

Srpsko hemijsko društvo



Serbian Chemical Society

**57. savetovanje
Srpskog hemijskog društva**

**KRATKI IZVODI
RADOVA
KNJIGA RADOVA**

**57th Meeting of
the Serbian Chemical Society**

**Book of Abstracts
Proceedings**

**Kragujevac 18. i 19. juni 2021.
Kragujevac, Serbia, June 18-19, 2021**

ISBN-978-86-7132-077-1

57. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

Kragujevac, 18. i 19. juni 2021.

KRATKI IZVODI RADOVA/KNJIGA RADOVA

57th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Kragujevac, Serbia, June 18-19, 2021

BOOK OF ABSTRACTS/PROCEEDINGS

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karnegijeva 4/III, 11000 Beograd, Srbija

tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača/For Publisher

Dušan Sladić, predsednik Društva

Urednici/Editors, Dizajn korica, slog i kompjuterska obrada teksta/Cover Design, Page

Making and Computer Layout

prof. dr Snežana RAJKOVIĆ

Sladana ĐORĐEVIĆ

Snežana RADISAVLJEVIĆ

Milica MEĐEDOVIĆ

Tina ANDREJEVIĆ

OnLine publikacija/OnLine publication

ISBN-978-86-7132-077-1

HI-P-1

Termodinamička svojstva i modelovanje međumolekulske interakcije dvokomponentne smeše limonena i hloroforma

Nikola D. Grozdanić, Milana M. Zarić^{*}, Bojana Krupež, Mirjana Lj. Kijevčanin, Ivona R. Radović

*Tehnološko-metalurški Fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Republika Srbija, *Univerzitet u Beogradu-Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Republika Srbija*

U cilju proučavanja termodinamičkih svojstava binarne smeše limonen + hloroform eksperimentalno su određene gustine (ρ), viskoznosti (η) i indeksi refrakcije (n_D) za ovu smešu. Eksperimentalna merenja su rađena u opsegu temperatura od 288,15 do 323,15 K na atmosferskom pritisku, za ceo opseg udela. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata izračunate su vrednosti dopunske molarne zapremine V^E , vrednosti promene viskoznosti $\Delta\eta$ i vrednosti promene indeksa refrakcije Δn_D . Za izvedene vrednosti rezultati su dobijeni fitovanjem Redlich-Kister polinomskom jednačinom. Na osnovu ovih rezultata izvedeni su zaključci o međumolekulskim interakcijama u limonen + hloroform binarnom sistemu. Vrednosti dopunske molarne zapremine, kao i vrednosti promene viskoznosti i indeksa refrakcije pokazuju pozitivno odstupanje u celom opsegu molskih udela. Povećanje dopunske molarne zapremine pokazuje da je pakovanje molekula u smeši manje efikasno nego u čistim komponentama.

Thermodynamic properties and modeling intermolecular interaction of binary mixture of limonene and chloroform

Nikola D. Grozdanić, Milana M. Zarić^{*}, Bojana Krupež, Mirjana Lj. Kijevčanin, Ivona R. Radović

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia, *University of Belgrade - Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia*

In order to study the thermodynamic properties of the binary mixture limonene + chloroform, the densities (ρ), viscosities (η) and refractive indices (n_D) for this mixture were experimentally determined. Experimental measurements were performed in the temperature range from 288.15 K to 323.15 K at atmospheric pressure, for the entire range of composition. Based on the experimental results, the values of excess molar volume V^E , the viscosity deviation $\Delta\eta$ and the refractive index deviation Δn_D were calculated. Additionally, the excess molar volume and viscosity and refractive index deviations were fitted with the Redlich-Kister polynomial equation. Based on these results, conclusions can be made on intermolecular interactions in the limonene + chloroform binary system. Values of excess molar volume, viscosity and refractive index deviations have shown a positive non-ideal behavior in the entire composition range. An increase in the values of excess molar volume indicates that the packaging of the molecules in the mixture is less efficient than in the pure components.

