

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



Διπλωματική εργασία:

***Μελέτη επίδρασης του επιφανειοδραστικού SDS στην
επιφανειακή τάση φυσαλίδας αέρα μέσα σε νερό και
αλατοδιαλύμα με τη χρήση της μεθόδου Μέγιστης Πίεσης
Φυσαλίδας***

Ιάσων Πετρίδης
Προπτυχιακός Φοιτητής

Μποντόζογλου Βασίλης
Επιβλέπων Καθηγητής

Βόλος
Ιούνιος 2016

© 2015 Πετρίδης Ιάσων

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Βασίλης Μποντόζογλου Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Πελεκάσης Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Βασίλη Μποντόζογλου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Ανδρίτσο και Νικόλαο Πελεκάση για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τους φίλους μου και την αδερφή μου για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Ελευθέριο και Κατερίνα Πετρίδη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Ιάσων Πετρίδης

***Μελέτη επίδρασης του επιφανειοδραστικού SDS στην
επιφανειακή τάση φυσαλίδας αέρα μέσα σε νερό και
αλατοδιάλυμα με τη χρήση της μεθόδου Μέγιστης Πίεσης
Φυσαλίδας***

Πετρίδης Ιάσων
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2015

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ Βασίλης Μποντόζογλου, Καθηγητής Φαινόμενα
Μεταφοράς-Συσκευές Φυσικών Διεργασιών

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυναμική επίδραση του επιφανειοδραστικού SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) στην επιφανειακή τάση φυσαλίδας αέρα μέσα σε νερό και σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου με τη μέθοδο Μέγιστης Πίεσης Φυσαλίδας. Έγιναν μετρήσεις χρησιμοποιώντας το тенσιόμετρο BPA-50 για τριών ειδών διαλύματα: απιονισμένο νερό, απιονισμένο νερό και NaCl και νερό βρύσης. Σε κάθε διάλυμα προστίθονταν δόσεις SDS για να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις. Μέρος των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται με τη μορφή διαγραμμάτων. Γίνεται φανερό από τα πρώτα κίολας αποτελέσματα πως απαιτείται μεγαλύτερη δόση επιφανειοδραστικού στο διάλυμα καθαρού απιονισμένου νερού για να επιτευχθούν οι ίδιες τιμές επιφανειακής τάσης με τα άλλα δύο διαλύματα. Επίσης το διάλυμα που περιείχε ποσότητα χλωριούχου νατρίου είχε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του διαλύματος νερού βρύσης. Τέλος εμφανέστατη είναι η δυναμική εξάρτηση της επιφανειακής τάσης της φυσαλίδας με τον χρόνο έκθεσής της στο διάλυμα, τονίζοντας έτσι τα φαινόμενα διάχυσης.

Περιεχόμενα

1.	Εισαγωγή	8
1.1	Κίνητρο και υπόβαθρο	8
1.2	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	9
1.3	Οργάνωση Πτυχιακής Εργασίας.....	10
2.	Θεωρητική Ανάλυση	11
2.1	Επιφανειακή τάση	11
2.1.1	Γενικευμένη Εξίσωση Young-Laplace	12
2.1.2	Γωνία Επαφής	13
2.1.3	Τριχοειδή Φαινόμενα	14
2.2	Επιφανειοδραστικά (Surfactants)	15
2.2.1	Δομή και Συμπεριφορά των Επιφανειοδραστικών	16
2.2.2	Απορρόφηση στη διεπιφάνεια Υγρού – Αερίου	19
2.2.3	Langmuir Adsorption Isotherm.....	19
2.2.4	Frumkin adsorption isotherm	20
2.2.5	Davies isotherm model	21
2.2.6	Frumkin - Davies isotherm equation.....	22
2.3	Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)	23
3.	Πειραματική Διαδικασία	24
3.1	Μέθοδος Μέγιστης Πίεσης Φυσαλίδας (Maximum Bubble Pressure Method- MBPM)	24
3.2	Πειραματικός εξοπλισμός.....	25
	Technical data.....	25
3.3	Πειραματική Διάταξη	25
3.4	Πειραματική Διαδικασία.....	26
3.4.1	Οργάνωση Πειραματικών Μετρήσεων.....	26
3.4.2	Μέτρηση της Δυναμικής Επιφανειακής Τάσης με το τενσιόμετρο BP50 27	
4.	Αποτελέσματα Μετρήσεων	30
4.1	Γενικότερα Αποτελέσματα	32
4.1.1	Α Πρώτη ομάδα μετρήσεων – Απιονισμένο Νερό	32
4.1.2	Δεύτερη ομάδα μετρήσεων – Απιονισμένο Νερό και NaCl.....	33
4.1.3	Τρίτη ομάδα μετρήσεων – Νερό Βρύσης	35
4.2	Σύγκριση διαγραμμάτων για τις ίδιες συγκεντρώσεις SDS.....	36
4.2.1	Πριν Προστεθούν οι δόσεις SDS	36
4.2.2	Πρώτη Δόση SDS	37
4.2.3	Δεύτερη δόση SDS	38

4.2.4	Τρίτη δόση SDS	38
4.2.5	Τέταρτη δόση SDS	39
4.2.6	Πέμπτη δόση SDS	39
4.2.7	Έκτη δόση SDS	40
5.	Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	42
	Βιβλιογραφία.....	43
	Παράρτημα.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1-1:	Σχηματική απεικόνιση της επιφανειακής τάσης.....	9
Εικόνα 1-2:	Σχηματική απεικόνιση μορίων μικκυλίου επιφανειδραστικού.....	9
Εικόνα 2-1:	Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό ενός υγρού.....	11
Εικόνα 2-2:	Διάταξη συρμάτινου πλαισίου για τη μελέτη επιφανειακής τάσης...	12
Εικόνα 2-3:	Σχηματική απεικόνιση Πιέσεων φυσαλίδας αερίου μέσα σε ρευστό	13
Εικόνα 2-4:	Γωνίες επαφής σταγόνας σε επιφάνεια.....	14
Εικόνα 2-5:	Γωνία επαφής υγρής σταγόνας σε στερεή επιφάνεια	14
Εικόνα 2-6:	Απεικόνιση τριχοειδής ανύψωσης.....	15
Εικόνα 2-7:	Απεικόνιση των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των επιφανειών	15
Εικόνα 2-8:	Κατηγοριοποίηση Επιφανειοδραστικών βάση της φύσης του υδρόφιλου μέρους.....	17
Εικόνα 2-9:	Σχηματική απεικόνιση της αντιστρέψιμης διαδικασίας σχηματισμού μικκυλίων	18
Εικόνα 2-10:	Αναπαράσταση διαδικασίας σχηματισμού μικκυλίων	18
Εικόνα 2-11:	Δισδιάστατη δομή του επιφανειοδραστικού SDS	23
Εικόνα 3-1:	Απεικόνιση σχηματισμού φυσαλίδας συναρτήσει της πίεσης.....	24
Εικόνα 3-2:	Σχεδιαστική απεικόνιση του πειραματικού οργάνου	26
Εικόνα 3-3:	Επιλογή νέας μέτρησης με τη μέθοδο MBPM	27
Εικόνα 3-4:	Επιλογή του επιθυμητού υγρού προς μέτρηση.....	28
Εικόνα 3-5:	Δήλωση παραμέτρων μέτρησης	28
Εικόνα 3-6:	Προσθήκη διαγραμμάτων	29
Εικόνα 4-1:	Το περιβάλλον του LabDesk	30
Εικόνα 4-2:	Καρτέλα των δεδομένων από μια μέτρηση	30
Εικόνα 4-3:	Εξαγωγή δεδομένων μέτρησης.....	31
Εικόνα 4-4:	Καρτέλα παραμέτρων/ρυθμίσεων μέτρησης	31

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4-1: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού (Surface Tension vs Surface Age)	33
Διάγραμμα 4-2: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού (Surface Tension vs Time).....	33
Διάγραμμα 4-3: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού και NaCl (Surface Tension vs Surface Age).....	34
Διάγραμμα 4-4: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού και NaCl (Surface Tension vs Time)	34
Διάγραμμα 4-5: Διάγραμμα μετρήσεων Νερού βρύσης (Surface Tension vs Surface Age)	35
Διάγραμμα 4-6: Διάγραμμα μετρήσεων Νερού Βρύσης (Surface Tension vs Time).....	35
Διάγραμμα 4-7: Διάγραμμα πρώτης μέτρησης δείγματος.....	37
Διάγραμμα 4-8: Διάγραμμα δεύτερης μέτρησης (1η δόση SDS: 0.005g).....	37
Διάγραμμα 4-9: Διάγραμμα τρίτης μέτρησης (2η δόση SDS: 0.005g)	38
Διάγραμμα 4-10: Διάγραμμα τέταρτης μέτρησης (3η δόση SDS: 0.015g).....	38
Διάγραμμα 4-11: Διάγραμμα πέμπτης μέτρησης (4η δόση SDS: 0.025g)	39
Διάγραμμα 4-12: Διάγραμμα έκτης μέτρησης (5η δόση SDS: 0.05g)	40
Διάγραμμα 4-13: Διάγραμμα έβδομης μέτρησης (6η δόση SDS: 0.05g).....	40
Διάγραμμα 4-14: Διάγραμμα συγκριτικό των τελευταίων μετρήσεων	41

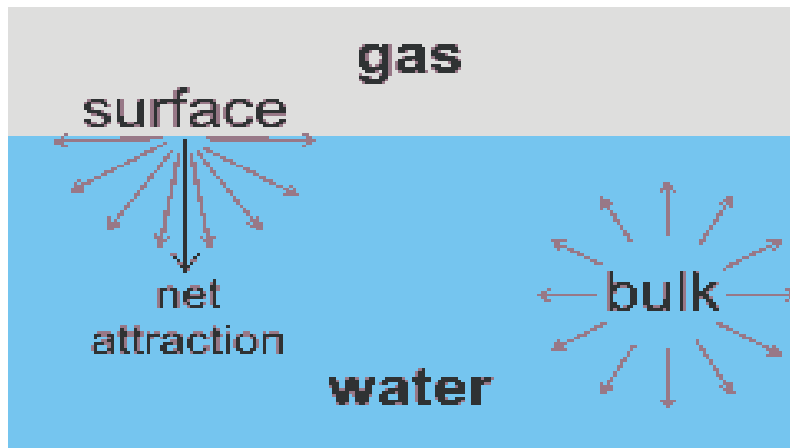
1. Εισαγωγή

Η προσπάθεια της ανθρώπινης κοινωνίας για βελτίωση των συνθηκών ζωής έχει συνδυαστεί αναπόσπαστα με την πρόοδο της Μηχανικής και της Επιστήμης γενικότερα. Τις τελευταίες δεκαετίες η πρόοδος της τεχνολογίας είναι ραγδαία καθώς εκμεταλλεύεται όλο το θεωρητικό υπόβαθρο προηγούμενων περιόδων. Παράλληλα με την βελτίωση των πειραματικών εξοπλισμών είναι πλέον εύκολο να αναπτυχθούν νέα υλικά, βελτιώνοντας έτσι τον τρόπο ζωής.

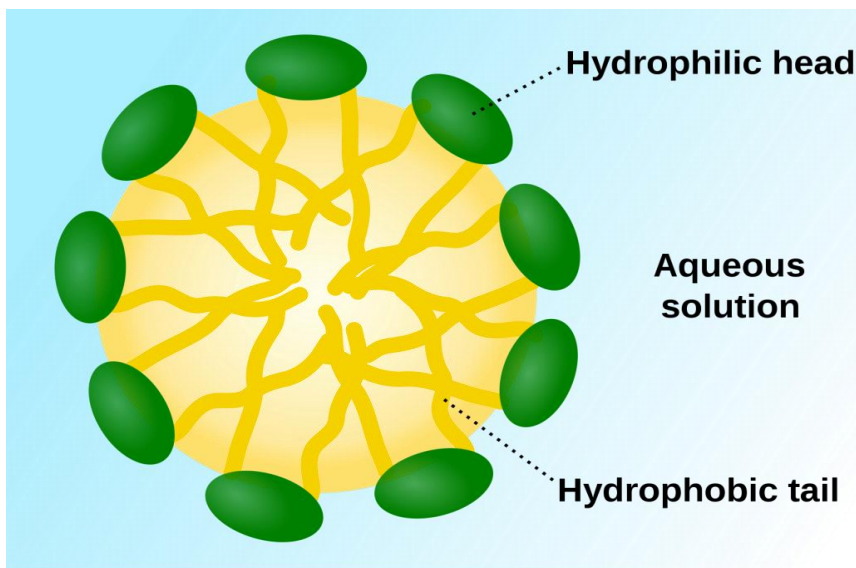
1.1 Κίνητρο και υπόβαθρο

Η μελέτη της επιφανειακής τάσης και των επιφανειοδραστικών είναι ένα επιστημονικό πεδίο το οποίο απαιτεί γνώσεις από διάφορους τομείς της επιστήμης. Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα έχουν ξεκινήσει μελέτες για την συμπεριφορά της επιφανειακής τάσης καθώς και για την εξάρτησή της από διάφορους παράγοντες περιβαλλοντικούς και μη. Ένας από τους σημαντικότερους κλάδους που εμπλέκεται η επιστήμη της επιφανειακής τάσης είναι αυτός της βιοχημικής και της χημικής βιομηχανίας. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί επιφανειοδραστικά για διάφορες εφαρμογές είτε για καθαρά βιομηχανική χρήση είτε για οικιακή.

Ο σχεδιασμός και η δημιουργία επιφανειοδραστικών απαιτεί την κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων της επιφανειακής τάσης. Συγκεκριμένα ιδιαίτερο ρόλο παίζει η χημική σύσταση των μέσων που χρησιμοποιήθηκαν. Ο σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της μεταβολής της επιφανειακής τάσης μιας φυσαλίδας αέρα με τον χρόνο και τη προθήκη επιφανειοδραστικού SDS σε διάφορα διαλύματα καθώς και ο ιδιαίτερος ρόλος που παίζει το χλωριούχο νάτριο στη μεταβολή αυτή. Η παρούσα εργασία βασίζεται σε μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο με τη χρήση του тенσιόμετρου BPA-50 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται κυρίως υπό τη μορφή διαγραμμάτων. Έπειτα, εξήχθησαν κάποια νέα αποτελέσματα για τη συμπεριφορά της επιφανειακής τάσης εξαρτώμενη από χλωριούχο νάτριο. Οι εφαρμογές του SDS είναι κυρίως σε είδη καθαρισμού καθώς είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη απομάκρυνση υπολειμμάτων ελαίων. Για παράδειγμα βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε βιομηχανικά προϊόντα που έχουν να κάνουν με απολίπανση κινητήρων, καθαριστικά δαπέδου, σαπούνια καθαρισμού. Ακόμα και σε οικιακό πλαίσιο, το επιφανειοδραστικό SDS είναι τόσο κοινό που βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα χημικά προϊόντα ενός σπιτιού, όπως στις οδοντόκρεμες, στα σαμπουάν, και γενικότερα στα ειδή υγιεινής και καθαρισμού.



Εικόνα 1-1: Σχηματική απεικόνιση της επιφανειακής τάσης.



Εικόνα 1-2: Σχηματική απεικόνιση μορίων μικκυλίου επιφανειοδραστικού.

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Σημαντική βιβλιογραφική δουλειά έχει γίνει από τους Rosen, Milton J Kunjarru, Joy[1], καθώς και από τους Prosser, Alissa J.Franses, Elias I[2]. Πειράματα έχουν δείξει ότι η παρουσία χλωριούχου νατρίου επηρεάζει την επιφανειακή τάση της φυσαλίδας και ειδικότερα συντελεί στη μείωση της. Επίσης έχουν παρατηρηθεί παρόμοιες συμπεριφορές στα δείγματα του αλατοδιαλύματος και αυτού του νερό βρύσης ενδεχομένως λόγω κοινών ηλεκτροστατικών ιδιοτήτων. Τέλος το διάλυμα καθαρού απιονισμένου νερού πρόβαλε την μεγαλύτερη «αντίσταση» στη μείωση της επιφανειακής του τάσης σε σχέση με τα άλλα δύο διαλύματα.

1.3 Οργάνωση Πτυχιακής Εργασίας

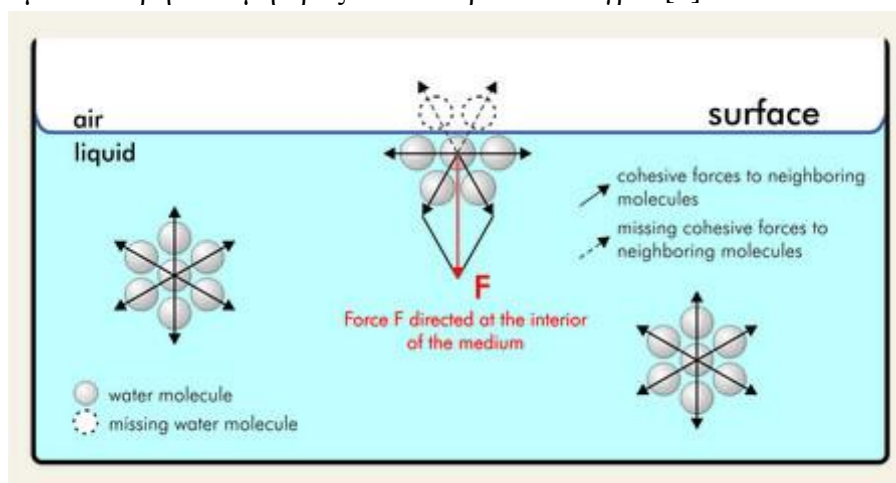
Το υπόλοιπο κομμάτι της εργασίας χωρίζεται σε τρία μέρη που καταλαμβάνουν οι ενότητες από 2 έως 5. Συγκεκριμένα στην ενότητα 2 , γίνεται μια θεωρητική ανάλυση όπου αναπτύσσεται η απαραίτητη θεωρία στην οποία βασίζεται η παρούσα εργασία. Στην ενότητα 3 παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία, η πειραματική διάταξη καθώς και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Στην ενότητα 4 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις και αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών. Τέλος στην ενότητα 5 παρουσιάζονται ορισμένα τελικά συμπεράσματα της πτυχιακής εργασίας καθώς και κατευθύνσεις για περαιτέρω μελλοντική έρευνα στον τομέα αυτό.

2. Θεωρητική Ανάλυση

Σε αυτή την ενότητα θα επιχειρηθεί να δοθεί το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για τη πλήρη κατανόηση της επιφανειακής τάσης και των επιφανειοδραστικών.

2.1 Επιφανειακή τάση

Στη κύρια φάση ενός υγρού ένα μόριο έλκεται ισόποσα από τα γειτονικά μόρια κατά μέσο όρο από όλες τις κατευθύνσεις. Επομένως η συνισταμένη των δυνάμεων στο μόριο αυτό είναι μηδέν, έτσι δεν προκύπτει καμία δύναμη η οποία να τείνει να κινήσει το μόριο προς κάποια κατεύθυνση. Στα μόρια όμως της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, δεν ασκείται καμία ελκτική δύναμη από την αέρια φάση στην υγρή, λόγω της μεγάλης αραιώσης της αέριας φάσης. Η έλλειψη της δύναμης αυτής προκαλεί μια ανισοροπία στη κατανομή δυνάμεων στα διεπιφανειακά μόρια, με συνέπεια να ασκείται μια καθαρή δύναμη προς το εσωτερικό του υγρού[3].



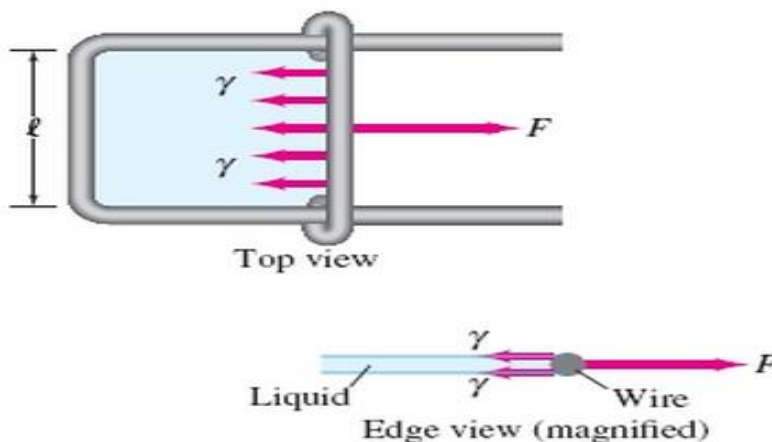
Εικόνα 2-1: Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό ενός υγρού

Προκειμένου, να μεγαλώσουμε το εμβαδό της διεπιφάνειας υγρού-αερίου, απαιτείται η μετακίνηση μορίων από το εσωτερικό του υγρού. Πράγμα που συνεπάγεται τη πραγματοποίηση έργου για να εξουδετερωθούν οι συνεκτικές διαμοριακές δυνάμεις του υγρού. Έτσι η γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία στη διεπιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτή στο εσωτερικό του υγρού. Βάση θερμοδυναμικής η σταγόνα παίρνει σφαιρικό σχήμα για να ελαχιστοποιήσει την επιφάνεια που καταλαμβάνει και άρα την πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία της επιφάνειας, καθώς η σφαίρα καταλαμβάνει τη μικρότερη δυνατή επιφάνεια για συγκεκριμένο όγκο[3].

