



Επιστήμη Υλικών II (Θ)

Ενότητα 7: Σάπωνες & Απορρυπαντικά.

Υδατικά μέσα καθαρισμού

Σταμάτης Μπογιατζής, επίκουρος καθηγητής
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



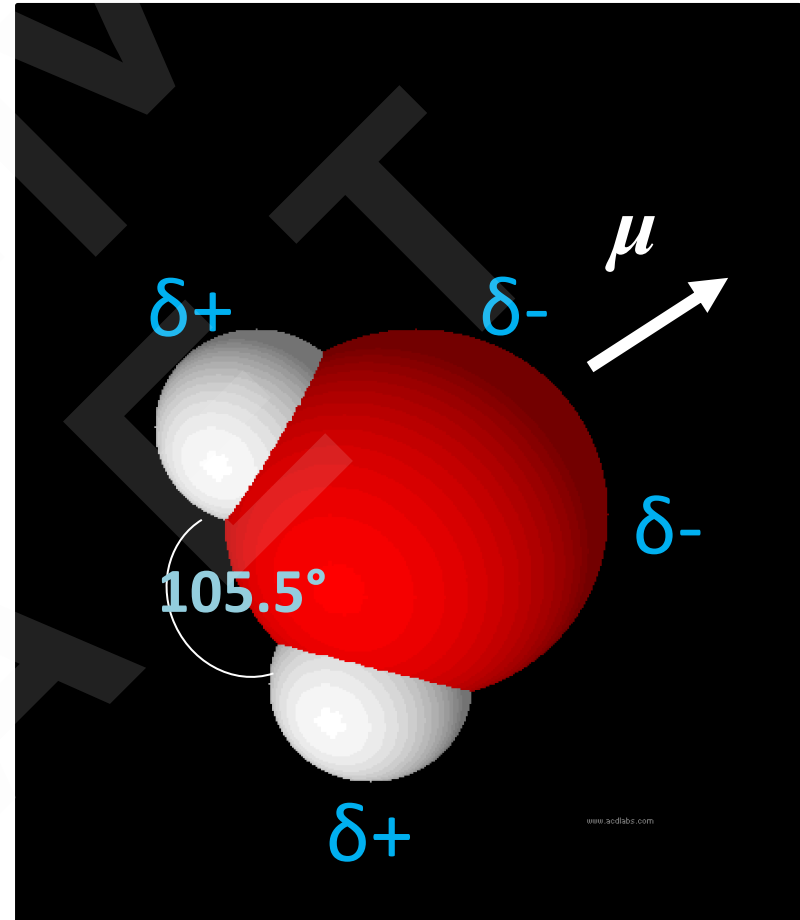
ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η αναγκαιότητα για υδατικά μέσα

- Η αφαίρεση «δύσκολων» υλικών (φυσικά και συνθετικά πολυμερή και ρητίνες) με οργανικούς διαλύτες συχνά συναντά προβλήματα :
 - **Διόγκωση** υμενίων ρητίνης: προκαλεί μείωση της **μηχανικής αντοχής** τους
 - Η χρήση οργανικών διαλυτών δεν συνοδεύεται πάντα από την μέγιστη **επιλεκτικότητα**
 - Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες είναι **τοξικοί**
 - Αρκετοί οργανικοί διαλύτες προκαλούν προβλήματα όταν αποβάλλονται στο **περιβάλλον**

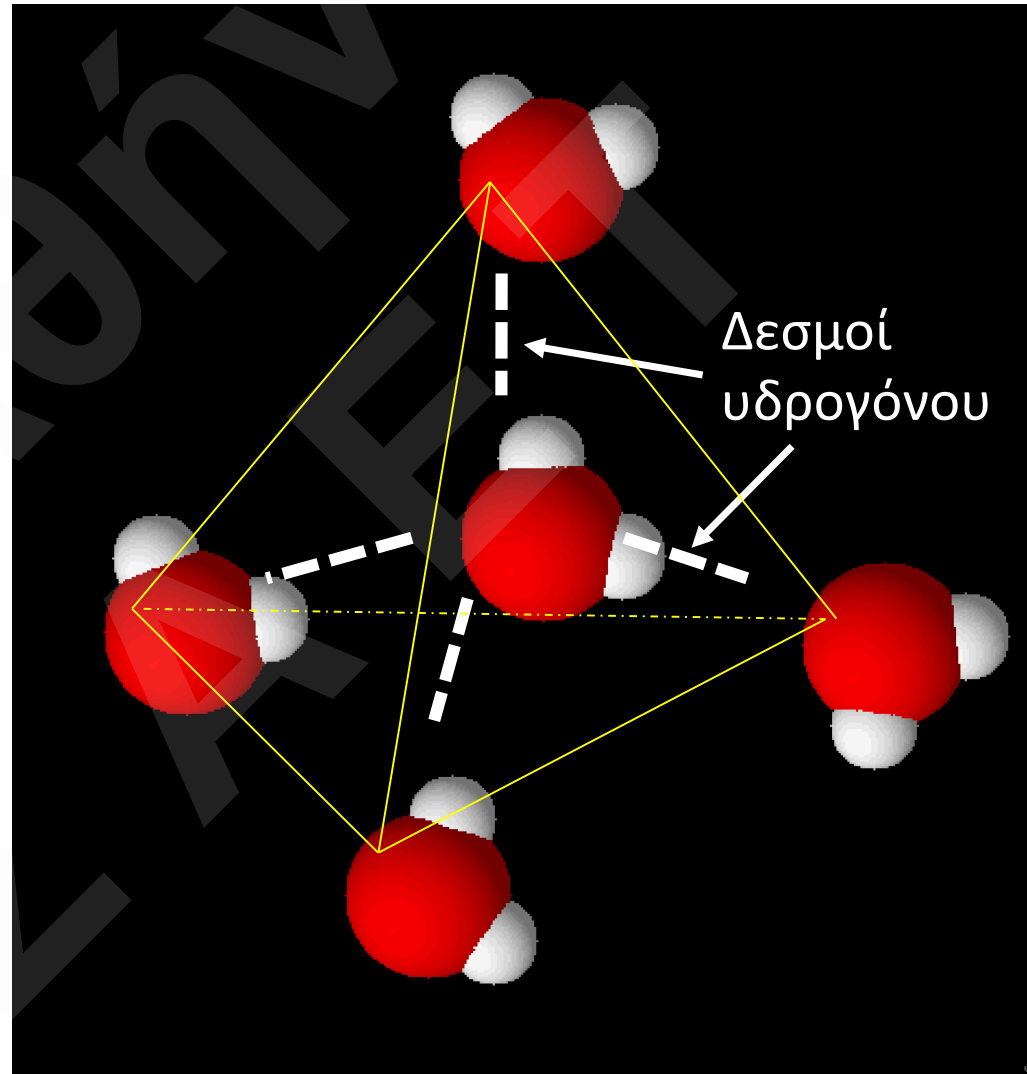
Το νερό

- Το μόριο του νερού είναι μικρό, αλλά με πολλές ιδιαιτερότητες.
- Γωνία 105.5° .
- Εμφάνιση φορτίων.
- Μεγάλη διπολική ροπή.
- Ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις (δεσμοί υδρογόνου).



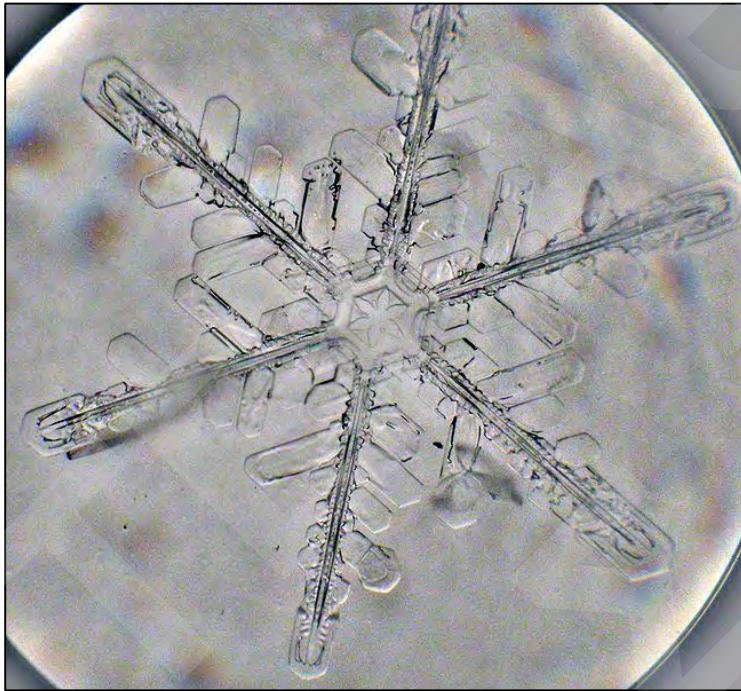
Η δομή του νερού

- Πολλά μόρια του νερού αποκτούν δυναμική οργάνωση με τη βοήθεια των δεσμών υδρογόνου.
- Δημιουργία «δικτύων» στην υγρή φάση.

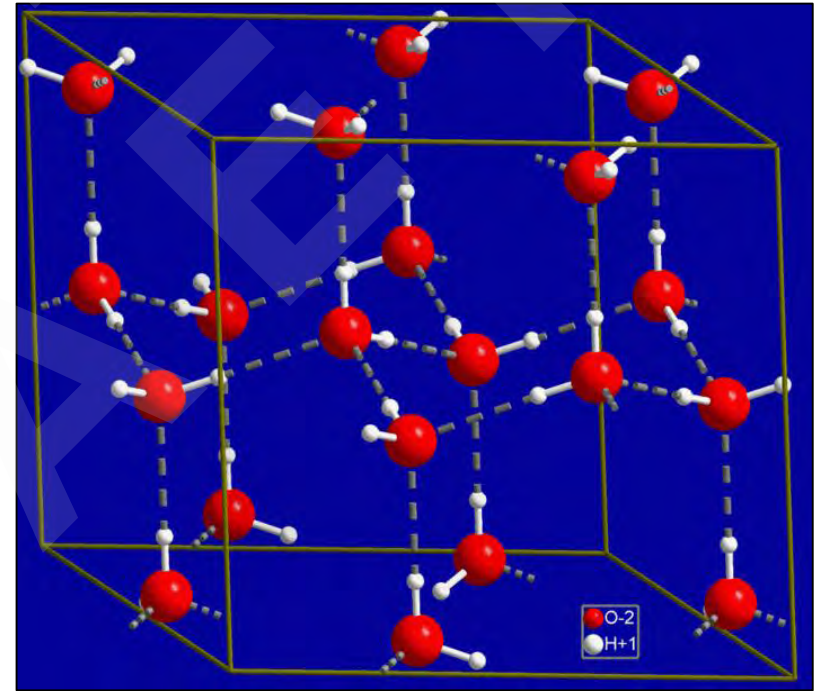


Η δομή του πάγου

- Τα μόρια του νερού σε θερμοκρασία $<100^{\circ}\text{C}$ ακινητοποιούνται σε θέσης τετραεδρικής διάταξης



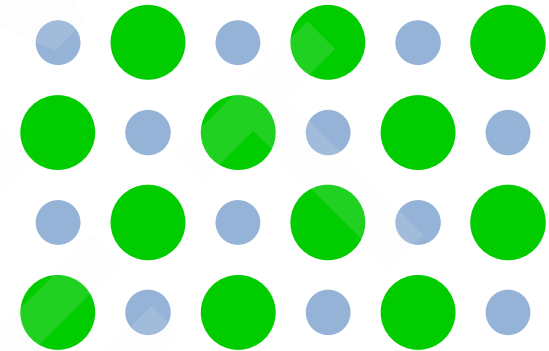
“[Snowflake - Microphotograph by artgeek](#)”, by [Jacopo Werther](#) available under [CC BY-SA 2.0](#)



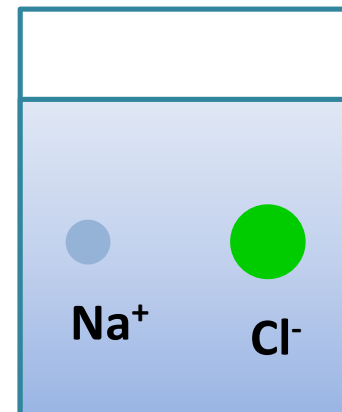
“[Hex ice](#)”, by [Glazo](#) available under Public Domain

Το νερό ως διαλύτης

- Το νερό μπορεί να διαλυτοποιεί υλικά που απαρτίζονται από οργανικά μόρια.
- Η απλούστερη περίπτωση διαλυτοποίησης στο νερό, είναι εκείνη των **ανόργανων αλάτων**.
- Η διαλυτοποίηση των αλάτων συμβαίνει μέσω της **διάστασής τους σε ιόντα**.

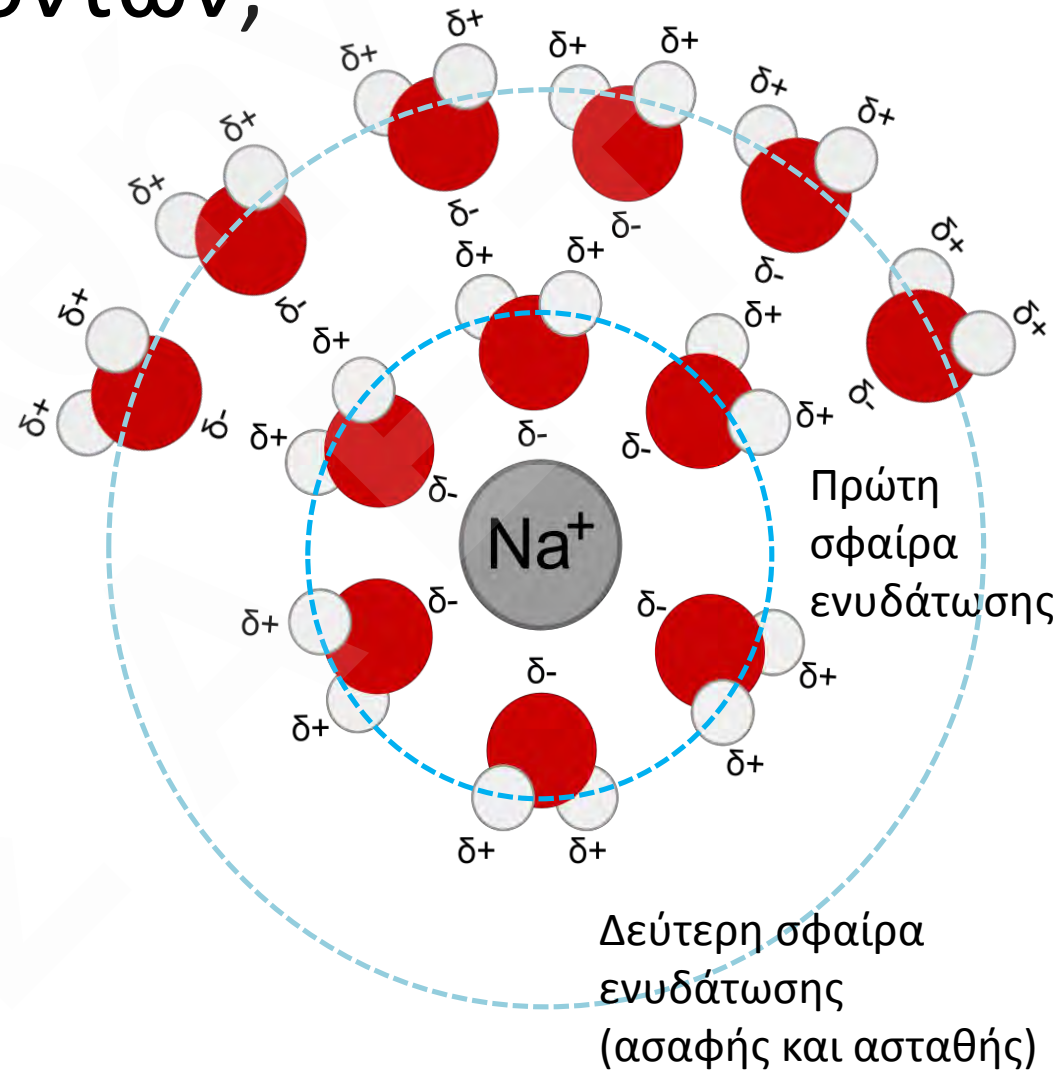


Κρύσταλλος NaCl
(στις 2 διαστάσεις)



