

# TERMODINAMIČKA SVOJSTVA SMEŠE CITRALA I HLOROFORMA NA TEMPERATURAMA $T = (288.15-323.15)$ K I NA ATMOSFERSKOM PRITISKU

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CITRAL + CHLOROFORM BINARY MIXTURE AT TEMPERATURES $T = (288.15-323.15)$ K AND AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Nikola GROZDANIĆ\*, Ivona RADOVIĆ, Mirjana. Lj. KIJEVČANIN  
Tehnološko-metalurški Fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija

<https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.129>

*Poslednjih godina povećava se interesovanje za terpene, kao klase jedinjenja koja nalaze sve veću primenu u raznim industrijama zbog svojih svojstava. U ovom radu određene su gustine ( $\rho$ ), viskoznosti ( $\eta$ ) i indeksi prelamanja ( $n_D$ ) binarne smeše citral + hloroform za ceo opseg udela, na temperaturama  $T = (288.15 - 323.15)$  K i na atmosferskom pritisku. Iz eksperimentalno dobijenih rezultata izračunate su vrednosti dopunske molarne zapremine  $V^E$ , vrednosti promene indeksa prelamanja  $\Delta n_D$  i vrednosti promene viskoznosti  $\Delta \eta$ , a dobijeni rezultati su fitovani Redlich-Kister polinomskom jednačinom. Uzimajući u obzir izračunata termodinamička svojstva, analizirane su i razmatrane molekulske interakcije u ispitivanom binarnom sistemu.*

**Ključne reči:** binarana smeša, gustina, viskoznost, indeks refrakcije, Redlich-Kister model

*In recent years, there has been an increasing interest in terpenes, as a class of compounds that are increasingly used in various industries due to their properties. In this paper, the densities ( $\rho$ ), viscosities ( $\eta$ ) and refractive indices ( $n_D$ ) of the binary mixture citral + chloroform were determined for the entire composition range, at temperatures  $T = (288.15 - 323.15)$  K and at atmospheric pressure. From the experimentally obtained results, the values of the excess molar volume  $V^E$ , the values of the deviations in refractive index  $\Delta n_D$  and the values of the deviations in viscosity  $\Delta \eta$  were calculated, and the obtained results were fitted with Redlich-Kister polynomial equation. Taking into account the calculated thermodynamic properties, molecular interactions in the examined binary system were analyzed.*

**Key words:** binary mixture, density, viscosity, refractive index, Redlich-Kister model

### 1 Uvod

U modernim industrijskim postrojenjima koristi se veliki broj uređjaja čija efikasnost zavisi od transportnih svojstava fluida koji se koriste. Jedan od takvih primera predstavlja proces dobijanja jedinjenja iz biljnog materijala nekim od pogodnih rastvarača, gde dolazi do stvaranja tečne smeše koja svojim daljim tokom prolazi kroz različite uređjaje. Iz tog razloga korisno je poznavanje termofizičkih i transportnih svojstava kao što su gustina, viskoznost, indeks refrakcije čistih komponenti i njihovih smeša prilikom projektovanja kompletnog procesa.

Terpeni predstavljaju grupu jedinjenja koja su široko rasprostranjena u prirodi oko nas, i mogu se dobiti iz biljaka, drveta i druge biomase, kao što su različite vrste algi. Zbog antiseptičkih i terapijskih svojstava, kao i zbog svoje intenzivne arome našli su primenu u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.

Citral, ili (3,7-dimetil-2,6-oktadienal), je aldehid koji se prirodno javlja kao mešavina dva izomerna aciklična monoterpena, geranija (trans izomer ili a-citral) i nerala (cis izomer ili b-citral). Citral je delimično oksidisan primarni alkohol<sup>1</sup> koji ima atom kiseonika dvostruko vezan za atom ugljenika na kraju ugljeničnog lanca. Citral ima antispazmodična<sup>2</sup>, antiinflamatorna<sup>3</sup>, antiseptična, antibakterijska, diuretička i sedativna svojstva i efikasan je protiv meticilin rezistentnog stafilokokus aureusa

\* Corresponding author, e-mail: ngrozdanic@tmf.bg.ac.rs

(MRSA)<sup>4</sup>. Hloroform ili (trihlorometan) je rastvarač koji se potencijalno može koristiti u procesima ekstrakcije iz različitog biljnog materijala.

