



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

**«Ενεργοποίηση, ανάδευση και ανάμιξη
σταγόνων για την επιτάχυνση χημικών
διεργασιών σε πορώδεις ρευστονικές
διατάξεις»**

Ευαγγελία ΚΛΟΥΒΙΔΑΚΗ

Επιβλέπων: **Ανδρέας ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ**, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Φωτο- Καταλυτικών Διεργασιών και Περιβαλλοντικής Χημείας» του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα, Καθ. Ανδρέα Μπουντουβή, για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Θεόδωρο Τριάντη, Ερευνητή Β' του INN, υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του οποίου πραγματοποιήθηκε η εργασία, για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων και για την φιλοξενία στο εργαστήριό του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη τον Δρ. Κυριάκο Παπαδόπουλο, Ερευνητή Α', του INN και την κα. Ειρήνη Ντούση, τεχνικό για την πολύτιμη βοήθειά τους και υποστήριξη κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου Νίκο για την πολύπλευρη στήριξή του καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου καθώς και τις κόρες μου Μαρία και Κωνσταντίνα που με ένα χαμόγελό τους μου έδιναν δύναμη να συνεχίσω.

ABSTRACT	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	10
Κατάλογος Σχημάτων	12
Κατάλογος Πινάκων.....	15
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
1.1 Ανάπτυξη συστημάτων ρευστονικών διατάξεων.....	16
1.2 Ανάπτυξη νέας ρευστονικής διάταξης.....	17
1.2.1 Θεμελιώδης αρχή λειτουργίας της ρευστονικής διάταξης.....	19
1.2.2 Κρίσιμη πίεση (backpressure)	22
1.2.3 Ταχύτητα σταγόνας – Προσομοιώσεις.....	26
1.2.4 Ισορροπία πίεσης - Αναλυτική προσέγγιση	27
1.3 Σκοπός της Εργασίας	32
1.4 Επιλογή χημικών αντιδράσεων	33
1.4.1 Οξείδωση Λουσιγενίνης	33
1.4.2 Αποχρωματισμός Μαλαχίτη.....	34
1.4.3 Οξείδωση Γαλλικού Οξέος.....	36
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	39
2.1 Αντιδραστήρια.....	39
2.2 Συσκευές και όργανα.....	40
2.2.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High performance liquid chromatography, HPLC)	40
2.2.2 Φθορισμόμετρο.....	41
2.2.3 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis).....	42
2.2.4 Συσκευή υπερκαθαρού νερού.....	43
2.2.5 Ηλεκτρονικός Ζυγός.....	43
2.3 Διενέργεια αντιδράσεων σε συνθήκες εργαστηρίου και στη ρευστονική διάταξη	43
2.3.1 Αντίδραση Λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου και καυστικού νατρίου ...	43
2.3.2 Ανάμιξη ιξωδών ρευστών.....	46
2.3.3 Αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του Malachite Green με NaOH	46
2.3.4 Οξείδωση Γαλλικού Οξέος.....	48
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
3.1 Αντίδραση Λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου και καυστικού νατρίου	50

3.2	Ανάμιξη ιξωδών ρευστών.....	53
3.3	Αντίδραση αποχρωματισμού του μαλαχίτη σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης - νερού 57	
3.4	Χημική αντίδραση αερίου-υγρού.....	61
4	Συμπεράσματα - Προοπτικές	69
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

ABSTRACT

Evangelia KLOUVIDAKI

Actuating, agitating and mixing reactive droplets for gas-liquid chemical reactions.

In this thesis, the potential use of an open-channel fluidic for mixing high viscosity fluids and its use for carrying out chemical reactions in small volumes (droplet) was examined.

For the case of mixing viscous liquids, two glycerol aqueous plugs (90%) of different color were used and it was found that complete mixing of these solutions could be achieved, despite their high viscosity. The mixing time was accelerated ca. 350 times. In fluidics, the mixing taking place while the plugs move along the fluidic, confirming the device's ability to be used in applications with similar requirements. These results introduce the basic design factor for this fluidic; in order to mix completely two glycerol plugs while they move along, a 3.5 cm long fluidic is required.

The main purpose of this work was to study the use of fluidic with representative chemical reactions in order to evaluate their realization and their possible acceleration. Reactions of analytical, environmental or industrial interest were selected both in homogeneous (liquid) phase and a two phase system (gas-liquid).

The oxidation of lucigenine in alkaline environment with the presence of hydrogen peroxide was initially studied, a reaction of analytical interest. It has been found that the reaction is accelerated at least 4 times when carried out on the surface of the fluidic device relative to that carried out in a glass vial under the same experimental conditions. This confirmed not only the use of the fluidic as a reaction platform using reagents in micro-volumes but also the acceleration of the selected reaction.

The second reaction was the alkaline hydrolysis and decolorization of malachite green in a viscous binary solution of glycerol and water. This compound is highly toxic and considered as an environmental pollutant. The use of the fluidic device accelerated the reaction by at least 2.4 times compared to the reaction in a glass vial under the same conditions. The observed increase is probably due to the more effective mixing of the reactants, their increased mobility (malachite and hydroxyl ions) despite the high viscosity of the solution as well as the effect of glycerol on the reaction microenvironment.

The third reaction examined was the oxidation of gallic acid in alkaline environment (gas-liquid reaction) where oxygen is the main reactant and at the same time the feeding gas of the fluidic. The results showed that the use of the fluidic device accelerates the reaction by at least 8 times to form the oxidation products of gallic acid with a characteristic dark brown color. Active agitation of the reactants and efficient oxygen mass transfer into the bubble maintain oxygen saturation and may explain the observed acceleration of the gallic acid oxidation reaction. It is therefore evident that an active method to enhance the oxygen mass transfer to the liquid phase is of prime importance towards the efficiency of this chemical reaction scheme.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα χρήσης ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου για την ανάμιξη ρευστών υψηλού ιξώδους καθώς και η χρήση της για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων σε μικροόγκους (σταγόνες).

Για την μελέτη της ανάμιξης ιξωδών ρευστών χρησιμοποιήθηκαν δυο σταγόνες υδατικών διαλυμάτων γλυκερόλης 90% διαφορετικού χρώματος και διαπιστώθηκε ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη των διαλυμάτων, παρά το πολύ υψηλό τους ιξώδες. Ο χρόνος ανάμιξης επιταχύνθηκε περίπου 350 φορές με τη χρήση της ρευστονικής διάταξης. Διαπιστώθηκε πως τα ρευστά αναμιγνύονται ενώ κινούνται κατά μήκος της διάταξης, επιβεβαιώνοντας την δυνατότητα της διάταξης να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές με παρόμοιες απαιτήσεις. Τα αποτελέσματα αυτά καθόρισαν και το απαιτούμενο μήκος της διάταξης στα 3.5 cm ώστε να είναι αρκετό για να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη των συγκεκριμένων ρευστών καθώς αυτά κινούνται.