Πώς επιτυγχάνεται η ενυδάτωση των Ιόντων;

- Τα ιόντα καταστρέφουν τη συνέχεια της δομής του (υγρού) νερού.
- Κάθε ιόν περιστοιχίζεται από ένα αριθμό μορίων νερού, σχηματίζοντας τη **σφαίρα (ή κλωβό) ενυδάτωσης**.
- **Πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης:** σχηματίζεται το ιόν $\text{Na}^+(\text{aq})$ ή $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$



Ενέργεια ενυδάτωσης ιόντων

Για την αντίδραση : $M^{z+}(g) + mH_2O \rightarrow [M(H_2O)_m]^{z+}$

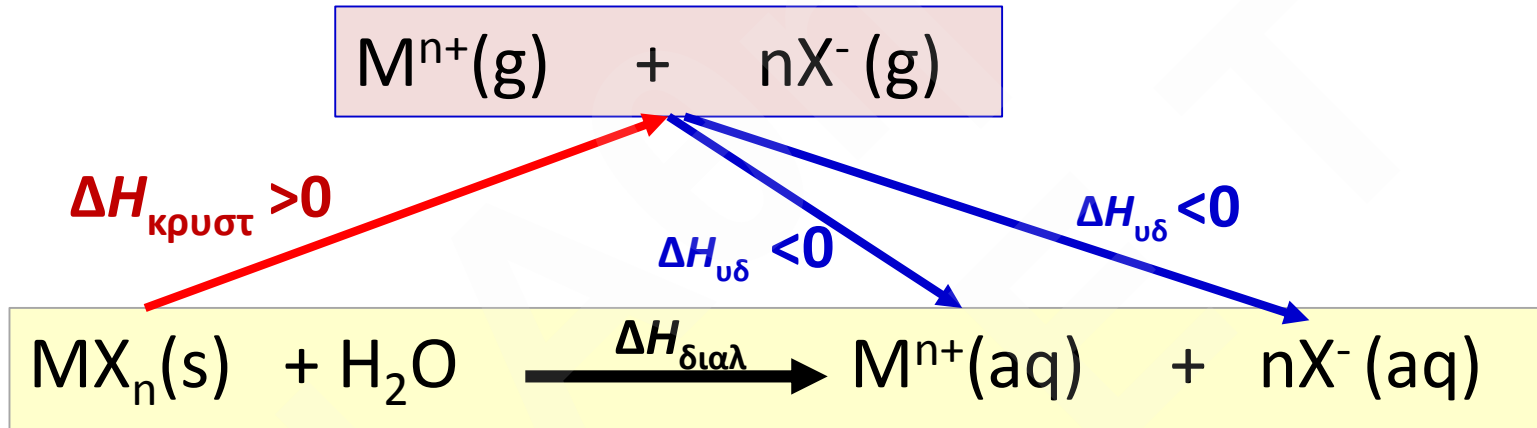
Ενθαλπία ενυδάτωσης, kJ/mol

Η ενθαλπία ($\Delta H_{υδ} < 0$)
καλείται ενέργεια
ενυδάτωσης του ιόντος
 M^{z+} .

Το $[M(H_2O)_m]^{z+}$
συμβολίζεται και $M^{z+}(aq)$,
δηλαδή ενυδατωμένο.

Ιόν	$\Delta H_{υδ}$	Ιόν	$\Delta H_{υδ}$	Ιόν	$\Delta H_{υδ}$
H ⁺	-1130	Al ³⁺	-4665	Fe ³⁺	-4430
Li ⁺	-520	Be ²⁺	-2494	F ⁻	-505
Na ⁺	-406	Mg ²⁺	-1921	Cl ⁻	-363
K ⁺	-322	Ca ²⁺	-1577	Br ⁻	-336
Rb ⁺	-297	Sr ²⁺	-1443	I ⁻	-295
Cs ⁺	-276	Ba ²⁺	-1305	ClO ₄ ⁻	-238
Cr ²⁺	-1904	Mn ²⁺	-1841	Fe ²⁺	-1946
Co ²⁺	-1996	Ni ²⁺	-2105	Cu ²⁺	-2100
Zn ²⁺	-2046	Cd ²⁺	-1807	Hg ²⁺	-1824

Ενέργεια διαλυτοποίησης άλατος, $\Delta H_{\text{διαλ}}$

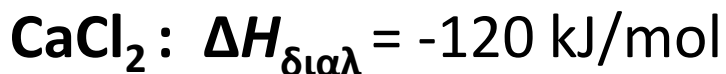
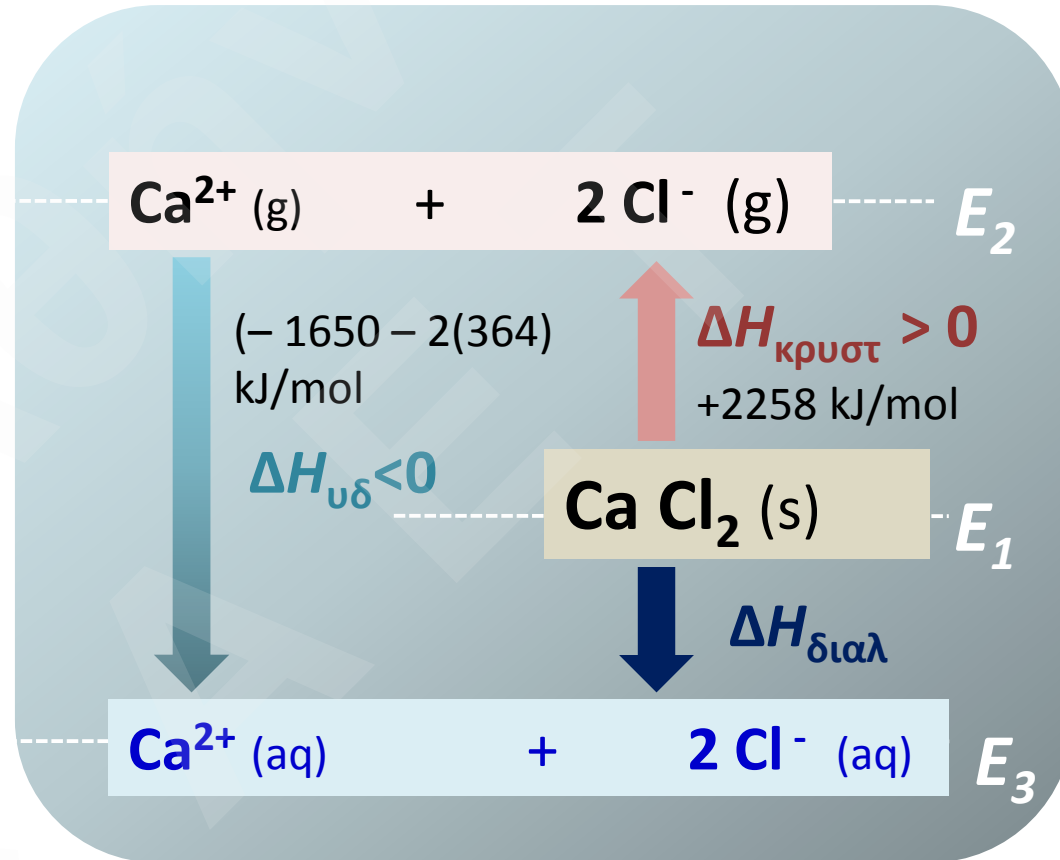


$$\Delta H_{\text{διαλ}} = \Delta H_{\text{κρυστ}} + \Delta H_{\text{υδ}} \text{ (όλων των ιόντων)}$$

Είναι ενδόθερμη, ή εξώθερμη;

Ενέργεια διαλυτοποίησης (εξώθερμη)

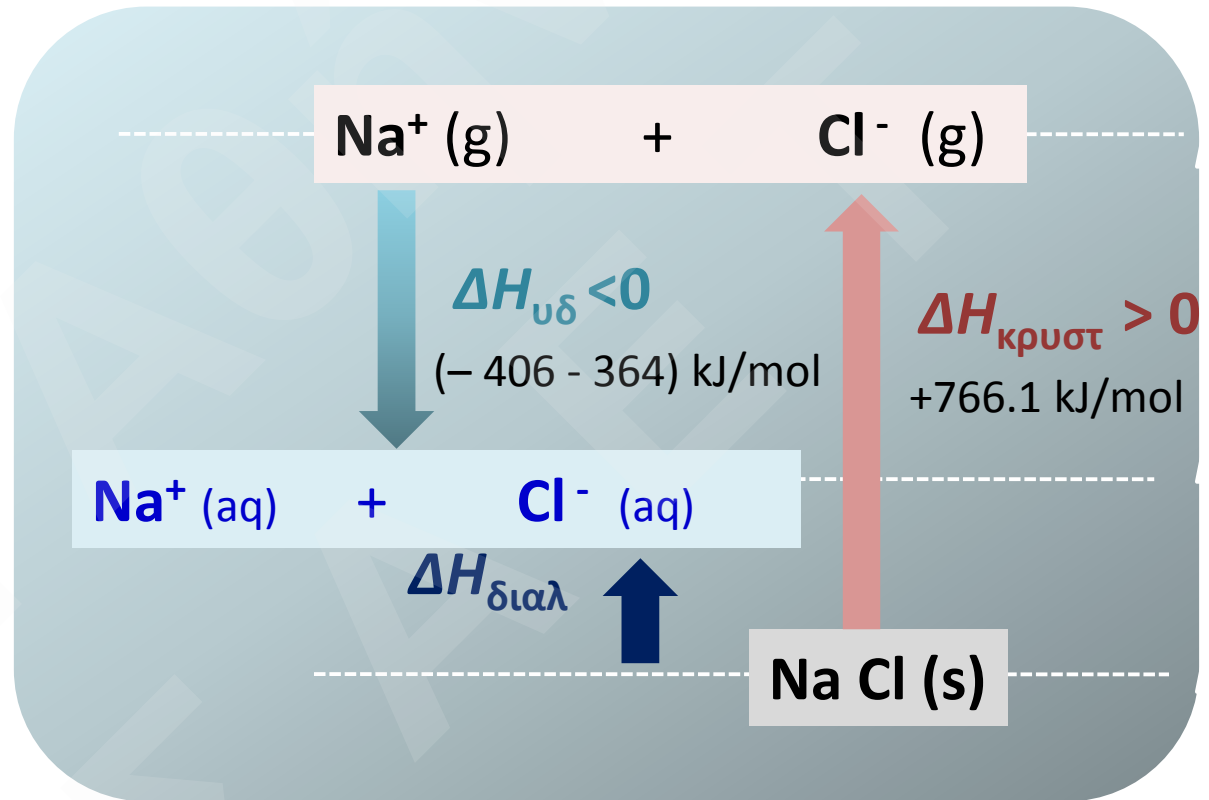
- Η ενυδάτωση είναι άλλοτε ενδόθερμη ($\Delta H > 0$) και άλλοτε εξώθερμη ($\Delta H < 0$) διαδικασία.
- Το πρόσημο εξαρτάται από τις ενθαλπίες **κρυστάλλωσης** και **ενυδάτωσης** των ιόντων.
- Στο παράδειγμα φαίνεται μια **εξώθερμη** διαλυτοποίηση άλατος ($\Delta H < 0$).



$\Delta H_{\text{διαλ}} = \Delta H_{\text{κρυστ}} + \Delta H_{\text{υδ}}$

Ενέργεια διαλυτοποίησης (ενδόθερμη)

- Στο παράδειγμα φαίνεται μια ενδόθερμη διαλυτοποίηση άλατος ($\Delta H > 0$).



$\text{NaCl: } \Delta H_{\text{διαλ}} = 3.9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_{\text{διαλ}} = \Delta H_{\text{κρυστ}} + \Delta H_{\text{υδ}}$

Ενέργεια (ενθαλπία) διαλυτοποίησης αλάτων

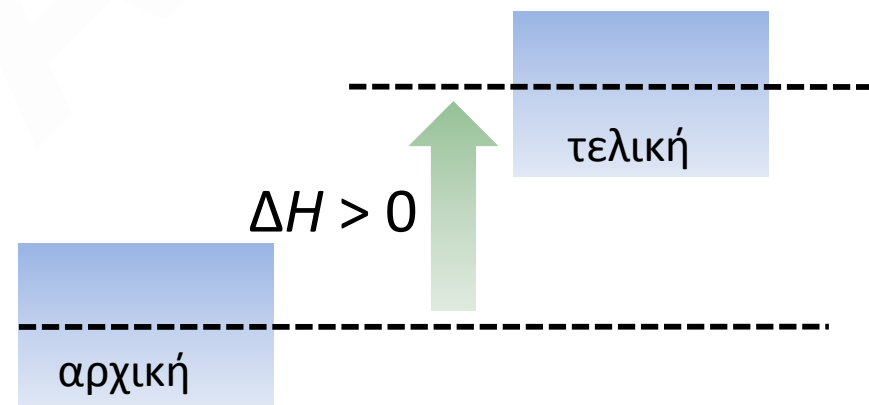
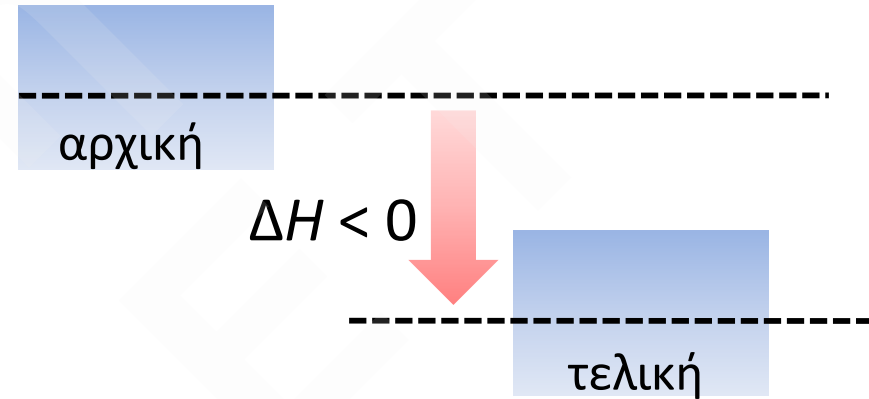
Άλας	$\Delta H_{\text{διαλ}}$ kJ/mol	Άλας	$\Delta H_{\text{διαλ}}$ kJ/mol
$\text{AlCl}_3(\text{s})$	-373.63	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-95.28
$\text{LiNO}_3(\text{s})$	-2.51	$\text{LiCl}(\text{s})$	-37.03
$\text{NaNO}_3(\text{s})$	20.50	$\text{NaCl}(\text{s})$	3.88
$\text{KNO}_3(\text{s})$	34.89	$\text{KCl}(\text{s})$	-17.22
$\text{NaOH}(\text{s})$	-44.51	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	14.7

Γιατί πραγματοποιούνται οι ενδόθερμες διαλυτοποιήσεις; (1 από 2)

- Οι **εξώθερμες** διαλυτοποιήσεις οδεύουν προς προϊόντα χαμηλότερης ενέργειας και συνεπώς, σταθερότερα.
- Οι **ενδόθερμες**, προς προϊόντα ψηλότερης ενέργειας

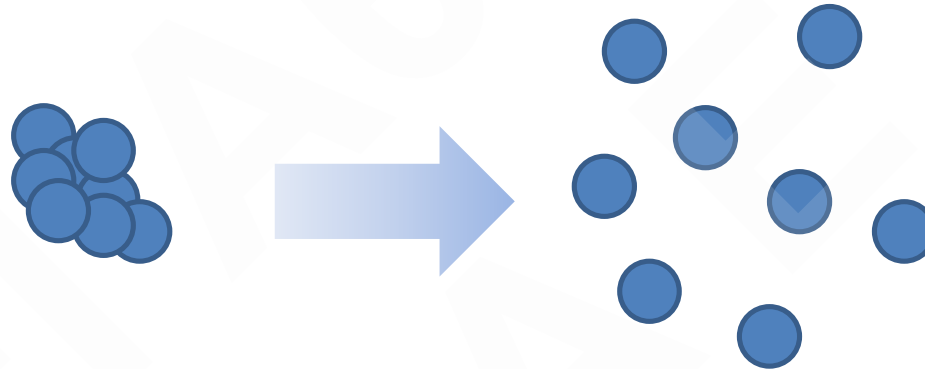
Ερώτηση: Γιατί τελικά πραγματοποιούνται οι ενδόθερμες διαδικασίες διαλυτοποίησης;

Απ.: Η **εντροπία** παίζει σημαντικό ρόλο.



