

CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA TENSIDELOR CU AJUTORUL PARAMETRIILOR CURBELOR ELECTROCAPILARE

B. Tóké, Gabriela Suciu

Disciplina de chimie fizică
Universitatea de Medicină și Farmacie Tîrgu-Mureș

O preocupare importantă în domeniul cercetării farmaceutice o constituie studiul substanțelor tensioactive, caracterizarea lor cantitativă din punct de vedere al activității superficiale, al capacității lor de stabilizare, în scopul lărgirii arsenalului de medicamente cu formule îmbunătățite calitativ, ca acțiune și aspect.

În general tensidele se caracterizează prin valorile H.L.B. - ului. Nu se observă însă întotdeauna o concordanță între valorile H.L.B.-ului și valorile celorlalți factori care contribuie și ei la stabilitatea sistemelor disperse.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem substanțele tensioactive cu ajutorul curbelor electrocapilare înregistrate în condiții polarografice (1, 2). Din ecuația curbei electrocapilare, în caz ideal o parabolă, în afară de aspectul funcției rezultă și legătura dintre tensiunea superficială și capacitatea integrală a stratului dublu electric, un parametru important pentru caracterizarea tensidelor.

Partea experimentală

Metoda utilizată este cea a curenților reziduali (3) care a fost extinsă la determinarea corelației dintre parametrii termodinamici și compoziția sistemelor studiate.

Cercetarea problemei a cuprins următoarele etape de lucru:

- S-au preparat soluții de diverse concentrații din tenside pure sau amestecuri.
- S-au măsurat și s-au reprezentat grafic perioadele de picurare ale mercurului în funcție de potențialul aplicat.
- S-a înregistrat curentul rezidual polarografic în funcție de potențial, după eliminarea prealabilă a oxigenului din soluție prin barbotarea unui gaz inert purificat.

Înregistrarea polarogramelor s-a făcut cu un polarograf "System Heyrovsky" L.P. 55 A, folosindu-se ca electrod indicator un electrod picător de

mercur, iar ca electrod de referință cel de sulfat de mercur 1N ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ 1N). Pentru electrodul indicator s-au utilizat electrozi cu ruperea forțată a picăturilor, confecționați în laboratorul nostru.

Se înregistrează curentul rezidual la trei perioade de picurări diferite folosind trei capilare cu parametri diferiți, se reglează înălțimea rezervorului de mercur astfel încât capilarele să aibă aceeași viteză de scurgere a mercurului și se aplică o tensiune cuprinsă între 0-2 V. Înainte de aplicarea tensiunii între electrozii celei polarografice, se determină punctul "0" al curentului rezidual polarografic, necesar pentru stabilirea ulterioară a valorilor curentului rezidual.

Drept lichid etalon s-a luat apa și s-au urmărit modificările survenite la nivelul curbei electrocapilare sub acțiunea diferitelor tenside, modificarea capacității stratului dublu electric în urma adsorbției substanțelor tensioactive precum și gradul de acoperire a interfeței mercur/electrolit.

S-au studiat o serie de tenside (4): guma arabică, Tween 20, Tween 40, Tween 60, sau amestecuri ale acestora la care s-au determinat maximele electrocapilare (MEC) urmărind dependența perioadei de picurare a mercurului în funcție de tensiunea aplicată pentru diverse concentrații ale tensidului.

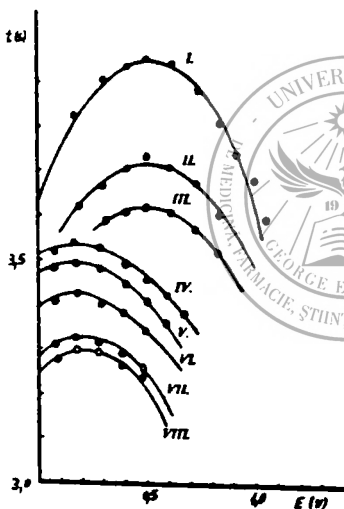


Fig. nr. 1: Curbele electrocapilare ale soluției de Tween 40 la diverse concentrații (%): I=0; II=10⁻²; III=5.10⁻¹; IV= 1.0; V=2.0; VI=3.0; VII= 4.0; VIII= 5.0.

Rezultate și discuții

Rezultatele sînt prezentate în grafice de tipul celui din figura nr. 1. Din datele obținute se observă aplatizarea și deplasarea maximului electrocapilar spre potențiale mai pozitive. Pentru toate tensidele studiate, energia superficială corespunzătoare maximului electrocapilar, scade conform așteptărilor fără a fi în concordanță cu H.L.B.-ul, acest fenomen fiind observat și în cazul amestecurilor de tenside cu diferite H.L.B.-uri cu deosebirea că în cazul amestecurilor scăderea este mai

pronunțată, deci ele conferă soluției o stabilitate mai mare. Pe baza ecuației lui Gibbs se calculează gradul de acoperire (tabelul nr. 1) și dimensiunile moleculei care permit caracterizarea geometrică a stratului de adsorbție (secțiunea unei molecule $q=17,6 \text{ \AA}^2$ și grosimea stratului $\rho = 116 \text{ \AA}$). Determinările sugerează că la formarea stratului de adsorbție, moleculele de tenside se orientează cu axa longitudinală aproximativ perpendicular pe interfață alcătuiind în acest mod un strat de mare rezistență mecanică și cu grosime considerabilă.