Έστω λεπτό φιλμ σαπυνοδιαλύματος εκταμένο σε συρμάτινο πλαίσιο, με μήκος πλευράς l . Υποθέτοντας ότι το φιλμ έχει δυο πλευρές[3] και ότι η μετακινούμενη επιφάνεια είναι $dA = 2l dx$ η δύναμη που απαιτείται για να εκταθεί το φιλμ κατά στοιχειώδες μήκος dx είναι:

$$F = \gamma dA = \gamma l dx$$

2-1



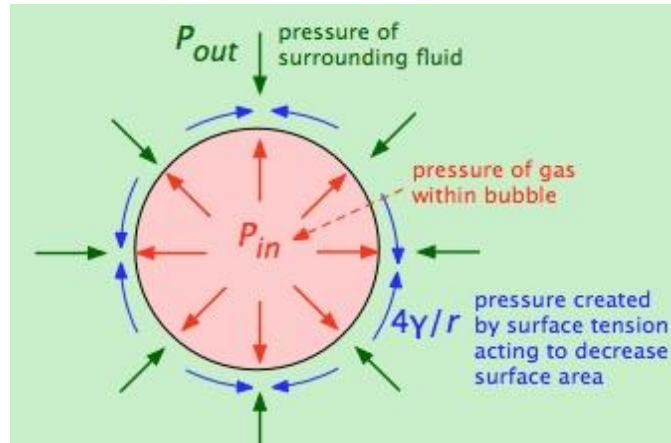
Εικόνα 2-2: Διάταξη συρμάτινου πλαισίου για τη μελέτη επιφανειακής τάσης

Ο όρος γ δεν είναι άλλος παρά η **επιφανειακή τάση** του υγρού υμένα. Οι διαστάσεις της επιφανειακής τάσης είναι: $\frac{\text{Δύναμη}}{\text{Μήκος}} = \frac{N}{m}$, Η επιφανειακή τάση στην ουσία δρα εφαπτομενικά στην επιφάνεια με κατεύθυνση πάντα προς το εσωτερικό της επιφάνειας, έτσι ώστε να εναντιώνεται σε οποιαδήποτε προσπάθεια έκτασης της επιφάνειας. Εναλλακτικές μονάδες μέτρησης (διαστάσεις) της επιφανειακής τάσης προκύπτουν είναι: $\frac{\text{Έργο}}{\text{Εμβαδό Επιφάνειας}}$ ή $\frac{J}{m^2}$. Γίνεται φανερό πλέον πως η επιφανειακή τάση δεν είναι παρά η πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία της επιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας[3]. Στην ουσία η γ υποδηλώνει το έργο που χρειάζεται για να μεγαλώσει μια διεπιφάνεια.

2.1.1 Γενικευμένη Εξίσωση Young-Laplace

Σε περίπτωση που δεν ασκείται καμία εξωτερική δύναμη στη επιφάνεια, τότε αυτή πρέπει να παραμείνει επίπεδη, όμως αν η πίεση στις εκατέρωθεν πλευρές της επιφάνειας είναι διαφορετική, τότε αυτή η διαφορά πίεσης επί την επιφάνεια δημιουργούν μια δύναμη[3]. Προκειμένου λοιπόν οι επιφανειακές τάσεις να εξουδετερώνουν τις δυνάμεις πίεσης απαιτείται η επιφάνεια να είναι καμπυλωμένη. Έτσι η πίεση στο εσωτερικό μια σταγόνας είναι μεγαλύτερη από την πίεση στο εξωτερικό περιβάλλον της σταγόνας.

Η πίεση στο εσωτερικό μιας φυσαλίδας P_{in} πρέπει να είναι τόση ώστε να εξουδετερώνει την εξωτερική πίεση που δέχεται η φυσαλίδα από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται (P_{out}) την ατμοσφαιρική πίεση και/ή την υδροστατική από το ρευστό στο οποίο βρίσκεται[4]. Παράλληλα η δύναμη που δημιουργεί η επιφανειακή τάση, τείνει τη φυσαλίδα να καταρρεύσει (να συρρικνωθεί), άρα η P_{in} πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την P_{out} τόσο όσο είναι η δύναμη από την επιφανειακή τάση γ .



Εικόνα 2-3: Σχηματική απεικόνιση Πιέσεων φυσαλίδας αερίου μέσα σε ρευστό

Για μια σφαιρική επιφάνεια η εξίσωση Young-Laplace:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 2 \frac{\gamma}{R} = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) \quad 2-2$$

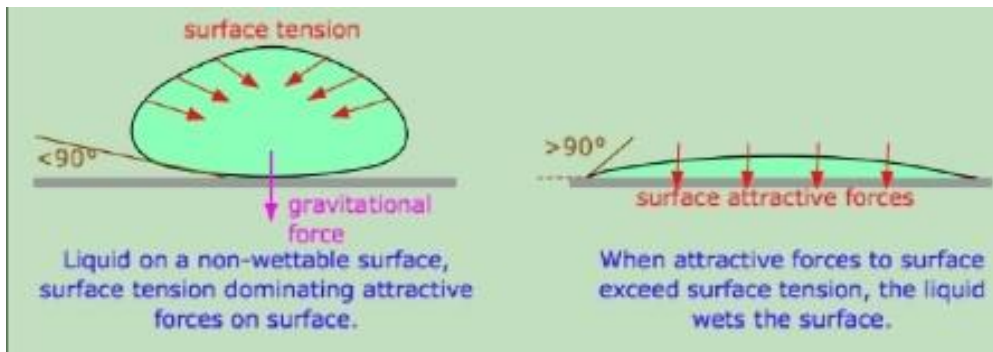
Ενώ για τη γενική περίπτωση καμπυλωμένης επιφάνειας, με ακτίνες καμπυλότητας R_1 και R_2 σε κάθε σημείο η εξίσωση Young-Laplace[4] γίνεται:

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 2-3$$

2.1.2 Γωνία Επαφής

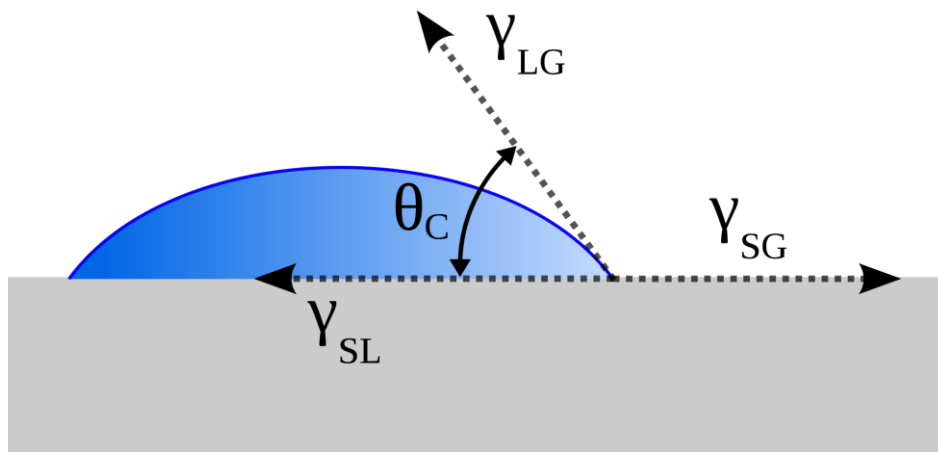
Για να μελετήσουμε την γωνία επαφής ας θεωρήσουμε σταγόνα ενός υγρού πάνω σε μια επίπεδη μεταλλική επιφάνεια. Το σύστημα του υγρού της σταγόνας δεν έχει πλέον μόνο μια διεπιφάνεια, αλλά έχει αποκτήσει τρεις διεπιφάνειες[3]: Υγρού – Αερίου, Υγρού – Στερεού, Στερεού – Αερίου. Κάθε διεπιφάνεια έχει την δικιά της επιφανειακή τάση γ_{ab} , (όπου a,b δηλώνουν τις αντίστοιχες φάσεις).

Όταν ένα μόριο νερού έρθει σε επαφή με μια άλλη φάση, (μια στερεά επιφάνεια), η συμπεριφορά του εξαρτάται από τις διαμοριακές σχέσεις μεταξύ των φάσεων αυτών. Αν τα μόρια του υγρού δέχονται μεγαλύτερη διαμοριακή ελκτική δύναμη από ότι από τα μόρια της στερεάς επιφάνειας, τότε η επιφανειακή τάση θα δράσει με τέτοιο τρόπο ώστε να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η επιφάνεια διεπαφής. Αυξάνοντας έτσι την καμπυλότητα της επιφάνειας του υγρού. Σε αυτή τη περίπτωση χαρακτηρίζουμε την στερεά επιφάνεια ως αδιάβροχη[3]. Αυτό ακριβώς συμβαίνει για παράδειγμα στην διεπιφάνεια νερού και μιας υδρόφοβης επιφάνειας.



Εικόνα 2-4: Γωνίες επαφής σταγόνας σε επιφάνεια

Αντίθετα αν τα μόρια της σταγόνας υγρού έλκονται περισσότερο από τα μόρια της στερεάς επιφάνειας από ότι μεταξύ τους τότε το υγρό διαβρέχει (wets) το στερεό ή αλλιώς εφαπλώνεται (spreads) στην επιφάνεια[3]. Η σταγόνα του υγρού επομένως έχει τη δυνατότητα να σχηματίσει γωνία επαφής (γωνία ισορροπίας) με την στερεή επιφάνεια από 0° έως και 180° . Η γωνία επαφής μια υγρής σταγόνας με μια στερεή επιφάνεια μετράται πάντα από την πλευρά του υγρού[3].



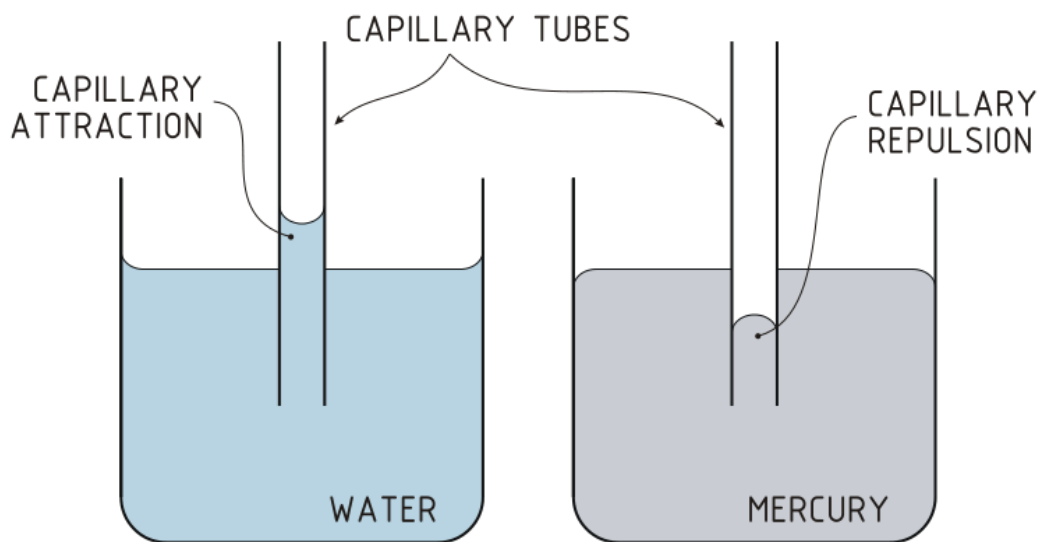
Εικόνα 2-5: Γωνία επαφής υγρής σταγόνας σε στερεή επιφάνεια

Μικρή γωνία επαφής σημαίνει πως η επιφάνεια θεωρείται υδρόφιλη, καθώς επιτρέπει/τείνει το ρευστό να εφαπλωθεί πάνω της, ενώ μεγάλη γωνία επαφής υποδηλώνει υδρόφοβη επιφάνεια[3].

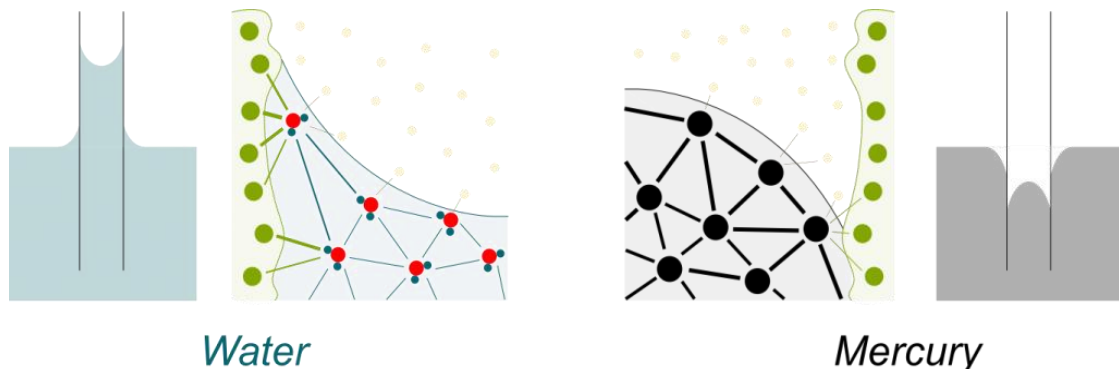
2.1.3 Τριχοειδή Φαινόμενα

Όταν ένας σωλήνας πολύ μικρής διαμέτρου εισαχθεί εντός υγρού, η στάθμη του υγρού ανέρχεται ή κατέρχεται στον σωλήνα. Τέτοιου είδους φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί από την εποχή του Leonardo da Vinci, ο οποίος και έδωσε την ανάλογη ονομασία Capillarity από τη λατινική λέξη τρίχα capillus στο φαινόμενο αυτό λόγω των μικρών διαστάσεων των σωλήνων στους οποίους παρατηρούνταν το φαινόμενο[3]. Το τριχοειδές φαινόμενο είναι στην ουσία η ικανότητα του υγρού να «ρέει» μέσα στον σωλήνα. Οφείλεται κυρίως στις διεπιφανειακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού και της επιφάνειας που το περιβάλλει (επιφάνεια σωλήνα)[5]. Στη περίπτωση της ανύψωσης του υγρού μέσα στον σωλήνα τα μόρια του νερού έλκονται περισσότερο με τα μόρια της επιφάνειας του σωλήνα (adhesion) παρά με τα

ίδια μόρια του νερού (cohesion) γι' αυτό και το υγρό προσπαθεί να μεγιστοποιήσει την διεπιφάνεια υγρού-στερεού[5]. Σε αντίθετη περίπτωση όπου το υγρό δεν διαβρέχει την στερεά επιφάνεια του σωλήνα είναι φυσικό να επιζητήσει τρόπο ώστε να ελαχιστοποιήσει όσο το δυνατόν περισσότερο την παραπάνω διεπιφάνεια. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως όσο πιο μικρή είναι η διάμετρος του τριχοειδούς σωλήνα τόσο πιο έντονο το φαινόμενο δηλαδή το υγρό θα ανέλθει ή κατέλθει περισσότερο[6].



Εικόνα 2-6: Απεικόνιση τριχοειδής ανύψωσης



Εικόνα 2-7: Απεικόνιση των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των επιφανειών

2.2 Επιφανειοδραστικά (Surfactants)

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι από τα πιο κοινά προϊόντα στη Χημική βιομηχανία, καθώς εμφανίζονται σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, όπως είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα, λάδια κινητήρων, και κυρίως σε προϊόντα οικιακής χρήσης. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρουσιαστεί μια αύξηση της χρήσης τέτοιου είδους ουσιών καθώς με την συνεχή βελτίωση της τεχνολογίας, ανακαλύπτονται νέοι τομείς και τρόποι εφαρμογής των επιφανειοδραστικών.

Το επιφανειοδραστικό, έχει πάρει την ονομασία του από τον συνδυασμό των λέξεων επιφάνεια, δράση, και παράγοντας[1].

Υποδηλώνοντας έτσι ότι είναι μια ουσία η οποία όταν προστεθεί σε ένα υγρό σε μικρή συγκέντρωση, έχει την ιδιότητα να απορροφάται/προσκολλάται στις διεπιφάνειες και να επηρεάζει έτσι την επιφανειακή τάση του συστήματος.

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η επιφανειακή τάση δρα έτσι ώστε να εναντιώνεται σε οποιαδήποτε αύξηση της διεπιφάνειας. Επομένως οποιαδήποτε προσπάθεια για να αυξηθεί αυτή η επιφάνεια απαιτεί ένα έργο, το οποίο στην ουσία ισούται με το γινόμενο της επιφανειακής τάσης επί την επιφάνεια που δημιουργήθηκε ($W = \gamma \cdot \Delta A$). Το επιφανειοδραστικό επομένως έχει την τάση να προσκολλάται στις διεπιφάνειες μέσα στο σύστημα και να αλλάζει δραστικά το έργο που απαιτείται για να μεταβληθούν αυτές οι διεπιφάνειες. Συνήθως λειτουργούν έτσι ώστε να μειώνουν και όχι να αυξάνουν την επιφανειακή τάση, αν και υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται προκειμένου να την αυξήσουν.

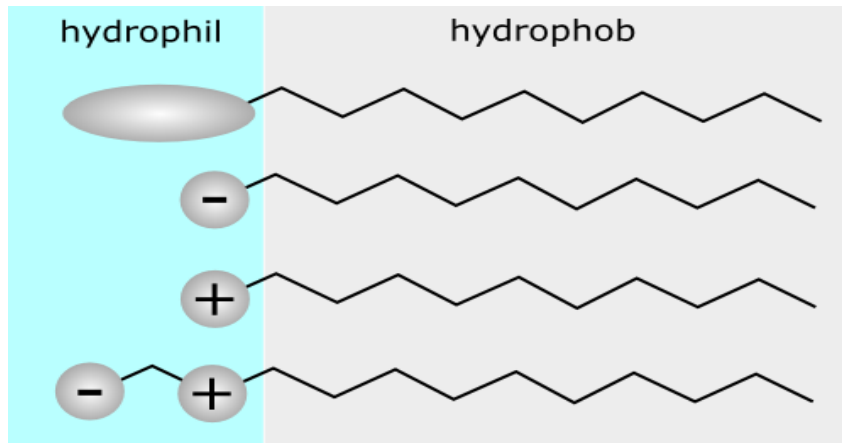
Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες μια φάσης, δεν μένουν σταθερές/ίδιες σε όλη την έκταση της. Παρατηρούνται διαφορές σε ιδιότητες από τον κύριο όγκο μιας φάσης στα όρια της. Συνήθως το ποσοστό της συνοριακής επιφάνειας σε σχέση με τον κύριο όγκο μιας φάσης είναι τόσο μικρό που οποιαδήποτε ανωμαλία στις ιδιότητες της φάσης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου η συνοριακή επιφάνεια είναι αρκετά μεγάλη ώστε οποιαδήποτε αλλαγή στις ιδιότητες, να επηρεάσει δραστικά ολόκληρο το σύστημα. Σε τέτοιου είδους συστήματα τα επιφανειοδραστικά παίζουν καθοριστικό ρόλο[1].

2.2.1 Δομή και Συμπεριφορά των Επιφανειοδραστικών

Τα επιφανειοδραστικά έχουν μια χαρακτηριστική μοριακή δομή, η οποία αποτελείται από το υδρόφοβο τμήμα και από το υδρόφιλο. Μελετώντας περίπτωση επιφανειοδραστικού σε υδατικό διάλυμα, παρατηρείται πως το υδρόφοβο τμήμα του επιφανειοδραστικού αρχίζει και καταστρέφει την διαμοριακή δομή του νερού, σπάζοντας τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων νερού, και αναγκάζοντας το σύστημα να συμπεριφερθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώσει την επαφή του με το υδρόφοβο κομμάτι. Αυτή η αποδόμηση έχει ως αποτέλεσμα την επικάλυψη της επιφάνειας του νερού με το επιφανειοδραστικό, και συγκριμένα το υδρόφοβο τμήμα του είναι στραμμένο προς το περιβάλλον (αέρα). Καθώς τα μόρια του αέρα δεν είναι φορτισμένα όπως και το υδρόφοβο τμήμα, μειώνεται η διαφορετικότητα των δυο επιφανειών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής τάσης. Παράλληλα το επιφανειοδραστικό δεν χάνει επαφή με το νερό αφού το υδρόφιλο μέρος του, παραμένει μέσα στο νερό, μη επιτρέποντας του να αποβληθεί. Η δομή αυτή λοιπόν του επιφανειοδραστικού, προκαλεί συγκέντρωση του στις διεπιφάνειες του συστήματος, πτώση της επιφανειακής τάσης, αλλά και προσανατολισμό των μορίων του τέτοιον ώστε το υδρόφιλο τμήμα να είναι προς την φάση του νερού και το υδρόφοβο αντίθετα[1].