Γιατί πραγματοποιούνται οι ενδόθερμες διαλυτοποιήσεις; (2 από 2)

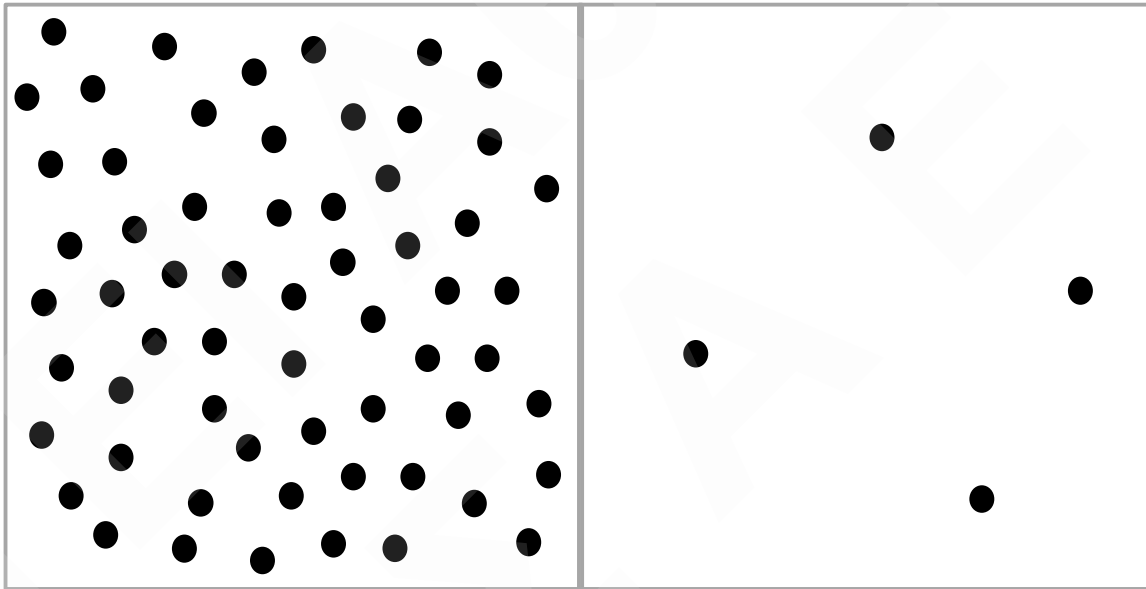
- Η εντροπία εκφράζει την αταξία και έμμεσα τις δυνατότητες κίνησης των μορίων ή των ιόντων.



- Εάν τα μόρια ή ιόντα, μετά μια διαδικασία έχουν περισσότερες δυνατότητες κίνησης, τότε λέμε ότι κατευθύνθηκαν σε κατάσταση **μεγαλύτερης εντροπίας**.

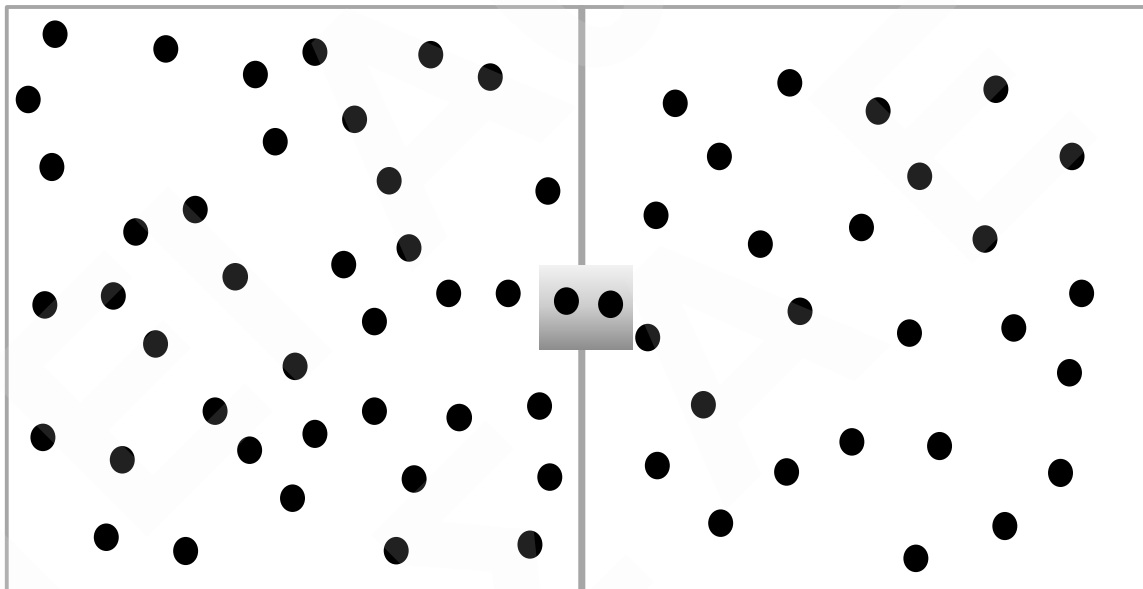
Το νόημα της εντροπίας

- Τα μόρια του αερίου πρακτικά, καταλαμβάνουν τον ένα από τους δύο χώρους.



Το νόημα της εντροπίας

- Όταν ανοίξει διάδος μεταξύ των δύο χώρων, τα μόρια του αερίου καταλαμβάνουν και τους δύο χώρους.



Η διαλυτότητα των υλικών ζωγραφικής στο νερό

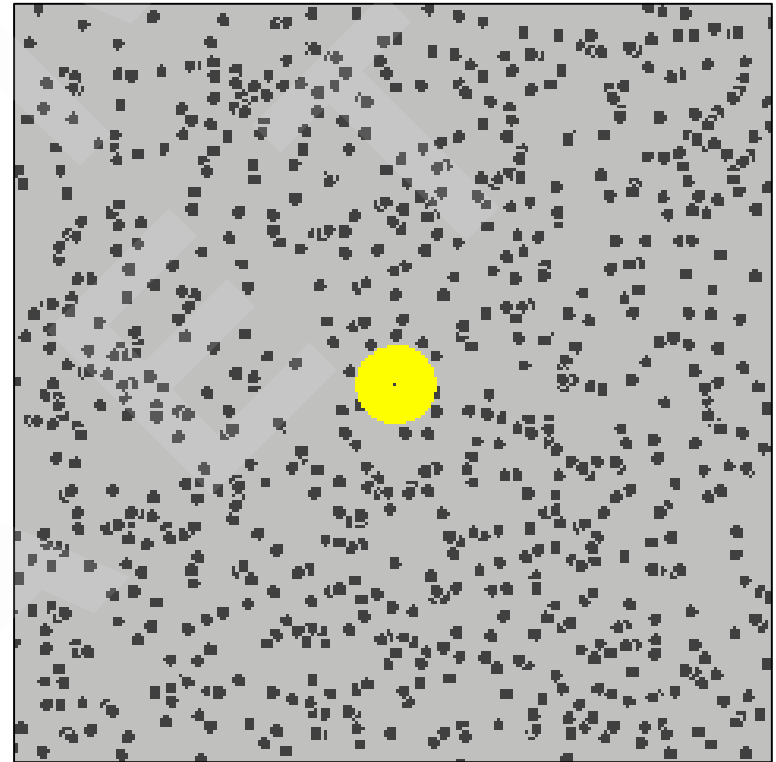
- Τα υλικά που απαρτίζονται από **μη πολικές** ενώσεις (φυσικές ρητίνες, λάδια, κεριά, κλπ.) είναι υδρόφοβα και συνεπώς, **δυσδιάλυτα** στο νερό.
- Επίσης, τα περισσότερα είδη οργανικών **ρύπων** (συνήθως ελαιώδη υλικά) ομοίως **δεν διαλύονται** στο νερό.
- Αντίθετα, πολλά πρωτεϊνικά υλικά και υδατάνθρακες (πολυσακχαρίτες), ορισμένα συνθετικά συνδετικά (ακρυλικά) είναι υδρόφιλα, και συνεπώς, διασπείρονται εύκολα ή και διαλυτοποιούνται από το νερό.

Εντροπία: η κινητήρια δύναμη προς την ομογενοποίηση



Κίνηση Brown και εντροπία

- Η άενη κίνηση **σωματιδίων** μέσα σε ένα ρευστό μέσο (αέριο ή υγρό) συσχετίζεται με την τάση όλων των σωματιδίων να καταλάβουν κάθε σημείο του χώρου ακολουθώντας **τυχαία διαδρομή (Random Walk)**.



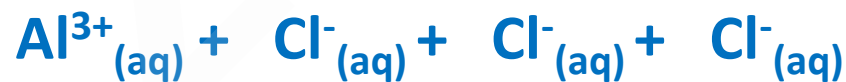
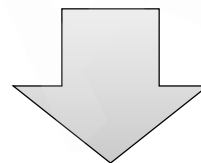
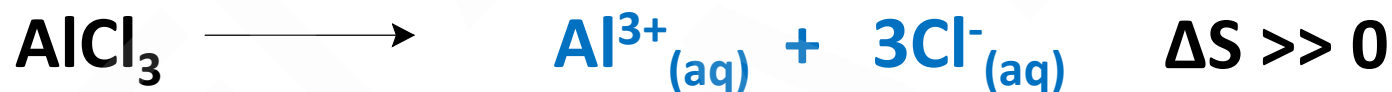
[“Brownian motion large”](#), by [Lookang](#) under [CC BY-SA 3.0](#)

Εντροπία και ενέργεια

- Η διαφορά της εντροπίας του συστήματος των μορίων πριν και μετά τη διαλυτοποίηση είναι ΔS .
- Η διαφορά της ενθαλπίας του συστήματος των μορίων πριν και μετά τη διαλυτοποίηση είναι ΔH .
- Σε θερμοκρασία $T(K)$, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) δίνεται από τη σχέση :

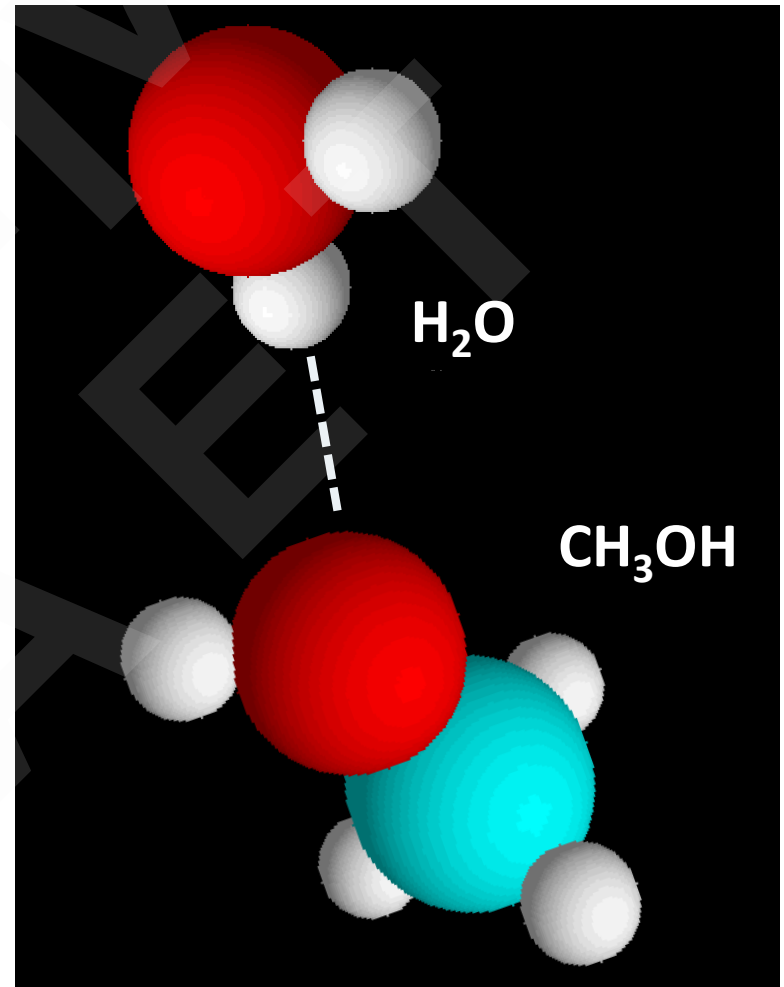
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Η εντροπία διαλυτοποίησης



Η διαλυτοποίηση μορίων στο νερό

- Το φαινόμενο διαλυτοποίησης μορίων διαφοροποιείται ως προς το είδος των ασκούμενων δυνάμεων (**δεσμοί υδρογόνου**).



Υδροφιλικότητα και υδροφοβικότητα

- Όταν αναφερόμαστε σε «συμβατικά» υλικά :
 - Τα **υδρόφιλα** είναι ταυτόχρονα **λιπόφοβα**.
 - Τα **υδρόφοβα** είναι ταυτόχρονα **λιπόφιλα**.



