942.
- Radovic, I., M. Kijevčanin, M. Gabrijel, S. Šerbanovic & B. Djordjevi. 2008. Prediction of excess molar volumes of binary mixtures of organic compounds from refractive indices. *Chemical Papers* 62: 302-312.
- Redlich, O. & A. Kister. 1948. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemical* 40: 345-348.
- Riddick, J., W. Bunger & T. Sakano. 1986. *Organic Solvent*. Wiley-Interscience, New York.
- Rodríguez, A., J. Canosa & J. Tojo. 1999. Physical Properties of the Ternary Mixture Dimethyl Carbonate + Methanol + Benzene and Its Corresponding Binaries at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* 44: 1298-1303.
- Yang, C., P. Ma & Q. Zhou. 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.
- Yu, L. & Y. Li. 1998. Excess Molar Volumes of Sulfolane in Binary Mixtures with Six Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 147: 207-213.