Το υδρόφοβο τμήμα (ουρά) των επιφανειοδραστικών συνήθως είναι μια μεγάλη αλυσίδα υδρογονάνθρακα, ενώ με βάση τη φύση της υδρόφιλης κεφαλής, τα επιφανειοδραστικά χωρίζονται σε:

- *Anionic*: Η υδρόφιλη κεφαλή είναι αρνητικά φορτισμένη.
- *Cationic* : Η υδρόφιλη κεφαλή είναι θετικά φορτισμένη
- *Amphoteric* : Η υδρόφιλη κεφαλή αποτελείται από θετικά και αρνητικά φορτία
- *Nonionic*: Η υδρόφιλη κεφαλή δεν φέρει κάποιου είδους φορτίο



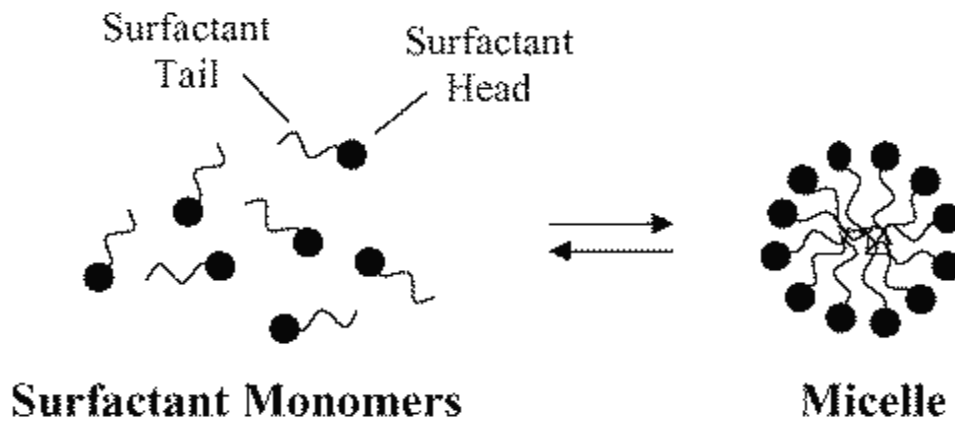
Εικόνα 2-8: Κατηγοριοποίηση Επιφανειοδραστικών βάσει της φύσης του υδρόφιλου μέρους

Ανάλογα με το είδος φόρτισης της κεφαλής του τα επιφανειοδραστικά έχουν άμεση εφαρμογή. Οι περισσότερες επιφάνειες στη φύση είναι αρνητικά φορτισμένες, έτσι σε περίπτωση που θέλουμε μια επιφάνεια να γίνει υδρόφοβη, αρκεί να χρησιμοποιηθεί ένα Cationic Surfactant. Καθώς με αυτόν τον τύπο επιφανειοδραστικού, η θετικά φορτισμένη κεφαλή του θα προσκολληθεί στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια αφήνοντας έτσι εκτεθειμένο στο υδρόφοβο τμήμα του μακριά από την επιφάνεια[1].

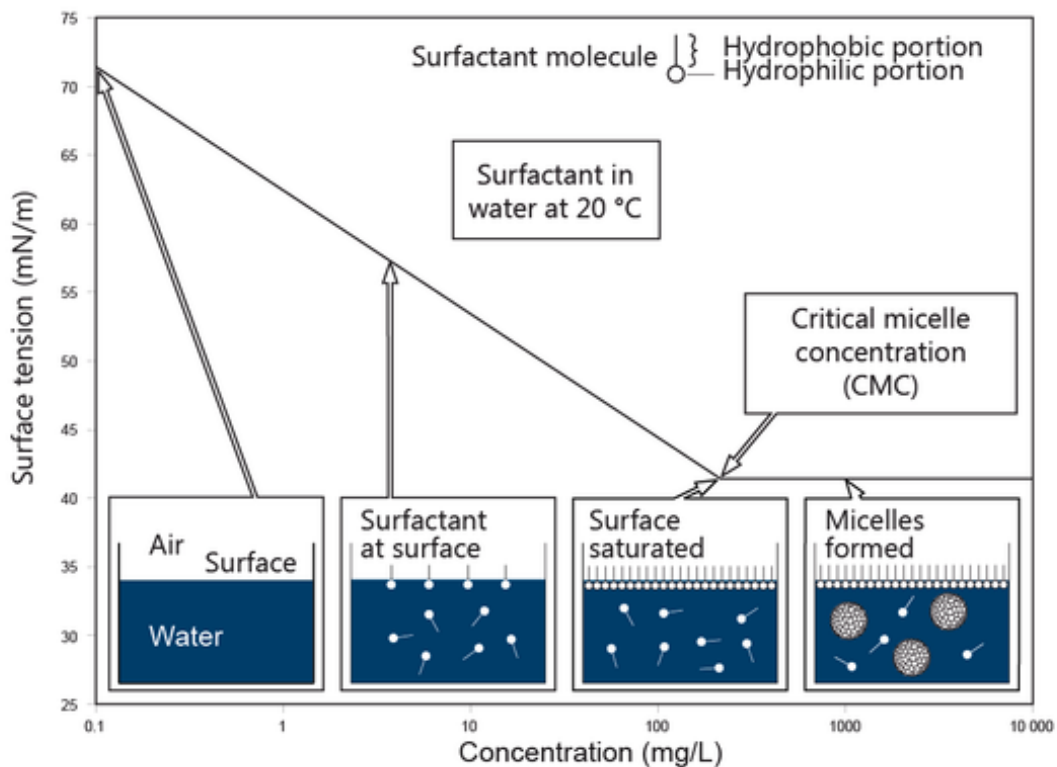
Ένα επιφανειοδραστικό όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις μέσα σε ένα σύστημα προσροφάται στις επιφάνειες και διεπιφάνειες του συστήματος αλλάζοντας σημαντικά την ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας. Συνήθως τείνουν να τη μειώσουν αλλά υπάρχουν περιπτώσεις που έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα. Όταν τα μόρια του επιφανειοδραστικού βρίσκονται στο νερό σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (CMC) τότε σχηματίζονται συσσωματώματα γνωστά ως μικκύλια[7]. Στο μικκύλιο οι υδρόφοβες ουρές του μορίου συγκεντρώνονται στο εσωτερικό, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επαφή τους με το νερό και οι υδρόφιλες κεφαλές του μορίου παραμένουν στην εξωτερική επιφάνεια προκειμένου να αυξηθεί η επαφή του με τα μόρια του νερού[1]. Η διαδικασία μικκυλιοποίησης στο νερό είναι αποτέλεσμα της λεπτής ισορροπίας των διαμοριακών δυνάμεων συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, δεσμών υδρογόνου και Van der Waals αλληλεπιδράσεων. Η κύρια ελκτική δύναμη οφείλεται στην υδρόφοβη φύση της ουράς του μορίου του επιφανειοδραστικού λόγω της μη πολικότητας της και η βασική απωστική δύναμη οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών κεφαλών των επιφανειοδραστικών μορίων. Το αν θα συμβεί η μικκυλιοποίηση και σε ποια συγκέντρωση επιφανειοδραστικού

εξαρτάται από την ισορροπία των δυνάμεων που ευνοούν και αντίστοιχα εκείνων που αντιτίθεται σε αυτήν.

Το είδος του επιφανειοδραστικού που προστίθεται σε ένα διάλυμα, ανάλογα με το φορτίου του, μπορεί να αλλάξει την τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίων[8]. Για παράδειγμα η συγκέντρωση CMC σε όλα τα Ionic επιφανειοδραστικά (αυτά με την υδρόφιλη κεφαλή θετικά φορτισμένη) θα μειωθεί με την προσθήκη ιόντων ενώ τα anionic επιφανειοδραστικά παρουσιάζουν πολύ μικρή αλλαγή στην CMC με τη προσθήκη αλάτων[8]. Μια προσθήκη των 0.01 mol/L NaCl αλλάζει την CMC κατά 65%. Αυτό δείχνει πόσο σημαντική είναι η απωστική δύναμη λόγω των φορτίων η οποία μειώνεται με τη προσθήκη counterions[8].



Εικόνα 2-9: Σχηματική απεικόνιση της αντιστρέψιμης διαδικασίας σχηματισμού μικκυλίων



Εικόνα 2-10: Αναπαράσταση διαδικασίας σχηματισμού μικκυλίων

2.2.2 Απορρόφηση στη διεπιφάνεια Υγρού – Αερίου

Το ποσοστό του επιφανειοδραστικού που έχει προσκολληθεί σε μια διεπιφάνεια υγρού αερίου μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα μέσα από μετρήσεις της επιφανειακής τάσης αυτής της διεπιφάνειας. Μια σχέση επομένως που συνδέει την συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού με την επιφανειακή τάση είναι η εξίσωση Gibbs[1] για την απορρόφηση.

$$d\gamma = -RT\Gamma_1 d \ln C_1 \quad 2-4$$

Όπου C_1 είναι η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στη κύρια φάση, γ η επιφανειακή τάση(σε $\text{mN/m} = \text{mJ/m}^2$) και $R= 8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ Γ_1 σε $\text{mol}/1000\text{m}^2$. Η εξίσωση Gibbs συνδέει την επιφανειακή συγκέντρωση με την συγκέντρωση στη κύρια φάση[1].

Εκτός από την εξίσωση Gibbs , έχουν προταθεί κι άλλες εξισώσεις οι οποίες σχετίζουν την συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στη διεπιφάνεια με την συγκέντρωση στην κύρια φάση του διαλύματος λαμβάνοντας όμως υπόψιν ορισμένες φυσικές παραμέτρους οι οποίες σε προηγούμενα μοντέλα δεν υπολογίζονταν.

2.2.3 Εξίσωση Προσρόφησης Langmuir

Η εξίσωση προσρόφησης Langmuir είναι μια από τις πιο απλές εξισώσεις η οποία σχετίζει την προσρόφηση στην διεπιφάνεια με την συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στον κύριο όγκο της φάσης[2]. Το στρώμα προσρόφησης του επιφανειοδραστικού θεωρείται ως ένα απλό δισδιάστατο πλέγμα στο οποίο υπάρχουν πεπερασμένες θέσεις προσκόλλησης του επιφανειοδραστικού. Βάση κινητικών παραμέτρων η προσρόφηση μοντελοποιείται έτσι ώστε να εκφράζει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης στο πλέγμα[2]. Ο ρυθμός που το επιφανειοδραστικό προσροφάται είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του στην κύρια φάση του διαλύματος και του ποσοστού των κενών θέσεων επιφανειοδραστικού στο πλέγμα. Ενώ ο ρυθμός εκρόφησης είναι ανάλογος του ποσοστού της διεπιφάνειας που είναι καλυμμένη με επιφανειοδραστικό και συμβολίζεται ως θ . Η εξίσωση αυτή της δυναμικής ισορροπίας είναι:

$$k_a c(1 - \theta) = k_d \theta \quad 2-5$$

Όπου k_a και k_d είναι οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα. Ορίζοντας σε αυτό το μοντέλο την μέγιστη συγκέντρωση επιφανειοδραστικού ως $\Gamma_{m,L}$ και τη σταθερά ισορροπίας $K_L = k_a/k_d$, τότε βάσει της προηγούμενης εξίσωσης προκύπτει η εξίσωση Langmuir

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m,L}} = \frac{K_L c}{1 + K_L c} \quad 2-6$$

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις όταν το $K_L c \ll 1$ η κλασματική συγκέντρωση στη διεπιφάνεια είναι καθαρά ανάλογη της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού στην κύρια φάση ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις $K_L c \gg 1$ η κλασματική συγκέντρωση πλησιάζει την μέγιστη που υποδηλώνει πλήρη κάλυψη της διεπιφάνειας[2].

2.2.4 Εξίσωση προσρόφησης Frumkin

Το μοντέλο Langmuir αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται πολύ χάρη στην απλότητα του παρόλα αυτά απαιτούνται πιο ανεπτυγμένα μοντέλα για να ληφθούν υπόψιν φυσικές παράμετροι όπως οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια καθώς επίσης και μεταξύ αυτής και της κύριας φάσης.

Η εξίσωση προσρόφησης Frumkin είναι ένα μοντέλο 3 παραμέτρων το οποίο επίσης σχετίζει την απορρόφηση στην διεπιφάνεια με την συγκέντρωση στην κύρια φάση του διαλύματος[2]. Η κύρια φάση θεωρείται ιδανική σε αντίθεση με την διεπιφάνεια η οποία θεωρείται ως ένα μονοστρωματικό φιλμ πεπερασμένης χωρητικότητας σε επιφανειοδραστικό Γ_m, F (η οποία τιμή αυτή διαφέρει από την αντίστοιχη τιμή του προηγούμενου μοντέλου Langmuir, Γ_m, L) το οποίο επιτρέπει ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ουρών των μορίων του επιφανειοδραστικού ή απωστικές στο μέρος της κεφαλής. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα μόνο μεταξύ ζευγών των προσροφημένων γειτονικών μορίων του επιφανειοδραστικού στη διεπιφάνεια[2].

Οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης σε αυτό το μοντέλο εξαρτώνται από το ποσοστό επικάλυψης της διεπιφάνειας.

$$k_i = \kappa_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) = \kappa_i \exp\left(\frac{-(E_i + \varepsilon_i \theta)}{RT}\right) \quad 2-7$$

Όπου κ_i (i = a or d)

Η εξίσωση της δυναμικής ισορροπίας που προκύπτει από την εξίσωση Langmuir είναι

$$\kappa_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a \theta}{RT}\right) c(1 - \theta) = \kappa_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_d \theta}{RT}\right) \theta \quad 2-8$$

Η όποια εξίσωση οδηγεί στην εξίσωση προσρόφησης Frumkin

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m,F}} = \frac{K_F \exp(-A\theta) c}{1 + K_F \exp(-A\theta) c} \quad 2-9$$

Όπου η σταθερά ισορροπίας K_F και η παράμετρος αλληλεπίδρασης A ορίζονται ως εξής:

$$K_F \equiv \frac{\kappa_a}{\kappa_d} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{RT}\right) \quad 2-10$$

$$A = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{RT} \quad 2-11$$

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης σχετίζεται με την αλλαγή στις ενέργειες προσρόφησης στην διεπιφάνεια. Για $A=0$ οδηγεί στην εξίσωση Langmuir. Για τιμές του $A < 0$, υποδηλώνει πως υπάρχουν ελκτικές δυνάμεις των μορίων της κύριας φάσης και μορίων της διεπιφάνειας ενώ για $A > 0$ η σταθερά ισορροπίας θεωρείται αμελητέα υποδηλώνοντας έτσι απωστικές δυνάμεις μεταξύ κύριας φάσης και διεπιφάνειας[2].

2.2.5 Εξίσωση προσρόφησης Davies

Εκτός από τις ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις που υπάρχουν μεταξύ των μορίων του διαλύματος πρέπει να ληφθούν υπόψιν και τυχόν ηλεκτροστατικές δυνάμεις επίσης. Η κατανομή των ελεύθερων ιόντων σε ένα διάλυμα οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μέσα στο διάλυμα και στην τυχαιότητα λόγω αύξησης της εντροπίας[2]. Ο κύριος όγκος του διαλύματος διατηρείται αφόρτιστος και η διεπιφάνεια η οποία ορίζεται ως το στρώμα του απορροφημένου επιφανειοδραστικού και το στρώμα ανιόντων. Παρόλα αυτά η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου μέσα στην διεπιφάνεια δεν είναι ομοιόμορφη προκαλώντας έτσι τη δημιουργία έξτρα φορτίου δηλαδή δυναμικού στην διεπιφάνεια[2]. Η εξίσωση προσρόφησης Davies είναι ένα μοντέλο δυο παραμέτρων το οποίο σχετίζει την προσρόφηση στην διεπιφάνεια με την συγκέντρωση στην κύρια φάση και με το δυναμικό της διεπιφάνειας. Η κύρια φάση θεωρείται ιδανική ενώ η διεπιφάνεια θεωρείται ως ένα στρώμα τοπικά φορτισμένο με πεπερασμένη χωρητικότητα σε επιφανειοδραστικό $\Gamma_{m,D}$. Η οποία τιμή της χωρητικότητας αυτής διαφέρει επίσης από της τιμές της χωρητικότητας στα δυο προηγούμενα μοντέλα $\Gamma_{m,F}$, $\Gamma_{m,L}$ [2].

Η σταθερά εκρόφησης θεωρείται ως συνάρτηση του δυναμικού της επιφάνειας

$$k_d = \kappa_d \exp\left(\frac{zF\Phi_o}{RT}\right) \quad 2-12$$

Η εξίσωση δυναμικής ισορροπίας γίνεται

$$k_a c(1 - \theta) = \kappa_d \exp\left(\frac{zF\Phi_o}{RT}\right) \theta \quad 2-13$$

Η οποία οδηγεί στην εξίσωση προσρόφησης Davies

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m,D}} = \frac{K_D \exp\left(\frac{-zF\Phi_o}{RT}\right) c}{1 + K_D \exp\left(\frac{-zF\Phi_o}{RT}\right) c} \quad 2-14$$

όπου η σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως $K_D = \frac{\kappa_a}{\kappa_d}$. Όταν $\Phi_o = 0$ οδηγεί στην εξίσωση Langmuir με $K_D = K_L$ και $\Gamma_{m,D} = \Gamma_{m,L}$. Για ασθενή φορτία, το δυναμικό της επιφάνεια είναι γραμμικός ανάλογο με την επιφάνεια κάλυψης του επιφανειοδραστικού και μια διαταραχή στο δυναμικό της επιφάνειας θα οδηγήσει από το μοντέλο Davies στο Frumkin[2].

2.2.6 Εξίσωση προσρόφησης Frumkin - Davies

Παρόλο που το μοντέλο Davies λαμβάνει υπόψιν του ηλεκτροστατικής φύσης αλληλεπιδράσεις, δεν περιλαμβάνει όμως τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται ένα μοντέλο που συνδυάζει τα δυο προηγούμενα. Η βασική διαφορά είναι πως στο συνδυαστικό μοντέλο αλλάζοντας κατάλληλα την παράμετρο αλληλεπίδρασης A του μοντέλου Langmuir επιτρέπει στο επιφανειοδραστικό να έχει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις καθώς και διαμοριακές δυνάμεις[2]. Ο κύριος όγκος θεωρείται ιδανικός και η διεπιφάνεια είναι ένα στρώμα τοπικά φορτισμένο πεπερασμένης χωρητικότητας σε επιφανειοδραστικό $\Gamma_{m,C}$. (και σε αυτή την περίπτωση είναι διαφορετική η τιμή της από τα τρία προηγούμενα μοντέλα)[2].

Συνδυάζοντας τα δυο προηγούμενα μοντέλα η εξίσωση δυναμικής ισορροπίας γίνεται :

$$\kappa_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a \theta}{RT}\right) c (1 - \theta) = \kappa_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_d \theta}{RT}\right) \exp\left(\frac{zF\Phi_o}{RT}\right) \theta \quad 2-15$$

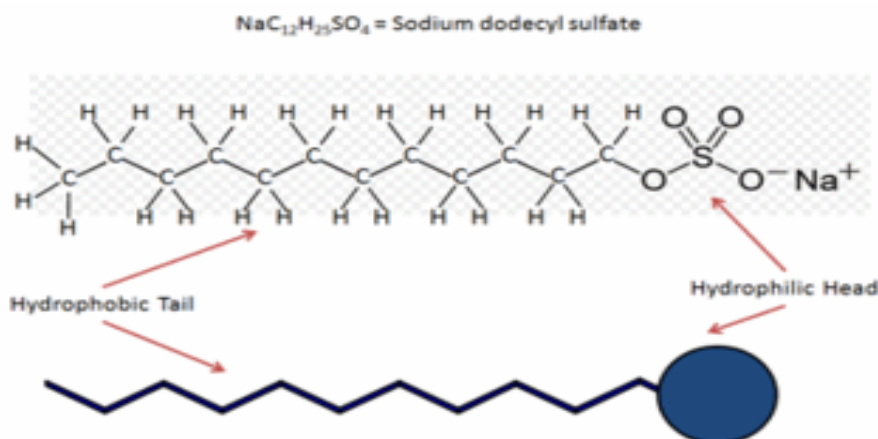
Η οποία οδηγεί στην εξίσωση προσρόφησης του συνδυαστικού μοντέλου

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m,C}} = \frac{K_C \exp(-A\theta) \exp\left(\frac{-zF\Phi_o}{RT}\right) c}{1 + K_C \exp(-A\theta) \exp\left(\frac{-zF\Phi_o}{RT}\right) c} \quad 2-16$$

Όπου η σταθερά ισορροπίας K_C ορίζεται από την εξίσωση σταθεράς Frumkin και η παράμετρος A από την εξίσωση Frumkin[2].

2.3 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

Πρόκειται για το πιο κοινό και διαδεδομένο επιφανειοδραστικό, είναι μια οργανική ένωση με φόρμουλα $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$. Ανήκει στη κατηγορία των Anionic Surfactants, και χρησιμοποιείται ως παράγοντας διαβροχής, σε προϊόντα καθαρισμού και υγιεινής καθώς και στη φαρμακευτική και χημική βιομηχανία.



Εικόνα 2-11: Δισδιάστατη δομή του επιφανειοδραστικού SDS

Οι εφαρμογές του SDS είναι κυρίως σε είδη καθαρισμού καθώς είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη απομάκρυνση υπολειμμάτων ελαίων. Για παράδειγμα βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε βιομηχανικά προϊόντα που έχουν να κάνουν με απολίπανση κινητήρων, καθαριστικά δαπέδου, σαπούνια καθαρισμού. Ακόμα και σε οικιακό πλαίσιο, το επιφανειοδραστικό SDS είναι τόσο κοινό που βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα χημικά προϊόντα ενός σπιτιού, όπως στις οδοντόκρεμες, στα σαμπουάν, και γενικότερα στα είδη υγιεινής και καθαρισμού.

Ακόμα γίνεται η χρήση του σε διάφορους τομείς της ιατρικής. Χρησιμοποιείται συνήθως για να βοηθήσει την λύση κυττάρων κατά την εξαγωγή του DNA, και στην μετουσίωση των πρωτεϊνών για τη προετοιμασία πριν τη διαδικασία της ηλεκτροφόρησης. Επίσης το SDS χρησιμοποιείται σε μια βελτιωμένη τεχνική για την προετοιμασία δειγμάτων ιστών εγκεφάλου για μελέτη με τη διαδικασία της οπτικής μικροσκοπίας[9].