Βασικό στόχο της εργασίας αποτέλεσε η πραγματοποίηση αντιπροσωπευτικών αντιδράσεων με χρήση της ρευστονικής διάταξης ώστε να διαπιστωθεί καταρχήν η δυνατότητα πραγματοποίησή τους καθώς και η πιθανή επιτάχυνσή τους. Επιλέχθηκαν αντιδράσεις με αναλυτικό, περιβαλλοντικό ή βιομηχανικό ενδιαφέρον τόσο σε ομογενή (υγρή) φάση όσο και μεταξύ δύο φάσεων (αερίου-υγρού).

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αλκαλικής οξείδωσης της λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, μια αντίδραση με αναλυτικό ενδιαφέρον. Διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση επιταχύνεται τουλάχιστον 4 φορές όταν πραγματοποιείται στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης σε σχέση με

την πραγματοποίησή της σε απλό γυάλινο φιαλίδιο υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Επιβεβαιώθηκε με αυτόν τον τρόπο η δυνατότητα της διάταξης να χρησιμοποιηθεί ως πλατφόρμα διεξαγωγής αντιδράσεων με την χρήση αντιδραστηρίων σε μικροόγκους, και με ταυτόχρονη επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Η δεύτερη αντίδραση που επιλέχθηκε αφορούσε την αλκαλική υδρόλυση και αποχρωματισμό του μαλαχίτη σε ιώδες μίγμα διαλυτών γλυκερόλης-νερού. Η ένωση αυτή εμφανίζει υψηλή τοξικότητα και αποτελεί περιβαλλοντικό ρύπο. Η χρήση της ρευστονικής διάταξης επιτάχυνε τουλάχιστον κατά 2.4 φορές την αντίδραση σε σχέση με την πραγματοποίησή της σε ένα γυάλινο φιαλίδιο υπό τις ίδιες συνθήκες. Η παρατηρούμενη αύξηση πιθανόν να προκαλείται από την πιο αποτελεσματική ανάμιξη των αντιδρώντων, την αυξημένη κινητικότητά τους (φορτισμένα ιόντα μαλαχίτη και υδροξυλίου) παρά το υψηλό ιώδες, καθώς και από την επίδραση της γλυκερόλης στο μικροπεριβάλλον της αντίδρασης.

Η τρίτη αντίδραση που μελετήθηκε περιελάμβανε την αλκαλική οξείδωση του γαλλικού οξέος από το οξυγόνο (αντίδραση αερίου-υγρού) όπου το οξυγόνο είναι τα κύριο αντιδρών αλλά ταυτόχρονα και το αέριο τροφοδοσίας της ρευστονικής συσκευής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση της διάταξης επιταχύνει τουλάχιστον κατά 8 φορές την αντίδραση σχηματίζοντας τα προϊόντα οξείδωσης του γαλλικού οξέος, χαρακτηριστικού σκούρου καφέ χρώματος. Η ισχυρή ανάδευση των αντιδρώντων καθώς και η αποτελεσματική μεταφορά μάζας του οξυγόνου στο εσωτερικό της φυσαλίδας διατηρώντας την κορεσμένη με οξυγόνο πιθανόν εξηγούν την παρατηρούμενη επιτάχυνση της αντίδρασης οξείδωσης του γαλλικού οξέος. Με βάση τα θετικά αποτελέσματα που ελήφθησαν, η διάταξη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές της συγκεκριμένης αντίδρασης όπου απαιτείται η παραγωγή προϊόντων οξείδωσης του γαλλικού οξέος σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Κατάλογος Σχημάτων

- Σχ. 1 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας κλειστού καναλιού ρευστονικής διάταξης ως βαλβίδα. (α) Το κεντρικό κανάλι χρησιμοποιείται για την σταγόνα ρευστού. Μέσω των πλευρικών καναλιών εφαρμόζεται η πίεση. Το υλικό είναι πορώδες και υδρόφοβο, επομένως είναι διαπερατό από αέριο αλλά όχι από υγρά. Οι πλευρικές επιφάνειες είναι στεγανές και αεροστεγείς, (β) Μία ρευστή σταγόνα εισάγεται στο κεντρικό κανάλι. Η σταγόνα ακινητοποιείται και έτσι η βαλβίδα είναι κλειστή, (γ) Η πίεση εφαρμόζεται στα κανάλια γύρω από το κεντρικό και αναπτύσσονται θύλακες αερίου, (δ) Η σταγόνα ολισθαίνει προς τα κάτω και ρέει. Η βαλβίδα είναι ανοικτή..... 20
- Σχ. 2 (α) Σχηματική αναπαράσταση της αρχιτεκτονικής και λειτουργίας της ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου. (i) Στο κύριο κανάλι, του οποίου τα τοιχώματα είναι πορώδη και υδρόφοβα, εισάγεται το ρευστό. Όλα τα υπόλοιπα εξωτερικά τοιχώματα είναι αεροστεγανά. (ii) Η εισαγωγή σταγόνας στο κανάλι. (iii) Η εφαρμογή ροής αερίου στα δευτερεύοντα κανάλια και (iv) η αυξανόμενη πίεση (backpressure) στη διεπαφή στερεού-υγρού. (v) Θύλακες αερίου σχηματίζονται στη διεπαφή, (vi) καθιστώντας τα τοιχώματα ολισθηρά, υποκινώντας τη ροή της σταγόνας. (β) Εικόνα SEM των πόρων των τοιχωμάτων..... 21
- Σχ. 3 Πειραματικές μετρήσεις της κρίσιμης πίεσης (backpressure) για την ενεργοποίηση της σταγόνας σε σχέση με τον όγκο της σταγόνας και τη γωνία κλίσης για ρευστονικές διατάξεις κλειστού τύπου δύο διαφορετικών διατομών: (α) 1,5 mm × 1,5 mm και (β) 0,8 mm × 0,8 mm. Η πίεση παρουσιάζει αβεβαιότητα ± 2 mbar..... 23
- Σχ. 4 Πειραματικές μετρήσεις της κρίσιμης πίεσης (backpressure) για την ενεργοποίηση της σταγόνας σε σχέση με τον όγκο της σταγόνας και τη γωνία κλίσης για ρευστονικές διατάξεις ανοικτού τύπου δύο διαφορετικών διατομών: (α) 1,5 mm × 1,5 mm και (β) 0,8 mm × 0,8 mm..... 24
- Σχ. 5 Στιγμιότυπα μίας σταγόνας νερού (προβολή από πάνω προς τα κάτω) κατά τη διάρκεια της κίνησης προς τα κάτω που προκαλείται από τη συνδυασμένη επίδραση της βαρύτητας και του αέρα που διαχέεται διαμέσου των πόρων. Άνω σειρά: στιγμιότυπα από το πείραμα σε ρευστονική διάταξη ανοικτού καναλιού με γωνία κλίσης (περίπου 30 °). Κάτω σειρά: στιγμιότυπα από προσομοίωση σε ρευστονική διάταξη κλειστού καναλιού σε κάθετη θέση. Η σχεδιασμένη σκιασμένη επιφάνεια αντιπροσωπεύει τη διεπιφάνεια αέρα-υγρού. Οι πόροι απεικονίζονται με τη σειρά μικρών ορθογωνίων στην επιφάνεια του ρευστού. 25
- Σχ. 6. Στιγμιότυπα από την πειραματική συμπεριφορά μίας σταγόνας σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση. (α) Σταγόνες πριν από την εφαρμογή πίεσης, (β) Σταγόνες μετά από