Acknowledgements: *The authors are grateful for the financial support of the research fund of the Ministry of Education, Science and Technological Development, the Republic of Serbia and the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade (contract no. 451-03-68 / 2020-14 / 200135), as well as the University of Belgrade-Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy (contract no. 451-03-9 / 2021-14 / 200026). This research was supported by the Science Fund of the Republic of Serbia, Program DIASPORA, # 6388652, PAMD.*

TR-HI-1

Termodinamička svojstva i modelovanje međumolekulske interakcije dvokomponentne smeše limonena i hloroforma

Nikola D. Grozdanić, Milana M. Zarić^{*}, Bojana Krupež, Mirjana Lj. Kijevčanin, Ivona R. Radović

Tehnološko-metalurški Fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Republika Srbija

^{}Univerzitet u Beogradu-Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Republika Srbija*

Apstrakt

U cilju proučavanja termodinamičkih svojstava binarne smeše limonen + hloroform eksperimentalno su određene gustine (ρ), viskoznosti (η) i indeksi refrakcije (n_D) za ovu smešu. Eksperimentalna merenja su rađena u opsegu temperatura od 288,15 K do 323,15 K na atmosferskom pritisku, za ceo opseg udela. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata izračunate su vrednosti dopunske molarne zapremine V^E , vrednosti promene viskoznosti $\Delta\eta$ i vrednosti promene indeksa refrakcije Δn_D . Za izvedene vrednosti rezultati su dobijeni primenom *Redlich-Kister* polinomske jednačine. Na osnovu ovih rezultata izvedeni su zaključci o međumolekulskim interakcijama u limonen + hloroform binarnom sistemu. Vrednosti dopunske molarne zapremine, kao i vrednosti promene viskoznosti i indeksa refrakcije pokazuju pozitivno odstupanje u celom opsegu molskih udela. Povećanje dopunske molarne zapremine pokazuje da je pakovanje molekula u smeši manje efikasno nego u čistim komponentama.

Uvod

Terpeni su grupa jedinjenja koja su široko rasprostranjena u prirodi, a za industrijske svrhe se dobijaju iz biljaka. Terpeni imaju intenzivnu aromu, a pokazuju antiseptička i terapijska svojstva, pa se zato koriste u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Jedan je od čestih terpena u prirodi je limonen (1-metil-p-izopropenil-1-cikloheksen) i on je glavni sastojak brojnih esencijalnih ulja iz citrusa (limun, pomorandža, mandarina i grejpfruta). Postoji u dva enantiomera, (R) -, ili d-limonen, i (S) -, ili l-limonen, a enantiomer koji se češće javlja je d-limonen. Ovaj enantiomer se u industriji dobija iz citrusa na dva načina, destilacijom vodenom parom i centrifugalnim odvajanjem. Koristi se često kao dodatak arome i mirisa u prehrambenim proizvodima, a često je i sastojak u proizvodnji proizvoda za čišćenje [1]. Limonen se koristi i u kozmetičkoj industriji, pa se može naći u mnogim parfemima, sapunima i šamponima [2-4].

U hemijskoj industriji postoje postrojenja čija efikasnost zavisi od transportnih svojstava fluida, pa se to odnosi i na postrojenja u kojima se dobija limonen u procesu ekstrakcije iz biljnog materijala, kao i na postrojenja za proizvodnju proizvoda u kojima se koristi limonen. S obzirom da se u procesu dobijanja limonena kao i u procesu proizvodnje proizvoda sa limonenom koriste različite smeše koje u sebi sadrže limonen, važno je

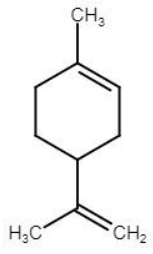
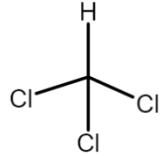
proučavanje termodinamičkih svojstava smeša različitih rastvarača sa limonenom. Termodinamička svojstva čistog limonen su već ispitivana na različitim temperaturama i visokim pritiscima [5].

U ovom radu, eksperimentalno su proučavana termodinamička svojstva binarne smeše limonen + hloroform određivanjem gustine (ρ), viskoznosti (η) i indeksa refrakcije (n_D) ove smeše. Eksperimentalna merenja su rađena za ceo opseg udela, u opsegu temperatura od 288,15 K do 323,15 K na atmosferskom pritisku. Na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata izračunate su vrednosti dopunske molarne zapremine V^E , vrednosti promene indeksa refrakcije Δn_D i vrednosti promene viskoznosti $\Delta \eta$. Za izvedene vrednosti rezultati su dobijeni primenom *Redlich-Kister* (Redlich-Kister) polinomske jednačine. Na osnovu ovih rezultata izvedeni su zaključci o međumolekulskim interakcijama u limonen + hloroform binarnom sistemu.