[“Water drop on a leaf”](#), by [AaronY](#) under [CC BY 2.0](#)

Τα τασιενεργά υλικά

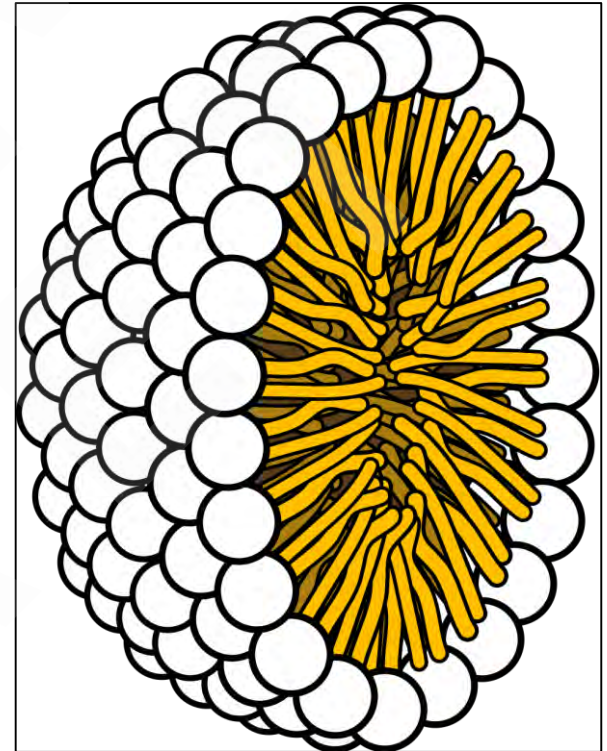
- Τα τασιενεργά υλικά θα τα διαχωρίσουμε από τα «συμβατικά» υλικά.
- Τα τασιενεργά υλικά καλούνται και «απορρυπαντικά».
- Όταν διαλύονται στο νερό, **μειώνουν** την «**λιποφοβικότητα**» του υδατικού φορέα μειώνοντας την επιφανειακή τάση του νερού.
- Τα μόρια των χημικών ενώσεών τους έχουν ταυτόχρονα **υδρόφιλο** και **λιπόφιλο** χαρακτήρα (=αμφίφυλα).

Αμφίφυλα μόρια

- Η συνύπαρξη των δυο ακραίων τάσεων της υδροφοβικότητας και της υδροφιλικότητας στο ίδιο μόριο, του προσδίδουν την ιδιότητα του **αμφίφιλου**.
- Εκτός από τους σάπωνες, υπάρχουν πολλά ακόμη είδη οργανικών μορίων με αμφίφυλα χαρακτηριστικά.
- Οι χημικές αυτές ενώσεις ονομάζονται γενικώς **απορρυπαντικά**, ή αλλιώς **τασιενεργές**.

Μικκυλιακή οργάνωση των τασιενεργών

- Όταν τα αμφίφιλα μόρια βρεθούν σε νερό, έχουν την τάση να οργανώνονται σε **σφαιρικές δομές** που καλούνται **αμφίφυλα συσσωματώματα**, ή **μικκύλια** (micelles).



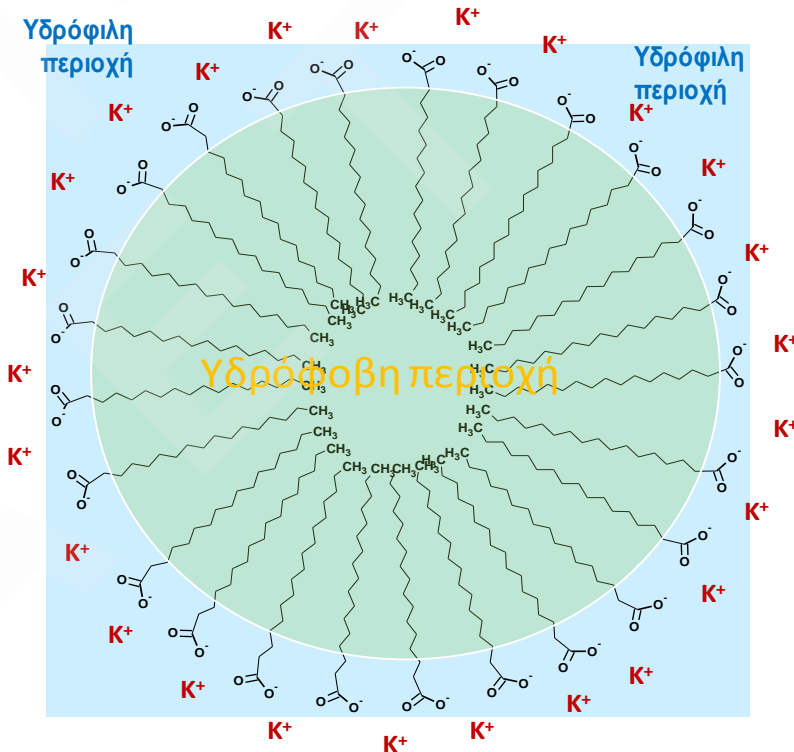
“[MicelleColor](#)”, by [Smokefoot](#) under Public Domain

Τρισδιάστατη σχηματική απεικόνιση ενός **σφαιρικού μικκυλίου**.

Πώς συγκροτούνται τα μικκύλια στο νερό;

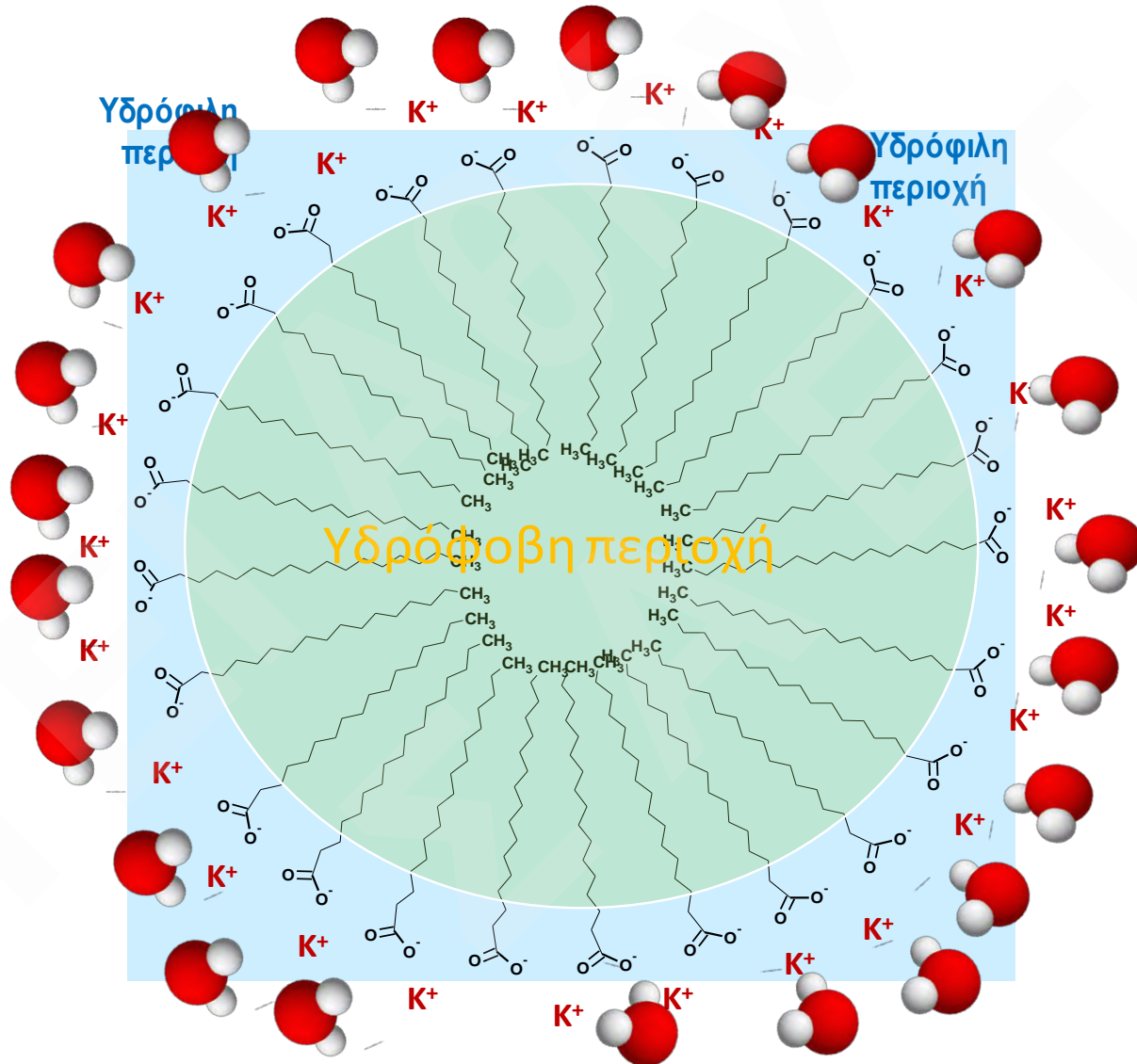
Στις μικκυλιακές δομές τους μέσα στο νερό, όλα τα μόρια ενός σάπωνα οργανώνονται ώστε :

- Να συνωστίζονται τις υδρόφοβες ανθρακικές αλυσίδες στο **εσωτερικό** των σφαιριδίων (και συνεπώς μακριά από το νερό) και
- Τις πολικές ομάδες (καρβοξυλικά ανιόντα) **προς τα έξω**.



Μικκύλιο που σχηματίζεται από σάπωνες παλμιτικού καλίου σε υδατικό περιβάλλον.

Δομή μικκυλίου ενός σάπωνα

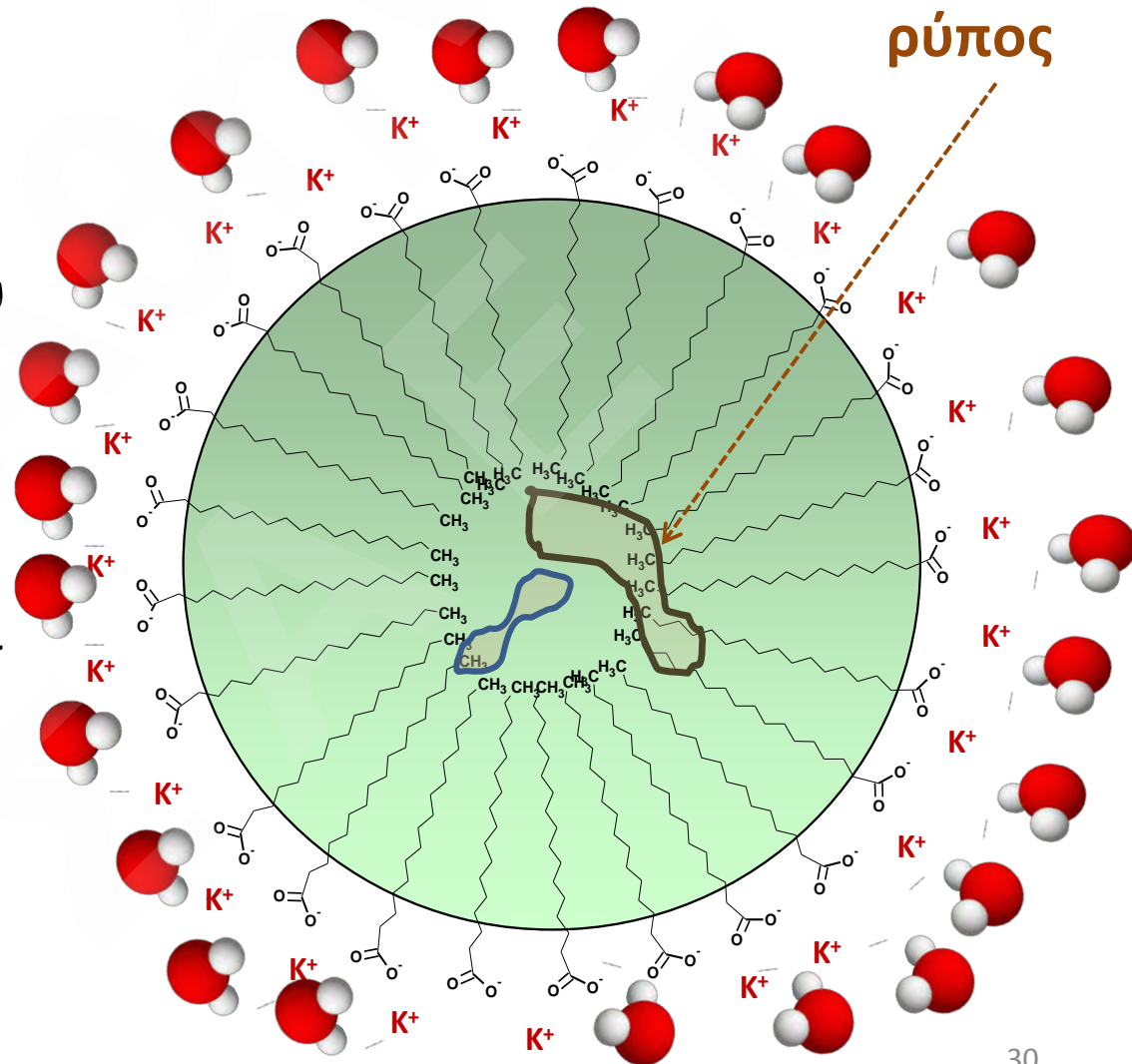


Μοριακή περιγραφή της απορρυπαντικής δράσης (1 από 3)

- Η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών στηρίζεται στο διπλό τους χαρακτήρα :
 - **Υδρόφοβη** περιοχή στο εσωτερικό των μικκυλίων που σχηματίζουν στο υδατικό περιβάλλον,
 - **Υδρόφιλη** εξωτερική περιφέρεια της σφαίρας που οφείλεται στις πολικές ομάδες που είναι σε επαφή με το νερό.

Μοριακή περιγραφή της απορρυπαντικής δράσης (2 από 3)

- Όταν το υδατικό σύστημα μικκυλίων ενός σάπωνα έρχεται σε επαφή με επιφάνεια που φέρει **λιπαρούς** (=υδρόφοβους) **ρύπους**, αυτοί παγιδεύονται από τα σφαιρικά μικκύλια και εγκλωβίζονται στο εσωτερικό τους.



Μοριακή περιγραφή της απορρυπαντικής δράσης (3 από 3)

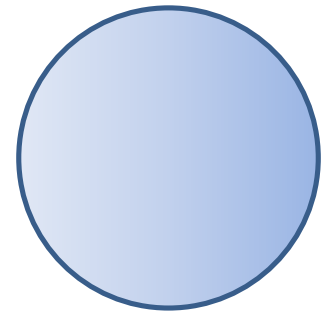
- Με αυτό τον τρόπο οι ρύποι αποχωρίζονται από μια επιφάνεια.
- Το επόμενο στάδιο είναι η **απομάκρυνσή** τους, με τη χρήση περίσσειας νερού
- Το μικκύλιο με τον εγκλωβισμένο ρύπο έχει υδρόφιλη συμπεριφορά λόγω του εξωτερικού του και άρα **«διαλύεται» ως σύνολο** στο νερό και συνεπώς παρασύρεται.

Γιατί ονομάζονται «τασιενεργά;»

- Η συμπεριφορά των αμφίφυλων μορίων μπορεί να μελετηθεί και μέσω των νόμων της φυσικής.
- Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του νερού είναι η μεγάλη **επιφανειακή τάση** του.
- Τα αμφίφυλα μόρια (και συνεπώς και οι σάπωνες) καλούνται **τασιενεργά** επειδή **μεταβάλλουν** την επιφανειακή τάση του νερού.

Η επιφανειακή τάση

- Η επιφανειακή τάση είναι ένα μέγεθος που εξαρτάται από τις δυνάμεις στην διεπιφάνεια μεταξύ ενός υγρού και του περιβάλλοντός του (π.χ. του αέρα).
- Σχετίζεται με τη διάταξη των μορίων ενός υγρού (π.χ. του νερού) ώστε να **αντιστέκονται** σε ένα εξωτερικό «εχθρικό» περιβάλλον (π.χ. τον ατμοσφαιρικό αέρα) ή μια εξωτερική δύναμη.
- Είναι το αίτιο που ωθεί μια ομάδα μορίων νερού να οργανωθούν σε **σφαιρική σταγόνα** όταν βρίσκονται στον αέρα.