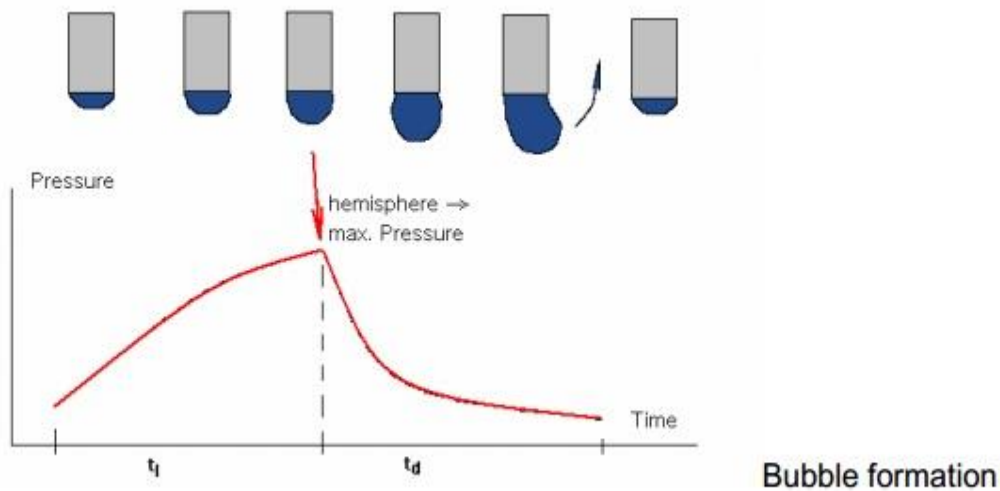
3. Πειραματική Διαδικασία

Σε αυτή την ενότητα της εργασίας θα παρουσιαστεί η πειραματική διαδικασία ο πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε και η πειραματική διάταξη.

3.1 Μέθοδος Μέγιστης Πίεσης Φυσαλίδας (Maximum Bubble Pressure Method-MBPM)

Η μέθοδος αυτή προτάθηκε πρώτη φορά το 1851 (*M. Simon , Recherches Sur La Capillarite , Ann. Chim. Phys.*), για τη μέτρηση της επιφανειακής τάσης των υγρών. Διάφορα πειραματικά όργανα δημιουργήθηκαν εκείνη την εποχή , παρόλα αυτά ο δύσκολος χειρισμός τους και η χαμηλή ακρίβεια τους τα καθιστούσε μη αποδεκτά. Στις μέρες μας με τους σύγχρονους και ακριβείς αισθητήρες πίεσης η μέθοδος αυτή έχει οδηγήσει στη δημοσίευση εκατοντάδες επιστημονικά άρθρα[10].

Η αρχή της μεθόδου MBPM, βασίζεται στη μέτρηση της μέγιστης πίεσης μιας φυσαλίδας η οποία δημιουργείται στην άκρη ενός τριχοειδούς σωλήνα ο οποίος είναι βυθισμένος στο υγρό προς μέτρηση. Όταν μια φυσαλίδα δημιουργείται στην άκρη ενός τριχοειδούς σωλήνα η ακτίνα καμπυλότητας της μικραίνει έως ότου σχηματιστεί ένα ημισφαίριο και στη συνέχεια μεγαλώνει για λίγο ακόμα. Επομένως η μέγιστη πίεση της φυσαλίδας επιτυγχάνεται όταν αυτή είναι σαν ημισφαίριο.



Εικόνα 3-1: Απεικόνιση σχηματισμού φυσαλίδας συναρτήσει της πίεσης

Όταν η φυσαλίδα φτάσει τη μέγιστη πίεση, τότε μεγαλώνει γρήγορα, αποκολλάται από τον σωλήνα και μια καινούργια φυσαλίδα αρχίζει να δημιουργείται.

Η επιφανειακή τάση υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Laplace, η εσωτερική πίεση μιας σφαιρικής φυσαλίδας εξαρτάται από την ακτίνα καμπυλότητας και από την επιφανειακή τάση. Θεωρώντας την ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα ως ακτίνα καμπυλότητας η εξίσωση είναι:

$$P_{max} = 2\gamma/r \quad 3-1$$

Όταν ο τριχοειδής σωλήνας είναι βυθισμένος σε υγρό σε βάθος h , η υδροστατική πίεση υπολογίζεται από τη σχέση :

$$P_{max} = \frac{2\gamma}{r} + \rho gh \quad 3-2$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα του υγρού και g η σταθερά της βαρύτητας. Ο χρόνος από το ξεκίνημα της δημιουργίας της φυσαλίδας μέχρι τη στιγμή που αποκτά τη μέγιστη πίεση, ονομάζεται *lifetime* και συμβολίζεται ως t_l , και το υπόλοιπο του χρόνου μέχρι η φυσαλίδα να αποκολλήσει από τον σωλήνα ονομάζεται *deadtime* t_d . Το άθροισμα των δυο χρόνων αυτών αποτελούν το συνολικό χρόνο της φυσαλίδας $t_b = t_l + t_d$ [10].

3.2 Πειραματικός εξοπλισμός

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το тенσιόμετρο BP50 της Kruss με τα εξής τεχνικά χαρακτηριστικά

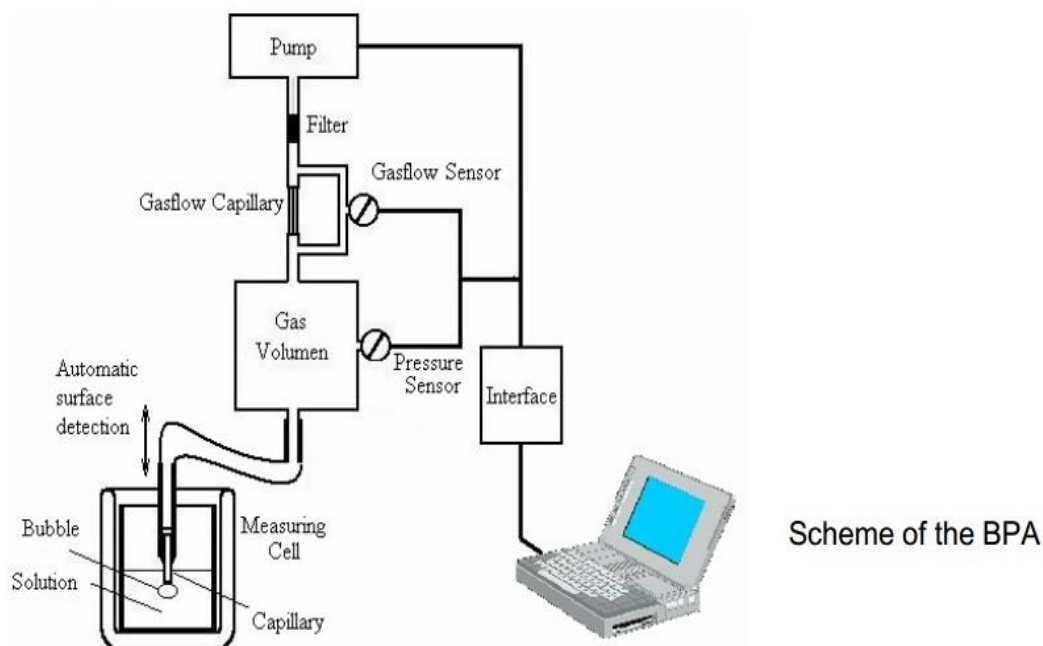
Technical data

Measuring range	15 to 100 mN/m
Surface tension	5 to 95 °C
Temperature	
Resolution	
Surface tension	0.1 mN/m
Temperature	0.1 °C
Surface age	15 to 16,000 ms

Επίσης για την ακριβή μέτρηση των δόσεων SDS χρησιμοποιήθηκε ζυγαριά ακριβείας της τάξης του χιλιοστού καθώς και για την ανάμειξη του δείγματος με το SDS έγινε χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Το тенσιόμετρο λειτουργούσε μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή του εργαστηρίου και τα δεδομένα αποθηκεύονταν σε πραγματικό χρόνο μέσα από το λογισμικό της Kruss το LabDesk.

3.3 Πειραματική Διάταξη

Η αντλία παράγει μια συνεχή ροή αερίου, η οποία μετρείται από τον αισθητήρα ροής (flow sensor). Ο σωλήνας ροής (Gasflow Capillary) μαζί με το δοχείο (Gas Volume) προκαλούν την ομαλή δημιουργία φυσαλίδων. Ο αισθητήρας πίεσης μετρά την πίεση στο δοχείο (gas volume), η οποία είναι ανάλογη με τη μέγιστη πίεση στον τριχοειδή σωλήνα. Η αντλία και οι δυο αισθητήρες ελέγχονται από μια ηλεκτρονική πλακέτα[10]. Ο υπολογιστής του εργαστηρίου συνδεδεμένος στο тенσιόμετρο συγκεντρώνει τα δεδομένα και υπολογίζει την επιφανειακή τάση και διάφορα άλλα δεδομένα και τα παρουσιάζει σε πραγματικό χρόνο.



Εικόνα 3-2: Σχεδιαστική απεικόνιση του πειραματικού οργάνου

3.4 Πειραματική Διαδικασία

3.4.1 Οργάνωση Πειραματικών Μετρήσεων

Έγιναν τρεις βασικές ομάδες μετρήσεων, με περαιτέρω μετρήσεις η καθεμία, σε δείγμα νερού 100ml.

1. Απιονισμένο Νερό
2. Απιονισμένο Νερό και NaCl
3. Νερό Βρύσης

Σε κάθε κατηγορία μετρήσεων προστέθηκαν έξι **δόσεις** SDS για να επιτευχθούν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις SDS στο δείγμα. Παρουσιάζεται πίνακας με τις αναλυτικές δόσεις και συγκεντρώσεις SDS.

Μετρήσεις	Συγκέντρωση SDS (g/L)	Δόση SDS g στα 100ml
1 ^η	0,05	0,005
2 ^η	0,1	0,005
3 ^η	0,25	0,015
4 ^η	0,5	0,025
5 ^η	1	0,05
6 ^η	1,5	0,05

Στην πρώτη ομάδα μετρήσεων έγιναν στο σύνολο επτά μετρήσεις. Η πρώτη μέτρηση ήταν στο καθαρό δείγμα απιονισμένου νερού των 100ml και στη συνέχεια έγιναν έξι ακόμα μετρήσεις προσθέτοντας στην ουσία κάθε δόση SDS. Το δείγμα

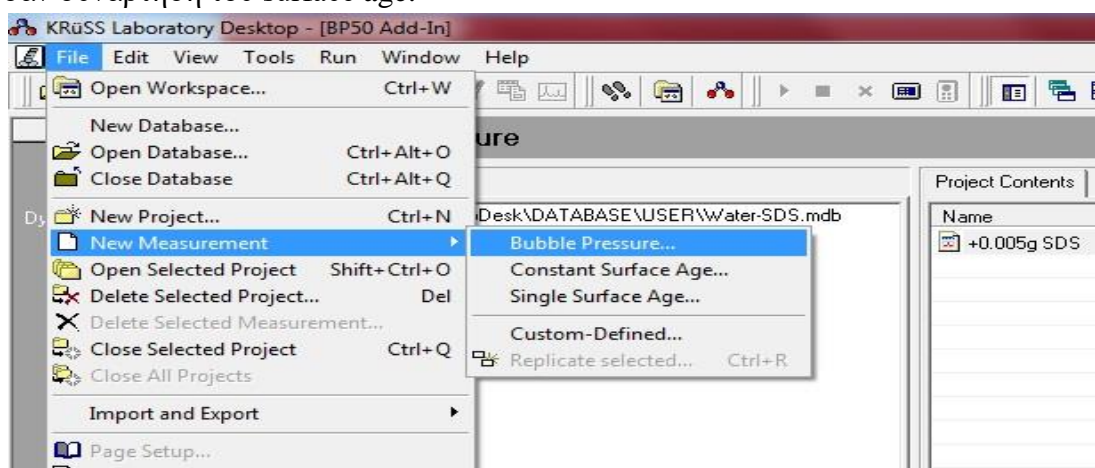
πριν τη πρώτη μέτρηση καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό και ακετόνη. χρησιμοποιήθηκε επίσης καινούριος τριχοειδής σωλήνας και έγινε το καλιμπράρισμα του тенσιόμετρου όπως ακριβώς προβλέπει το εγχειρίδιο χρήσης του. Στη δεύτερη ομάδα μετρήσεων προστέθηκε 0,146g NaCl στο δείγμα των 100ml απιονισμένου νερού ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση NaCl των 25mM. (όπου 1mol NaCl : 58.44g και mM (millimolar) : 10^0 mol/m^3) Επίσης το γυάλινο δοχείο καθαρίστηκε αναλόγως πριν την πρώτη μέτρηση. Τέλος στην τρίτη ομάδα μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης σαν δείγμα και προστέθηκαν αντίστοιχα οι έξι δόσεις SDS όπως υποδηλώνει ο πίνακας.

3.4.2 Μέτρηση της Δυναμικής Επιφανειακής Τάσης με το тенσιόμετρο BP50

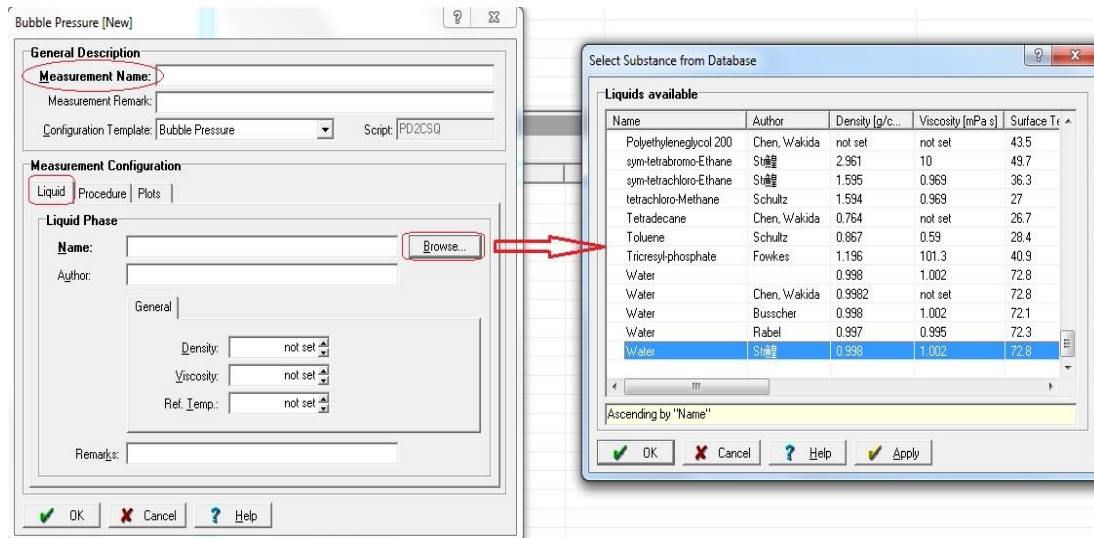
Υπολογίζεται στην ουσία το έργο που χρειάζεται για να αυξηθεί για συγκεκριμένο ποσό μια δεδομένη επιφάνεια (μονάδες μέτρησης: mN/m millinewton/metre). Με τη μέθοδο bubble pressure το έργο αυτό προσφέρεται μέσα από την πίεση που απαιτείται για να αυξηθεί το μέγεθος της φυσαλίδας και η επιφανειακή τάση υπολογίζεται μέσω αυτής της μεθόδου.

Surface age: ορίζεται ως ο χρόνος από την από την αποκόλληση της φυσαλίδας, ο οποίος συμπίπτει με τον χρόνο δημιουργίας της καινούριας φυσαλίδας, έως τον χρόνο που θα επιτευχθεί η μέγιστη πίεση στη φυσαλίδα. Ο αισθητήρας πίεσης καταγράφει την πίεση μέσα στη φυσαλίδα. Η μέγιστη πίεση συμβαίνει την στιγμή που η διάμετρος της φυσαλίδας είναι ακριβώς ίση με την διάμετρο του τριχοειδούς σωλήνα. Πρόκειται δηλαδή για τον χρόνο που η φυσαλίδα είναι εκτιθέμενη στο νερό ως τη στιγμή που επιτυγχάνεται η μέγιστη πίεση.

Το тенσιόμετρο προσφέρει τρεις μεθόδους για την καταγραφή της επιφανειακής τάσης *Bubble Pressure*, *Constant Surface Age* και *Single Surface Age*. Οι μετρήσεις γίναν με τη χρήση της πρώτης μεθόδου κατά την οποία η επιφανειακή τάση μετριέται σαν συνάρτηση του surface age.



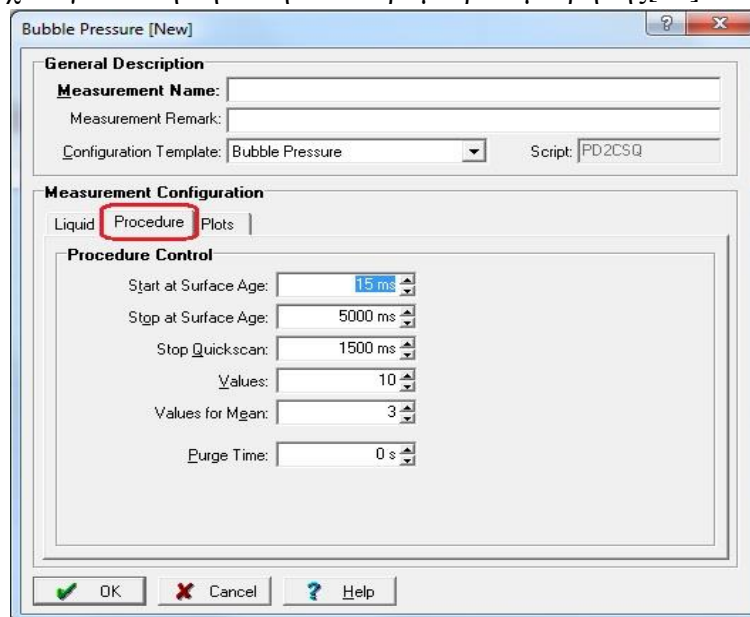
Εικόνα 3-3: Επιλογή νέας μέτρησης με τη μέθοδο MBPM



Εικόνα 3-4: Επιλογή του επιθυμητού υγρού προς μέτρηση

Αφού έχει γίνει η επιλογή της μεθόδου *Bubble Pressure*, δίνεται η κατάλληλη ονομασία στην μέτρηση και επιλέγεται στην καρτέλα *Liquid Tab* το επιθυμητό μέσο προς μέτρηση.

Στη συνέχεια γίνεται η δήλωση των παραμέτρων μέτρησης[11].



Εικόνα 3-5: Δήλωση παραμέτρων μέτρησης

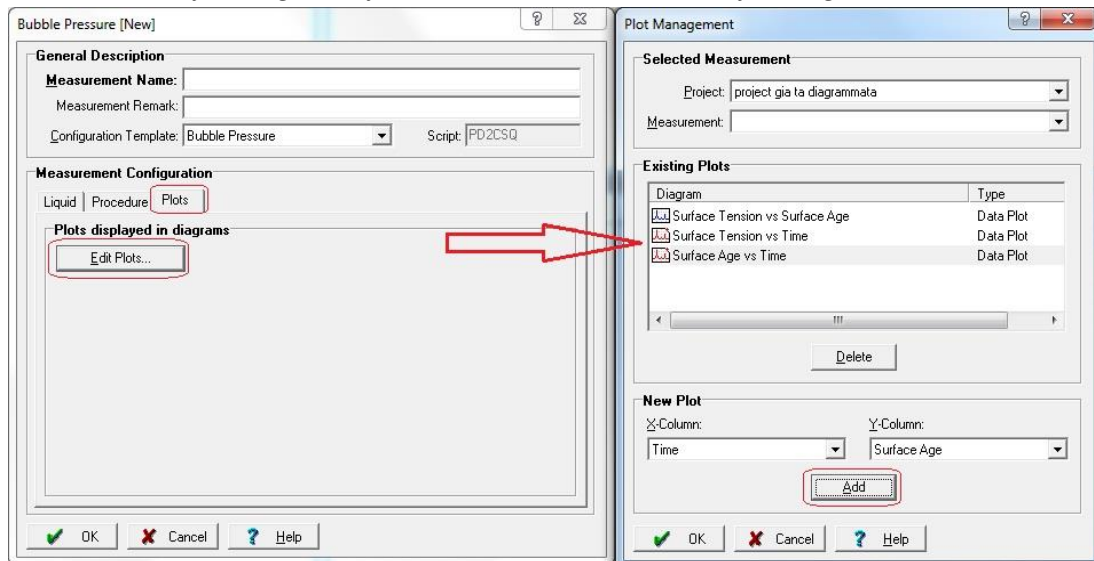
Start/Stop at surface age: δηλώνει τον αρχικό και τελικό χρόνο αντίστοιχα της μέτρησης της επιφανειακής τάσης[11].

Stop Quickscan: Η τιμή της παραμέτρου αυτής ορίζει τον surface age της φυσαλίδας μέχρι τον οποίον το σύστημα πετυχαίνει με ακρίβεια την επιθυμητή τιμή (Quick-Scan mode). Μετά από αυτή την τιμή ο ρυθμός παραγωγής των φυσαλίδων σταδιακά μειώνεται συνεχώς (Float mode). Με αποτέλεσμα οι τυχόν επιθυμητές τιμές για το surface age της φυσαλίδας να πραγματοποιούνται προσεγγιστικά, μειώνοντας όμως τον συνολικό χρόνο της μέτρησης[11].

Values for Mean: καθορίζει τον αριθμό των μετρήσεων με τις οποίες θα υπολογιστεί ο αριθμητικός μέσος όρος για να υπολογιστεί η τιμή της επιφανειακής τάσης[11].

Purge Time: Πριν από κάθε καινούρια μέτρηση ο τριχοειδής σωλήνας πρέπει να καθαριστεί εσωτερικά από μια απότομη ροή αέρα ώστε να μην περιέχει τυχόν υπολειμματικές ποσότητες υγρού. Η παράμετρος αυτή ορίζει την διάρκεια αυτής της διαδικασίας[11].