Rezultatele obținute au arătat că H.L.B.-ul nu variază paralel cu parametrul energetic, ceea ce presupune că stabilitatea sistemului dispers este condiționată și de alți factori. Informații noi în acest sens pot fi aduse prin determinarea capacității integrale specifice a stratului dublu electric. Pentru aceasta se urmărește dependența mărării curentului rezidual de durata de viață a picăturilor, sau de perioada de picurare în timpul unei viteze permanente de scurgere a mercurului (5). În scopul determinării capacității se înregistrează curenții reziduali în prezența tensiunilor la diferite perioade de picurare. Curentul rezidual se calculează după relația:

$$i_r = 0,0085 m^{2/3} t^{-1/3} C \Delta E + 607 m^{2/3} t^{1/6} \sum D_i^{1/2} C_i n_i$$

și reprezentând grafic $i_r / t^{1/6}$ în funcție de $t^{-1/2}$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează capacitatea integrală.

$$y = b \cdot t^{-1/2} + a$$

$$C = \frac{ig \varphi}{K}$$

$$\text{Dar } K = 0,0085 m^{2/3} \Delta E = A \Delta E$$

$$m = 0,610 \text{ mg/s} \quad A = 0,006 \text{ de unde}$$

$$C = \frac{ig \varphi}{0,006 E}$$

Deoarece reprezentarea lui $i_r / t^{1/6}$ în funcție de $t^{-1/2}$ la diverse valori ale lui ΔE duce la grafice liniare, capacitatea integrală specifică a stratului dublu se poate obține prin calcul (tabelul nr. 1). Din curbele curenți-tensiune obținute se determină gradul de acoperire al electrodului picător de mercur în funcție de potențialul de electrod și de tensid.

Tabelul nr.1

Valorile capacităților stratului dublu electric și ale gradului de acoperire la diferite potențiale

	C %	Capacități integrale (F/m ²)		Q		
		C calculat	C grafic	0,3(V)	0,4(V)	0,5(V)
TWEEN 20	10 ⁻¹	35,4	33,7	0,64	0,54	0,32
	10 ⁻³	93,2	87,5	0,60	0,50	0,30
TWEEN 60	10 ⁻¹	12,0	11,5	0,60	0,56	0,50
	10 ⁻³	35,7	35,1	0,33	0,25	0,25
TWEEN40+ SPAN 40 H.L.B.=8	10 ⁻¹	12,3	13,3	0,40	0,37	0,33
	10 ⁻³	13,3	14,1	0,40	0,33	0,25
TWEEN40+ SPAN 40 H.L.B.=9	10 ⁻¹	12,7	13,5	0,75	0,70	0,50
	10 ⁻³	13,7	14,9	0,43	0,40	0,37

Cunoscând capacitatea integrală specifică care caracterizează structura, respectiv compactitatea stratului de adsorbție, din modificarea acestor capacități în

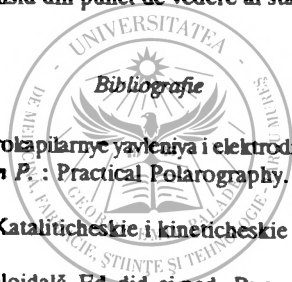
funcție de tenside cu H.L.B.-uri diferite, împreună cu gradul de acoperire, se pot trage concluzii asupra caracteristicilor geometrice și mecanice ale stratului protector.

În timp ce gradul de acoperire nu prezintă o legitate bine conturată, capacitatea stratului de adsorbție scade pronunțat la amestecurile de tenside (tabelul nr. 1), amestecuri obținute din componente cu H.L.B.-uri diferite (hidrofile și hidrofobe).

Acest fapt se explică prin structura și rezistența mecanică a stratului de adsorbție, mult mărită la amestecuri față de tensidele pure. Capacitățile care exprimă structura stratului dublu nu variază proporțional cu H.L.B.-urile nici în cazul amestecurilor și nici la tensidele simple (6).

Concluzii

S-a constatat că stabilitatea sistemelor disperse realizate cu ajutorul tensidelor nu este condiționată numai de factori energetici sau numai de factori sterici, ci ea se realizează prin concursul tuturor acestor parametri. Însuși H.L.B.-ul nu poate caracteriza un tensid din punct de vedere al stabilității lui, el având doar o valabilitate limitată.



1. *Frumkin A. N.* : *Electrokapilarnye yavleniya i elektrodnye potentsialy*, Odesa, 1919;
2. *Heyrovsky J., Zuman P.* : *Practical Polarography*, Acad. Press, London, New York, 1968;
3. *Mairanovski S.G.* : *Kataliticheskie i kineticheskie volny polyarografii*. Nauka, Moskva, 1966;
4. *Chifu E.* : *Chimie coloidală*. Ed. did. și ped., București, 1969;
5. *Brezina M., Zuman P.* : *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie*, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956;
6. *Ciulea Elena* : *Studiul tensidelor cu ajutorul curbelor electrocapilare*. Lucrare de diplomă, L.M.F. Tg. Mureș, 1974.

Summary

CONTRIBUTIONS TO THE CHARACTERIZATION OF TENSIDES BY MEANS OF THE PARAMETERS OF ELECTROCAPILLARY CURVES

B. Tőkés, Gabriela Suciu

The authors have studied the possibility of investigating the properties of certain tensioactive substances in pharmaceutical practice by means of electrocapillary curves, on the surface of a mercury droplet electrically polarized in polarographical conditions. They established the correlation between HLB criterion and free superficial energy as for the stability of micro- and ultramicroheterogeneous systems, and they found that it does not vary parallel with the energetic parameter. The experimental data show that the molecules in the absorption layer are oriented roughly perpendicularly upon the surface. The absorption of tensides leads to the decrease of the capacity of the double electric layer, and the grade of covering the mercury surface does not vary parallel with the concentration of the relevant tenside.