Επιφανειακή τάση



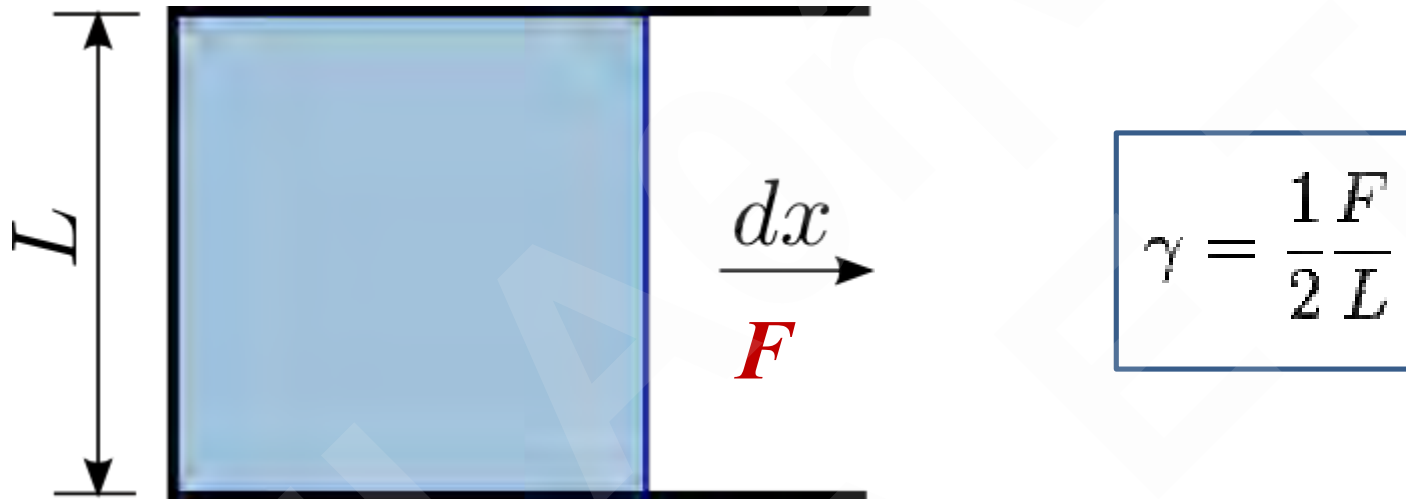
[http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension#/media/
File:Surface_tension_March_2009-3.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension#/media/File:Surface_tension_March_2009-3.jpg)

Επιφανειακή τάση



“[WaterstriderEnWiki](#)”, by [Megodenas](#) under [CC BY-SA 3.0](#)

Επιφανειακή τάση

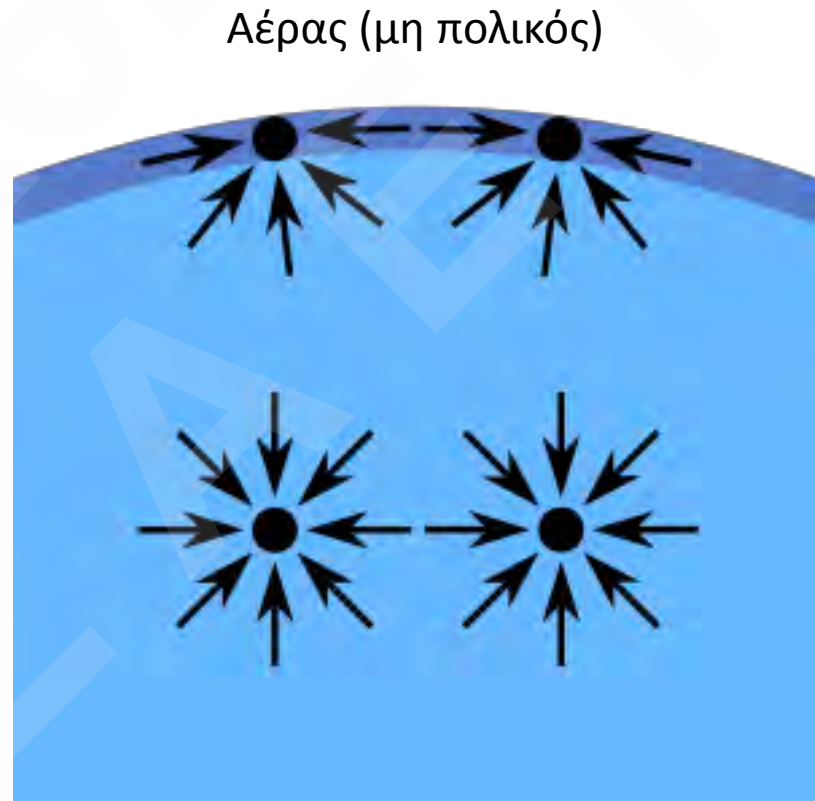


$$\gamma = \frac{1 F}{2 L}$$

Μονάδες: $\gamma = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$

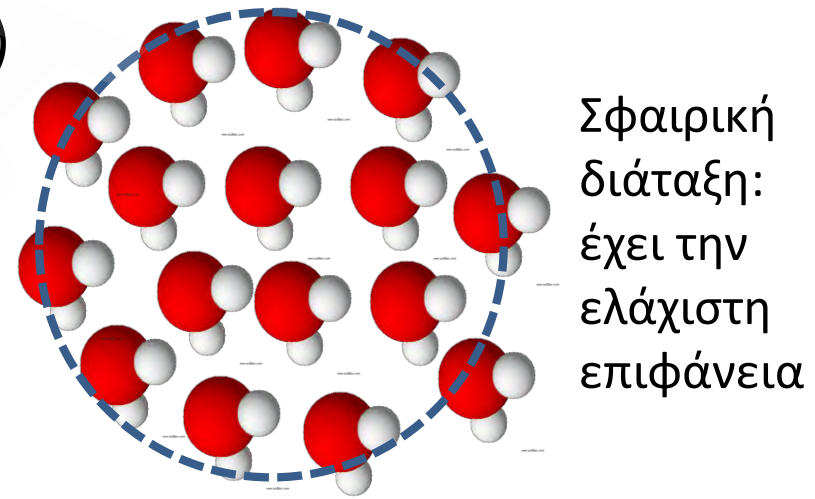
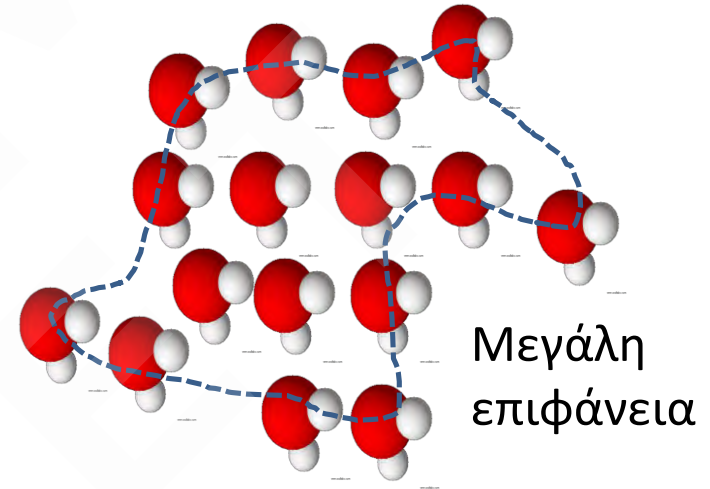
Το σφαιρικό σχήμα μιας σταγόνας νερού

- Γιατί μια μικρή ποσότητα νερού στον αέρα αποκτά το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας;
- Ο αέρας (μίγμα N_2 , O_2 , CO_2) είναι εξαιρετικά μη πολικός.



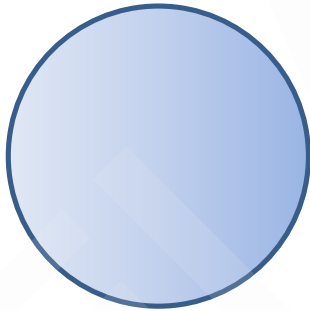
Το σφαιρικό σχήμα μιας σταγόνας νερού

- Γιατί μια μικρή ποσότητα νερού στον αέρα αποκτά το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας;
- Ο αέρας (μίγμα N_2 , O_2 , CO_2) είναι εξαιρετικά μη πολικός.
- Η ομάδα (των εξαιρετικά **πολικών**) μορίων του νερού μαζεύεται σε ένα σφαιρικό χώρο που εξασφαλίζει ότι έχουν τη μικρότερη δυνατή επιφάνεια επαφής με τον αέρα.

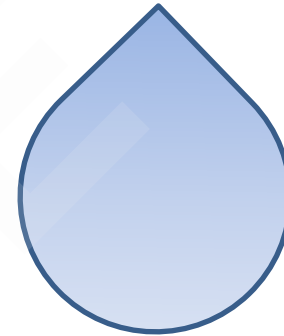


Το σφαιρικό σχήμα μιας σταγόνας νερού

- Τα μόρια του νερού προσπαθούν να αποφύγουν την έντονη επαφή με τον αέρα.



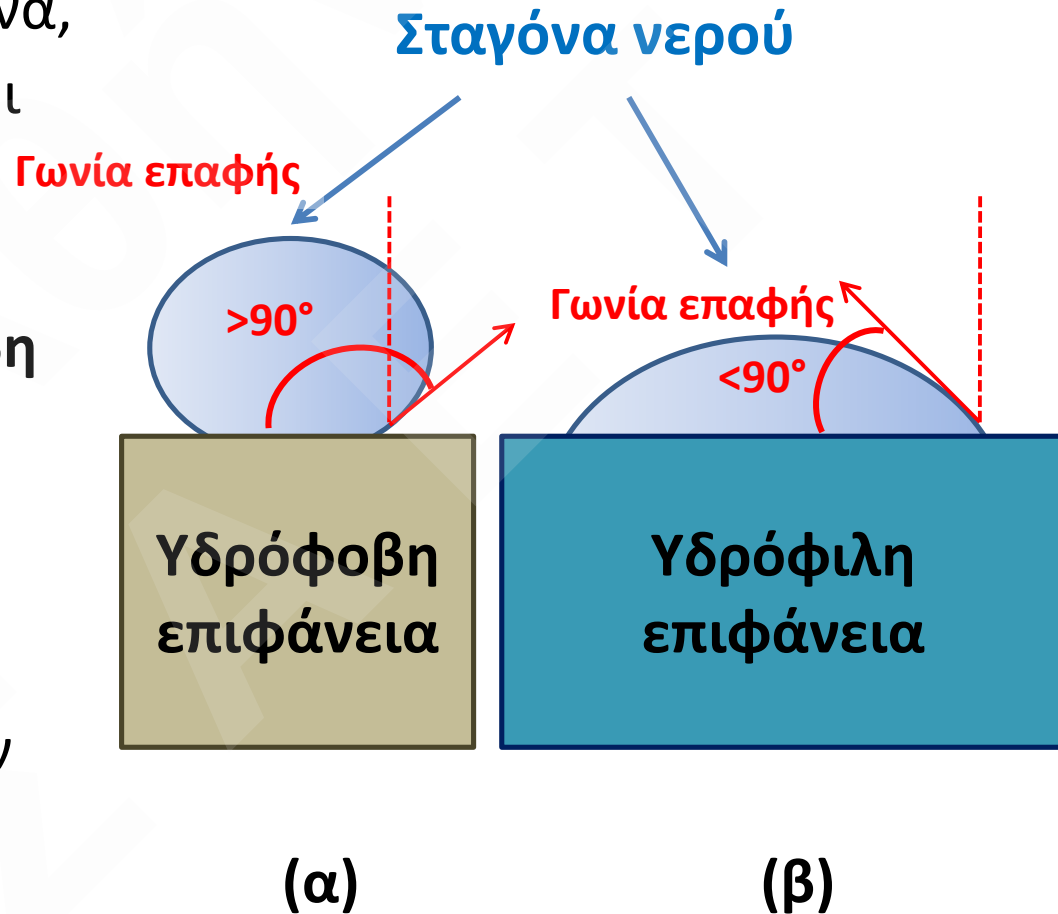
Σφαιρικό σχήμα σταγόνας νερού στον αέρα **απουσία βαρύτητας.**



Σχήμα σταγόνας νερού στον αέρα **παρουσία βαρύτητας.**

Γωνία επαφής του νερού σε επιφάνειες υλικών

- Ομοίως με τα προηγούμενα, μια ποσότητα νερού τείνει να αποκτήσει σφαιρικό σχήμα (=«μαζεύει») όταν πέσει επάνω σε **υδρόφοβη επιφάνεια**, όπως σε ύφασμα που έχει επίστρωση από κεριά (**α**).
- Αντίθετα, «απλώνει» όταν βρίσκεται επάνω σε **υδρόφιλη επιφάνεια** (**β**).



Επακόλουθα της επιφανειακής τάσης του νερού

- Ομοίως, μια **καρφίτσα** ή ένας **συνδετήρας** που τοποθετείται επάνω στην επιφάνεια νερού, **επιπλέει**, παρότι έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό: με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η ελάχιστη επιφάνεια επαφής μεταξύ του μετάλλου και του νερού.
- Για τον ίδιο λόγο ένα **έντομο** περπατάει επάνω στο νερό **χωρίς να βυθίζεται**.

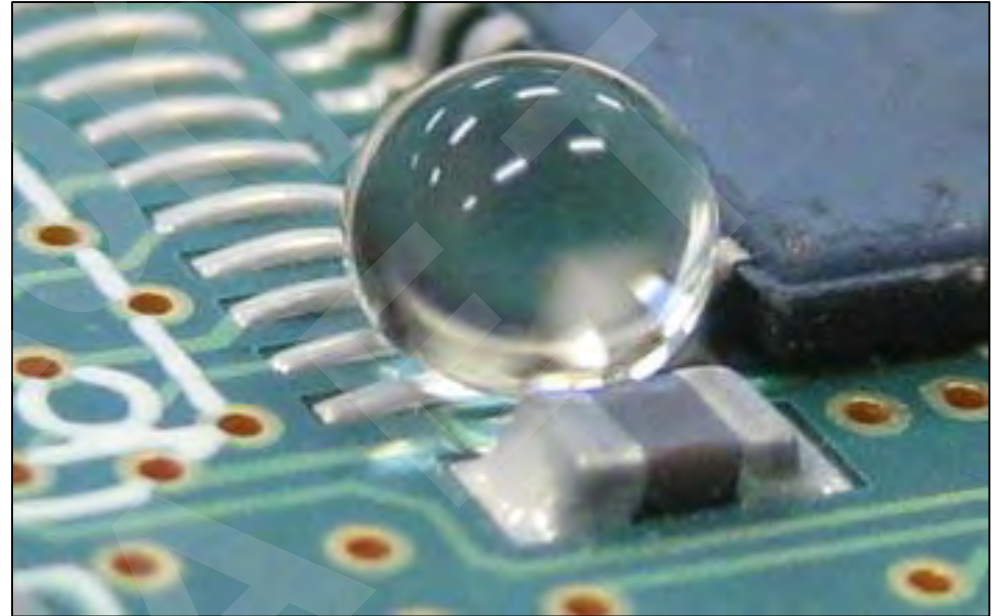
Τα μόρια του νερού οργανώνονται ώστε να αντισταθούν στον υδρόφοβο χαρακτήρα που έχει το πόδι του εντόμου.



[“WaterstriderEnWiki”](#), by [Megodenas](#) under [CC BY-SA 3.0](#)

Εξαιρετικά υδρόφοβες επιφάνειες

- Σταγόνα νερού επάνω σε επιφάνεια με **εξαιρετικά υδρόφοβο** επικαλυπτικό (coating).