0,5 δευτερόλεπτα από την εφαρμογή πίεσης. Η πίεση αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά (8, 30, 50 και 80 mbar) με αποτέλεσμα τον έλεγχο της ταχύτητας της σταγόνας. 27

Σχ. 7 . Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού για την ενεργοποίηση μίας σταγόνας μέσω της πίεσης (ϕ είναι η γωνία κλίσης). (α) Η σταγόνα είναι ακίνητη μέσα στη ρευστονική διάταξη, (β) Η πίεση εφαρμόζεται διαμέσου των πορωδών υδρόφοβων τοιχωμάτων, οι θύλακες αερίου αναπτύσσονται και η σταγόνα παραμορφώνεται. Αυτό συνοδεύεται με μία παραλλαγή των θ_{back} και θ_{front} , σε θ_{back}^* και θ_{front}^* , αντίστοιχα. 29

Σχ. 8 Εμπρόσθια και οπίσθια όψη γωνίας επαφής μιας σταγόνας των 10μL σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση υπό γωνία. 31

Σχ. 9. Αντίδραση υδρόλυσης του Mg^{2+} παρουσία ισχυρής βάσης προς σχηματισμό του άχρωμου προϊόντος καρβινόλης [55] 35

Σχ. 10. Προτεινόμενος μηχανισμός της αυτοοξειδωσης του γαλλικού οξέως σε υδατικό διάλυμα, παρουσία ισχυρής βάσης KOH [61] 37

Σχ. 11. Φάσματα απορρόφησης (α) και φθορισμού (β) υδατικού διαλύματος λουσιγενίνης συγκέντρωσης 10^{-4} M. 45

Σχ. 12 Διαγράμματα \ln έντασης φθορισμού συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, διαλύματος λουσιγενίνης μετά από την αντίδραση οξειδωσής της παρουσία H_2O_2 και NaOH. Τελική συγκέντρωση λουσιγενίνης 10^{-5} M. (α) Σε συνθήκες εργαστηρίου (β) Στη ρευστονική διάταξη. 51

Σχ. 13. (α) Ανάμιξη δύο έγχρωμων σταγόνων γλυκερόλης, 30 μL η καθεμιά, που παρασκευάστηκαν με χρήση διαφορετικών χρωστικών χωρίς να μετατοπίζονται εντός του καναλιού. Ειδικότερα, το πρώτο διάλυμα παρασκευάστηκε με ανάμιξη καθαρής γλυκερόλης και ενός υδατικού διαλύματος κίτρινης χρωστικής με αναλογία όγκων 90/10% (v/v), ενώ το δεύτερο διάλυμα παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο αλλά με χρήση μπλε χρωστικής. Στην εικόνα (i) σταγόνες πριν από την εφαρμογή πίεσης, Εικόνα (ii) μετά από 2 λεπτά και Εικόνα(iii): μετά από 4 λεπτά εφαρμογής πίεσης (30 mbar). Σε όλες τις περιπτώσεις η ρευστονική διάταξη είναι σε οριζόντια θέση. (β) Ανάμιξη 4 μL ενός υδατικού διαλύματος χρωστικής και 40 μL διαλύματος γλυκερόλης κατά τη μετατόπιση της σταγόνας αρχικά σε (i) 0 s και μετά σε (ii) 5 s και σε (iii) 10 s. 55

Σχ. 14 Αποχρωματισμός του μαλαχίτη. (α1) Μεταβολή της απορρόφησης σε σχέση με τον χρόνο και (α2) μεταβολή του λογαρίθμου της απορρόφησης σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης για την αντίδραση αποχρωματισμού του Mg^{2+} ($C=1.1 \cdot 10^{-4}$ M) παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων βάσης NaOH σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk), (β) εξάρτηση της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας k_{obs} στους 25°C με την συγκέντρωση της βάσης NaOH για την αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του Mg^{2+} 58

Σχ. 15 Αποχρωματισμός του μαλαχίτη. Διακύμανση του χρώματος διαλύματος Mg^{2+} σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης νερού σε σχέση με τον χρόνο ανάδευσης και την εφαρμοζόμενη πίεση στην ρευστονική διάταξη. 60

Σχ. 16. Χρωματογραφήματα (α) πρότυπου διαλύματος GA ($C=1,2 \times 10^{-4}$ M) και (β) μίγματος των προϊόντων οξείδωσης του GA μετά την αντίδραση για 40 min σε συνθήκες εργαστηρίου (bulk) 3 mL GA $C_{αρχ.} = 2 \times 10^{-2}$ M με 3 mL KOH 0.2% (w/v) και την εξουδετέρωση με H_2SO_4 1% (w/v). 62

Σχ. 17. Χρωματογραφήματα (α) προτυπου διαλύματος GA ($C=1,2 \times 10^{-4}$ M) και (β) μίγματος των προϊόντων οξείδωσης του GA μετά την αντίδραση για 2 min στη ρευστονική διάταξη (fluidic) 30 μL GA $C_{αρχ.} = 2 \times 10^{-2}$ M με 30 μL KOH 0.2% (w/v) και την εξουδετέρωση με H_2SO_4 1% (w/v)..... 65

Σχ. 18. Οξείδωση του γαλλικού οξέος υπό αλκαλικές συνθήκες. (α) Πιθανή πορεία της χημικής αντίδρασης, (β) % μετατροπή του GA τόσο στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης όσο και σε εργαστηριακές συνθήκες (Bulk). (γ) Διακυμάνσεις του χρώματος του διαλύματος GA πριν και μετά από χρόνο αντίδρασης δύο λεπτών στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης. 67

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Εντάσεις φθορισμού διαλύματος λουσιγενίνης 10^{-5} M σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα, μετά από την αντίδρασή της με H_2O_2 10^{-1} M και NaOH 10^{-1} M..... 50

Πίνακας 2. Εμβαδόν της κορυφής του γαλλικού οξέως και χρόνος έκλουσης για κάθε έγχυση κατά την χρωματογραφική ανάλυση με HPLC (α) πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέως τελικής συγκέντρωσης $1,2 \times 10^{-4}$ M, (β) διαλύματος προϊόντων οξείδωσης γαλλικού οξέως σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk) ($C=2 \times 10^{-2}$ M με KOH 0.2% (w/v)) μετά από την εξουδετέρωσή του με H_2SO_4 1%. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν. 64