Eksperimentalni deo

Opis supstanci, kao i hemijska struktura je data u tabeli 1. Eksperimentalna merenja ispitivanih supstanci i njihove smeše su urađena na sledećim instrumentima: gustine su merene na uređaju Anton Paar DSA 5000 digitalnom U-cev vibracionom gustinomeru, merenje viskoznosti je vršeno na automatskom Anton Paar RXA 156 refraktometru, a indeksi refrakcije (n_D) su mereni na digitalnom Stabinger viskozimetru SVM 3000/G2. Pre svakog merenja, svi uređaji su kalibrisani Milipore dejonizovanom vodom i ambijentalnim vazduhom. Sve smeše pripremane su gravimetrijski na Mettler AG 204 digitalnoj vagi sa preciznošću od $1 \cdot 10^{-7}$ kg i 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 $0,09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $0,004 \text{ mPas}$, odnosno $5 \cdot 10^{-5}$.

Tabela 1. Opis ispitivanih supstanci:

Hemijska supstanca	Čistoća	CAS broj	Molarna masa / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Hemijska struktura
(+)-limonen	0,994	5989-27-5	136,24	
hloroform	0,995	67-66-3	119,38	

Rezultati i diskusija

Eksperimentalna merenja termodinamičkih svojstava (gustina, viskoznost i indeks refrakcije) za izabranu smešu su rađena na osam temperatura ($T = 288,15 \text{ K}, 293,15 \text{ K}, 298,15 \text{ K}, 303,15 \text{ K}, 308,15 \text{ K}, 313,15 \text{ K}, 318,15 \text{ K}, 323,15 \text{ K}$) i na atmosferskom pritisku. Koristeći eksperimentalne podatke za čiste komponente i njihove smeše, računati su dopunske veličine [5].

Dopunska molarna zapremina je računata sledećom jednačinom, pomoću gustina čistih komponenti i gustine smeša.

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

gde N predstavlja broj komponenti (u našem slučaju $N = 2$), x_i je molski udeo komponente i u smeši, M_i predstavlja molarnu masu komponente i , ρ je gustina binarne smeše, a ρ_i gustina čistih komponenti i .

Promena viskoznosti ($\Delta\eta$) je računata pomoću sledeće jednačine:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^N x_i \eta_i \quad (2)$$

gde η predstavlja viskoznost izmerene smeše, a η_i viskoznost čistih komponenti i .

Vrednosti promene indeksa refrakcije je računata pomoću indeksa refrakcije čistih komponenta i indeksa refrakcije smeše i opisano je sledećom jednačinom:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{Di} \quad (3)$$

gde n_D predstavlja indeks refrakcije smeše, a n_{Di} odnosi na indeks refrakcije čiste komponente i .

Dopunske veličine predstavljene u jednačinama (1) - (3) podešene su pomoću sledeće jednačine koja predstavlja Redlich-Kister (RK) polinomsku jednačinu [6]:

$$Y = x_i x_j \sum_{p=0}^k A_p (2x_i - 1)^p \quad (4)$$

gde Y predstavlja jednu od dopunskih veličina iz gore definisanih jednačina (V^E , Δn_D ili $\Delta\eta$), A_p predstavljaju parametre RK polinoma, koji se optimizuju i određuju pomoću F-testa.