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/50/Super-hydrophobic_Coating.jpg

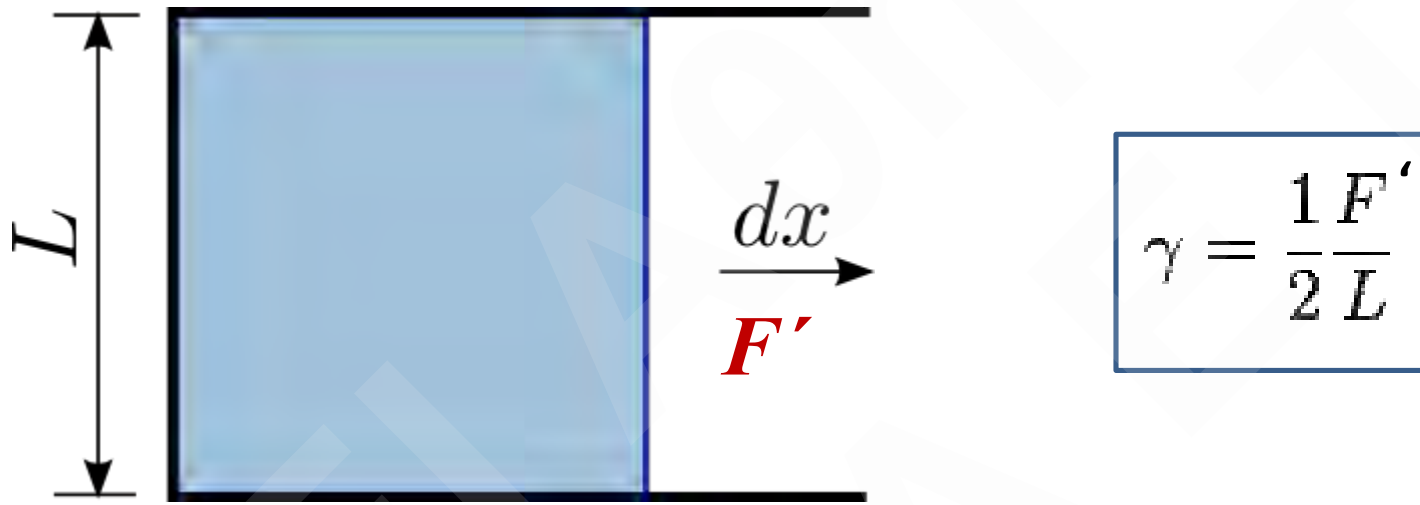
Αποτελέσματα της δράσης των τασιενεργών υλικών

- Η **απορρυπαντική** δράση.
- Η **διαβροχή** (wetting) μιας υδρόφοβης επιφάνειας επιτυγχάνεται με τη εισβολή μορίων νερού που βρίσκονται γύρω από τα μικκυλιακά συσσωματώματα. Με αυτό τον τρόπο, τα τασιενεργά χρησιμοποιούνται ως «Δούρειος Ίππος» από το νερό ώστε αυτό να αποκτήσει μεγαλύτερη επαφή με το εχθρικό περιβάλλον ενός υδρόφοβου υλικού.
- Ο **αφρισμός** : είναι το αποτέλεσμα της αύξησης της επιφάνειας διεπαφής μεταξύ των δυο «εχθρικών» μέσων.

Τα τασιενεργά μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού

- Η παρουσία υλικών στο νερό όπως οι σάπωνες, μειώνει την επιφανειακή του τάση και αναγκάζει τα μόρια του νερού να υιοθετούν μια οργανωτική δομή ώστε να **μην αποφεύγει** το λιπαρό περιβάλλον.
- Οι σάπωνες λειτουργούν ως «μεσάζοντες» ή «**γέφυρες**» που εξασφαλίζουν καλύτερη επαφή μεταξύ μιας ποσότητας νερού και μιας λιπαρής ουσίας όπως ένας ρύπος.
- Οι σάπωνες, τα υπόλοιπα απορρυπαντικά υλικά, και γενικά όλα τα υλικά που σχηματίζουν μικκύλια σε υδατικό περιβάλλον, καλούνται «**τασιενεργά υλικά**».

Πώς μεταβάλλεται η επιφανειακή τάση του νερού παρουσία σαπουνιού



Παρουσία **σαπουνιού**, χρειάζεται να καταβάλουμε μικρότερη δύναμη F' ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια του λεπτού υμενίου.

Συνεπώς και η επιφανειακή τάση (γ) είναι μικρότερη

Αφρισμός (foaming)

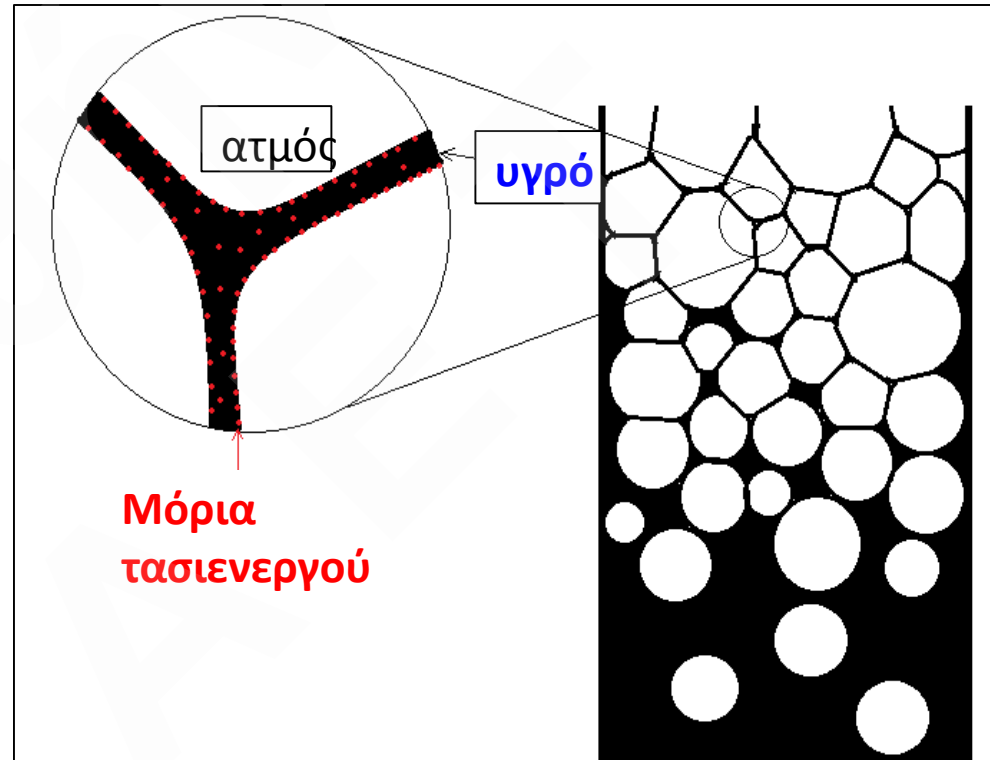
- Ο σχηματισμός αφρού, είναι ένα σύνηθες αποτέλεσμα της ανάμιξης **αέρα** με **νερό**, ώστε να αυξάνεται πολύ η επιφάνεια διεπαφής μεταξύ του αερίου και του υγρού.
- Για το καθαρό νερό, ο αφρός καταρρέει γιατί η επιφανειακή τάση του νερού είναι μεγάλη και ωθεί γρήγορα σε μείωση της επιφάνειας διεπαφής με τον αέρα.



[“Water and Foam \(6099092653\)”](#), by [File Upload Bot \(Magnus Manske\)](#) under [CC BY-SA 2.0](#)

Σταθεροποίηση του αφρισμού

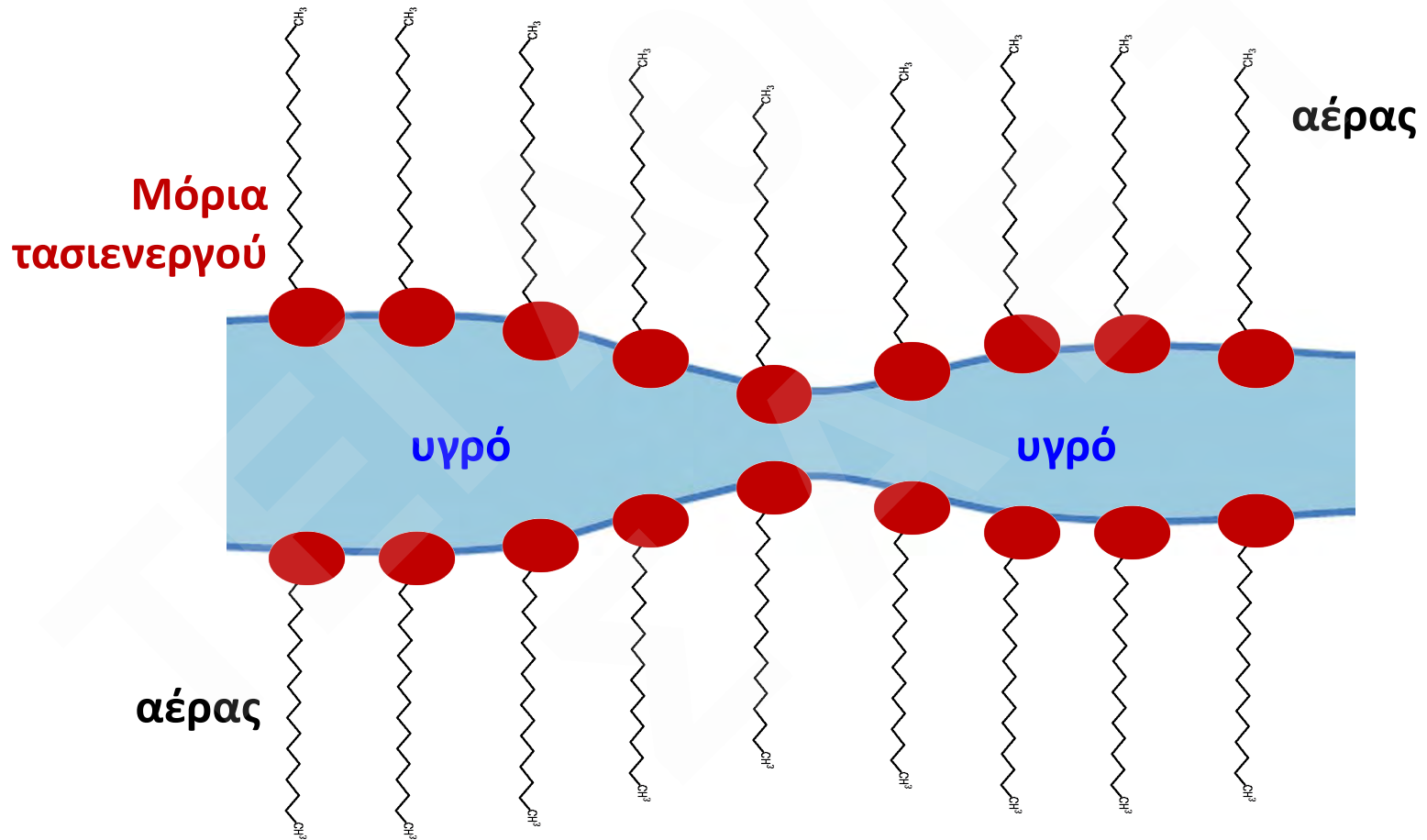
- Ένα σημαντικό επακόλουθο της παρουσίας τασιενεργών στο νερό είναι η **σταθεροποίηση** του αφρισμού.
- Δηλαδή, η παρουσία μορίων τασιενεργού προκαλεί μείωση της επιφανειακής τάσης του νερού και **αύξηση της επιφάνειας διεπαφής**.



“Surfactant in Foam”, by
[Griffin22](#) under [CC BY-SA 3.0](#)

Πώς επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του αφρισμού;

Σχηματισμός διπλής στιβάδας.



Προβλήματα στη χρήση των σαπώνων

- Ο αφρισμός συνοδεύει την απορρυπαντική δράση.
- Γενικά : ο,τιδήποτε παρεμποδίζει τον αφρισμό, παρεμποδίζει και την απορρυπαντική δράση
- Η απορρυπαντική δράση των σαπώνων παρεμποδίζεται σημαντικά από την παρουσία ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}).

Παρεμπόδιση της απορρυπαντικής δράσης

- Όταν υπάρχουν ιόντα (π.χ. ασβεστίου, μαγνησίου) στο νερό, τότε αυτό χαρακτηρίζεται «**σκληρό νερό**».
- Η απορρυπαντική δράση παρεμποδίζεται στο σκληρό νερό.



**Σάπωνας (τασιενεργό,
διαλυτό στο νερό)**

**Άλας ασβεστίου του
λιπαρού οξέος (ίζημα)**

- Παρουσία ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} τα καρβοξυλικά ανιόντα των λιπαρών οξέων δημιουργούν **αδιάλυτα** άλατα (**ιζήματα**) και δεν μπορούν πλέον να έχουν απορρυπαντική δράση.

Η αναγκαιότητα για συνθετικά απορρυπαντικά

- Τα καρβοξυλικά ανιόντα των λιπαρών οξέων δημιουργούν αδιάλυτα άλατα (ιζήματα) με τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} του σκληρού νερού.
- Συνεπώς, δεν μπορούν πλέον να σχηματίσουν μικκυλιακές δομές και **δεν** έχουν απορρυπαντική δράση.
- Το πρόβλημα αυτό αντιμετώπισε η συνθετική χημεία με τη δημιουργία συνθετικών απορρυπαντικών.

Λύση στο πρόβλημα των απορρυπαντικών

- Μια λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από το σκληρό νερό έχει δώσει η συνθετική χημεία και η τεχνολογία εισάγοντας τα **συνθετικά απορρυπαντικά**.
- Αυτά αποτελούν επίσης τασιενεργά μόρια, αλλά με διαφορετική πολική ομάδα, όπως π.χ. **θειικές**, ή **σουλφονικές** ομάδες, οι οποίες δεν μπορούν να σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα ιόντα ασβεστίου ή μαγνησίου που υπάρχουν στο σκληρό νερό.
- Η καλή διαλυτότητα στο νερό εξασφαλίζει την απορρυπαντική δράση.