U ovom radu određene su gustine ( $\rho$ ), viskoznosti ( $\eta$ ) i indeksi prelamanja ( $n_D$ ) binarne smeše citral (1) + hloroform (2) za ceo opseg sastava, na temperaturama  $T = (288.15 - 323.15)$  K i na atmosferskom pritisku. Iz eksperimentalnih podataka izračunate su vrednosti dopunske molarne zapremine  $V^E$ , vrednosti promene indeksa prelamanja  $\Delta n_D$  i vrednosti promene viskoznosti  $\Delta\eta$ , a dobijeni rezultati su fitovani Redlich-Kister polinomom.

## 2 Eksperimentalni deo

Eksperimentalna merenja gustine, viskoznosti i indeksa prelamanja čistih komponenti kao i njihovih smeša vršena su na uređaju Anton Paar DSA 5000 digitalnom vibracionom U-cevnom gustinomeru, automatskom Anton Paar RXA 156 refraktometru i digitalnom Stabinger viskozimetru SVM 3000/G2. Pre svakog merenja svi uređaji su kalibrisani ambijentalnim vazduhom i Milipore dejonizovanom vodom. Sve smeše pripremane su gravimetrijski na Mettler AG 204 digitalnoj vagi sa preciznošću od  $1 \cdot 10^{-7}$  kg, sa standardnom nesigurnošću molskog udela manjom od  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Proširene nesigurnosti gustine,  $U(\rho)$ , viskoznosti,  $U(\eta)$  i indeksa refrakcije,  $U(n_D)$  sa nivoom pouzdanosti od 95% (faktor pokrivenosti,  $k = 2$ ), su  $0.09 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $0.004 \text{ mPas}$  i  $5 \cdot 10^{-5}$ , redom.

## 3 Rezultati i diskusija

Vrednosti dopunske molarne zapremine  $V^E$  računane su pomoću eksperimentalnih gustina  $\rho$  binarne smeše i gustina čistih komponenti  $\rho_i$  iz jednačine:

$$V^E = V - V^{id} \quad (1)$$

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i \left[ \left( \frac{1}{\rho} \right) - \left( \frac{1}{\rho_i} \right) \right] \quad (2)$$

gde se  $N$  odnosi na broj komponentata,  $x_i$  je molski udeo komponente  $i$  u smeši i  $M_i$  predstavlja molarnu masu komponente  $i$ .

Vrednosti promene viskoznosti  $\Delta\eta$  računane su pomoću viskoznosti čistih komponenti  $\eta_i$  i smeše  $\eta$ , prema sledećoj jednačini:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^N x_i \eta_i \quad (3)$$

Vrednosti promene indeksa prelamanja  $\Delta n_D$  dobijene su korišćenjem jednačine:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{Di} \quad (4)$$

gde se  $n_D$  i  $n_{Di}$  odnosi na indeks prelamanja smeše i čiste komponente  $i$ , redom.

Dopunske veličine računane pomoću jednačina (1)-(4) korelisane su Redlich-Kister (RK) polinomskom jednačinom<sup>5</sup>:

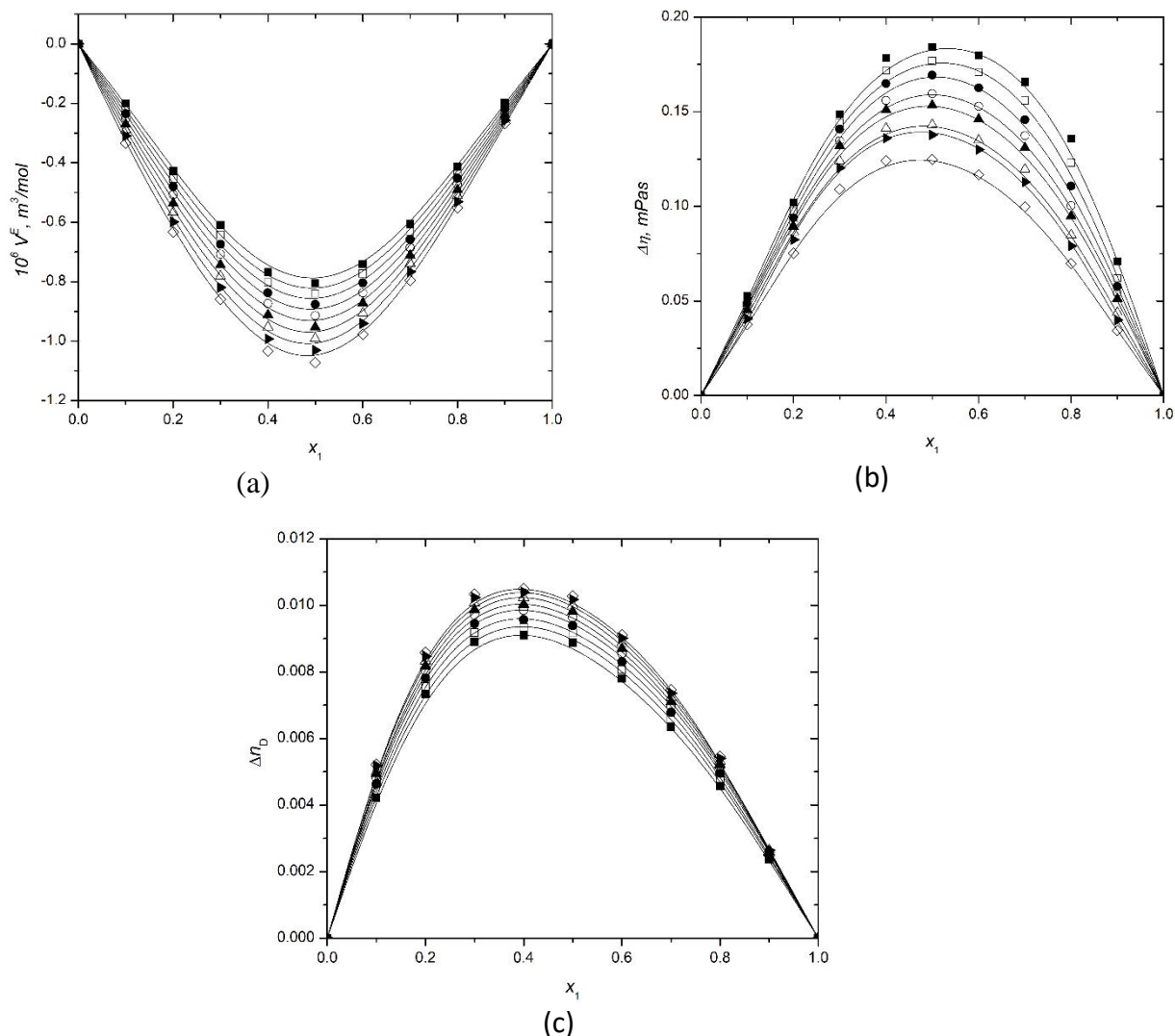
$$Y = x_i x_j \sum_{p=0}^k A_p (2x_i - 1)^p \quad (5)$$

gde  $Y$  predstavlja  $V^E$ ,  $\Delta n_D$  ili  $\Delta\eta$ ,  $A_p$  su parametri RK polinoma i  $(k+1)$  predstavlja broj parametara koji je optimizovan korišćenjem F-testa. Parametri  $A_p$  i odgovarajuća standardna devijacija  $\sigma$  definisani su:

$$\sigma = \left( \sum_{i=1}^m \frac{(Y_{\text{exp}}^E - Y_{\text{cal}}^E)^2}{m - k} \right)^{1/2} \quad (6)$$

gde je  $m$  broj eksperimentalnih podataka, a  $k$  broj parametara.

Vrednosti dopunskih molarnih zapremina, promena viskoznosti i promena indeksa prelamanja za ispitivani binarni sistem citral (1) + hloroform (2) zajedno sa izračunatim vrednostima pomoću Redlich-Kister polinoma prikazane su na Slikama 1 (a), (b) i (c). Vrednosti parametara Redlich-Kister jednačine za sve tri dopunske veličine date su u Tabeli 1.



**Slika 1.** Eksperimentalni podaci za (a) dopunsku molarnu zapreminu ( $V^E$ ), (b) promenu viskoznosti ( $\Delta\eta$ ) i (c) promenu indeksa prelamanja ( $\Delta n_D$ ), u funkciji molarnog udela  $x_1$ , za binarnu smešu citral (1) + hloroform (2) na temperaturama: (■) 288.15 K, (□) 293.15 K, (●) 298.15 K, (○) 303.15 K, (▲) 308.15 K, (△) 313.15 K, (▶) 318.15 K, (◇) 323.15 K; (-) RK equation.