Πίνακας 3. Εμβαδόν της κορυφής του γαλλικού οξέως και χρόνος έκλουσης για κάθε έγχυση κατά την χρωματογραφική ανάλυση με HPLC (α) πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέως τελικής συγκέντρωσης $1,2 \times 10^{-4}$ M, (β) διαλύματος προϊόντων οξείδωσης γαλλικού οξέως στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης ($C=2 \times 10^{-2}$ M με KOH 0.2% (w/v)) μετά από την εξουδετέρωσή του με H_2SO_4 1%. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν. 66

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ανάπτυξη συστημάτων ρευστονικών διατάξεων

Η εμπορική αξιοποίηση φορητών διατάξεων με τις οποίες καθίσταται εφικτή η διενέργεια φυσικοχημικών διεργασιών εύκολα (Lab-on-Chip) και άμεσα στο σημείο ενδιαφέροντος (Point-of-Care) απαιτεί να είναι εύκολες στη λειτουργία, να δίνουν γρήγορο και αξιόπιστο αποτέλεσμα, να είναι φθηνές στην κατασκευή και συνεπώς αναλώσιμες, ελαφριές και με χαμηλές ενεργειακές ανάγκες [1-4]. Η κατασκευή μέχρι και σήμερα πολύπλοκων συστημάτων ρευστονικών διατάξεων τα οποία αξιοποιούνται σε πολυάριθμες εφαρμογές βασίζεται κυρίως στην λιθογραφία και σε συναφείς πρακτικές επίπεδης τεχνολογίας [5-7]. Πρόσφατα, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τους 3D εκτυπωτές [8, 9] καθώς και χύτευση με έγχυση [10] παρακάμπτοντας την αρκετά χρονοβόρα χάραξη με πλάσμα [11], ή την σχολαστική διαδικασία επίστρωσης [12].

Κρίσιμο σημείο στη λειτουργία των ρευστονικών διατάξεων που προαναφέρθηκαν αποτελεί ο τρόπος χειρισμού των ρευστών μέσα στα κανάλια [13]. Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση αντλιών σύριγγας δημιουργεί δυσκολίες όταν απαιτούνται διαφορετικές ροές στη διάταξη. Εντούτοις, οι μέθοδοι ηλεκτρόλυσης προϋποθέτουν την κατασκευή ηλεκτροδίων, πολύπλοκων δομών καθώς και την περεταίρω επεξεργασία τους στο εργαστήριο ή ακόμα και τη χρήση επίπεδης τεχνολογίας υποβαθμίζοντας με αυτόν τον τρόπο τα επωφελή χαρακτηριστικά της μαζικής παραγωγής.

Οι πιο πρόσφατες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τον χειρισμό της ροής υγρού σε μορφή σταγόνων είναι αυτές που χρησιμοποιούν τα φαινόμενα διαβροχής των επιφανειών για τον χειρισμό της ροής μέσω της ρύθμισης της πίεσης (backpressure) [14-20]. Δεν απαιτείται η κατασκευή ηλεκτροδίων και δεν απαιτείται η δημιουργία πολύπλοκης νανοδομής [21-30], γεγονός που προσθέτει επιπλέον βήματα στην διαδικασία κατασκευής τους μετά από την 3D εκτύπωση [31] ή τη χύτευση με

έγχυση. Τα φαινόμενα διαβροχής σχετίζονται με την ύπαρξη, την επιφανειακή πυκνότητα και την πίεση των θυλάκων αερίου που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού [24, 32] και μπορούν να ελέγξουν ικανοποιητικά τις τριβές μέσα στη ρευστονική διάταξη [33].

1.2 Ανάπτυξη νέας ρευστονικής διάταξης

Προς αυτήν την κατεύθυνση, αναπτύχθηκε πρόσφατα μία πορώδης μονολιθική κλειστή ρευστονική διάταξη με υδρόφοβα τοιχώματα για τον χειρισμό της ευκινησίας των σταγόνων [16, 17, 34-37]. Η ρευστονική διάταξη κατασκευάστηκε με επεξεργασία κεραμικής πάστας. Χρησιμοποιήθηκε το εμπορικά διαθέσιμο υλικό κορδιερίτης ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), όπου με κατάλληλη επίστρωση επιτεύχθηκε η επιθυμητή δομή. Τέτοιες γεωμετρίες μπορούν να παραχθούν εύκολα με τη χρήση 3D εκτυπωτή ή με χύτευση με έγχυση. Μία εικόνα ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) των πόρων των τοιχωμάτων της ρευστονικής διάταξης παρουσιάζεται στο ένθετο του Σχ. 1α. Η δομή του κορδιερίτη καθίσταται υδρόφοβη με την εμβάπτιση του σε διάλυμα 0,5% κβ (wt) Teflon (poly(4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene in Fluorinert FC-770)) [38, 39] και ακολούθως τη θέρμανσή του στους 110° C για είκοσι λεπτά.

Ρυθμίζοντας την πίεση (backpressure) ενεργοποιείται η εγγενώς ακίνητη σταγόνα και αρχίζει να ρέει καθοδικά διαμέσου του καναλιού της διάταξης. Εξαιρετικά χαμηλές τιμές πίεσης, της τάξεως των 12mbar απαιτούνται για τον χειρισμό της σταγόνας. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, η εφαρμογή της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση της σταγόνας και τη μείωση της υστέρησης, μοχλεύοντας με αυτόν τον τρόπο την κίνηση της σταγόνας. Ο μηχανισμός αυτός παρουσιάζεται παρακάτω, αριθμητικά και πειραματικά με βάση τις μετρήσεις των γωνιών επαφής κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της πίεσης.

Αυτή η μέθοδος προτείνει έναν εντελώς εναλλακτικό τρόπο χειρισμού της σταγόνας σε μονολιθικά κανάλια, χωρίς τη χρήση ηλεκτροδίων, αποφεύγοντας εισαγωγή

