

## PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE LA PROBELE DE APĂ RECENT CENTRIFUGATE

*Alexei MAFTULEAC, Nina ȚÎMBALIUC, Petru SPĂȚARU*

*Institutul de Chimie al AȘM*

Au fost detectate schimbări în unele caracteristici fizico-chimice ale probelor de apă supuse centrifugării. S-a observat că aceste schimbări depind de accelerația centrifugală și pot fi cauzate de gradul de aerare a probelor deschise și, posibil, de restructurarea clasterilor apei sub acțiunea presiunii centrifugale în probele închise. În articol a fost expusă părerea că, studiind comportamentul lichidelor (soluțiilor) în câmp centrifugal, am putea lărgi cunoștințele noastre despre aceste obiecte.

**Cuvinte-cheie:** centrifugare, proprietăți fizico-chimice, aerare la centrifugare, restructurare ipotetică a clasterilor apei.

### THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SAMPLES OF WATER RECENTLY CENTRIFUGED

The changes in the same physicochemical characteristics of water samples during centrifugation were detected. It was noted that these changes depend on the centrifugal acceleration and can be caused by the degree of aeration in the uncovered samples, and possible, by the restructuring of the water clusters under centrifugal pressure in the covered (closed) samples. In article was also expressed the idea that studying the behavior of liquids (solutions) in the centrifugal field can expand our knowledge of these objects.

**Keywords:** centrifugation, physicochemical properties, aeration during centrifugation, hypothetical restructuring of the water clusters.

### Introducere

Centrifugarea este un procedeu pe larg utilizat în laboratoarele științifice și în cele ale întreprinderilor industriale, în clinici, precum și în instituții de învățământ, unde viitorii specialiști obțin deprinderi practice pentru activitatea în domeniul ales [2,3,16]. Avantajele centrifugării constau în posibilitatea de a spori eficiența operațiunilor de cercetare sau a celor tehnologice și de a micșora cu mult timpul necesar pentru îndeplinirea acestora. Procedeu are la bază fenomenul apariției la rotire a forței centrifugale (F), care întrece multiplu ca mărime forța gravitațională (P). Raportul dintre aceste forțe prezintă o valoare numerică, care servește și drept caracteristică tehnică pentru tipul de centrifugă utilizat, și poartă denumirea de *accelerație centrifugală relativă* [2]:

$$A = F/P = ma/mg = a/g \quad (1)$$

Accelerația centrifugală relativă (A) nu are unități de măsură și doar indică de câte ori accelerația obținută în centrifugă (a) este mai mare decât cea gravitațională (g). Valoarea ei numerică depinde de turația (n, min<sup>-1</sup>) și raza (r, mm) rotorului centrifugii sau, mai precis, de distanța probei de la centrul de rotire, și poate fi calculată utilizând formula [2]:

$$A = 11.18 \cdot 10^{-7} \cdot r \cdot n^2 \quad (2)$$

### Rezultate și discuții

Scopul acestei lucrări constă în elucidarea schimbărilor în proprietățile fizico-chimice ce pot apărea la probele supuse centrifugării, precum și în a atenționa cercetătorii referitor la posibilele erori necontrolate în experiment. În cercetări au fost simulate acele condiții, care, de obicei, sunt utilizate în studii chimice și ecologice. Deoarece majoritatea proceselor studiate în aceste domenii decurg în mediu apos, în calitate de obiect a fost luată apa distilată, iar ca metodă de studiere – comparația probelor paralele, expuse centrifugării, față de cele aflate în condiții obișnuite (statice). Cercetările efectuate în ultimii ani referitor la structura intermoleculară a apei au demonstrat existența clasterilor – structuri alcătuite din doar câteva și până la zeci și sute de molecule de apă, asociate prin intermediul legăturilor de hidrogen [5,9,12,13,15]. Aceste legături nu sunt constant existente, rigide, ele sunt într-o continuă schimbare, dispar și iar apar, însă deja în altă combinație. Structurile intermoleculare formate (clasteri) cu astfel de legături de hidrogen instabile au fost numite „licărinde” sau „sclipitoare” (shimmering clusters). Ideea despre astfel de structuri existente în apă a fost