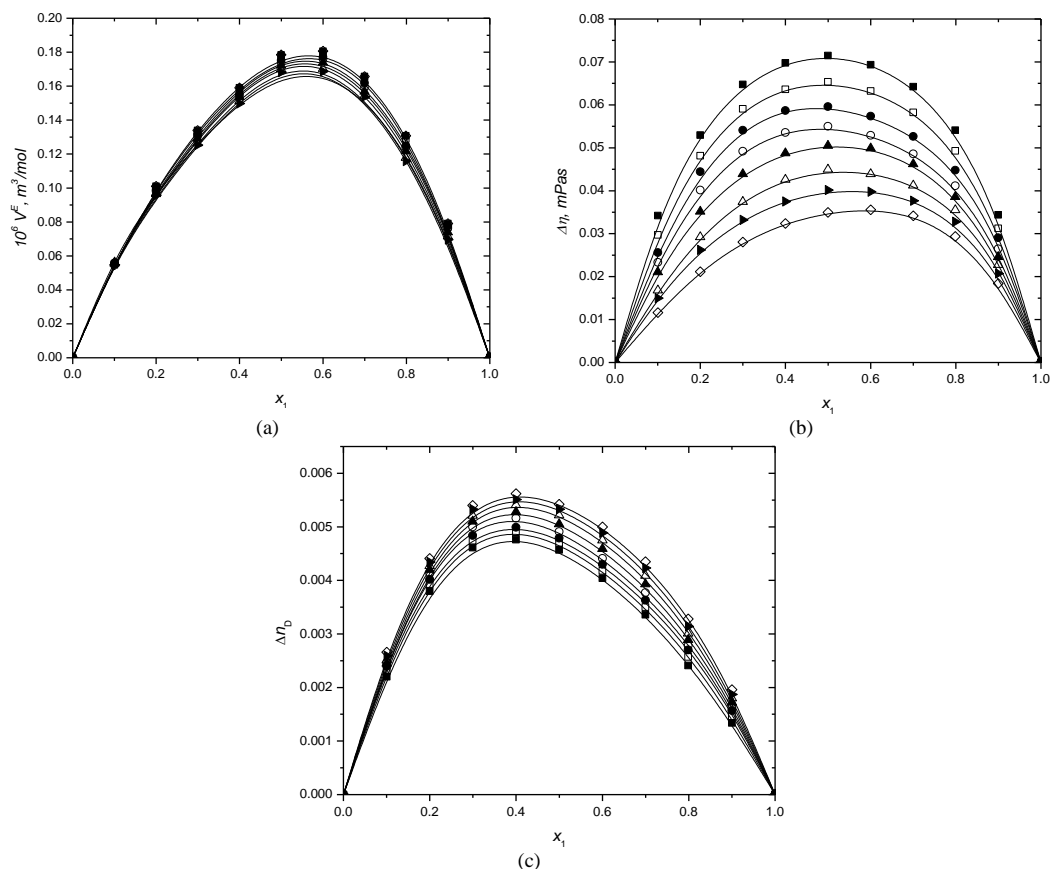
Standardna devijacija je definisana pomoću jednačine:

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^m (Y_{\text{exp},i}^E - Y_{\text{cal},i}^E)^2 / (m - k) \right)^{1/2} \quad (5)$$

gde m predstavlja broj eksperimentalnih podataka, dok k predstavlja broj parametara.

Za ispitivani sistem limonen (1) + hloroform (2), na slici 1 su predstavljeni rezultati merenja, tj vrednosti dopunskih molarnih zapremina (a), promena viskoznosti (b) i promena indeksa refrakcije (c) u funkciji molskog udela limonena (1) u smeši. Simbolima su predstavljeni eksperimentalni podaci, dok linije predstavljaju vrednosti dobijene RK jednačinom (5).

57. savetovanje SHD



Slika 1. Eksperimentalni podaci za (a) dopunsku molarnu zapreminu (V^E), (b) promenu viskoznosti ($\Delta\eta$) i (c) promenu indeksa refrakcije (Δn_D), u funkciji molarnog udela x_1 , za binarnu smešu limonen (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 jednačina

Analizirajući dobijene vrednosti dopunskih molarnih zapremina (slika 1(a)), može da se uoči da postoji pozitivno odstupanje od idealnog ponašanja i maksimalne vrednosti dostižu se za molski udeo limonena od 0,6. Ovo ukazuje na povećanje zapremine u smeši, što je rezultata strukture molekula (tabela 1). Molekuli u smeši zauzimaju takve konformacije da dolazi do ekspanzije ukupne zapremine. Ova manja gustina pakovanja molekula u smeši, pored geometrije molekula, može biti i posledica slabijih međumolekulskih interakcija. Sa povećanjem temperature, vrednosti molarne dopunske zapremine opadaju što ukazuje na bolje pakovanje molekula u smeši sa porastom temperature.