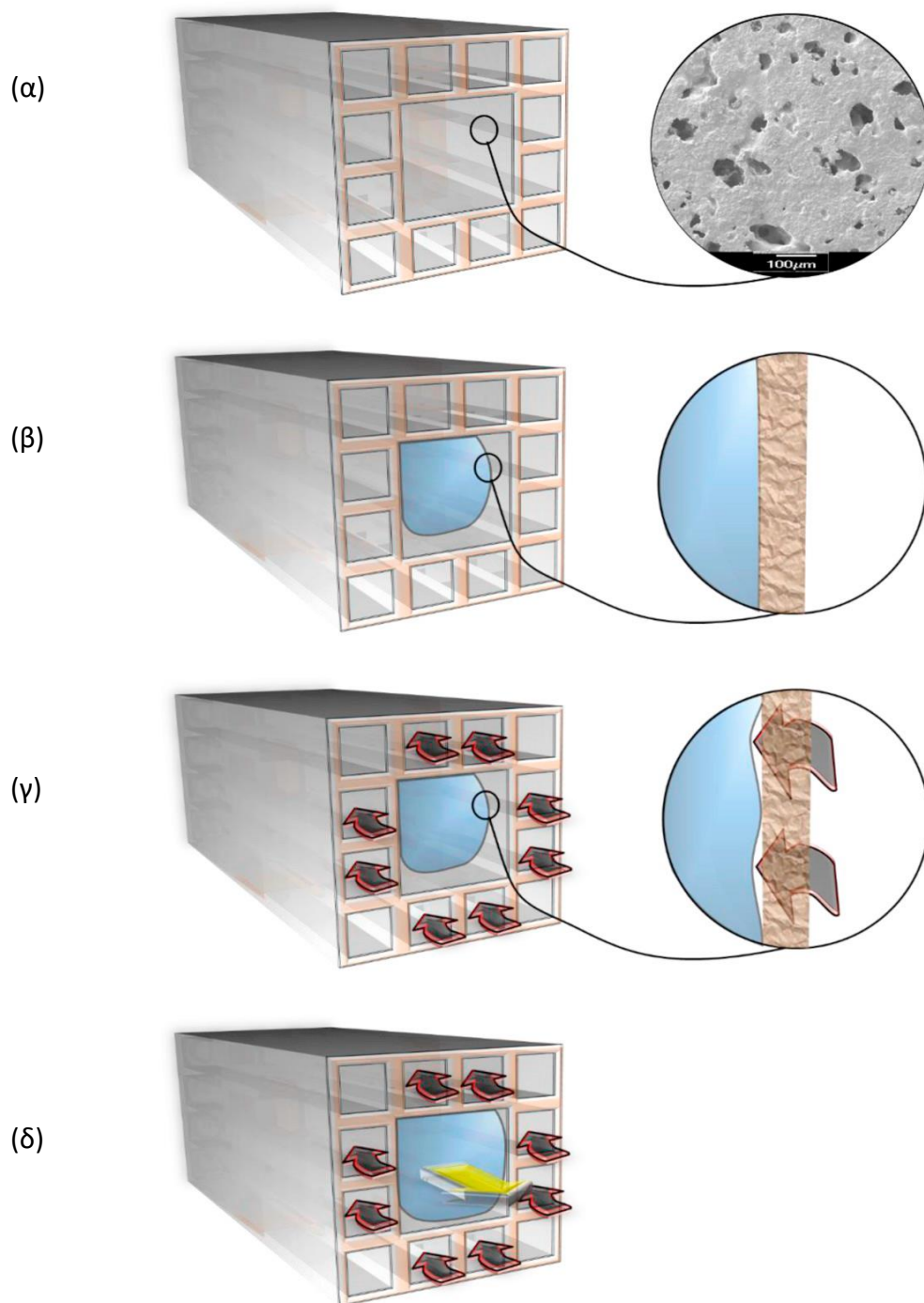
προσμείξεων στην υγρή φάση, και εξασφαλίζοντας τη θερμική σταθερότητα. Μπορεί επίσης να ενταχθεί σε μονολιθικά μέταλλα, πολυμερή ή κεραμικές ρευστονικές διατάξεις που δημιουργούνται με 3D – εκτύπωση.

1.2.1 Θεμελιώδης αρχή λειτουργίας της ρευστονικής διάταξης

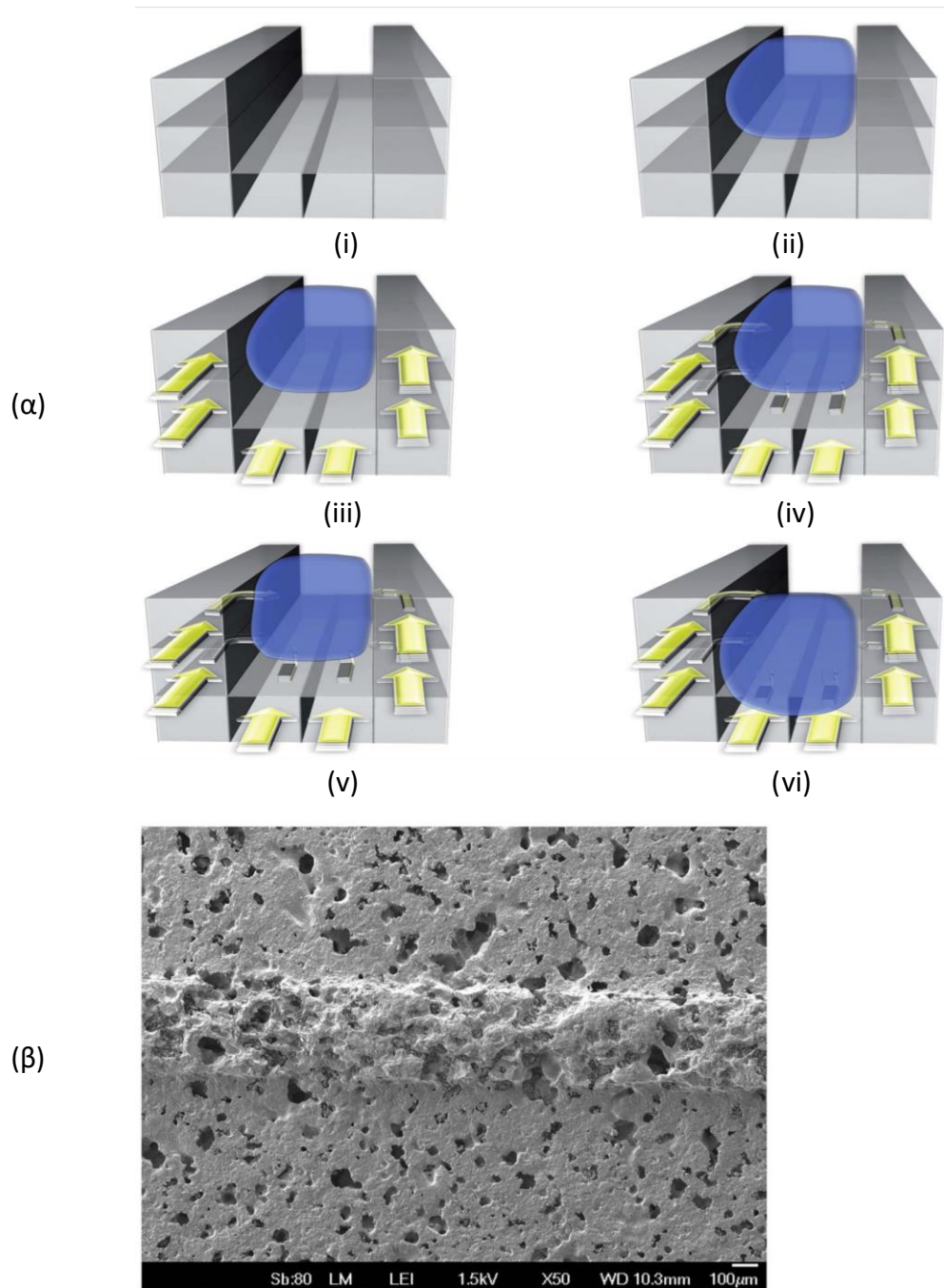
Η θεμελιώδης αρχή λειτουργίας της διάταξης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Συγκεκριμένα, η υγρή φάση εισάγεται στο κεντρικό κλειστό κανάλι της διάταξης. Τα πλαϊνά κανάλια λειτουργούν ως είσοδοι δια μέσου των οποίων το αέριο τροφοδοτείται στη διάταξη καθώς η πίεση (backpressure) εφαρμόζεται. Τα τοιχώματα του κυρίως καναλιού είναι πορώδη και υδρόφοβα, ενώ τα εξωτερικά τοιχώματα είναι αεροστεγανά και συνεπώς το αέριο τροφοδοτείται άμεσα και μόνο προς τα μέσα.