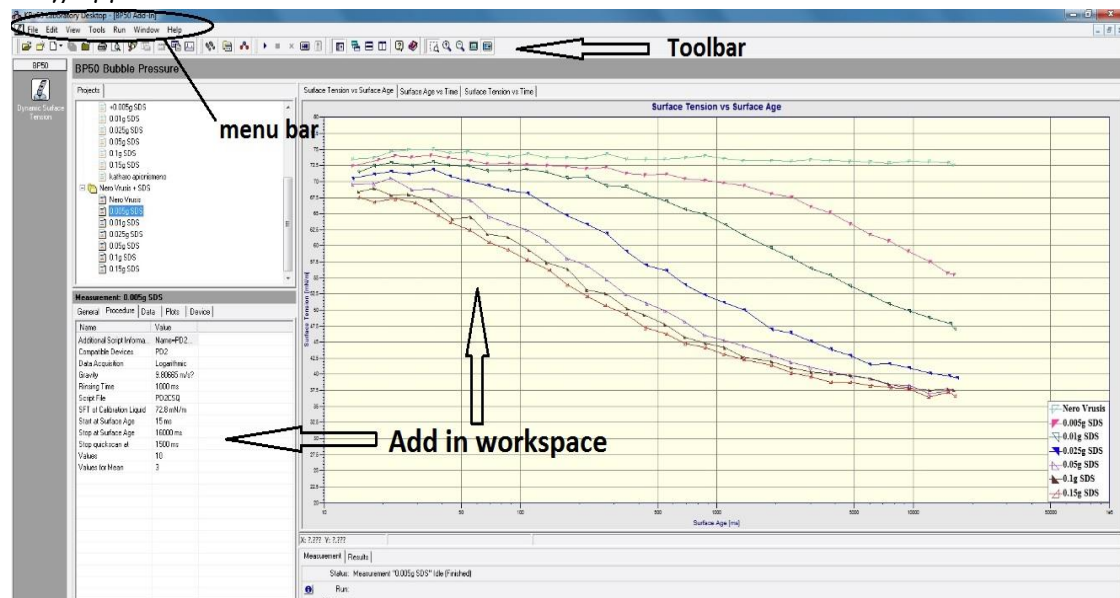
Ακόμα γίνεται η προθήκη περαιτέρω διαγραμμάτων (εκτός του default *Surface Tension vs Surface Age*) *Surface Tension vs Time* και *Surface Age vs Time*



Εικόνα 3-6: Προσθήκη διαγραμμάτων

4. Αποτελέσματα Μετρήσεων

Αφού έχουν γίνει οι απαραίτητες ρυθμίσεις στο LabDesk, τα αποτελέσματα καταγράφονται και παρουσιάζονται στο user interface του κυρίως με τη μορφή διαγραμμάτων.



Εικόνα 4-1: Το περιβάλλον του LabDesk

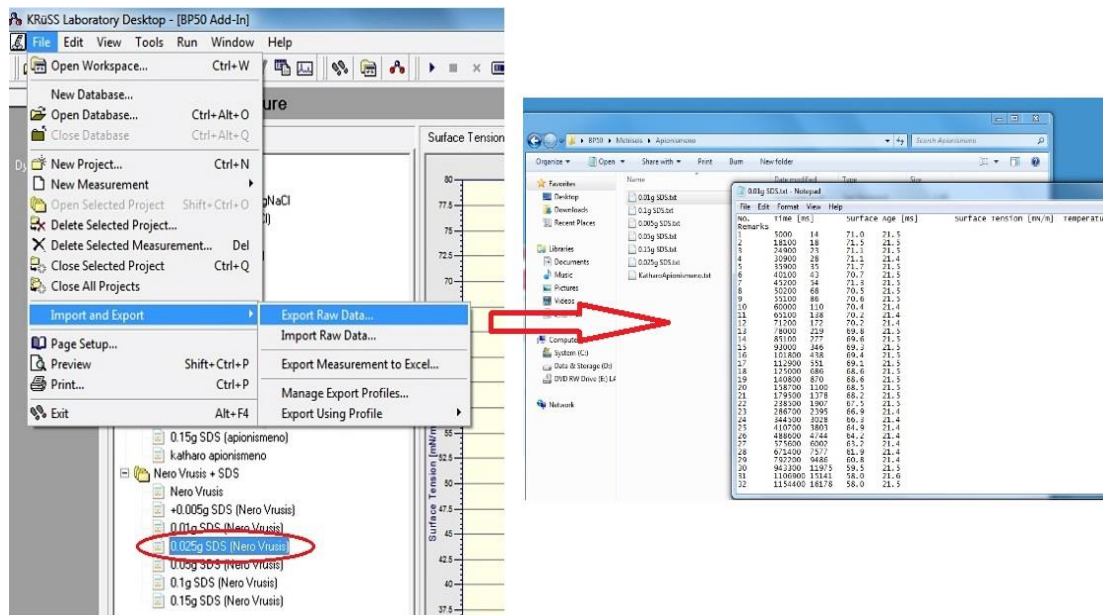
Εκτός από την κύρια περιοχή των διαγραμμάτων στην οποία παρουσιάζονται οι μετρήσεις μέσα από γραφήματα μέσα από το LabDesk επιτρέπεται η προβολή και πρόσβαση στα καθαρά δεδομένα των μετρήσεων.

The close-up screenshot shows the data table for a measurement of 0.005g SDS. The table has the following columns: No., Time [ms], Surface Age [ms], Surface Tension, Temperature, and Remarks. The data is as follows:

No.	Time [ms]	Surface Age [ms]	Surface Tension	Temperature	Remarks
1	5800	14	72.5	18.0	
2	20200	19	73.4	18.2	
3	28400	23	74.0	18.2	
4	34700	28	73.8	18.2	
5	40200	35	74.1	18.2	
6	45600	43	73.7	18.3	
7	50400	56	73.3	18.2	
8	55200	68	72.8	18.2	
9	59800	88	72.9	18.2	
10	64600	108	72.6	18.2	
11	69800	137	72.5	18.2	
12	75400	173	72.3	18.2	

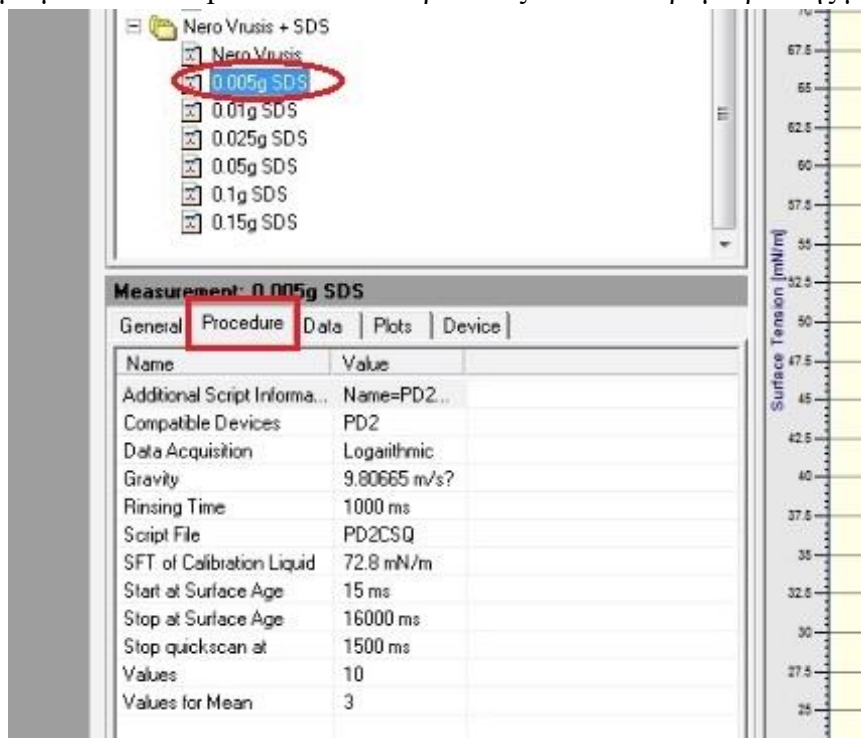
Εικόνα 4-2: Καρτέλα των δεδομένων από μια μέτρηση

Σε περίπτωση που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία γίνεται το export των δεδομένων σε αρχείο μορφής .txt. Επιλέγοντας κάθε φορά την μέτρηση της οποίας απαιτούνται τα δεδομένα, μέσα από το Menu Bar → File → Import and Export → Export Raw Data



Εικόνα 4-3: Εξαγωγή δεδομένων μέτρησης

Ακόμα μέσα από το procedure tab παρουσιάζονται οι παράμετροι της μέτρησης

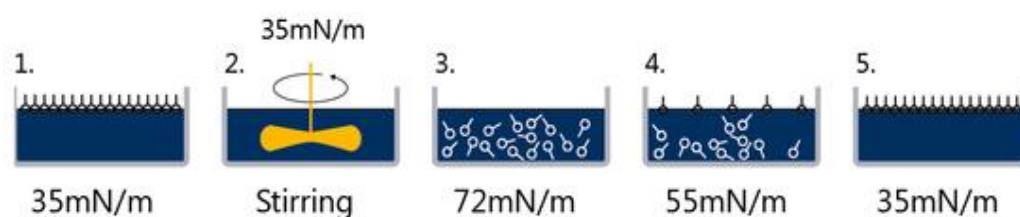


Εικόνα 4-4: Καρτέλα παραμέτρων/ρυθμίσεων μέτρησης

4.1 Γενικότερα Αποτελέσματα

Παρακάτω θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την γενικότερη συμπεριφορά και των τριών δειγμάτων.

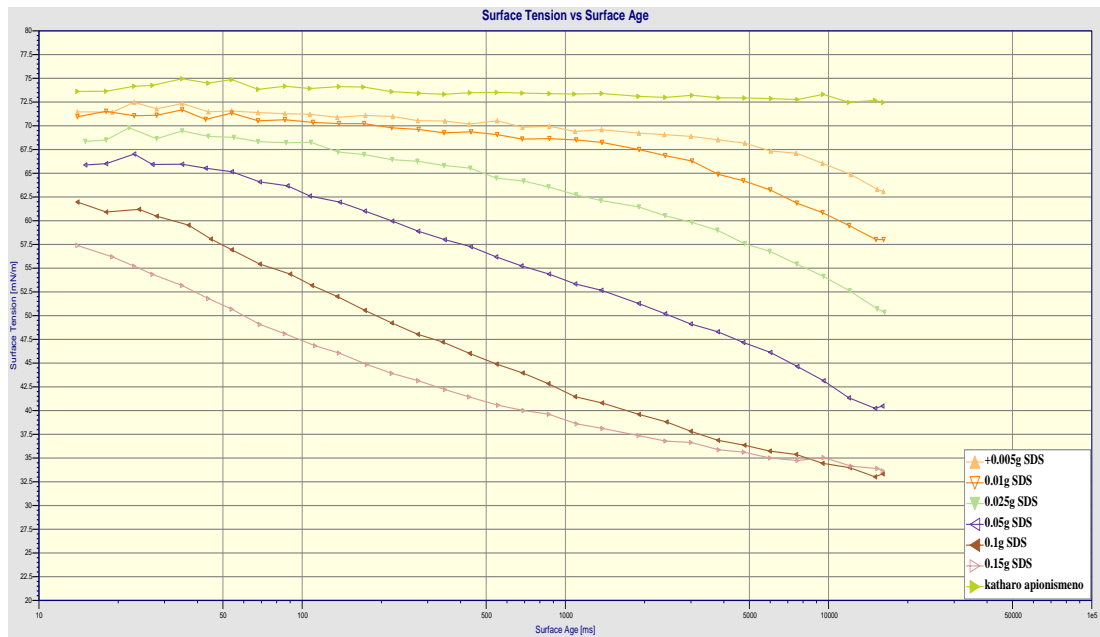
- Βάσει των διαγραμμάτων είναι φανερό πως με κάθε δόση SDS η επιφανειακή τάση μειώνεται και για μεγάλες συγκεντρώσεις φτάνει την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων.
- Ακόμα η πρώτη μέτρηση κάθε ομάδας μετρήσεων δείχνει πως η επιφανειακή τάση του εκάστοτε δείγματος μένει σταθερή, ανεξάρτητη δηλαδή από τον χρόνο έκθεσης της φυσαλίδας στο δείγμα υποδηλώνοντας έτσι πως ο καθαρισμός του γυάλινου δοχείου έγινε σωστά και πως το δείγμα δεν περιείχε ουσίες που θα μπορούσαν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα.
- Γίνεται φανερό σε όλα τα διαγράμματα η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης με το surface age καθώς για μικρούς χρόνους, συνήθως < 500 ms, οι τιμές των δεδομένων διαφέρουν αρκετά από τις τιμές της επιφανειακής τάσης προς το τέλος κάθε μέτρησης για χρόνος surface age > 5000 ms. Εκφράζεται έτσι η δυναμική σχέση του επιφανειοδραστικού στο δείγμα καθώς απαιτείται ορισμένος χρόνος για να «διαχυθεί» το SDS από τον κύριο όγκο του νερό στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας [12]. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος έκθεσης της φυσαλίδας στο δείγμα τόσο πιο έγκυρη η τιμή της επιφανειακής τάσης.



- Παρατηρείται επίσης πως τα διαγράμματα τείνουν προς μία κάποια τιμή συγκέντρωσης αλλά λόγω του εργαστηριακού/κατασκευαστικού περιορισμού του тенσιόμετρου ο μέγιστος χρόνος surface age δεν γίνεται να υπερβεί τα 16000ms. Μη επιτρέποντας έτσι στον χρήστη να μελετήσει τι γίνεται σε μεγαλύτερους χρόνους.

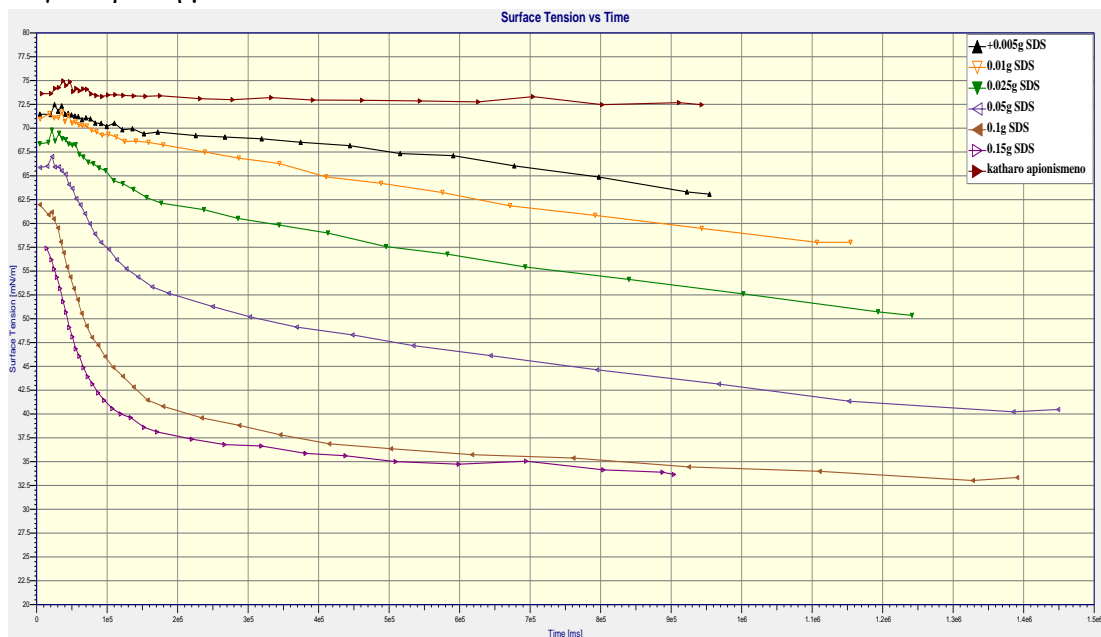
4.1.1 Α Πρώτη ομάδα μετρήσεων – Απιονισμένο Νερό

Έγιναν στο σύνολο επτά μετρήσεις, η πρώτη για το καθαρό απιονισμένο δείγμα νερού και στη συνέχεια προστέθηκαν έξι δόσεις SDS.



Διάγραμμα 4-1: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού (Surface Tension vs Surface Age)

Κάθε δόση SDS μειώνει την επιφανειακή τάση. Στις δυο τελευταίες μετρήσεις για συγκεντρώσεις 0.1g και 0.15g στα 100ml φαίνεται να τείνουν στην κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων.

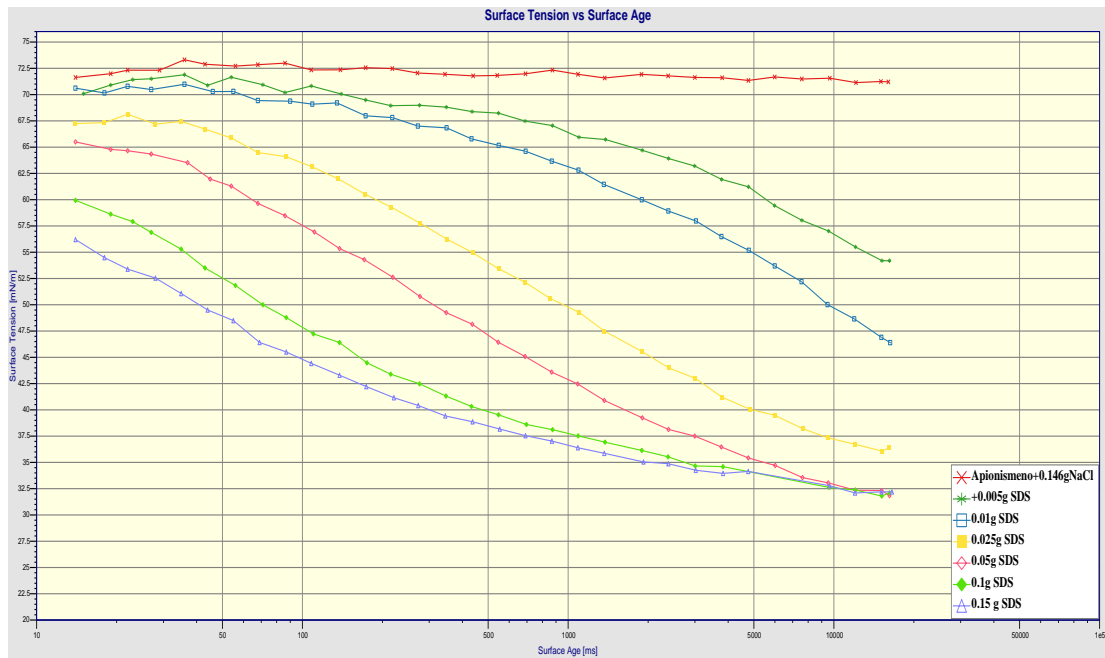


Διάγραμμα 4-2: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού (Surface Tension vs Time)

Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης με τον πραγματικό χρόνο της μέτρησης. Συνήθως κυμαίνονταν στα 20-30 λεπτά.

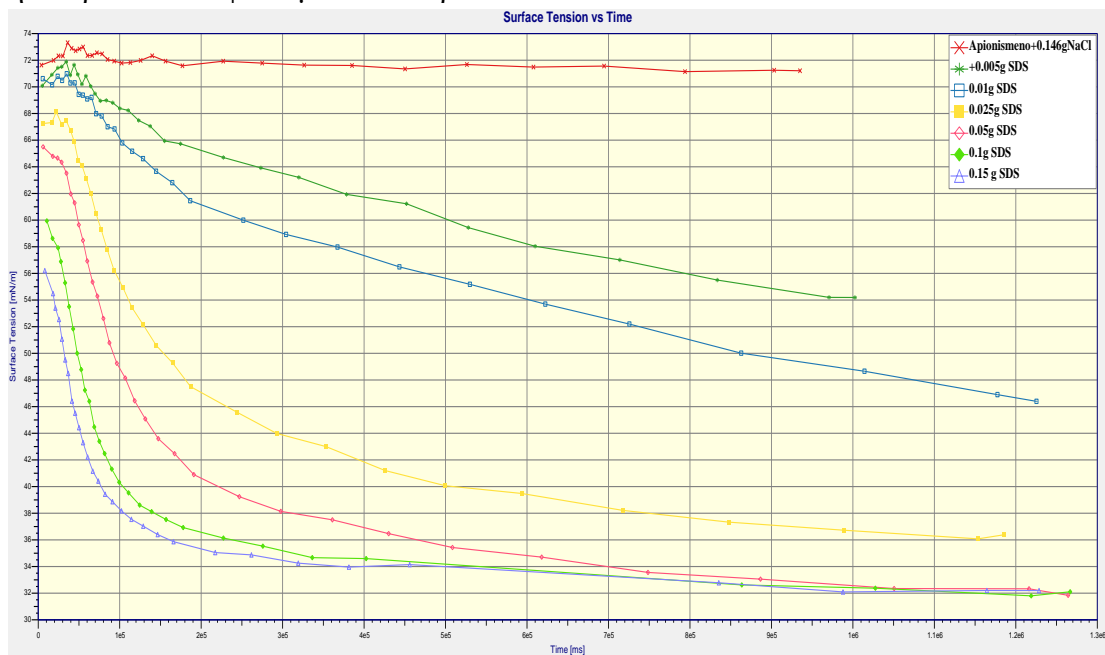
4.1.2 Δεύτερη ομάδα μετρήσεων – Απιονισμένο Νερό και NaCl

Έγιναν στο σύνολο επτά μετρήσεις, η πρώτη έγινε σε δείγμα απιονισμένου νερού 100ml όπου προστέθηκαν 0.146g NaCl, και στη συνέχεια οι υπόλοιπες έξι μετρήσεις.



