

# COLOIZI

## CUPRINS

- Fizico- chimia suprafețelor și a coloizilor. Obiectul și importanța. Clasificarea sistemelor disperse
- Noțiuni de termodinamică a suprafețelor lichide. Fenomene capilare
- Adsorbția pe suprafețe lichide. Izoterma de adsorbție a lui Gibbs
- Adsorbția din soluții pe suprafețe solide
- Noțiuni de cromatografie. Metode și tehnici cromatografice
- Electrochimia straturilor superficiale. Fenomene electro-capilare. Fenomene electrocinetice
- Caracterizarea și clasificarea sistemelor coloidale
- Prepararea , purificarea și separarea sistemelor coloidale
- Proprietăți generale ale sistemelor coloidale
- Procese coloidale: coagularea , gelatinizarea și peptizarea
- Tipuri de sisteme coloidale . Sisteme liofile :coloizi macromoleculari ,coloizi de asociație .Sisteme coloidale cu grad mic de dispersie: aerosolii, suspensii , emulsii și emulgatori ,spume . Sisteme coloidale solide: geluri, membrane semipermeabile

## Obiectul și importanța. Clasificarea sistemelor disperse

*Chimia suprafețelor și a coloizilor* este o disciplină de graniță situată între fizică și chimie. Obiectul ei este studiul *sistemelor coloidale*.

Sistemele coloidale sunt sisteme eterogene de un tip special datorită suprafețelor de separație dintre faze extrem de mari. Această caracteristică se obține prin *dispersarea* (fărâmițarea, mărunțirea) uneia dintre fazele existente; se obține un *sistem dispers*. În cazul cel mai simplu al sistemului va exista o *fază dispersată*, constituită din mici particule, răspândite în cealaltă fază, denumită *mediu de dispersie*.

### Clasificarea sistemelor disperse

*Sistemele coloidale* tipice sunt acele sisteme disperse în care fărâmițarea este atât de avansată, încât dimensiunile particulelor denumite *coloidale* sunt cuprinse în intervalul  $10^{-5} - 10^{-7}$  cm; ele se numesc și *ultramicroeterogene*.

Sistemele disperse cu particule mai mari  $10^{-3} - 10^{-5}$  cm sunt numite *sisteme microeterogene*. Ele au proprietăți analoge celor coloidale tipice.

O categorie specială o formează *coloizii de asociație* sau *semicoloizii*. În acest caz, la concentrații mici sistemul este o soluție (omogenă); la concentrații mai mari, moleculele substanței se asociază, luând naștere particule similare cu cele coloidale.

Proprietățile esențiale ale substanțelor coloidale sunt determinate de marea lor suprafață de separație. Suprafețele de separație sunt sediul unor fenomene specifice – denumite *superficiale*.

În chimia coloizilor un loc central îl ocupă studiul fenomenelor de suprafață.

## Noțiuni de termodinamică a suprafețelor lichide. Fenomene capilare

**Fenomenele capilare** constau în variația înălțimii lichidului în tuburile capilare ( $r < 2,5$  mm) față de nivelul lichidului din vas în funcție de raportul ce există între forța de coeziune,  $F_0$ , și cea de adeziune,  $F_a$ . Practic, se întâlnesc două situații:

- Dacă  $F_a > F_0$ , lichidul udă pereții tubului, iar forma meniscului este concavă. În acest caz, lichidul se ridică într-un tub capilar la o înălțime,  $h$ , față de nivelul lichidului dintr-un vas larg (fig. 1. a), are loc *ascensiunea capilară*.
- Dacă  $F_a < F_0$ , lichidul nu udă pereții vasului, iar forma stratului periferic este convexă și are loc o coborâre a lichidului din capilară, fenomen numit *depresiune capilară* (fig. 1. b).

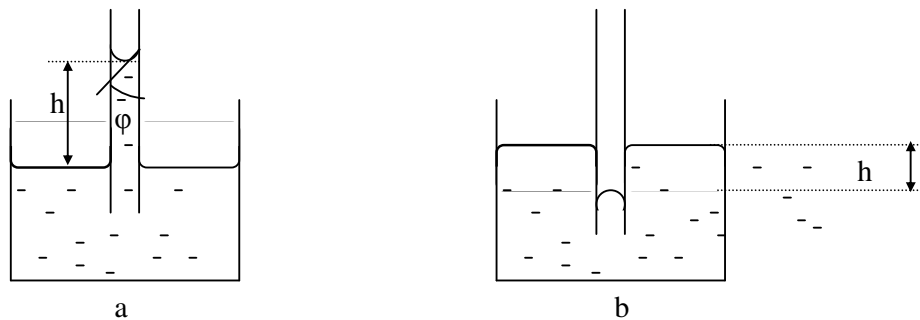


Figura 1. Ascensiunea capilară și depresiunea capilară

Valoarea  $h$  a ascensiunii capilare este dată de *legea lui Jurin*:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \varphi}{r \cdot \rho \cdot g} \quad (1)$$

unde:  $\sigma$  = tensiunea superficială a lichidului;

$\varphi$  = unghiul de contact dintre peretele capilare și suprafața meniscului lichid;

$r$  = raza tubului capilar;

$\rho$  = densitatea lichidului;

$g$  = accelerația gravitațională.