Όταν η σταγόνα του ρευστού εισαχθεί στο κεντρικό κανάλι, ακινητοποιείται στην επιφάνεια (Σχ. 1β). Σε αυτό το στάδιο η ρευστονική διάταξη συμπεριφέρεται ως βαλβίδα στην θέση “off”. Όταν αρχίσει η τροφοδοσία του αερίου στα κανάλια γύρω από το κεντρικό (Σχ. 1γ), η πίεση (backpressure) αρχίζει και αυξάνεται στην διεπιφάνεια υγρού/στερεού, και θύλακες αερίου αναπτύσσονται (Σχ. 1γ, ένθετο). Η πίεση προκαλεί μία σειρά αλλαγών στην κατάσταση διαβροχής. Η σταγόνα τελικά γλιστράει και κυλάει καθοδικά διαμέσου του καναλιού (Σχ. 1δ). Σε αυτό το σημείο η διάταξη λειτουργεί ως βαλβίδα στη θέση “on”. Αυτή η μεταφορά από το “on” στο “off” είναι ενεργή και αντιστρέψιμη αφού με την διακοπή της τροφοδοσίας του αερίου, και συνεπώς μειώνοντας την πίεση, η σταγόνα ακινητοποιείται ξανά στην επιφάνεια. Ο χειρισμός της σταγόνας μέσα στο κλειστό κανάλι της διάταξης μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας μόνο τροφοδοσία αερίου πολύ χαμηλής πίεσης.

Κατά την διενέργεια των πειραμάτων (§1.2.3 έως 1.2.5) για τη μελέτη της κίνησης της σταγόνας καθώς και τη μελέτη για το βέλτιστο τρόπο χειρισμού της προέκυψε η ανάγκη κατασκευής μίας ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου που όμως διέπεται από την ίδια αρχή λειτουργίας με του κλειστού τύπου (Σχ. 2). Η ποιοτική σύγκριση ανάμεσα σε ρευστονικές διατάξεις ανοικτού και κλειστού τύπου μπορεί να θεωρηθεί βάσιμη καθώς και οι δυο διατάξεις ακολουθούν την ίδια βασική αρχή κίνησης της σταγόνας.



Σχ. 1 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας κλειστού καναλιού ρευστονικής διάταξης ως βαλβίδα. (α) Το κεντρικό κανάλι χρησιμοποιείται για την σταγόνα ρευστού. Μέσω των πλευρικών καναλιών εφαρμόζεται η πίεση. Το υλικό είναι πορώδες και υδρόφοβο, επομένως είναι διαπερατό από αέριο αλλά όχι από υγρά. Οι πλευρικές επιφάνειες είναι στεγανές και αεροστεγείς, (β) Μία ρευστή σταγόνα εισάγεται στο κεντρικό κανάλι. Η σταγόνα ακινητοποιείται και έτσι η βαλβίδα είναι κλειστή, (γ) Η πίεση εφαρμόζεται στα κανάλια γύρω από το κεντρικό και αναπτύσσονται θύλακες αερίου, (δ) Η σταγόνα ολισθαίνει προς τα κάτω και ρέει. Η βαλβίδα είναι ανοικτή.



Σχ. 2 (α) Σχηματική αναπαράσταση της αρχιτεκτονικής και λειτουργίας της ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου. (i) Στο κύριο κανάλι, του οποίου τα τοιχώματα είναι πορώδη και υδρόφοβα, εισάγεται το ρευστό. Όλα τα υπόλοιπα εξωτερικά τοιχώματα είναι αεροστεγανά. (ii) Η εισαγωγή σταγόνας στο κανάλι. (iii) Η εφαρμογή ροής αερίου στα δευτερεύοντα κανάλια και (iv) η αυξανόμενη πίεση (backpressure) στη διεπαφή στερεού-υγρού. (v) Θύλακες αερίου σχηματίζονται στη διεπαφή, (vi) καθιστώντας τα τοιχώματα ολισθηρά, υποκινώντας τη ροή της σταγόνας. (β) Εικόνα SEM των πόρων των τοιχωμάτων.