înaintată de H.S. Frank și Wen W.-Y. [1]. Este binecunoscut faptul că prezența în apă a substanțelor dizolvate (în formă de molecule sau ioni) schimbă în mare măsură structura clasterilor apei convențional pure [1,14]. Posibil ca și la centrifugare structura clasterilor să reacționeze într-un fel la apariția forței centrifugale și a presiunii cauzate de această forță și, deci, s-ar putea obține informații referitor la aceste schimbări.

Metoda de lucru a fost următoarea. Probele de apă destinate centrifugării se aflau în pahare de sticlă, amplasate în cuiburile rotorului. O parte din probe erau descoperite (deschise), altele acoperite, izolate de aerul din camera centrifugii. La studierea probelor au fost utilizate diferite aparate: centrifuga T 52.1, pH-metrul pH-340 având două tipuri de electrozi și un comutator (pentru măsurări pH și a potențialului redox), conductometrul OK-102/1, termometrul AR 872 A (sensibil la radiație infraroșie), el fiind dublat de un altul cu mercur, cu eroare de 0,1°C. Durata centrifugării a fost de 60 min., la viteze de rotație 3000 și 4000 min<sup>-1</sup> (corespunzător acestor viteze, accelerațiile centrifugale erau:  $a_3 = 1610 \cdot g$  și  $a_4 = 2862 \cdot g$ , unde  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ). Măsurările caracteristicilor probelor centrifugate erau efectuate imediat după oprirea rotorului centrifugii, la cel mai scurt timp posibil. Valorile medii obținute (trei experimente identice) sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

## Caracteristicile probelor, până și după centrifugare

Turația, n = 3000 min <sup>-1</sup>				
Proba / Mărimea	T, °C	pH	E, mV	$\chi$ , $\mu\text{S/cm}$
Centrifugată	20,2*; 20,7	6,70*; 6,21	226*; 226	4,7*; 4,2
Inițială	17,1	5,68	243	4,0
Diferența	3,1*; 3,6	1,02*; 0,53	27*; 17	0,7*; 0,2
Turația, n = 4000 min <sup>-1</sup>				
Proba / Mărimea	T, °C	pH	E, mV	$\chi$ , $\mu\text{S/cm}$
Centrifugată	21,4*; 22,7	6,90*; 6,40	210*; 238	7,0*; 6,4
Inițială	17,1	6,10	255	6,0
Diferența	3,1*; 3,6	0,80*; 0,30	45*; 17	1,0*; 0,4

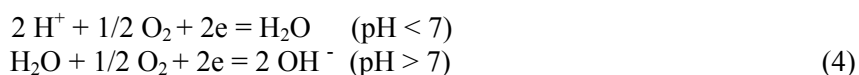
Notă: cu \* sunt marcate valorile obținute la probele descoperite

După cum se observă din acest tabel, în rezultatul centrifugării are loc ridicarea temperaturii probelor cu 3-6°C, ceea ce poate fi explicat prin faptul că într-un volum închis, cum este camera de centrifugare, izolată de mediul exterior, are loc încălzirea rotorului în urma frecării de aerul din această cameră. Ridicarea temperaturii la centrifugare poate crea condiții necontrolate în sistemul studiat, mai ales în cele de origine bioorganică, foarte sensibile la schimbarea temperaturii. Încălzirea probelor din cauza comprimării sub acțiunea forței centrifugale este mică, constituind, conform calculelor, 0,1-0,3°C. Proba din vasul deschis are o temperatură mai mică față de proba din paharul centrifugat închis, din cauza unei evaporări forțate, ceea ce, după cum se știe, duce la răcirea suprafeței lichidului. Pierderea maximală de masă în rezultatul evaporării (la proba neacoperită, 4000 min<sup>-1</sup>, în decurs de 60 min.) constituie 6,92%.