Διάγραμμα 4-3: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού και NaCl (Surface Tension vs Surface Age)

Είναι ξεκάθαρο πως με την προσθήκη του NaCl η επιφανειακή τάση μειώνεται πιο γρήγορα. Η μείωση αυτή συμβαίνει και σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Η επίδραση αυτή του αλατιού οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις καθώς και στα ηλεκτροστατικά φαινόμενα που προκαλεί.

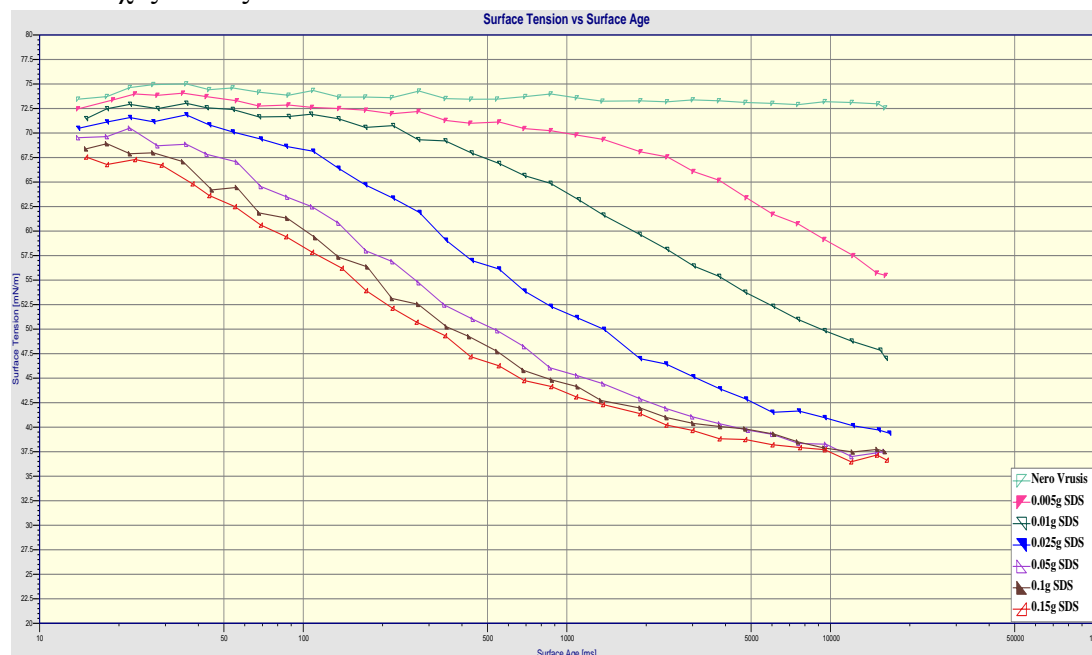


Διάγραμμα 4-4: Διάγραμμα μετρήσεων Απιονισμένου Νερού και NaCl (Surface Tension vs Time)

Η πτώση της επιφανειακής τάσης συμβαίνει σε πιο μικρές συγκεντρώσεις, από την δεύτερη ακόμα δόση SDS, και για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η πτώση αυτή είναι ακόμα πιο ραγδαία.

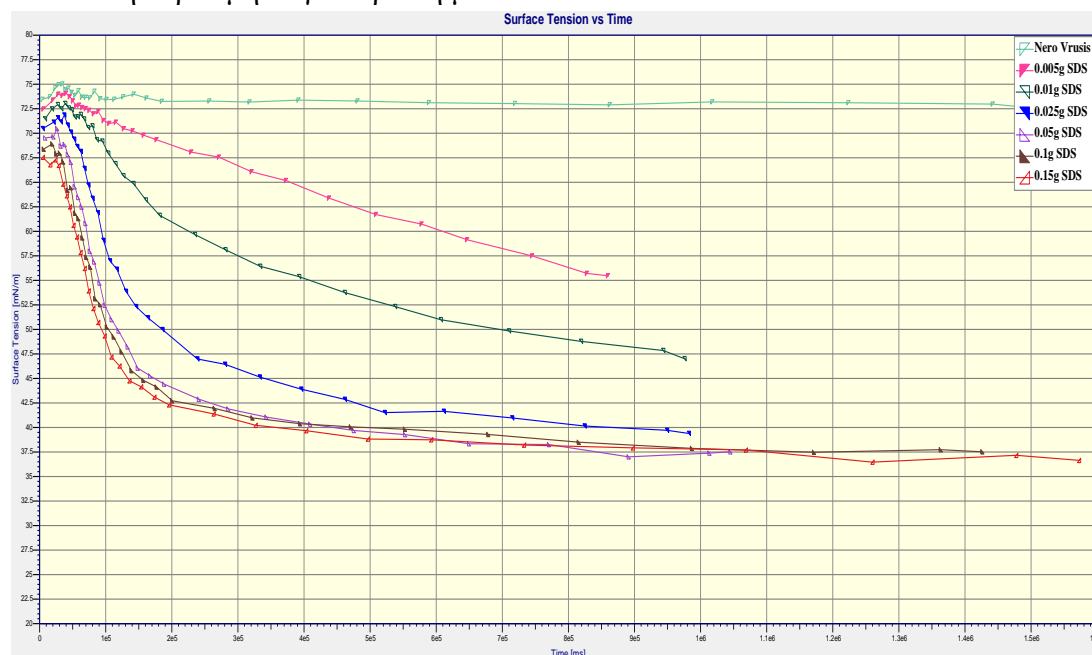
4.1.3 Τρίτη ομάδα μετρήσεων – Νερό Βρύσης

Πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο επτά μετρήσεις. Η πρώτη μέτρηση έγινε σε δείγμα νερού βρύσης 100ml. Στις υπόλοιπες έξι μετρήσεις προστέθηκαν οι αντίστοιχες δόσεις SDS.



Διάγραμμα 4-5: Διάγραμμα μετρήσεων Νερού βρύσης (Surface Tension vs Surface Age)

Παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με το διάλυμα «Απιονισμένου + NaCl» αφού η επιφανειακή τάση μειώνεται επίσης για μικρές συγκεντρώσεις και πιο γρήγορα. Από την τρίτη δόση φαίνεται πως η συγκέντρωση επιφανειοδραστικού τείνει στην κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων.



Διάγραμμα 4-6: Διάγραμμα μετρήσεων Νερού Βρύσης (Surface Tension vs Time)

Η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης με τον πραγματικό χρόνο μέτρησης έχει αναμενόμενη μορφή καθώς για μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει μια μικρή

πτώση/κλίση της επιφανειακής τάσης ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η πτώση στις τιμές της επιφανειακής τάσεις, εκδηλώνεται πιο «βίαια».

4.2 Σύγκριση διαγραμμάτων για τις ίδιες συγκεντρώσεις SDS

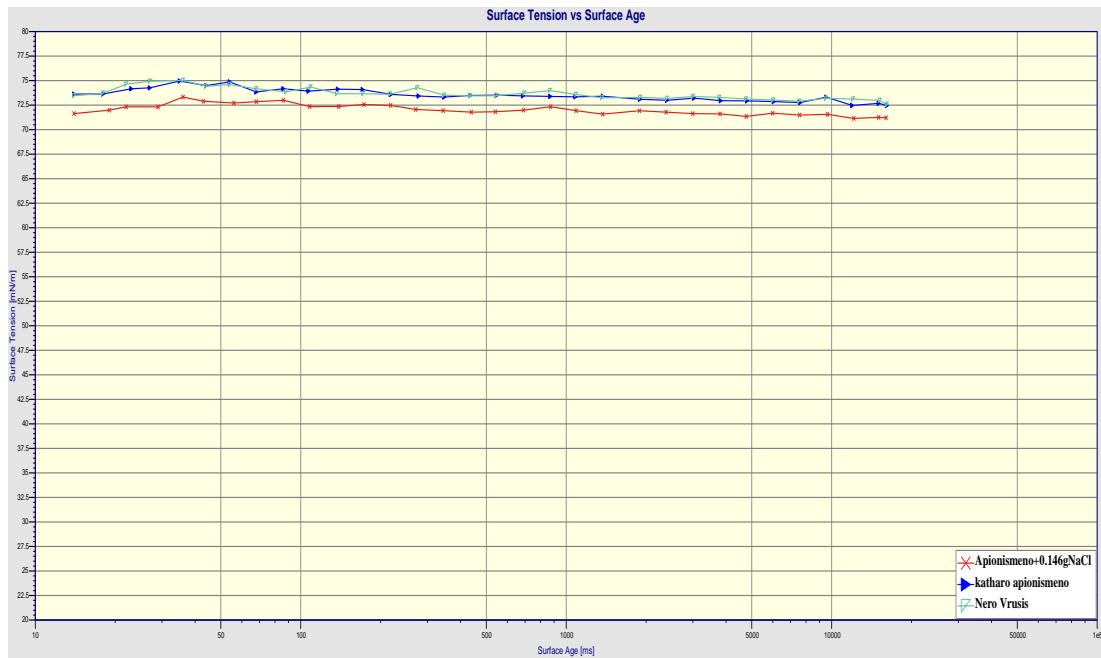
Παρουσιάζονται επτά διαγράμματα ένα για κάθε συγκέντρωση SDS, που περιλαμβάνουν και τις τρεις κατηγορίες μετρήσεων.

Κάθε ομάδα μετρήσεων αποτελείται από επτά μετρήσεις, μια αρχική όπου το δείγμα είναι καθαρό από το επιφανειοδραστικό και από τις υπόλοιπες έξι μετρήσεις μια για κάθε δόση SDS.

- Συγκρίνοντας τα διαγράμματα βάσει των ίδιων συγκεντρώσεων γίνεται ξεκάθαρο πως το δείγμα του απιονισμένου νερού είναι το λιγότερο επιρρεπές στο επιφανειοδραστικό. Προβάλλει μεγαλύτερη δυσκολία στην μείωση της επιφανειακής του τάσης πράγμα που οφείλεται στο γεγονός πως σε αυτό το δείγμα χωρίς την παρουσία NaCl το ηλεκτροστατικό στρώμα που σχηματίζεται έχει μεγαλύτερο πάχος κι έτσι το επιφανειοδραστικό συναντά μεγαλύτερη αντίσταση προκειμένου να προσροφηθεί στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας.
- Μετά από την πρώτη δόση SDS φαίνεται πως τα δείγματα των *Απιονισμένο+NaCl* και *Νερού βρύσης* έχουν κοινή σχετικά συμπεριφορά. Πράγμα αναμενόμενο καθώς η ποσότητα του αλατιού που προστέθηκε στο απιονισμένο νερό ήταν τόση ώστε το δείγμα αυτό να έχει παρόμοιες ηλεκτροστατικές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, με το νερό βρύσης.
- Το δείγμα του νερού φαίνεται επίσης πως για μικρούς χρόνους *surface age* είναι το πιο ανεπηρέαστο σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα παρόλο που στο τέλος των μετρήσεων οι τιμές της επιφανειακής τάσης είναι παρόμοιες με αυτές του αλατοδιαλύματος. Η «αδράνεια» αυτή του δείγματος ίσως οφείλεται στο γεγονός πως το δείγμα του νερού βρύσης περιέχει κι άλλες ουσίες οι οποίες επηρεάζουν τη συμπεριφορά του επιφανειοδραστικού.

4.2.1 Πριν Προστεθούν οι δόσεις SDS

Είναι η πρώτη μέτρηση του δείγματος για κάθε ομάδα μετρήσεων

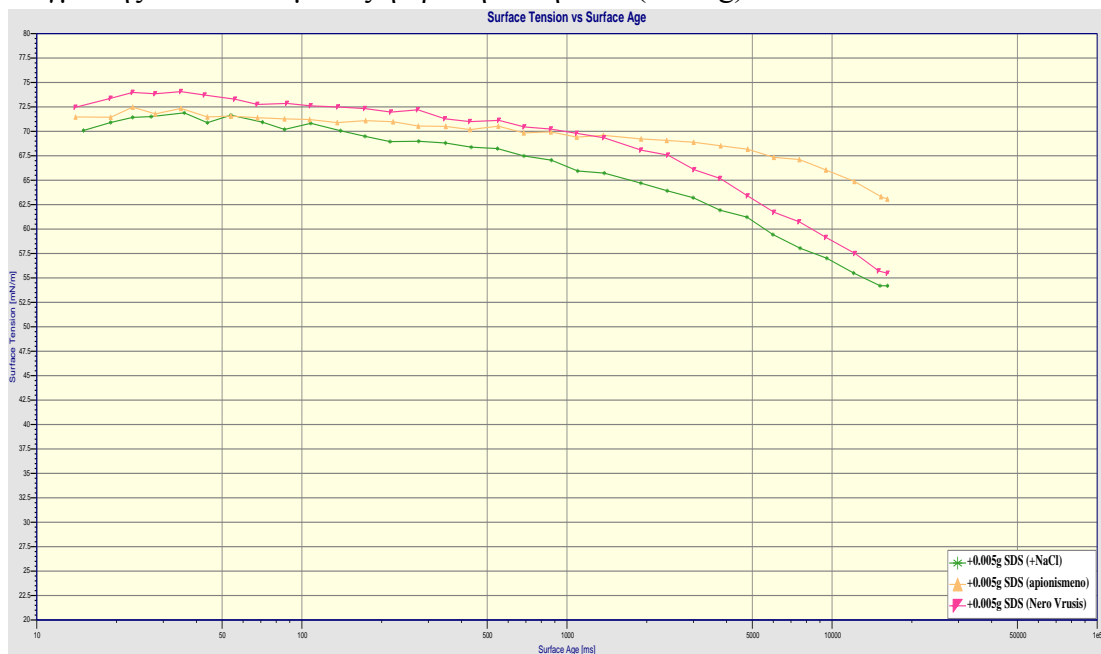


Διάγραμμα 4-7: Διάγραμμα πρώτης μέτρησης δείγματος

Και στις τρεις ομάδες μετρήσεων η πρώτη μέτρηση είναι σταθερή και ανεξάρτητη του χρόνου έκθεσης της φυσαλίδας. Στο δείγμα με το αλάτι η επιφανειακή τάση είναι σχετικά μικρότερη

4.2.2 Πρώτη Δόση SDS

Πρόκειται για τη δεύτερη στο σύνολο μέτρηση στην οποία έχει προστεθεί στο δείγμα της εκάστοτε ομάδας η πρώτη δόση SDS (0.005g)

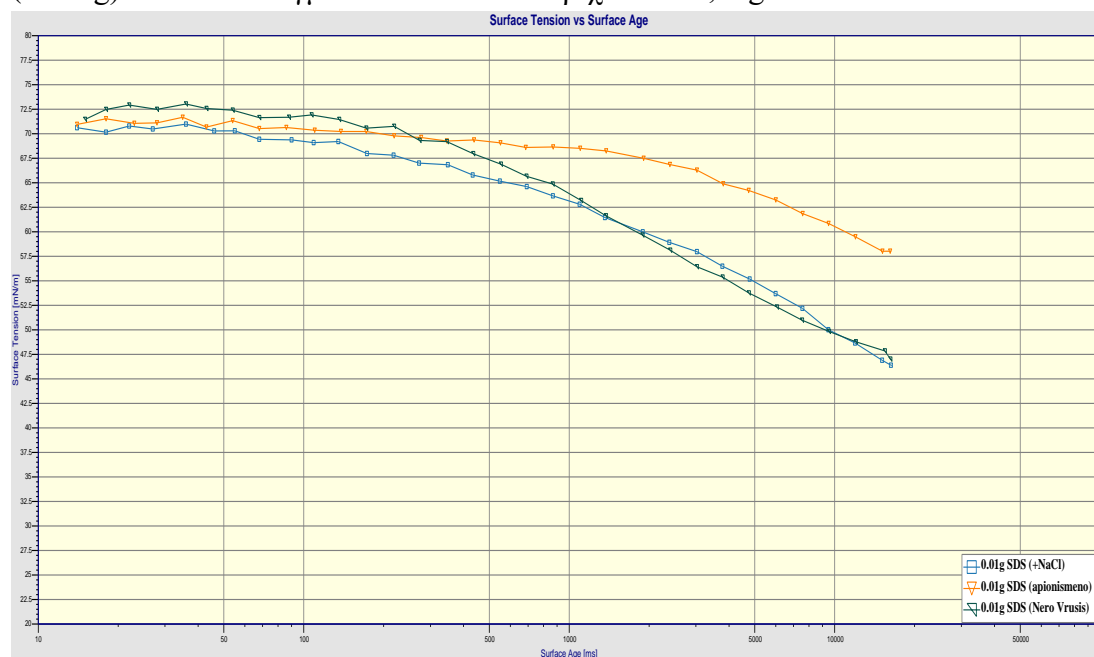


Διάγραμμα 4-8: Διάγραμμα δεύτερης μέτρησης (1η δόση SDS: 0.005g)

Όπως αναμενόταν το απιονισμένο νερό έχει την υψηλότερη τιμή επιφανειακής τάσης δηλαδή υπέστη την μικρότερη επιρροή από το επιφανειοδραστικό. Παράλληλα τα άλλα δύο δείγματα συμπεριφέρονται παρόμοια.

4.2.3 Δεύτερη δόση SDS

Είναι η τρίτη στο σύνολο μέτρηση στην οποία προστέθηκε η δεύτερη δόση SDS (0.005g) ώστε στο δείγμα των 100ml να περιχέονται 0,01g SDS.

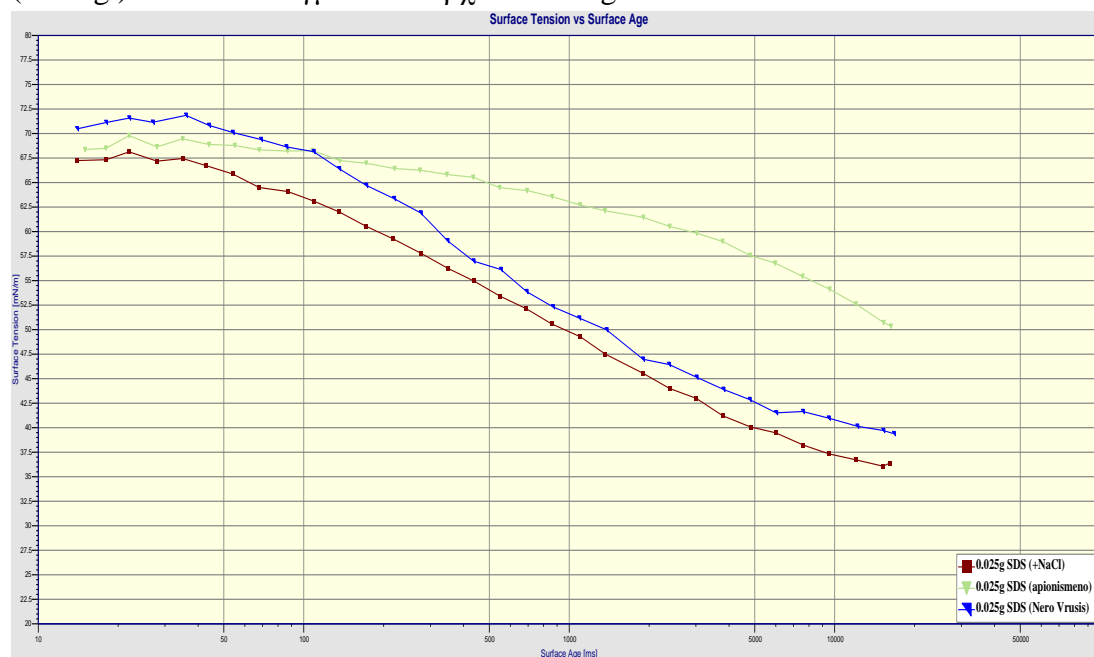


Διάγραμμα 4-9: Διάγραμμα τρίτης μέτρησης (2η δόση SDS: 0.005g)

Το ίδιο φαινόμενο με την πρώτη δόση SDS παρατηρείται κι εδώ καθώς τα δείγματα *Απιονισμένου+NaCl* και *Νερού Βρύσης* μετά τα 1000ms surface age έχουν σχεδόν ίδιες τιμές ενώ το καθαρό απιονισμένο διαφέρει αρκετά.

4.2.4 Τρίτη δόση SDS

Είναι η τέταρτη στο σύνολο μέτρηση και έχει προστεθεί η Τρίτη δόση SDS (0.015g) ώστε στο δείγμα να υπάρχουν 0.025g SDS.