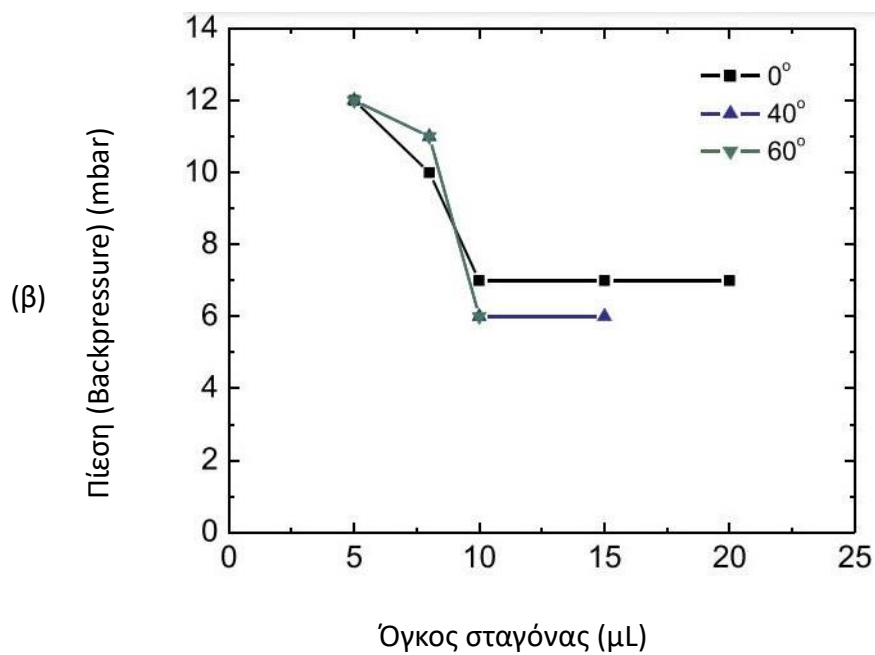
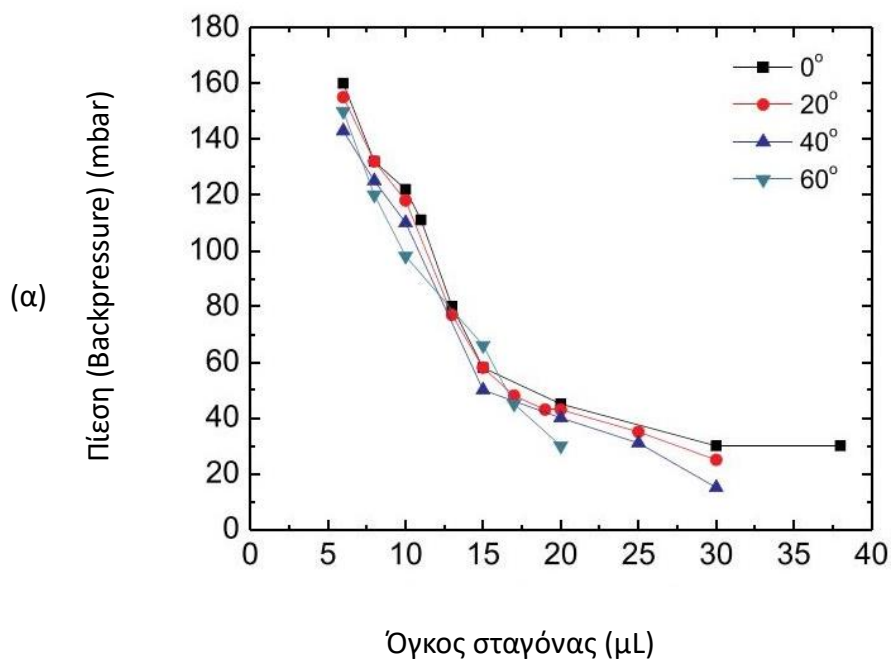
1.2.2 Κρίσιμη πίεση (backpressure)

Η ενεργοποίηση της σταγόνας σε μία ρευστονική διάταξη πραγματοποιείται όπως έχει αναφερθεί με την εφαρμογή πίεσης (backpressure). Η κρίσιμη πίεση που απαιτείται για την κίνηση μιας σταγόνας στο κανάλι της ρευστονικής διάταξης εξαρτάται από παραμέτρους όπως οι διαστάσεις του καναλιού, ο όγκος της σταγόνας κ.α. και έχει υπολογιστεί πειραματικά (Σχ. 3) [34]. Χρησιμοποιήθηκαν ρευστονικές διατάξεις, ανοικτού και κλειστού τύπου, δύο διαφορετικών διατομών.

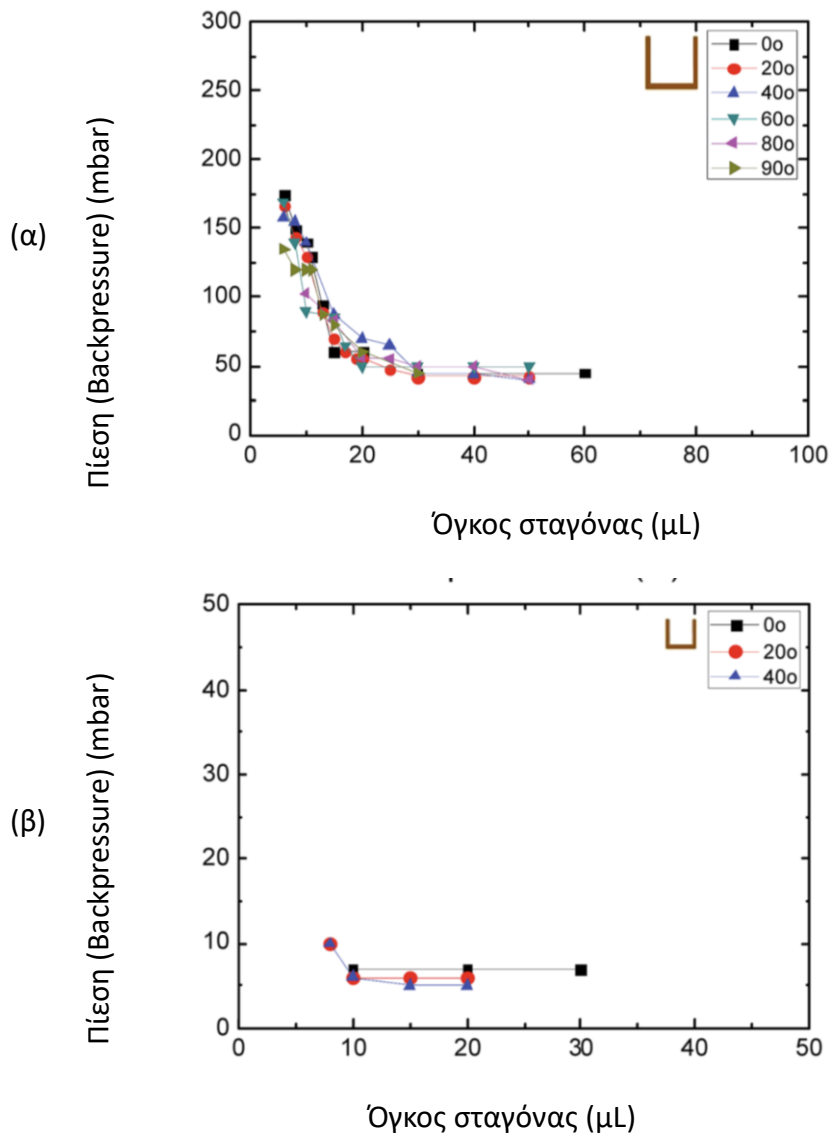
Για την διάταξη κλειστού τύπου διατομής 1.5mm x 1.5mm όπως φαίνεται στο (Σχ. 3α) απαιτείται πίεση 160 mbar για σταγόνες μικρότερες των 10μL. Αυτή η πίεση μειώνεται σταδιακά κάτω από 40mbar για σταγόνες μεγαλύτερες των 20 μL [34].

Για την διάταξη με διατομή 0.8mm x 0.8mm, οι απαιτούμενες πιέσεις φαίνονται στο Σχ. 3β. Αρκετά χαμηλότερες πιέσεις απαιτούνται σε αυτήν την περίπτωση, με τα 12mbar να είναι η υψηλότερη. Επιπλέον, η πίεση ουσιαστικά δεν επηρεάζεται από τη γωνία και από τον όγκο της σταγόνας δεδομένου ότι από 5μL έως 20μL η πίεση διαφοροποιείται από 12 έως 7mbar.