Valorile pH-ului la probele centrifugate cresc întrucâtva (de la zecimi și până la unitate) față de cele din probele de referință (necentrifugate) și această diferență de valori este mai mare în cazul probelor descoperite. Potențialul redox (E) de asemenea suferă schimbări, dar în direcție inversă – valoarea lui descrește, și această descreștere e mai pronunțată la probele descoperite, ajungând până la 27-45 mV, față de proba de referință. După cum se știe, între potențialul redox E și pH există o dependență lineară în descreștere, obținută din ecuația lui Nernst [10]:

$$E = E^\circ - 0,0578 \text{ pH} \quad (3)$$

ca exemplu, pentru cazul temperaturii de 18°C, unde  $E^\circ$  – potențialul electrodului redox, iar coeficientul pe lângă pH prezintă mărimea recalculată (pentru comoditate în calcule) a expresiei  $2.303 \text{ RT/F}$ . Acest coeficient depinde de temperatură, valoarea lui e indicată în îndreptar [7]. Dacă proba de apă contactează cu aerul, devine posibilă reducerea oxigenului [10], conform ecuațiilor:



Rezultatele obținute în experiment pot fi explicate prin efectul de aerare a probelor deschise în procesul centrifugării. Rotorul centrifugii antrenează în mișcarea de rotație și aerul din centrifugă, dar viteza lui diferă de viteza rotorului, masa de aer „rămânând” în urmă. Din această cauză, mișcarea masei de aer față de rotor are direcție inversă, iar „suflul acestui vânt” deplasează echilibrul mobil aer-lichid în direcția intensificării procesului de aerare a probelor (dizolvarea gazelor din aer). Schimbările valorilor pH-ului și ale potențialului redox la probele acoperite (față de probele inițiale) pot fi cauzate de presiunea centrifugală, care crește de sute și mii de ori în dependență de viteza de rotație a rotorului, iar solubilitatea gazelor, e știut, crește la mărirea presiunii [11]. Valoarea presiunii în lichidul centrifugat poate fi calculată după formula:

$$P = 0.5 \rho \omega^2 (R^2 - r^2), \quad (5)$$

unde  $\rho$  este densitatea lichidului,  $\omega = \pi n/30$  – accelerația centrifugală, iar  $R$  și  $r$  – respectiv, distanțele extremităților coloanei de lichid centrifugat, amplasat radial, în plan orizontal, de la centrul de rotire. Influența temperaturii (încălzirea la centrifugare) asupra procesului de absorbție a gazelor (dizolvare), chiar dacă și are loc, ea trebuie să se manifeste prin efect invers, căci solubilitatea gazelor la încălzire scade [7,11], ceea ce nu s-a observat în experiment. S-ar putea presupune aici și prezența efectului de schimbare a structurii apei, cauzată de „sedimentarea” în timpul centrifugării a clasterilor apei cu densitate mai mare, dar mecanismul și mărirea schimbărilor rămân a fi deocamdată la nivel ipotetic. Este cunoscut, însă, din [15] că clasterii mari sunt sensibili la schimbarea pH-ului și pot fi în concentrații mărite la  $\text{pH} = 7$ ; clasterii mici, însă, sunt mai puțin numeric și nu depind de pH. Dacă e admis aici principiul reversibilității, atunci și separarea clasterilor după dimensiuni ar trebui să schimbe întrucâtva valoarea pH-ului și a potențialului redox ( $E$ ), ceea ce au și arătat măsurările efectuate. Problema, însă, nu e una simplă, pentru că nu cunoaștem cât de compact sunt „împachetați” acești clasteri în volumul de apă, cât de stabili sunt ei; în plus, nu sunt publicații în acest domeniu, după care ne-am putea orienta.