**Tabela 1.** Parametri Redlich-Kister polinoma za dopunsku molarnu zapreminu  $V^E$ , promenu viskoznosti  $\Delta\eta$  i promenu indeksa prelamanja  $\Delta n_D$  na  $T = 298.15$  i  $308.15$  K i na atmosferskom pritisku.

Funkcija	$T/(K)$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
$10^6 \cdot V^E / m^3 \cdot mol^{-1}$	298.15	-3.4955	0.1929	1.9959	-0.1546	-0.7926	0.0089
	308.15	-3.7956	0.2638	2.0388	-0.0842	-0.8675	0.0090
$\Delta\eta / mPa \cdot s$	298.15	0.68264	0.0171	-0.0112	0.1114	-0.2263	0.0035
	308.15	0.61984	-0.0279	0.0048	0.1244	-0.2406	0.0031
$\Delta n_D$	298.15	0.0371	-0.0150	0.0116	-0.0001	-0.0119	0.0001
	308.15	0.0388	-0.0154	0.0117	-0.0012	-0.0105	0.0001

Vrednosti dopunskih molarnih zapremina  $V^E$  za binarnu smešu citral + hloroform negativne su u celom opsegu sastava. Neidealnost je rezultat fizičkih, hemijskih i strukturnih karakteristika odabrane smeše. Negativne vrednosti impliciraju da dolazi do smanjenja zapremine pri procesu mešanja usled stvaranja vodoničnih veza između molekula citrala i hloroforma, a minimum funkcije je pri ekvimolarnom sastavu smeše, što se može videti sa Slike 1(a).

Za razliku od vrednosti dopunskih molarnih zapremina  $V^E$ , vrednosti promene viskoznosti kao i vrednosti promene indeksa prelamanja su pozitivne u celom opsegu sastava. Sa Slike 1(b) i (c) može se videti da vrednosti  $\Delta\eta$  opadaju, dok vrednosti  $\Delta n_D$  rastu sa porastom temperature, odnosno da temperatura ima izražen uticaj na promene viskoznosti, odnosno indeksa refrakcije.

Citral je aldehid koji u svojoj strukturi ima atom kiseonika i ima mogućnost stvaranja vodonične veze. Zbog svoje polarosti (4.39 D) molekul citrala može da gradi veze sa istim ili različitim molekulima. Sa druge strane, molekul hloroforma ima oblik tetraedra kod kog tri atoma vodonika i atom hlora zauzimaju temelje piramide koji se nalaze oko centralnog ugljenikovog atoma. Detaljno eksperimentalno ispitivanje termodinamskih svojstava binarne smeše citral + hloroform na atmosferskom pritisku i temperaturama do 323.15 K omogućilo je uvid i objašnjenje uzroka neidealnog ponašanja ispitivanog sistema.

### 3.1 Finansiranje

Autori se zahvaljuju finansijskoj podršci koju su dobili od strane istraživačkog fonda Ministarstva Prosvete, Nauke i Tehnološkog Razvoja, Republike Srbije i Tehnološko metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (br. ugovora 451-03-68/2020-14/200135).

## 4 Literatura

- [1] **Tisserand, R., Young, R.**, Essential Oil Safety, London 2013.
- [2] **Ganjewala, D.**, Cymbopogon essential oils: Chemical compositions and bioactivities, *Int. J. Essent. Oil Therap.* 3 (2009) 1–10.
- [3] **Katsukawa, M., Nakata, R., Takizawa, Y., Hori, K., Takahashi, S., Inoue, H.**, Citral, a component of lemongrass oil, activates PPAR  $\alpha$  and  $\gamma$  suppresses COX-2 expression, *Biochim. Biophys. Acta* 1801 (2011) 1214–1220.
- [4] **Saddiq, A., Khayyat, S.**, Chemical and antimicrobial studies of monoterpene: Citral., *Pesticide Biochem. Physiol.* 98 (2010) 89-93.
- [5] **Redlich, O., Kister, A.**, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.