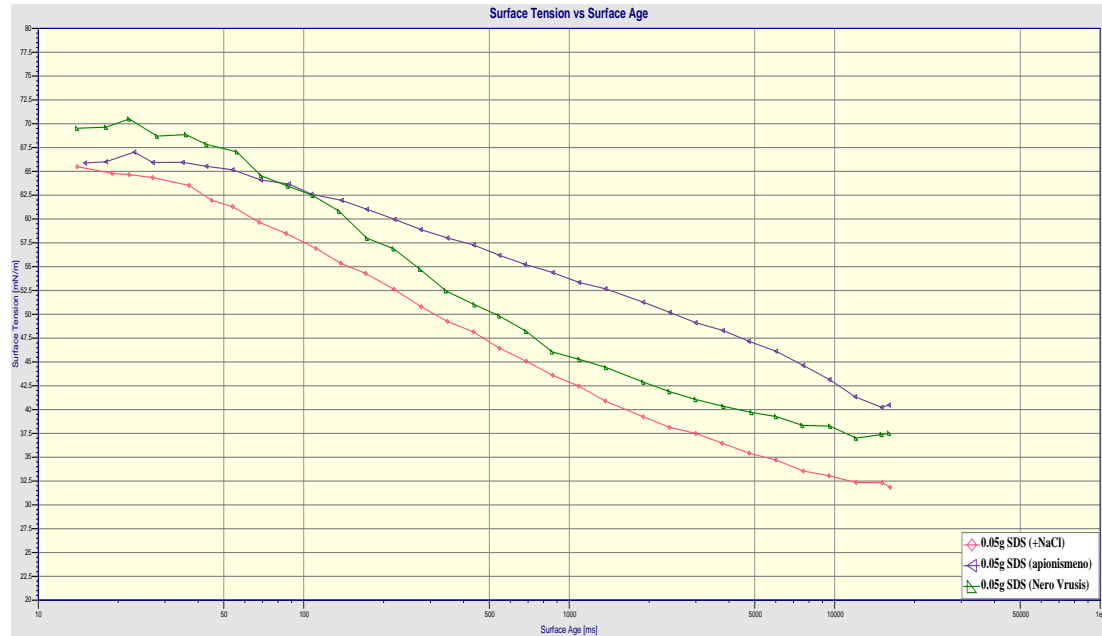


Διάγραμμα 4-10: Διάγραμμα τέταρτης μέτρησης (3η δόση SDS: 0.015g)

Εδώ αρχίζει και γίνεται ξεκάθαρο πως το δείγμα του Νερού βρύσης για χρόνους μικρότερους των 100ms surface age μένει σχεδόν ανεπηρέαστο.

4.2.5 Τέταρτη δόση SDS

Αποτελεί την πέμπτη στο σύνολο μέτρηση , προστέθηκε η τέταρτη δόση SDS (0.025g) ώστε στο δείγμα να υπάρχουν 0,05g SDS.

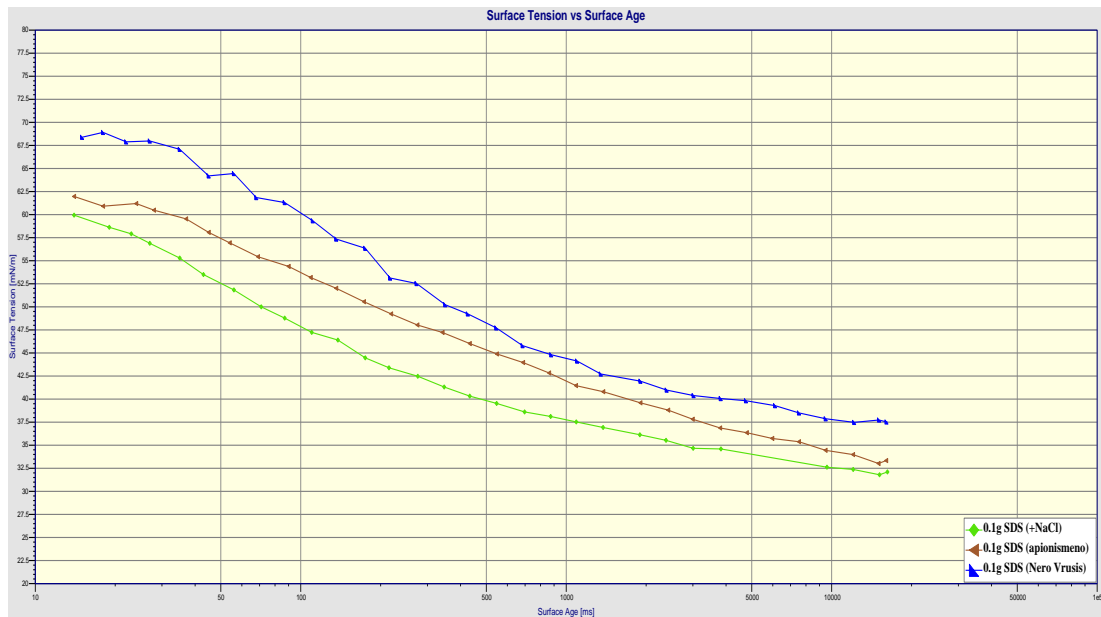


Διάγραμμα 4-11: Διάγραμμα πέμπτης μέτρησης (4η δόση SDS: 0.025g)

Πλέον και τα τρία δείγματα αρχίζουν να τείνουν προς τις ίδιες τιμές επιφανειακής τάσης για μεγάλους χρόνους surface age. Το καθαρό απιονισμένο δείγμα εξακολουθεί να έχει τις μικρότερες τιμές και το Νερό Βρύσης να μένει ανεπηρέαστο για πολύ μικρούς χρόνους.

4.2.6 Πέμπτη δόση SDS

Είναι η έκτη στο σύνολο μέτρηση στην οποία προστέθηκε η πέμπτη δόση SDS (0.05g) ώστε στο δείγμα να υπάρχει 0.1g SDS.

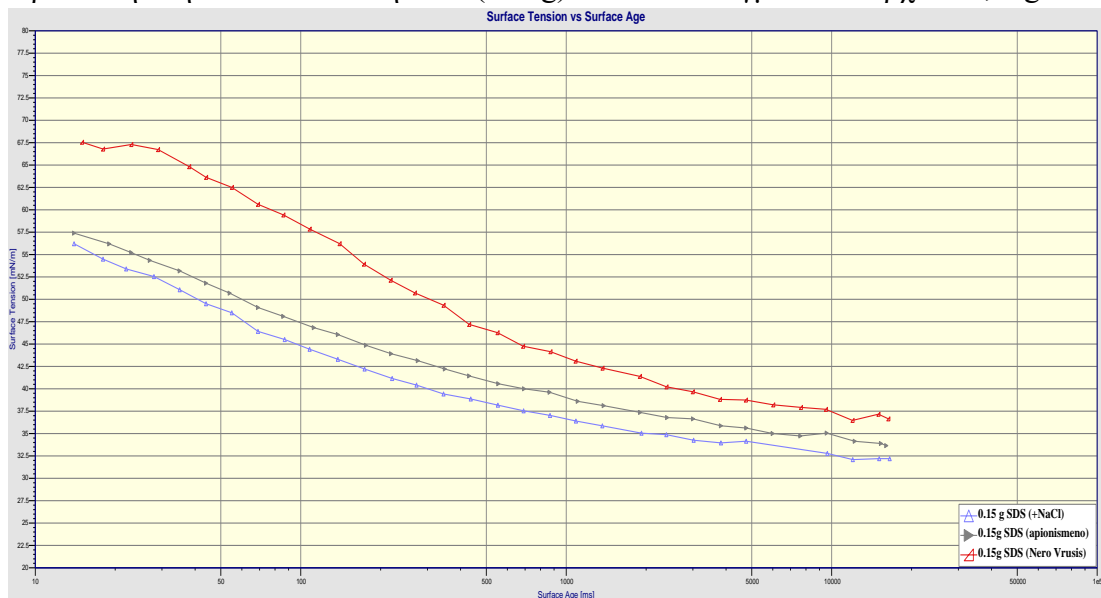


Διάγραμμα 4-12: Διάγραμμα έκτης μέτρησης (5η δόση SDS: 0.05g)

Η «αδράνεια» του δείγματος *Νερού Βρύσης* είναι πλέον αρκετά ξεκάθαρη όπως επίσης πως και τα τρία δείγματα τείνουν σε μια κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC).

4.2.7 Έκτη δόση SDS

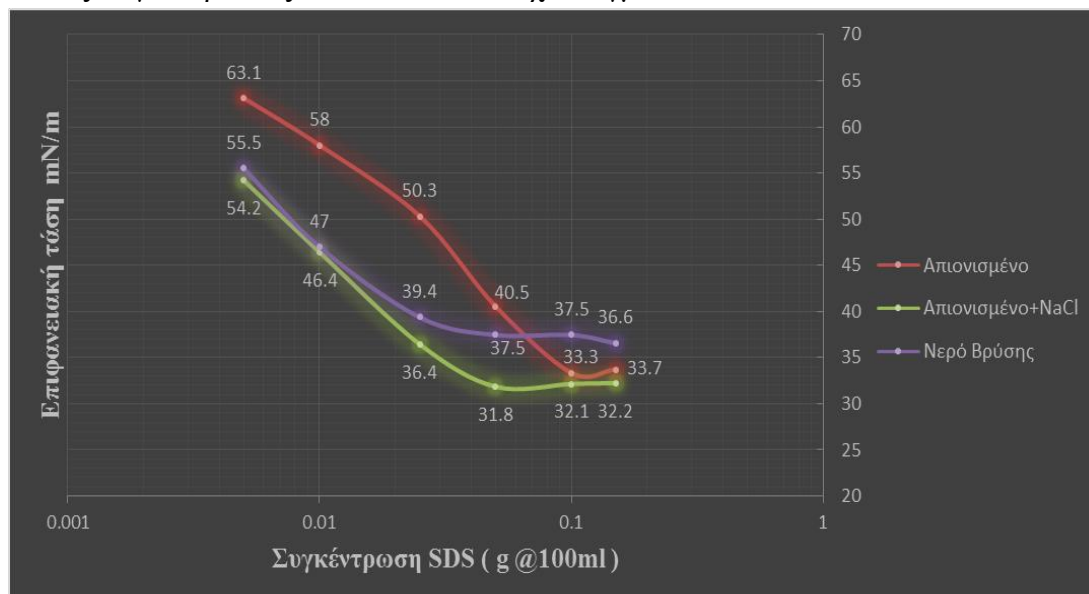
Είναι η έβδομη και τελευταία μέτρηση που έγινε σε όλες τις ομάδες μετρήσεων. Προστέθηκε η τελευταία δόση SDS (0.05g) ώστε στο δείγμα να υπάρχουν 0,15g SDS.



Διάγραμμα 4-13: Διάγραμμα έβδομης μέτρησης (6η δόση SDS: 0.05g)

Η δυναμική εξάρτηση της επιφανειακής τάσης με τον χρόνο είναι εύκολα παρατηρήσιμη καθώς η τιμή της ελαττώνεται δραστικά με την αύξηση του χρόνου έκθεσης της φυσαλίδας στο κάθε δείγμα.

Παρουσιάζεται στη συνέχεια ένα διάγραμμα με τις τελευταίες μετρήσεις από κάθε ομάδα μετρήσεων. Είναι στην ουσία τρεις τιμές για κάθε μια από τις έξι δόσεις/συγκεντρώσεις SDS στα αντίστοιχα δείγματα.



Διάγραμμα 4-14: Διάγραμμα συγκριτικό των τελευταίων μετρήσεων

- Γίνεται ευδιάκριτο πλέον πως το δείγμα του καθαρού απιονισμένου νερού για μικρές συγκεντρώσεις, μικρότερες 0,025g / 100 ml δεν επηρεάζεται τόσο πολύ όσο τα άλλα δυο δείγματα.
- Ακόμα η κοινή συμπεριφορά των Απιονισμένο + NaCl και Νερό Βρύσης ειδικά στις ίδιες τάξεις συγκεντρώσεων είναι ξεκάθαρη υποδηλώνοντας έτσι κοινές ηλεκτροστατικές ιδιότητες.
- Για συγκεντρώσεις άνω των 0,1g / 100ml δείγματος παρατηρείται πως και τα τρία δείγματα τείνουν στις ίδιες τιμές, υποσημαίνει πως βρίσκονται σχετικά κοντά στην μικυλλιακή συγκέντρωση.

5. Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Στη παρούσα εργασία διαπιστώνεται ότι καθώς προστίθενται δόσεις επιφανειοδραστικού η επιφανειακή τάση του διαλύματος μειώνεται όπως και αναμενόταν. Η πτώση αυτή της επιφανειακής τάσης για μεγάλες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού τείνει στις συγκεντρώσεις δημιουργίας μικκυλίων. Ταυτόχρονα παρατηρείται η δυναμική εξάρτηση της επιφανειακής τάσης με τον χρόνο έκθεσης της φυσαλίδας στο διάλυμα, για μικρούς χρόνους έκθεσης η επιφανειακή τάση παίρνει τιμές σχετικά υψηλές ενώ όσο μεγαλώνει ο χρόνος έκθεσης τόσο η τιμή της επιφανειακής τάσης προσεγγίζει τη πραγματική. Είναι σημαντικό επομένως να ληφθεί υπόψιν το φαινόμενο της διάχυσης και προσρόφησης του επιφανειοδραστικού, ότι απαιτείται δηλαδή ορισμένος χρόνος προκειμένου να διαχυθεί από τον κύριο όγκο του διαλύματος και να προσκολληθεί στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας.

Επιπλέον η προθήκη NaCl στο διάλυμα προκαλεί ακόμα μεγαλύτερη πτώση της επιφανειακής τάσης η οποία παρατηρείται και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κυρίως λόγω των διαμοριακών δυνάμεων και ηλεκτροστατικών φαινομένων που προκαλεί το αλατοδιάλυμα. Παρεμφερή συμπεριφορά είχε και το δείγμα νερού βρύσης καθώς η ποσότητα του αλατιού που προστέθηκε ήταν τόση ώστε να δυο αυτά δείγματα να έχουν παρόμοιες ηλεκτροστατικές ιδιότητες.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των ίδιων συγκεντρώσεων παρατηρείται πως στο διάλυμα του καθαρού απιονισμένου νερού η πτώση της επιφανειακής τάσης είναι η μικρότερη πράγμα που οφείλεται στο μεγάλο πάχος που σχηματίζει το ηλεκτροστατικό στρώμα στο δείγμα αυτό προβάλλοντας μεγαλύτερη αντίσταση στα μόρια του επιφανειοδραστικού να προσκολληθούν στην διεπιφάνεια της φυσαλίδας.

Ακόμα το δείγμα του νερού βρύσης παρουσίασε μία «αδράνεια» στη μεταβολή της επιφανειακής του τάσης για μικρούς χρόνους έκθεσης της φυσαλίδας στο διάλυμα, παρόλο που στο τέλος των μετρήσεων παίρνει τις αναμενόμενες τιμές επιφανειακής τάσης. Η «αδράνεια» αυτή ενδέχεται να οφείλεται στις διάφορες ουσίες που περιέχει το νερό βρύσης επηρεάζοντας την συμπεριφορά του επιφανειοδραστικού.

Ως μελλοντική εργασία μπορεί να γίνει βελτίωση στη διάρκεια έκθεσης της φυσαλίδας στο διάλυμα, ώστε να υπάρχει καλύτερη ακρίβεια της μεθόδου και ώστε να εντοπισθούν περαιτέρω συγκλίσεις ή και αποκλίσεις,. Ακόμα είναι πολύ σημαντικό να μπορέσει να μελετηθεί ίσως με τη χρήση καταλληλότερου υπολογιστικού πακέτου και εργαστηριακού εξοπλισμού η αλληλεπίδραση των μορίων του επιφανειοδραστικού με την διεπιφάνεια της φυσαλίδας σε ηλεκτροστατικό και διαμοριακό πλαίσιο. Τέλος θα ήταν ενδιαφέρον να ερευνηθεί η συμπεριφορά του επιφανειοδραστικού σε διαφόρων ειδών διαλύματα με διαφορετικές ηλεκτροστατικές ιδιότητες.

Βιβλιογραφία

- [1] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and Phenomena, Fourth Edition*. 2012.
- [2] A. J. Prosser and E. I. Franses, “Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface: Review and evaluation of equilibrium models,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 1–40, 2001.
- [3] Παναγιώτου Κ., *Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κolloειδή Συστήματα*. Εκδόσεις Ζήτη, 1995.
- [4] Adamson A.W. and Gast A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, 1997.
- [5] Net Industries, “Capillary Action - Liquid, Force, Water, and Surface - JRank Articles,” 2015. [Online]. Available: <http://science.jrank.org/pages/1182/Capillary-Action.html>.
- [6] E. B. Online, “Capillarity, Physics,” 2016. [Online]. Available: <http://www.britannica.com/science/capillarity>.
- [7] H. B. De Aguiar, M. L. Strader, A. G. F. De Beer, and S. Roke, “Surface structure of sodium dodecyl sulfate surfactant and oil at the oil-in-water droplet liquid/liquid interface: A manifestation of a nonequilibrium surface state,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 12, pp. 2970–2978, 2011.
- [8] K. S. Birdi and T. Edition, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 2009.
- [9] Wikipedia contributors, “Sodium dodecyl sulfate,” *Wikipedia, The Free Encyclopedia.*, 2016. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dodecyl_sulfate.
- [10] a Many, “Bubble Pressure Analyser BPA-1P,” *Interface*, 2003.
- [11] KRUSS, *Laboratory Desktop Software LabDesk 3.2.2 for the Bubble Pressure Tensiometer*. KRUSS GmbH, Hamburg 2005-2013, 2013.
- [12] KRUSS, “DYNAMIC SURFACE TENSION.” [Online]. Available: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/dynamic-surface-tension/>.

Παράρτημα

Οδηγίες δημιουργίας της μεθόδου μέγιστης πίεσης φουσαλίδας μέσω του πακέτου λογισμικού Labdesk

Η διαδικασία περιλαμβάνει τρία βασικά κομμάτια:

1. Την προεπεξεργασία (Preprocessing), Calibration, δημιουργία Database / Measurement, και ορισμός παραμέτρων μέτρησης.
2. Τη διαδικασία μέτρησης. (Αποτελέσματα)
3. Την μεταεπεξεργασία (Postprocessing).

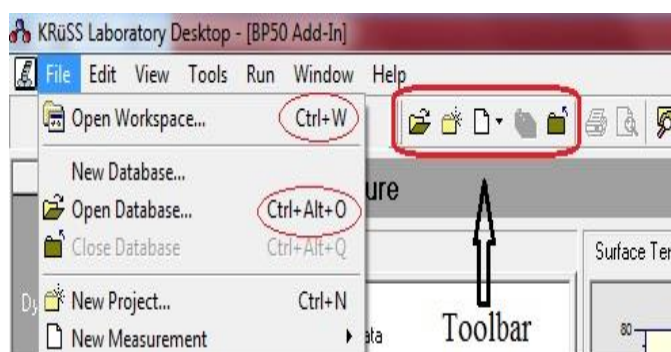
1) Προεπεξεργασία (Preprocessing)

1.1) Χρήση του LabDesk

1.1.1) Δημιουργία Database

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να γίνει η πρόσβαση στις λειτουργίες του LabDesk

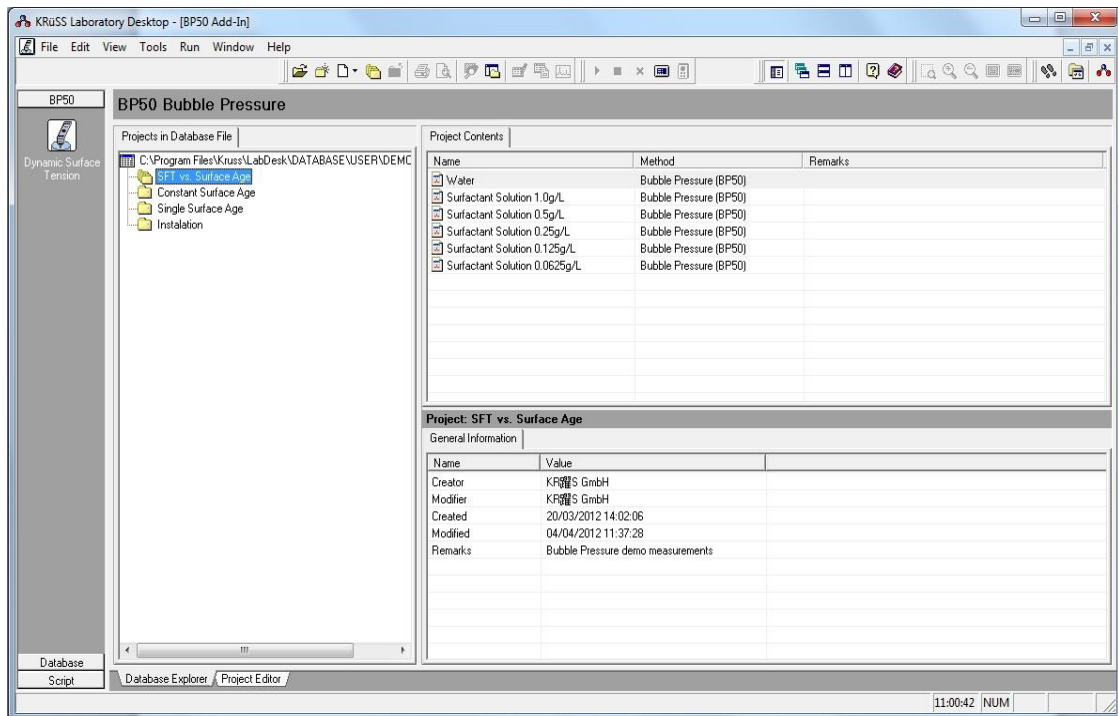
- Από το menu bar
- Από τα κουμπιά στο Tool bar
- Μέσω πληκτρολογίου



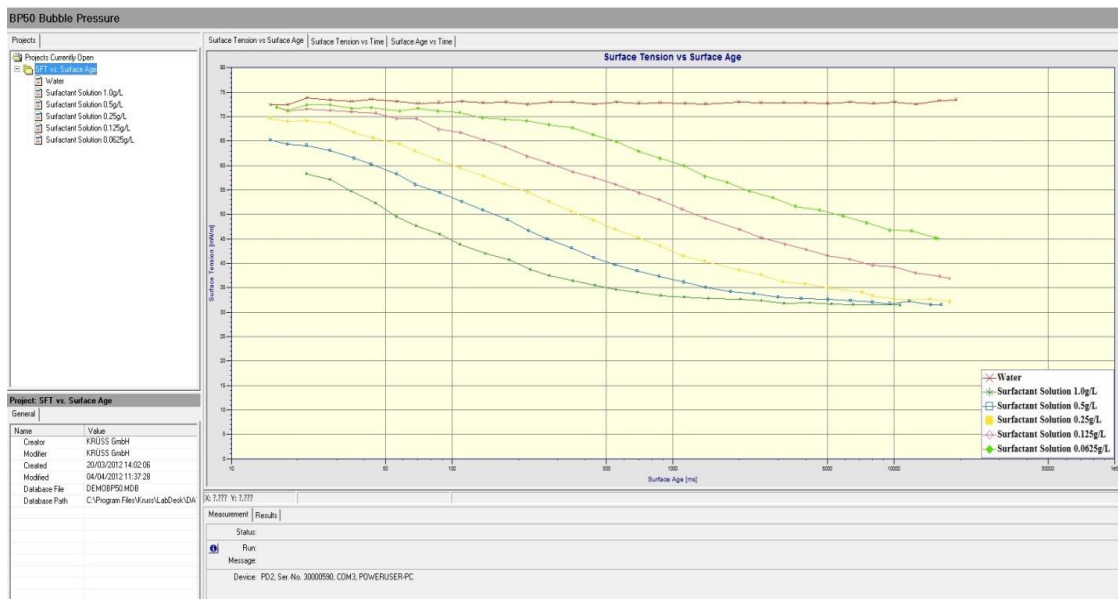
Database Explorer and Project Editor

Database Explorer: Είναι ο χώρος όπου γίνεται η επεξεργασία της βάσης δεδομένων (database).