Pornind de la legea lui Jurin, se poate exprima tensiunea superficială:

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot r \cdot h}{2 \cos \varphi} \quad (2)$$

Pentru determinări curente în capilare de sticlă, în special în cazul apei sau al soluțiilor apoase, se poate considera  $\cos \varphi = 1$ , iar ecuația (3) devine:

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot r \cdot h}{2} \quad (4)$$

## Noțiuni de cromatografie. Metode și tehnici cromatografice

Cromatografia grupează o importantă grupă de metode ce permit separarea compușilor asemănători din amestecurile complexe. În separările cromatografice proba este dizolvată într-o fază mobilă: gaz, lichid sau fluid supercritic.

*Faza mobilă* (eluentul) are rolul de a deplasa diferențiat componentele amestecului, în funcție de stabilitatea lor în eluent și de afinitatea componentelor pentru faza staționară.

Metodele cromatografice sunt bazate pe adsorbția amestecului de substanțe (solid-lichid, lichid-lichid, gaz-lichid) pe un material adsorbant (faza staționară), urmată de desorbția succesivă (cu ajutorul unui dizolvant adecvat – eluant) a componentelor din amestec.

*Faza staționară* (suportul) este o substanță (sau amestec de substanțe) solidă, un film subțire sau lichid aplicat pe suprafața unui suport solid prin legături chimice. Faza staționară este o pulbere fină, are o porozitate și o suprafață specifică mare și se folosește la separarea pe baza unui proces de adsorbție diferențiat pentru diferitele componente din amestec.

Exemple de faza staționară: silacagelul ( $\text{SiO}_2$ ), oxidul de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oxidul de magneziu ( $\text{MgO}$ ), carbonat de calciu ( $\text{CaCO}_3$ ), hidroxid de calciu ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), zaharoza, celuloza, etc.

O analiză cromatografică constă în:

- dizolvarea probei în faza mobilă;
- trecerea fazei mobile peste faza staționară nemiscibilă, etapă numită *eluție*;
- deplasarea diferențiată a componentelor din faza mobilă pe faza staționară ca urmare a proceselor de desorbție;
- separarea în benzi discrete, vizibile la detector, a componentelor rezultând cromatograma.

Cromatografia poate fi utilizată pentru determinări analitice calitative și cantitative ale speciilor separate.

Analiza *calitativă* cromatografică furnizează informații asupra *timpului de retenție* al componentelor analizate și *poziția* acestora *pe faza staționară* după un timp de eluție specific.

Analiza *cantitativă* cromatografică furnizează informații asupra *cantității* tuturor componentelor analizate, pe baza relației existente între înălțimea sau suprafața picurilor cromatografice și cantitatea de substanță analizată.

### ***Clasificarea metodelor cromatografice***

a) După natura fazei mobile cromatografia se clasifică în:

- cromatografie de lichide;
- cromatografie de gaze.

b) După tipul fazei staționare cromatografia se clasifică în:

- cromatografie pe hârtie;
- cromatografie pe strat subțire;
- cromatografie pe coloană.

c) După performanța tehnică, cromatografia pe coloană se clasifică în:

- cromatografia pe coloană deschisă (de performanță joasă sau medie);
- cromatografia pe coloană închisă (de înaltă performanță – HPLC).

d) După mecanismul de separare, cromatografia se clasifică în următoarele categorii:

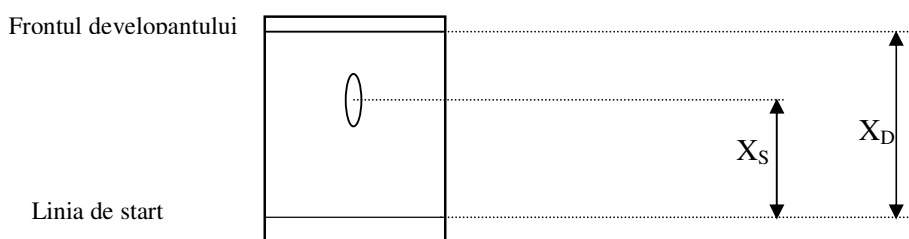
- de adsorbție;
- de repartiție lichid-lichid;
- de schimb ionic;
- de excluziune sterică (gel-cromatografia);
- de afinitate (interacțiuni hidrofobe, separări chirale).

## ***CROMATOGRAFIA DE LICHIDE***

Ca o caracteristică generală pentru diferitele metode în cromatografia de lichide și în același timp ca o specificitate pentru natura substanțelor, se calculează factorul de retenție ,  $R_f$ .