Conductibilitatea apei ( $\gamma$ ) după centrifugare crește vădit în cazul vasului deschis și rămâne aproape neschimbată sau, mai precis, se mărește foarte puțin când vasul cu probă este închis. Un astfel de rezultat poate fi explicat prin fenomenul de aerare a probei deschise, el fiind însoțit de schimbarea compoziției chimice a sistemului centrifugat în rezultatul îmbogățirii apei cu gazele din atmosferă. Probabil, cel mai important component dizolvat în probe este oxigenul, deoarece e de așteptat ca el să poată forma în mod activ legături de hidrogen cu moleculele de apă. Cercetări privitor la formarea clasterilor în sisteme gaz/apă sunt deja cunoscute [11,12], dar ele au deocamdată doar aspect teoretic. Încălzirea probelor de apă în intervalul 20-40°C este însoțită de o serie de salturi conductimetrice în intervale mici de temperatură, cauzate parțial de prezența în apă a azotului, parțial – de prezența oxigenului. Aceasta înseamnă, conform opiniei expuse de G.V. Mantrova în [8], că dizolvarea gazelor în apă e însoțită de apariția unor noi tipuri de clastere. Evident, compoziția chimică modificată a probei (apă plus gaze) poate avea o pondere mai mare decât schimbarea ipotetică a structurii clasterilor moleculelor apei, cauzată de regruparea legăturilor lor de hidrogen sub acțiunea forței centrifugale. Totuși, faptul că efectul creșterii conductibilității apei în vasul închis poate fi mai ușor de observat când e mai mare accelerația centrifugală (Tab.1) ne permite să presupunem că clasterii apei suferă careva schimbări la centrifugare. Dar, pentru a verifica această presupunere, sunt necesare cercetări minuțioase cu utilizarea unor metode experimentale mult mai fine.

Pentru a putea evalua ponderea procesului de aerare asupra proprietăților probelor în timpul centrifugării, au fost efectuate cercetări suplimentare. O anumită cantitate de apă (1 L) în prealabil a fost fiartă, în așa mod fiind supusă deaerării, apoi răcită în vas închis până la temperatura camerei (17°C). Din volum s-au luat 50 mL și în proba astfel pregătită s-au efectuat măsurări ale acelorasi caracteristici, ca și la probele centrifugate. În continuare, apa a fost intens aerată cu ajutorul unui compresor de mică putere, timp de 30 min., după care în probă s-au repetat măsurările respective. Determinarea oxigenului în probe s-a efectuat cu metode chimice. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

## Caracteristicile probei deaerate și după aerare

Proba	Mg/L, O <sub>2</sub>	pH	E, mV	$\gamma$ , $\mu\text{S/cm}$
Deaerată	2,70	6.25	320	3,8
Aerată	9.92	6.45	280	5,7
Diferența	7.22	0.20	40	1,9

Comparând datele din ambele tabele (Tab.1 și Tab.2), ne convingem că și la centrifugarea probelor în vas deschis, și la aerarea lor cu utilizarea compresorului se observă aceeași tendință de schimbare (creștere sau descreștere) a caracteristicilor probelor. Aceste rezultate par a fi esențiale și servesc ca argument în favoarea respectării în experiment a unui anumit mod de operare, prestabilit și susținut cu strictețe în cazul utilizării centrifugării ca metodă în cercetări, fie chiar și ca procedeu auxiliar. Influența condițiilor de centrifugare asupra proceselor tehnologice și a celor de cercetare experimental-științifică a fost remarcată și în alte lucrări [4,6]. Considerăm, totuși, că procesele fizico-chimice efectuate în câmp centrifugal nu sunt studiate încă la nivelul cerințelor de azi ale științei și că aici există largi și promițătoare „teritorii” deocamdată neutilizate de experimenterii.

### Concluzii

1. În probele supuse centrifugării se observă schimbări, în diferită măsură, ale temperaturii, pH-ului, potențialului redox, conductibilității electrice, posibil și a altor mărimi, față de probele de referință (în condiții statice).