Promene viskoznosti prikazane na slici 1(b) su pozitivne u celom opsegu molskog udela, sa maksimalnim vrednostima kada je sastav smeše ekvimolaran. Za razliku od vrednosti molarne dopunske zapremine, sa povećanjem temperature, vrednosti promene viskoznosti opadaju.

Na slici 1(c) su prikazane vrednosti promene indeksa refrakcije, koje su takođe pozitivne tokom celog opsega molskog udela. Maksimalne vrednosti se dostižu za molski udeo limonena od 0,4. Slično kao vrednosti molarne dopunske zapremine, a za razliku od promene viskoznosti, vrednosti promena indeksa refrakcije rastu sa povećanjem temperature.

Zaključak

Izmerene eksperimentalne vrednosti termodinamičkih svojstava binarne smeše limonen + hloroform, pokazuju da vrednosti dopunskih molarnih zapremina pozitivno odstupaju od idealnog ponašanja smeše. Promene viskoznosti i promene indeksa refrakcije takođe su pokazale pozitivno odstupanje u celom opsegu molskih udela. Vrednosti dopunskih molarnih zapremina ukazuju na povećanje zapremine u smeši dve komponente, što je rezultat strukture molekula. Manja gustinu pakovanja molekula u smeši u odnosu na čiste komponente, može biti posledica geometrije molekul ili/i slabijih međumolekulskih interakcija. Naši podaci o ponašanju smeše na različitim temperaturama pokazuju trendove na osnovu kojih se može potencijalno predviđati ponašanje i na drugim temperaturama. U cilju dobijanja dodatnih podataka o ponašanju molekula u smeši, u nastavku ovih istraživanja biće urađene molekulske simulacije korišćenjem metode molekulske dinamike. To će omogućiti da se na molekulskom nivou odredi koliko konformacija molekula, a koliko interakcije između molekula utiču na termodinamička svojstva smeše.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju na finansijskoj podršci 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), kao i Univerziteta u Beogradu-Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (br. ugovora 451-03-9/2021-14/200026).

Istraživanje je sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, Program DIJASPORA #6388652, PAMD.

Thermodynamic properties and modeling intermolecular interaction of binary mixture of limonene and chloroform

In order to study the thermodynamic properties of the binary mixture limonene + chloroform, the densities (ρ), viscosities (η) and refractive indices (n_D) for this mixture were experimentally determined. Experimental measurements were performed in the temperature range from 288.15 K to 323.15 K at atmospheric pressure, for the entire range of composition. Based on the experimental results, the values of excess molar volume V^E , the viscosity deviation $\Delta\eta$ and the refractive index deviation Δn_D were calculated. Additionally, the excess molar volume and viscosity and refractive index deviations were fitted with the Redlich-Kister polynomial equation. Based on these results, conclusions can be made on intermolecular interactions in the limonene + chloroform binary system. Values of excess molar volume, viscosity and refractive index deviations have shown a positive non-ideal behavior in the entire composition range. An increase in

the values of excess molar volume indicates that the packaging of the molecules in the mixture is less efficient than in the pure components.

Literatura

1. W. Nazaroff, C. Weschler, Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2841–2865.
2. A. Filipsson, J. Bard, S. Karlsson, Limonene, fifth ed., World Health Organization, 1998, p. 32.
3. R. Hirota, N. Roger, H. Nakamura, H. Song, M. Sawamura, N. Suganuma, Antiinflammatory effects of limonene from yuzu (citrus junos Tanaka) essential oil on eosinophils, *J. Food Sci.* 75 (2010) H87–H92.
4. D. Roberto, P. Micucci, T. Sebastian, F. Graciela, C. Anesini, Antioxidant activity of limonene on normal murine lymphocytes: relation to H₂O₂ modulation and cell proliferation, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 106 (2010) 38–44.
5. J. M. Ilić-Pajić, G. R. Ivaniš, I. R. Radović, A. S. Grujić, J. T. Stajić-Trošić, M. Z. Stijepović, M. Lj. Kijevčanin, Experimental densities and derived thermodynamic properties of pure p-cymene, alpha-pinene, limonene and citral under high pressure conditions, *J. Chem. Thermodyn.*, 144 (2020) 106065.
6. O. Redlich, A. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.