Συνθετικά απορρυπαντικά



Πολική ομάδα
φορτισμένη

Ανιονικά: -

Κατιονικά: +

ή αφόρτιστη

μη ιονικά: -

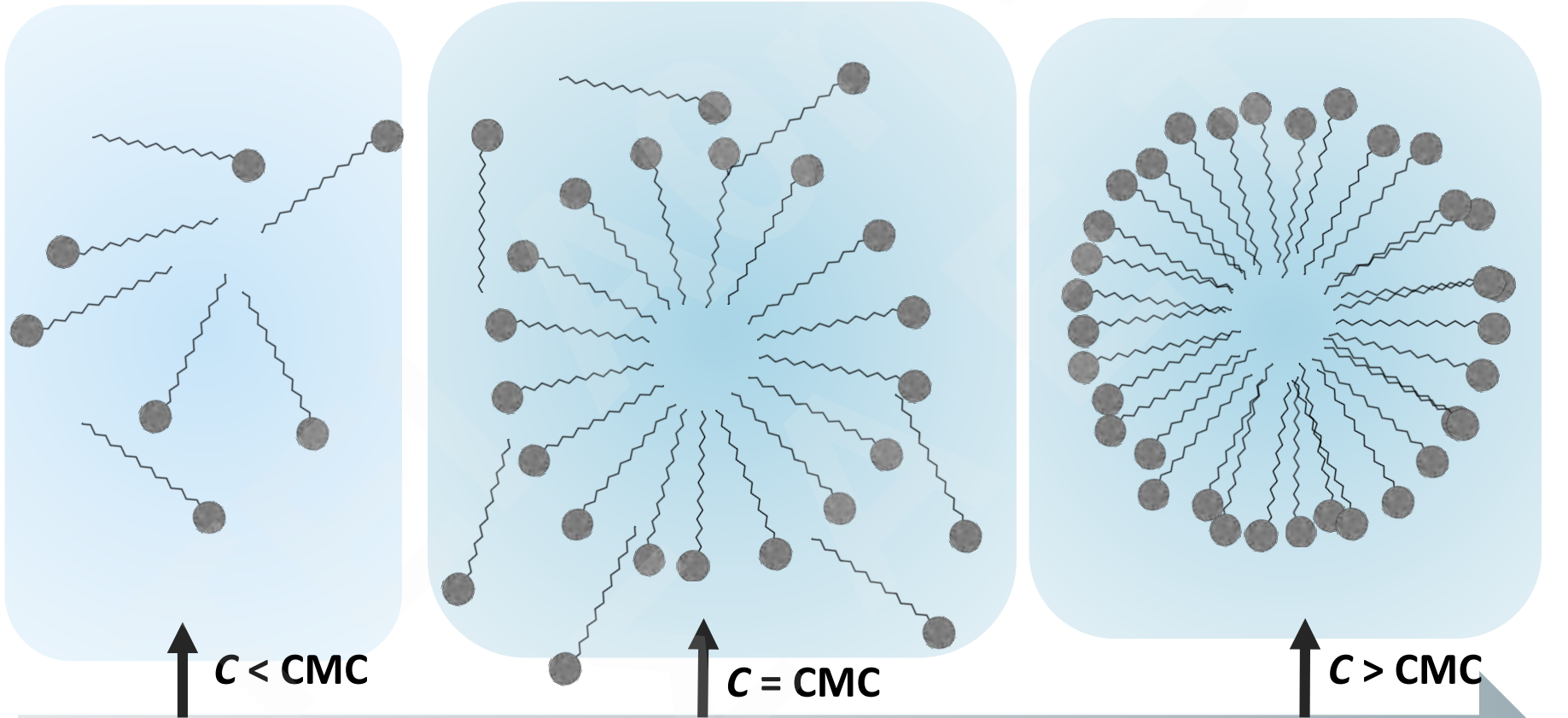
Ανθρακική αλυσίδα
(γραμμική ή κυκλική)
Συνήθως > 10 C

Ανιονικά τασιενεργά

- Οι **σάπωνες** λιπαρών οξέων είναι ανιονικά τασιενεργά.
- **Συνθετικά** τασιενεργά :
 - Παρόμοια μόρια, αλλά με διαφορετικό ανιόν, όπως π.χ. **θειικές** ή **σουλφονικές** ιοντικές ομάδες.
 - Δεν μπορούν να σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα ιόντα ασβεστίου ή μαγνησίου του σκληρού νερού και συνεπώς δεν παρεμποδίζουν την απορρυπαντική δράση.
 - έχουν ισχυρή απορρυπαντική δράση. Μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες και διαρρηγνύουν τις κυτταρικές μεμβράνες.
 - Ευαίσθητα στο pH και στην ιοντική ισχύ των διαλυμάτων.

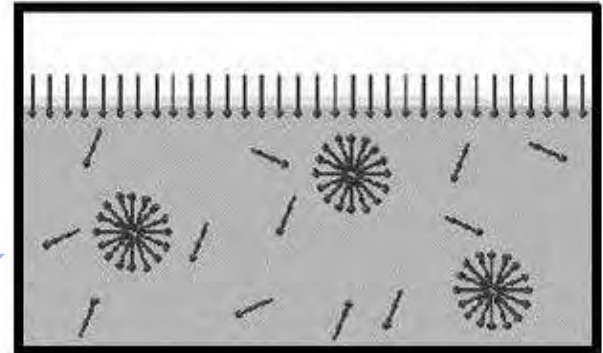
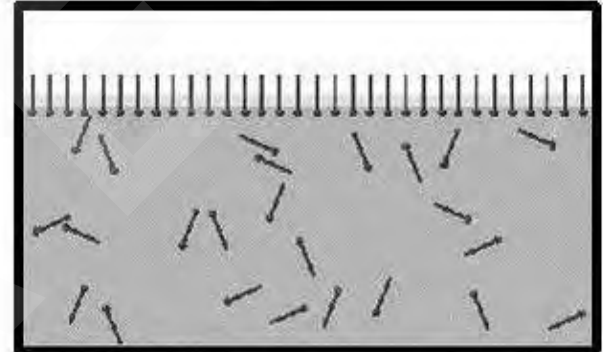
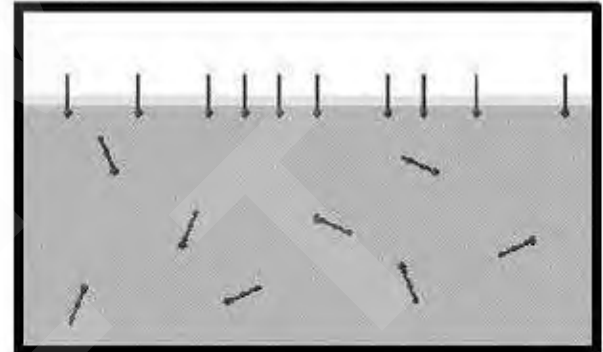
Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC)

C (συγκέντρωση), mol/L



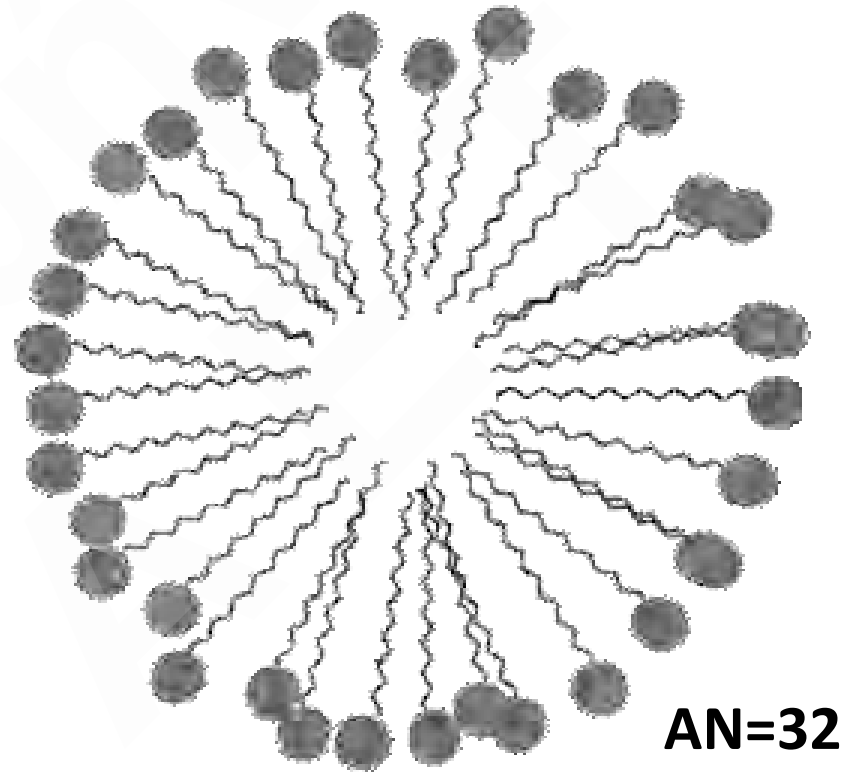
Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (CMC)

- Εκφράζει την ευκολία σχηματισμού μικκυλιακών συσσωματωμάτων
- **Μικρή τιμή CMC** για ένα είδος τασιενεργού σημαίνει: **μεγάλη ικανότητα** στο σχηματισμό μικκυλίων
- Δηλαδή: απαιτείται μικρός αριθμός μορίων για να δημιουργηθούν τα πρώτα μικκυλιακά συσσωματώματα.



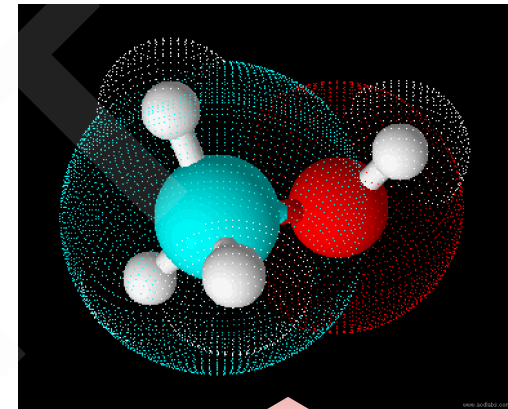
Αριθμός συσσώρευσης (AN)

- Ο αριθμός συσσώρευσης (aggregation number, AN) είναι ο **μέσος αριθμός** (μονομερών) **μορίων** του τασιενεργού υλικού ανά μικκυλιακό συσσωμάτωμα.

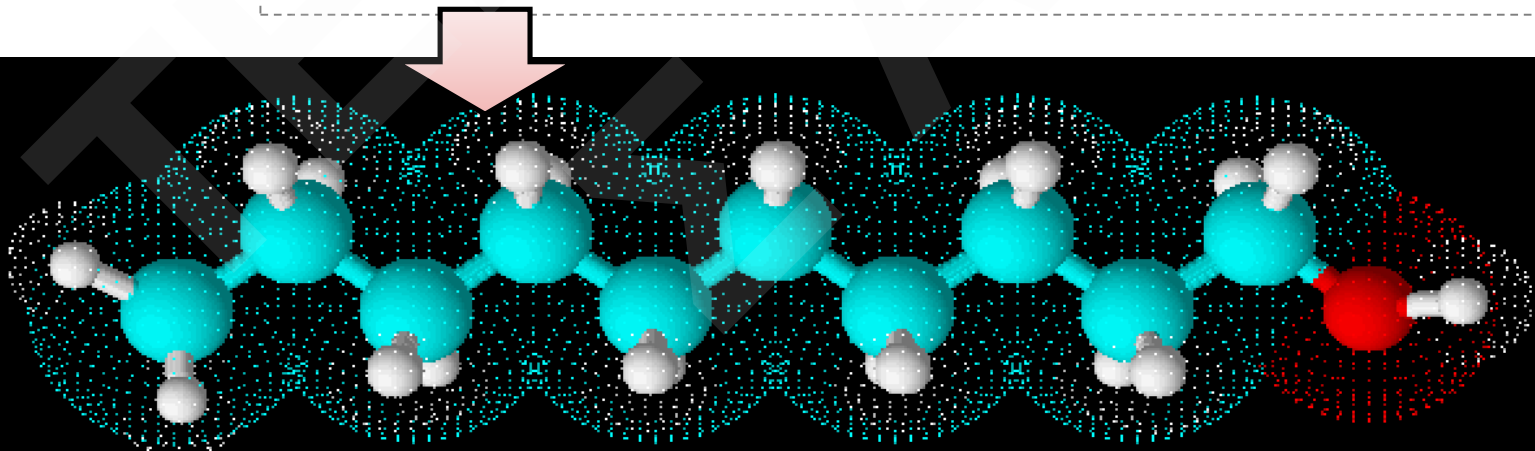


Υδρο-λιποφιλική ισορροπία (HLB)

- Σημαντικό ρόλο στη δημιουργία ενός γαλακτώματος διαδραματίζει η υδρο-λιποφιλική ισορροπία (Hydrophile-Lipophile Balance, HLB).
- Η HLB εκφράζει τη βαρύτητα συνεισφοράς των υδρόφιλων (πολικών) ομάδων σε ένα οργανικό μόριο, σε σχέση με εκείνη των λιπόφιλων (μη πολικών).



Η **δεκανόλη** έχει μικρότερη τιμή HLB από τη **μεθανόλη**.



Τιμές της HLB (1 από 2)

- Τα τασιενεργά υλικά έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν **γαλακτώματα** (emulsions) μέσα σε νερό :
 - ανομοιογενή μίγματα, τα οποία σχηματίζονται με τη διασπορά «συσσωματωμάτων» (π.χ. μικκυλίων) τασιενεργών μορίων, τα οποία αποκτούν λευκό ή «γαλακτερό» χρώμα λόγω σκέδασης του φωτός.
- Τα τασιενεργά μόρια ανήκουν στους **γαλακτωματοποιητές** (emulsifiers).
- Η τιμή της HLB (συνήθως 0-60) εκφράζει την ικανότητα ενός τασιενεργού να σχηματίζει ένα γαλάκτωμα και να μένει σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα.

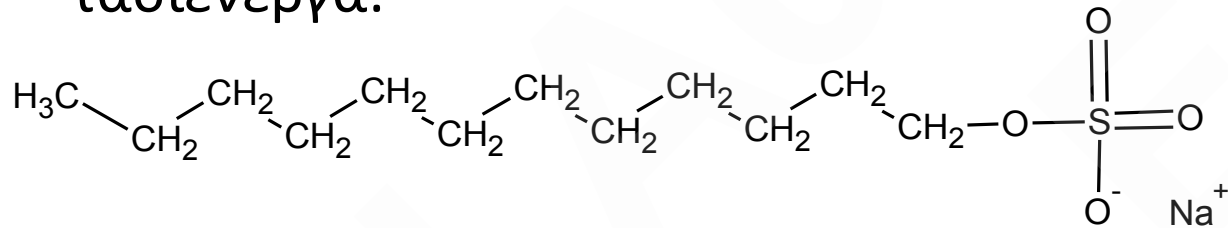
Τιμές της HLB (2 από 2)

- Μικρή τιμή HLB (1-6): το τασιενεργό είναι **λιποδιαλυτό** και ότι σχηματίζεται σταθερό γαλάκτωμα νερού σε λάδι (water-in-oil, **w/o**).
- Μεγάλη τιμή HLB (>10): σχηματίζεται σταθερό γαλάκτωμα λαδιού σε νερό (oil-in-water, **o/w**) και το τασιενεργό είναι πιο διαλυτό στο νερό.
 - HLB 1 - 3.5: υλικά αντι-αφρισμού
 - HLB 3.5 - 8: γαλακτωματοποιητές **w/o**
 - HLB 7 - 9: μέσα διαβροχής (wetting)
 - HLB 8 - 16: γαλακτωματοποιητές **o/w**
 - HLB 13 - 16: απορρυπαντικά
 - HLB 15 - 60: συστήματα διαλυτοποίησης

Ανιονικά τασιενεργά

➤ Αλκυλο-θειικά και σουλφονικά άλατα :

- Δωδέκυλο-θειικό νάτριο (**sodium dodecyl sulfates, SDS** ή **sodium lauryl sulfate**), ένα από τα πιο γνωστά ανιονικά τασιενεργά.

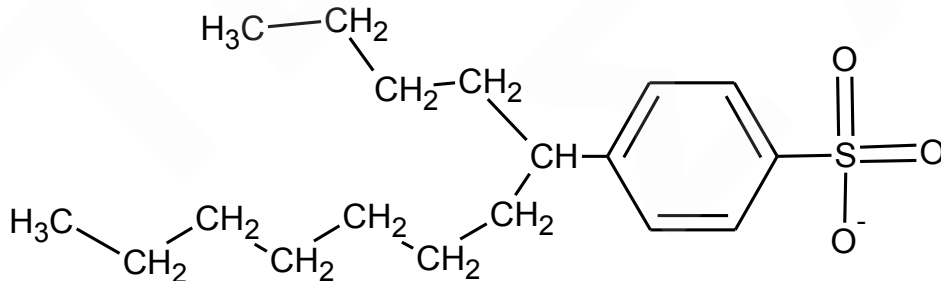


CMC: 7-10 mM

AN: 62

HLB: 40

- Δωδεκυλο-βενζο-σουλφονικό νάτριο (**sodium dodecylbenzenesulfonate**).