Valoarea  $R_f$  este utilizată pentru determinarea poziției substanțelor pe cromatogramă (după separare și identificare) și pentru caracterizarea și diferențierea lor. Valoarea  $R_f$  măsoară viteza de deplasare a zonelor de substanță față de a frontului dezvoltantului și se definește ca raportul între  $X_S$  (distanța de la start până la punctul de concentrație maximă a zonei de substanță) și  $X_D$  (distanța parcursă de frontul dezvoltantului în același timp).

$$R_f = \frac{X_S}{X_D}$$



#### Exemplificarea determinării valorii $R_f$

Exprimarea se face în (mm) sau (cm) iar valorile obținute vor fi cuprinse între 0 și 1. Dacă spoturile sunt simetrice se măsoară distanța până la centrul petei, dacă petele au formă asimetrică se consideră punctul de concentrație maximă, care poate fi diferit de centrul geometric al petei.

Se spotează pe hârtia sau placa cromatografică atât proba necunoscută cât și etaloanele cunoscute și se măsoară valorile  $R_f$  pentru etalon și pentru probă. Dacă valorile  $R_f$  vor fi identice (concretizate pe cromatogramă prin poziția petelor de substanță ale etalonului și probei la același nivel), atunci înseamnă că în probă avem același compus ca și în etalon.

Valoarea  $R_f$  diferă de la o separare la alta, de aceea este necesară dezvoltarea pe aceeași plăcuță a etalonului și a probei.

### CROMATOGRAFIA PE HÂRTIE

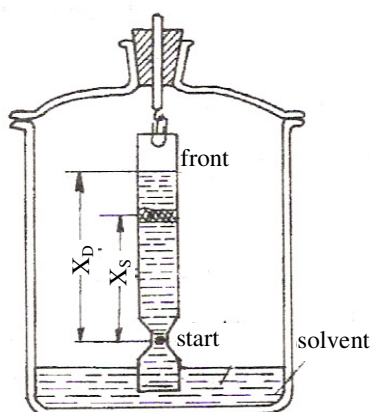
Cromatografia pe hârtie se folosește în practica de laborator ca un prețios instrument analitic în diferențierea și identificarea cantităților mici ale diferiților

compenți ai unui amestec.

În cazul acestei metode, mediul adsorbant îl formează hârtia de filtru, folosindu-se benzi sau discuri de hârtie. În cazul folosirii benzilor de hârtie de filtru, metoda se numește *dimensională*, iar în cazul folosirii discurilor de hârtie de filtru, metoda se numește *circulară*. Metoda *circulară* se folosește pentru o separare mai precisă a compozenților dintr-un amestec, în cazul în care aceștia se suprapun.

### ***Pregătirea probelor și efectuarea separării***

- Se așează soluția de analizat, sub formă de picătură mică (spot) numit *start* (având diametrul sub 5mm), cu o micropipetă capilară sau o microsiringă sau dungă subțire, la capătul unei benzi de hârtie de filtru (de dimensiuni 3–4/16cm), la o distanță de 2-3cm de la bază, uscând hârtia după fiecare adăugare succesivă.
- Banda de hârtie poate conține unul sau mai multe spoturi așezate la aceeași distanță de la capătul benzii și cu o distanță de aproximativ 0,5cm între spoturi.
- După încărcare și uscare, hârtia de filtru se introduce în dispozitivul de cromatografiere, care are incinta saturată cu vaporii solventului sau amestecului de solvenți ,unde are loc dezvoltarea (trecerea eluentului prin faza staționară și separarea amestecului) care se face de obicei ascendent (de jos în sus)



**Dispozitivul de cromatografiere**

- Se suspendă hârtia (de partea superioară) la capacul dispozitivului, astfel ca cealaltă parte a benzii (unde se găsește pata sau dunga cu soluția de analizat) să intre, până la cel mult 1cm sub pată sau dungă, într-un vas în care se află solventul sau amestecul de solvenți.



- Solventul, care va trece prin locul picăturii, va duce cu el componenții amestecului de-a lungul benzii de hârtie, fixându-i în raport cu diferitele viteze de deplasare. Astfel, se formează pete sau dungii corespunzătoare diferiților componenți și care se pun în evidență (când sunt incolore), cu ajutorul reactivilor specifici de culoare, cu care se stropește hârtia. Stropirea hârtiei cu reactivii de culoare se face după ce, în prealabil, s-au făcut măsurătorile deplasării solventului adică a *frontului*,  $X_D$  și s-a făcut uscarea.
- După stropire, se usucă din nou hârtia și se fac măsurătorilor deplasării substanțelor față de linia de start,  $X_S$ , calculându-se  $R_f$ .
- Cromatografia circulară are ca bază aceleași considerente ca și cea dimensională, cu deosebirea că hârtia cromatografică e tăiată circular (8–10 cm diametru) iar proba se aplică în centrul hârtiei cromatografice. După uscare se perforază un spațiu circular în mijlocul căruia se introduce un cilindru de hârtie de filtru.

Exemple de substanțe ce reacționează cu componentele amestecului și dau derivați colorați : proteinele și aminoacizii pot fi detectați prin reacția cu ninhidrină, formând compuși colorați violet, glucidele se colorează brun în urma reacției cu  $AgNO_3$  amoniacal, fenolii se colorează formând complecși cu  $FeCl_3$ , acizii și bazele pot fi detectate cu ajutorul indicatorilor acido-bazici.