2. Gradul acestor schimbări depinde de valoarea accelerației centrifugale, la care au fost supuse probele.

3. Schimbările caracteristicilor fizico-chimice sunt mai pronunțate la probele neacoperite (deschise) și, în măsură mică, la probele închise. O astfel de situație se explică prin influența diferiților factori, ca: aerarea forțată, temperatura și, posibil, restructurarea clasterilor apei în timpul centrifugării.

4. A fost observat un gol informativ referitor la structura internă (intermoleculară) a lichidului supus centrifugării, cu toate că e de așteptat ca măsurările nemijlocit efectuate la centrifugare să poată furniza date noi despre structura lichidului. Se referă aceasta, în primul rând, la clasteri și la proprietățile lor.

### Bibliografie:

- FRANK, H.S., WEN, W-Y. Structural aspect of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure. In: *Disc. Farad. Soc.*, 1957, no.24, p.139-140.
- Instrucțiuni de utilizare a centrifugii T 52.1* (Firma-producător VEB MLW Medizintechnik Leipzig).
- Laboratory centrifuges for clinical trials. [www.capricorn-labs.co.uk/Default.asp?pagename=Laboratory-Centrifuges](http://www.capricorn-labs.co.uk/Default.asp?pagename=Laboratory-Centrifuges)
- MAFTULEAC, A., ȚIMBALIUC, N. Procedeele de agitare și centrifugare – posibile surse de erori metodologice în studiul adsorbției substanțelor din lichide. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2013, nr.6(66), p.172-175.
- ЗАХАРОВ, С.Д., МОСЯГИНА, И.В. *Кластерная структура воды (обзор)*. Москва: Препринт, 2011, 24 с.
- КЕРДИВАРЕНКО, М.А. *Молдавские природные адсорбенты и технология их применения*. Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1975. 191 с.
- Краткий справочник физико-химических величин*. (Составители: Барон Н.М., Квят Э.И., Подгорная Е.А. и др.). Ленинград: Химия, 1967. 91 с.
- МАНТРОВА, Г.М. Температуры структурных переходов в воде с растворенным воздухом. В: *Биомедицинская Радиоэлектроника*, 1999, №7, с.58-59.
- МЕЛЬНИЧЕНКО, Н.А. *Современные представления о структуре воды и водных растворов электролитов, включая морскую воду*. Владивосток: Изд-во Дальневосточного Ун-та, 2009. 76 с.
- МОРОЗОВ, И.В., БОЛТАЛИН, А.И., КАРПОВА, Е.В. *Окислительно-восстановительные процессы*. Москва: Изд-во МГУ, 2009. 79 с.
- НАМИОТ, А.Ю. *Растворимость газов в воде: Справочное пособие*. Москва: Недра, 1999. 177 с.
- НОВАКОВСКАЯ, Ю.В. *Теоретическое изучение кластеров воды и окислительно-восстановительных процессов с их участием*: Диссертация на соискание ученой степени доктора физ-мат. наук. Москва: Госуниверситет им. М.В. Ломоносова, 2007. 452 с.
- РАХМАНОВА, О.Р. *Взаимодействие кластеров воды с парниковыми газами*: Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ-мат. наук. Екатеринбург, 2009. 21 с.
- СМИРНОВ, Б.М. *Комплексные ионы*. Москва, 1983. (Кластерные ионы, [www.femto.com.ua/articles/part\\_1/1641.html](http://www.femto.com.ua/articles/part_1/1641.html)).
- СЫРОЕШКИН, А.В., СМОРНОВ, А.Н., ГОНЧАРУК, В.В. и др. Вода как гетерогенная структура. В: *Электронный Научный Журнал „Исследовано в России”*, 2006, с.843-854. <http://zhurnal/ape.relarn/articles/2006/088.pdf>.
- Центрифугирование. Принцип метода*. [www.ibmc.msk.ru/content/Education/w-0\\_pass/ММоВ/17.pdf](http://www.ibmc.msk.ru/content/Education/w-0_pass/ММоВ/17.pdf)

Prezentat la 12.06.2014