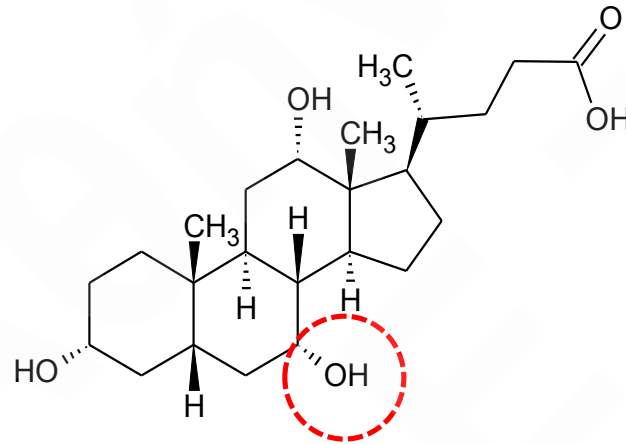
CMC: 9-15 mM

AN: 2-3

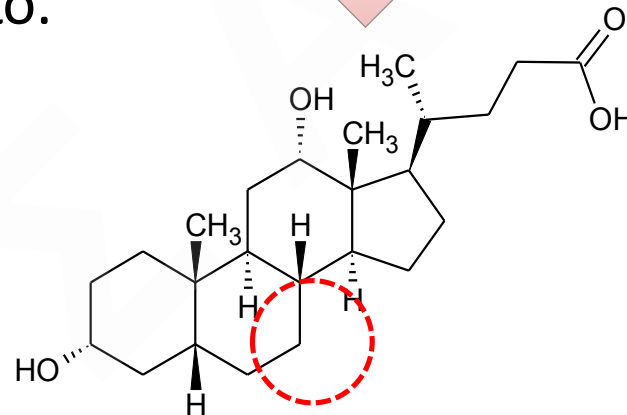
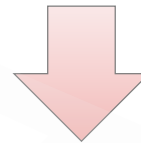
HLB: 18

Ανιονικά τασιενεργά

- Άλατα χολικών οξέων.
 - Χολικό νάτριο,
 - Δεοξυ-χολικό νάτριο.



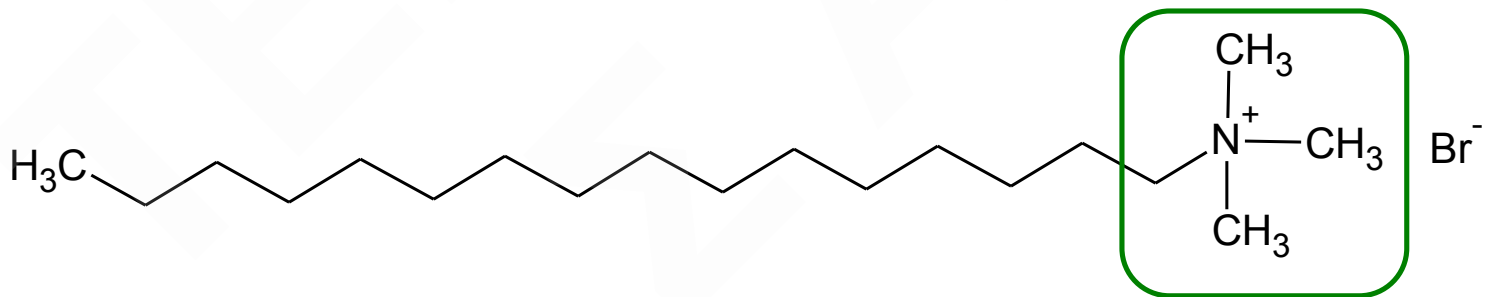
CMC: 9-15 mM
AN: 2-3
HLB: 18



CMC: 2-6 mM
AN: 3-12
HLB: 16

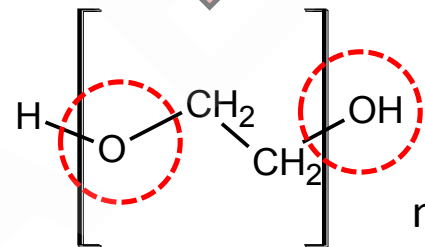
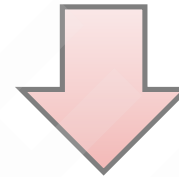
Κατιονικά τασιενεργά

- Κατιονική πολική ομάδα.
- Έχουν παρόμοιες ιδιότητες και χρήσεις με τα ανιονικά τασιενεργά.
- Πιο συνήθης κατηγορία : τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα.
- Χλωριούχο δεκαεξυλο-τριμεθαλαμμώνιο (hexadecyltrimethylammonium chloride, HTAB, CTAB).



Μη ιονικά τασιενεργά: κυριότερες κατηγορίες

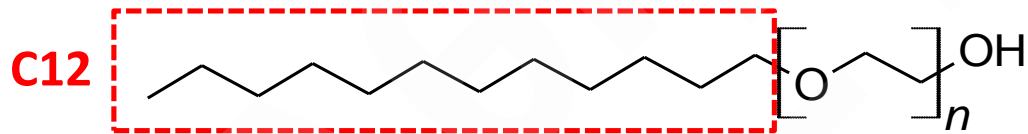
- Ως πολική ομάδα :
 - ομάδες $-OH$ (αλκοόλες),
 - αιθερικές ομάδες ($-O-$).
- Συνήθως παράγωγα του πολυοξυαιθυλενίου.
 - Η σειρά Brij,
 - Η σειρά Triton,
 - Η σειρά IGEPAL,
 - Η σειρά Pluronic.



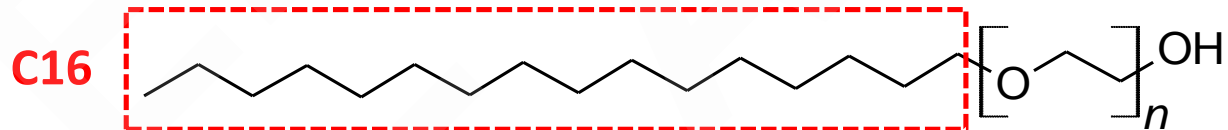
Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG)
ή
Πολυοξυαιθυλένιο (PEO)

Μη ιονικά τασιενεργά : Η σειρά Brij

- Brij 35: Πολυαιθυλενογλυκολικός δαφνικός αιθέρας.



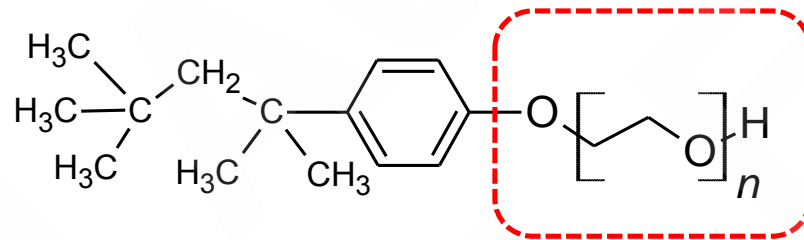
- Brij 58: Πολυαιθυλενογλυκολικός δεκαεξυλικός αιθέρας.



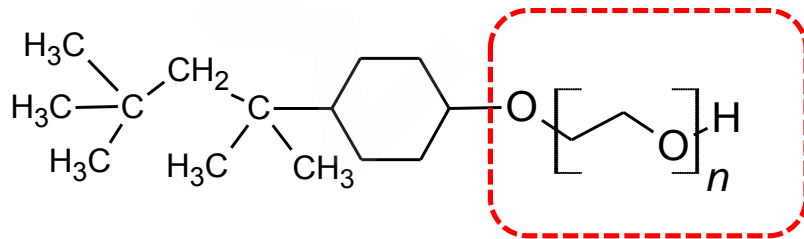
Μη ιονικά τασιενεργά: η σειρά Triton

➤ Η σειρά Triton.

- Triton X100 : Πολυοξαιθυλενικός t-οκτυλο-φαινυλαιθέρας.

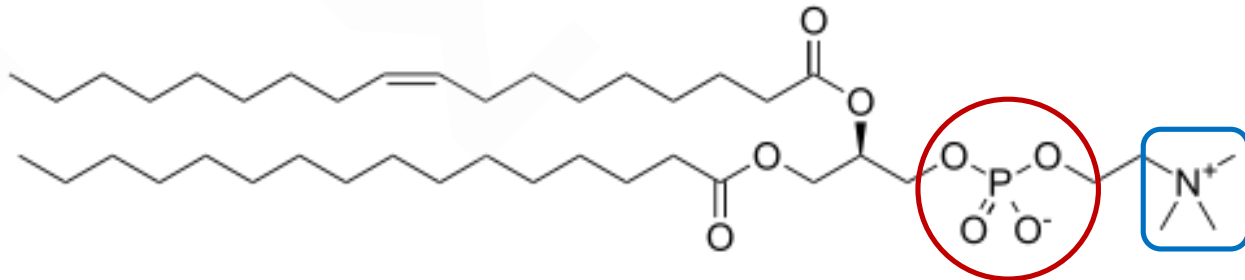


- Ανηγμένο (υδρογονωμένο) Triton X100: Πολυοξαιθυλενικός t-οκτυλο-κυκλοεξυλαιθέρας.



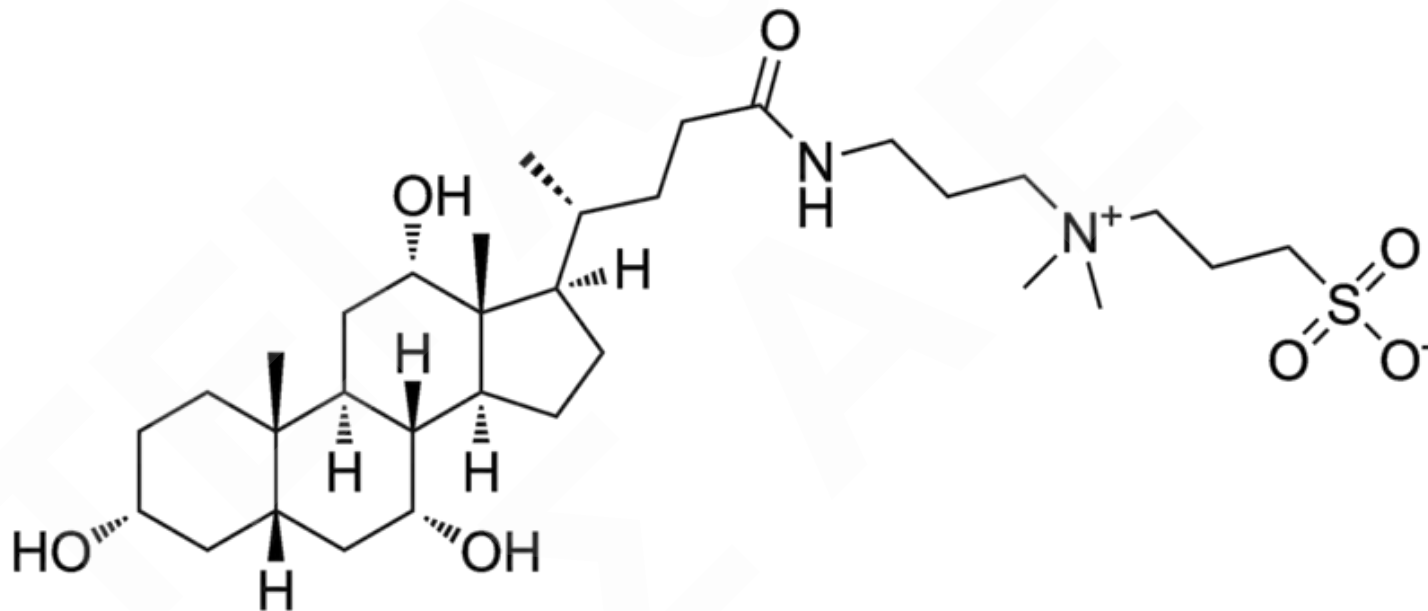
Διπλά ιονικά (zwitterionic) τασιενεργά

- Περιέχουν μια ανιονική και μια κατιονική ομάδα στο ίδιο μόριο.
- Η δράση τους μοιάζει με εκείνη των μη ιονικών.
- Προστατεύουν τη δομή των πρωτεϊνών και αποτρέπουν τη συσσωμάτωσή τους.
- Ένα συνηθισμένο παράδειγμα: **φωσφατιδυλ-χολίνη** (συστατικό της λεκιθίνης του λευκού των αυγών) και συνθετικά παράγωγα: **1-παλμιτοϋλ-2-ολεϋλ-φωσφατιδυλ-χολίνη**.



Διπλά ιονικά (zwitterionic) τασιενεργά

- Το απορρυπαντικό CHAPS.
- Είναι παράγωγο του χολικού οξέος.



“CHAPS”, by [Edgar181](#) under Public Domain

Σχέση ανάμεσα στα HLB και CMC

- Τασιενεργά με **χαμηλή** CMC (<1 mM), δηλαδή σχηματίζουν εύκολα μικκύλια: είναι κυρίως λιπόφιλα και έχουν χαμηλή HLB.
- Τασιενεργά με **υψηλή** CMC (>20 mM), δηλαδή σχηματίζουν δύσκολα μικκύλια: είναι κυρίως υδρόφιλα και αποδίδουν επίσης χαμηλά HLB.
- Τασιενεργά με **μεσαία** CMC (2-20 mM) τείνουν να έχουν τα υψηλότερα HLB.

Τασιενεργά υλικά και HLB

- HLB 1 - 3.5 υλικά αντι-αφρισμού** (ελαϊκό οξύ, μονοστεατική γλυκερίνη, τριστεατική σορβιτάνη).
- HLB 3.5 - 8 γαλακτωματοποιητές w/o** (μονοστεατική γλυκερίνη, μονοελαϊκή σορβιτάνη [Span80], μονοδαφνική αιθυλενογλυκόλη).
- HLB 7 - 9 μέσα διαβροχής – wetting** (μονοδαφνική σορβιτάνη [Span20], πολυοξυαιθυλενικός δαφνικός αιθέρας [Brij30]).
- HLB 8 - 16 γαλακτωματοποιητές o/w** (Span20, Brij30, ελαϊκή τριαιθανολαμίνη, μονοελαϊκή πολυοξυαιθυλενο-σορβιτάνη (Tween 80).
- HLB 13 - 16 απορρυπαντικά** (Tween 80, Brij35).
- HLB 15 - 60 συστήματα διαλυτοποίησης** (πολυοξυ-αιθυλενικός δαφνικός αιθέρας [Brij35], ελαϊκό νάτριο/κάλιο, δωδεκυλο-θειικό νάτριο [SDS]).

Βιβλιογραφία

- C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. New York, NY: John Wiley & Sons Inc., 1973, [ISBN 978-0-471-84460-0](#).
- Horie, V., *Materials for Conservation*, Elsevier & Butterworth-Heinemann, 2nd Ed., Amsterdam 2010.
- Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B. and Lindman B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley and Sons, Chichester, England, 2003.
- Wolbers P., *The Use of Water-Based Cleaning Systems on Fine Art Surfaces*, Archetype, July, 1999.
- *Solvent Gels for Cleaning Works of Art: The Residue Question*, V. Dorge (ed.), *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, 2004.
- Moncrieff, A. and Weaver, G; *Science for Conservators Book 2: Cleaning*. Conservation Unit/Routledge 1987.

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