Project Editor: Ο χώρος όπου γίνεται η επεξεργασία ανοιχτών project καθώς και η δημιουργία και εκτέλεση μετρήσεων.



Περιβάλλον Database Explorer



Περιβάλλον Project Editor

1.1.2) Calibration of BP50

Όταν γίνεται το καλιμπράρισμα του τενσιόμετρου η σχέση μεταξύ μετρημένης πίεσης φυσαλίδας και της επιφανειακής τάσης καθορίζεται βάσει ενός υγρού αναφοράς (reference liquid). Το καλιμπράρισμα πρέπει να γίνεται σε κάθε αλλαγή του τριχοειδούς σωλήνα όπως επίσης και σε κάθε διαφορετικό reference liquid.

Το καλιμπράρισμα μπορεί να γίνει είτε μέσω του λογισμικού LabDesk είτε χειροκίνητα από το τενσιόμετρο.

Calibration with the BP50

- Γίνεται η βύθιση του τριχοειδούς σωλήνα στο δείγμα που περιέχει το υγρό αναφοράς.
- Πατήστε το CAL key. Η διαδικασία θα ξεκινήσει με έναν χαρακτηριστικό ήχο και μετά από περίπου 30 sec θα σταματήσει πάλι με τον ίδιο ήχο.

Η ακύρωση του καλιμπράρισματος μπορεί να γίνει ξαναπατώντας το CAL key.

Ξέπλυμα του τριχοειδούς σωλήνα

Λόγω του τριχοειδούς φαινομένου θα υπάρχουν μικρές ποσότητες υγρού στο εσωτερικό του σωλήνα στο τέλος κάθε μέτρησης. Αυτή η ποσότητα του νερού πρέπει να βγει πριν ξεκινήσει η επόμενη μέτρηση. Πατώντας το PURGE key ο κομπρέσορας του τενσιόμετρου θα δημιουργήσει μια απότομη ροή αέρα για ένα δευτερόλεπτο και έπειτα θα σταματήσει αυτόματα.

Η διαδικασία αυτή μπορεί επίσης να γίνεται αυτόματα αν έχει οριστεί αναλόγως στις παραμέτρους της μέτρησης.

Calibration with LabDesk

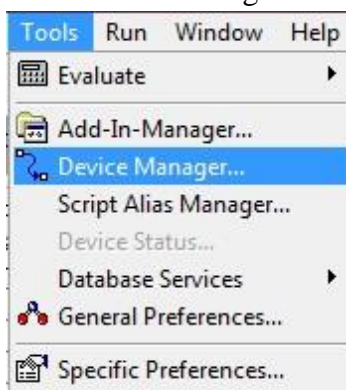
Reference liquid

!! Ένα υγρό αναφοράς απαιτείται για το καλιμπράρισμα με γνωστή την επιφανειακή του τάση. Συνήθως ως γενικός κανόνας χρησιμοποιείται το νερό.

!! Η επιφανειακή τάση του υγρού αναφοράς πρέπει να είναι ανεξάρτητη από τον surface age. Επίσης χρειάζεται προσοχή στο να εξασφαλισθεί πως το νερό που θα χρησιμοποιηθεί στο καλιμπράρισμα δεν περιέχει διάφορες επιφανειοδραστικές ουσίες.

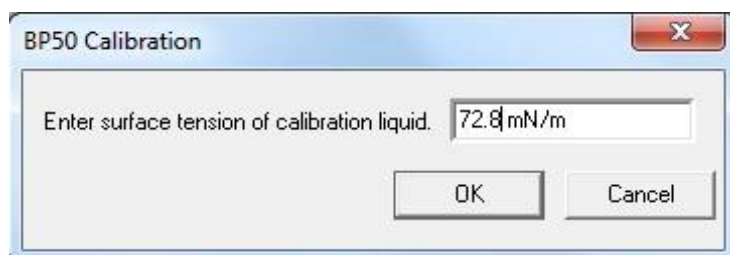
Εκτέλεση της διαδικασίας

1. Τοποθετείται ένας καινούριος αχρησιμοποίητος τριχοειδής σωλήνας στο τενσιόμετρο και στη συνέχεια βυθίζεται ο σωλήνας μέσα στο υγρό αναφοράς.
2. Στο menu bar → Tools → Device Manager

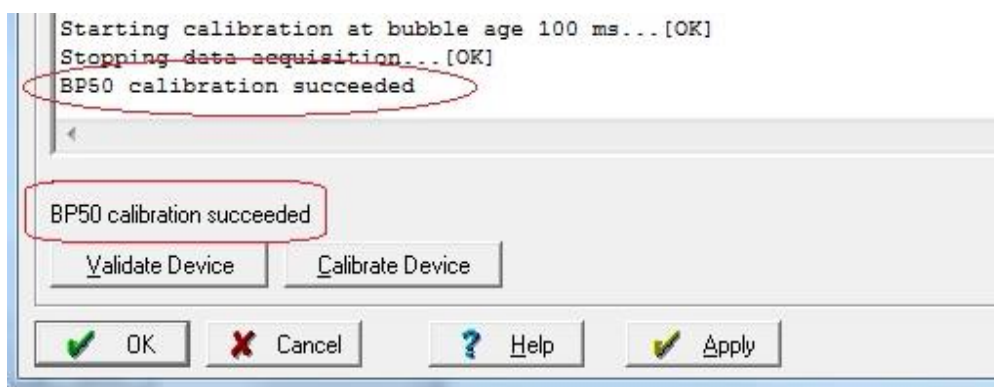


Έπειτα στο *Measuring Device Manager* παράθυρο, click στο *Edit* → *Calibrate Device*

Δίνεται η κατάλληλη τιμή της επιφανειακής τάσης και click *OK*.

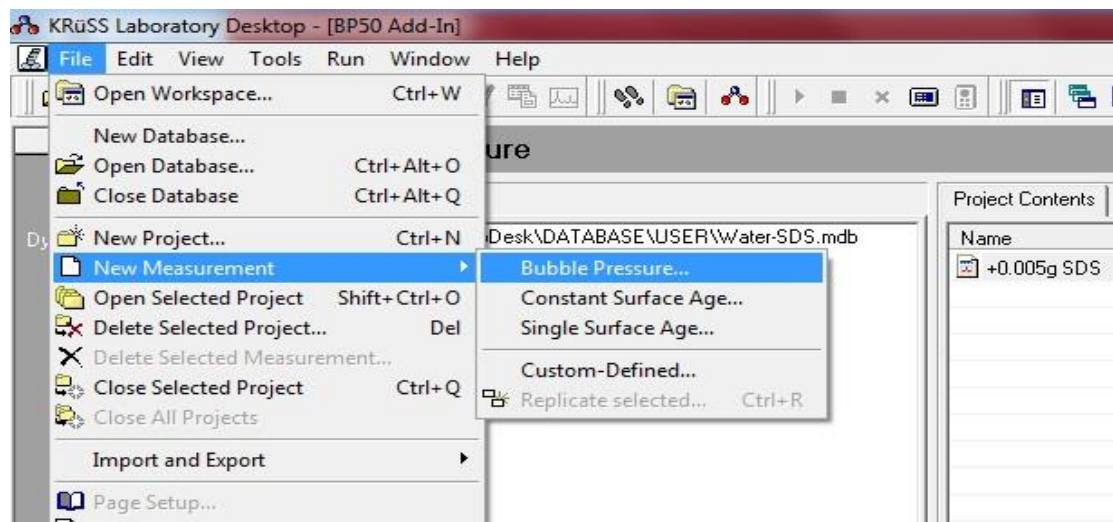


Θα ξεκινήσει το καλιμπράρισμα. Ένας χαρακτηριστικός ήχος από το BP50 υποδηλώνει πως η διαδικασία ξεκίνησε και περίπου μετά από 30sec θα ολοκληρωθεί.



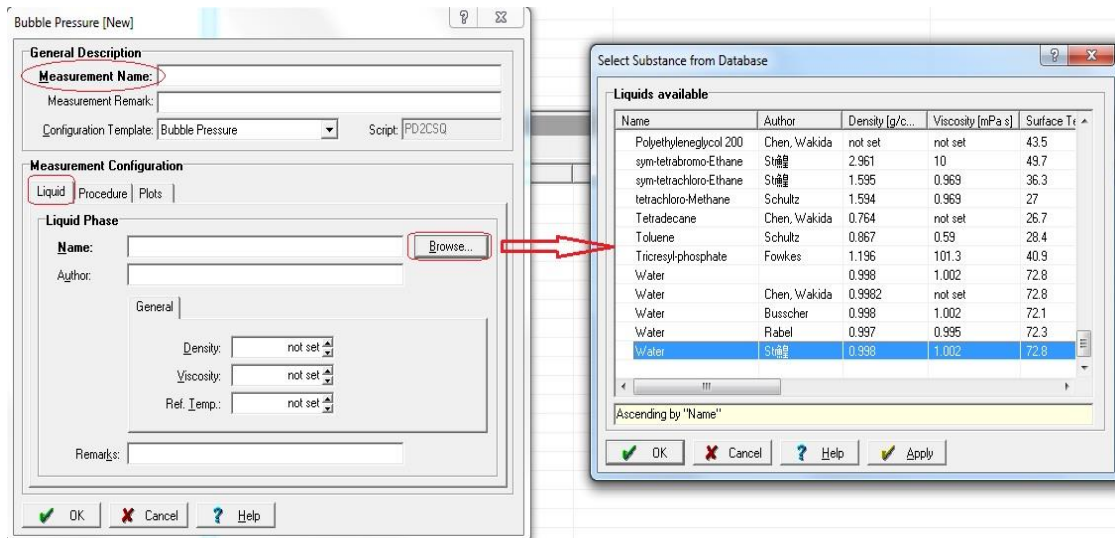
1.1.3) Bubble Pressure Method

Μέσα από το menu bar επιλέγοντας το FILE → New Measurement → Bubble Pressure

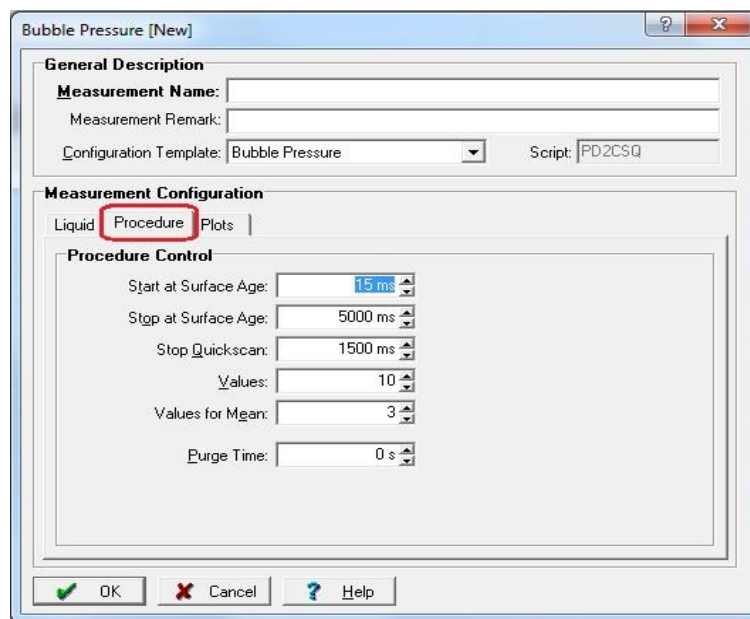


Επιλέγοντας τη μέθοδο Bubble Pressure

Στη συνέχεια στην καρτέλα που ανοίγει , δίνεται η επιθυμητή ονομασία για τη μέτρηση και στο *Liquid Tab* επιλέγεται το κατάλληλο υγρό προς μέτρηση.



Αφού έχει οριστεί το μέσο προς μέτρηση γίνεται η δήλωση των παραμέτρων της μέτρησης επιλέγοντας το *Procedure Tab*



Δήλωση Παραμέτρων Μέτρησης

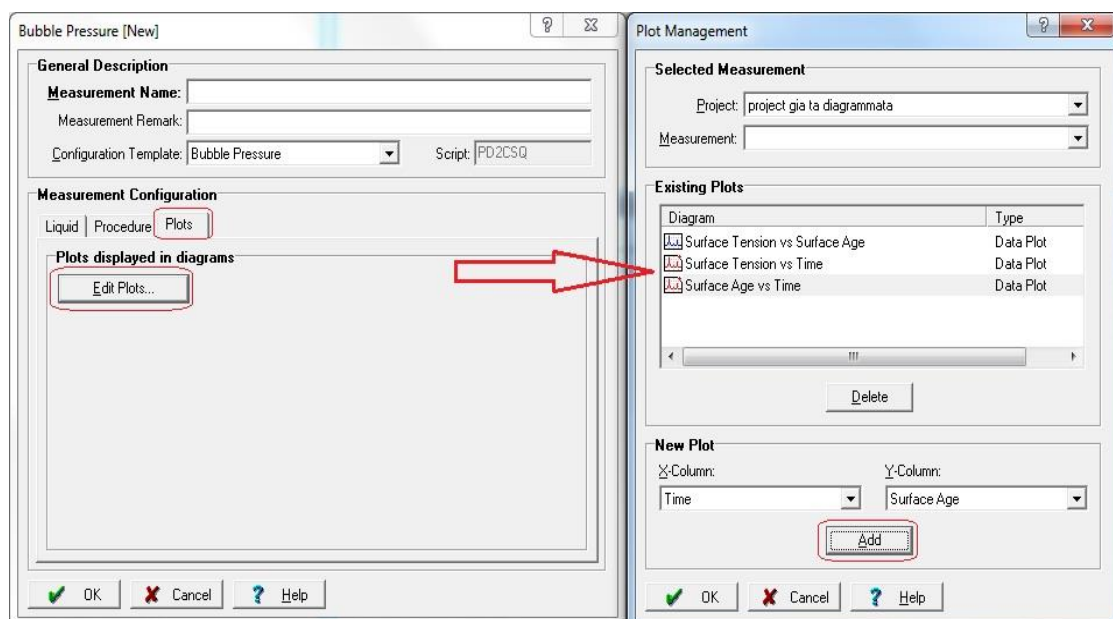
Start/Stop at surface age: δηλώνει τον αρχικό και τελικό χρόνο αντίστοιχα της μέτρησης της επιφανειακής τάσης.

Stop Quickscan: Η τιμή της παραμέτρου αυτής ορίζει τον surface age της φυσαλίδας μέχρι τον οποίον το σύστημα πετυχαίνει με ακρίβεια την επιθυμητή τιμή (Quick-Scan mode). Μετά από αυτή την τιμή ο ρυθμός παραγωγής των φυσαλίδων σταδιακά μειώνεται συνεχώς (Float mode). Με αποτέλεσμα οι τυχόν επιθυμητές τιμές για το surface age της φυσαλίδας να πετυχαίνονται προσεγγιστικά, μειώνοντας όμως τον συνολικό χρόνο της μέτρησης.

Values for Mean: καθορίζει τον αριθμό των μετρήσεων με τις οποίες θα υπολογιστεί ο αριθμητικός μέσος όρος για να υπολογιστεί η τιμή της επιφανειακής τάσης.

Purge Time: Πριν από κάθε καινούρια μέτρηση ο τριχοειδής σωλήνας πρέπει να καθαριστεί εσωτερικά από μια απότομη ροή αέρα ώστε να μην περιέχει τυχόν υπολειμματικές ποσότητες υγρού. Η παράμετρος αυτή ορίζει την διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

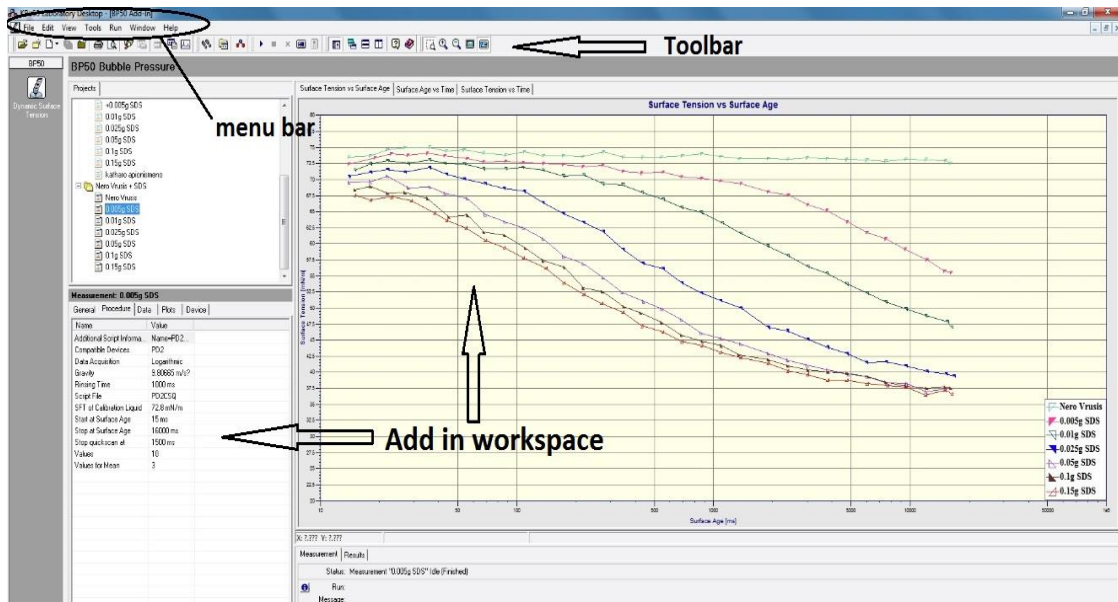
Ακόμα γίνεται η προθήκη περαιτέρω διαγραμμάτων (εκτός του default *Surface Tension vs Surface Age*) *Surface Tension vs Time* και *Surface Age vs Time*



Αφού έχουν γίνει οι απαραίτητες ρυθμίσεις στο LabDesk, τα αποτελέσματα καταγράφονται και παρουσιάζονται στο user interface του.

2) Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων παρουσιάζονται στο περιβάλλον του LabDesk κυρίως με τη μορφή διαγραμμάτων.



3) Μεταεπεξεργασία

Σε περίπτωση που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων υπάρχει η δυνατότητα να γίνει το export των δεδομένων σε αρχείο μορφής .txt. Επιλέγοντας κάθε φορά την μέτρηση της οποίας απαιτούνται τα δεδομένα, μέσα από το Menu Bar → File → Import and Export → Export Raw Data

The screenshot shows the KRuSS Laboratory Desktop software interface. The 'File' menu is open, and the 'Import and Export' option is selected. The 'Export Raw Data...' option is highlighted with a red arrow. In the background, a file explorer window shows a folder named '0.025g SDS' and a Notepad window displaying a table of experimental data. The table has columns for 'no.', 'time [ms]', 'surface age [ms]', 'surface tension [mN/m]', and 'temperatu...'. The data is as follows:

no.	time [ms]	surface age [ms]	surface tension [mN/m]	temperatu...
1	5000	14	71.0	21.5
2	582100	18	71.5	21.4
3	249000	25	71.5	21.5
4	30900	28	71.5	21.4
5	33900	35	71.5	21.5
6	402100	41	70.5	21.5
7	425100	46	71.1	21.5
8	502100	66	70.5	21.5
9	232100	86	70.4	21.5
10	405000	110	70.4	21.4
11	623100	148	70.2	21.4
12	717000	173	70.2	21.4
13	789000	219	69.8	21.5
14	811000	277	69.6	21.5
15	949000	346	69.7	21.5
16	1018000	438	69.4	21.5
17	1113000	551	69.4	21.5
18	1200000	686	68.6	21.5
19	1468000	870	68.6	21.5
20	1587000	1105	68.5	21.5
21	1734000	1378	67.5	21.5
22	2383000	1907	67.5	21.4
23	2887000	2395	66.9	21.4
24	4443000	3028	66.3	21.4
25	4107000	3803	64.9	21.4
26	4880000	4744	64.2	21.4
27	5716000	6002	63.3	21.4
28	6734000	7577	63.9	21.4
29	7623000	9486	60.8	21.4
30	9423000	11975	59.5	21.5
31	11468000	15141	58.0	21.6
32	11544000	16178	58.0	21.5