Το χαρακτηριστικό αυτό είναι σημαντικό και παρέχει μεγάλη ευελιξία στην μέθοδο που αναπτύχθηκε. Για τον χειρισμό της διάταξης απαιτείται μόνο μία τιμή της πίεσης (backpressure) ανεξαρτήτως του όγκου της σταγόνας και τη γωνία κλίσης της ρευστονικής διάταξης. Οι τιμές αυτές της πίεσης βρίσκονται κοντά σε αυτές που έχουν μετρηθεί για τις διατάξεις με ανοικτό κανάλι, όπως παρουσιάζονται στο Σχ. 4 [40].

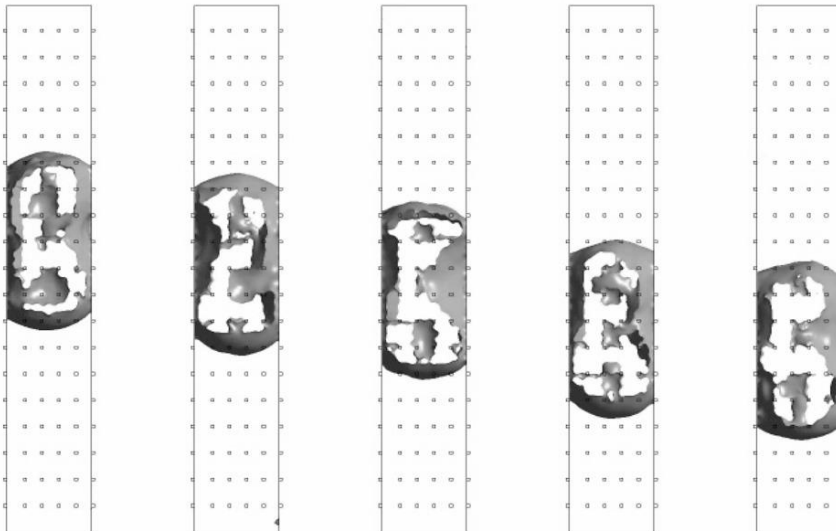


Σχ. 3 Πειραματικές μετρήσεις της κρίσιμης πίεσης (backpressure) για την ενεργοποίηση της σταγόνας σε σχέση με τον όγκο της σταγόνας και τη γωνία κλίσης για ρευστονικές διατάξεις κλειστού τύπου δύο διαφορετικών διατομών: (α) $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$ και (β) $0,8 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$. Η πίεση παρουσιάζει αβεβαιότητα $\pm 2 \text{ mbar}$.



Σχ. 4 Πειραματικές μετρήσεις της κρίσιμης πίεσης (backpressure) για την ενεργοποίηση της σταγόνας σε σχέση με τον όγκο της σταγόνας και τη γωνία κλίσης για ρευστονικές διατάξεις ανοικτού τύπου δύο διαφορετικών διατομών: (α) $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$ και (β) $0,8 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$.

Οι μετρήσεις που αναγράφονται ως 0 deg. αναφέρονται σε κλίση του fluidic κατά μία μικρή οξεία γωνία, μικρότερη των 2 μοιρών. Χωρίς την ύπαρξη αυτής της ελάχιστης κλίσης δεν μπορεί να υπάρξει κίνηση των σταγόνων [16, 18, 20].



Σχ. 5 Στιγμιότυπα μίας σταγόνας νερού (προβολή από πάνω προς τα κάτω) κατά τη διάρκεια της κίνησης προς τα κάτω που προκαλείται από τη συνδυασμένη επίδραση της βαρύτητας και του αέρα που διαχέεται διαμέσου των πόρων. Άνω σειρά: στιγμιότυπα από το πείραμα σε ρευστονική διάταξη ανοιχτού καναλιού με γωνία κλίσης (περίπου 30°). Κάτω σειρά: στιγμιότυπα από προσομοίωση σε ρευστονική διάταξη κλειστού καναλιού σε κάθετη θέση. Η σχεδιασμένη σκιασμένη επιφάνεια αντιπροσωπεύει τη διεπιφάνεια αέρα-υγρού. Οι πόροι απεικονίζονται με τη σειρά μικρών ορθογωνίων στην επιφάνεια του ρευστού.

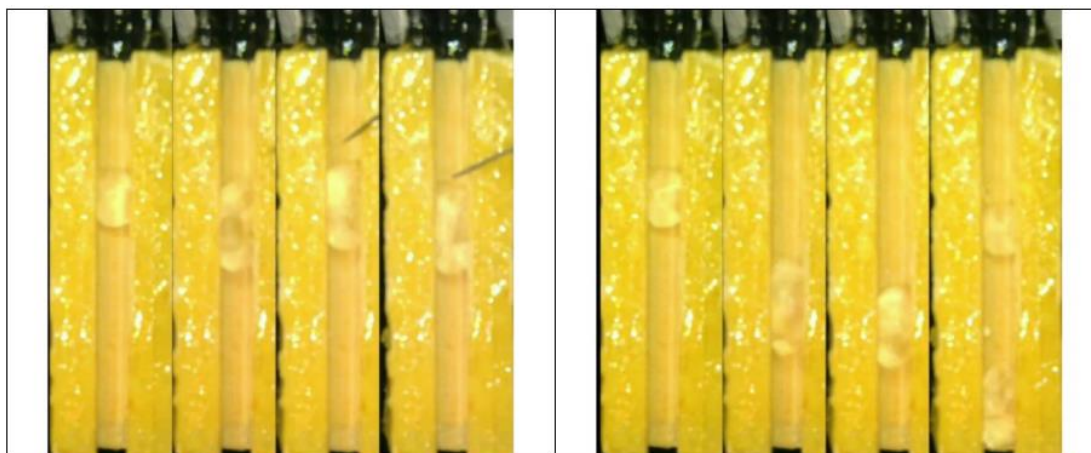
1.2.3 Ταχύτητα σταγόνας – Προσομοιώσεις

Η ταχύτητα της σταγόνας μπορεί να ελεγχθεί με κατάλληλη ρύθμιση της πίεσης σε τιμές μεγαλύτερες της κρίσιμης πίεσης. Γενικά η ρύθμιση της ευκινήσιμης των σταγόνων σε επιφάνειες μπορεί να βρει εφαρμογές σε μια σειρά από πεδία από την ανάκτηση ενέργειας [41], την απομάκρυνση υγρών από κρίσιμες αεροναυπηγικές κατασκευές [42], τη ρύθμιση της οπτικής ευκρίνειας [43] έως και στις διατάξεις όπως σε αυτή την εργασία. Ο ολοένα αυξανόμενος ρυθμός της ροής του παρεχόμενου αερίου προκαλεί ισχυρές διαταραχές έχοντας ως αποτέλεσμα μία επαναλαμβανόμενη και ακανόνιστη κίνηση στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Η κίνηση αυτή παρουσιάζεται στις περιοχές γύρω από τον κάθε πόρο, όπου το αέριο κατά κάποιο τρόπο “επιτίθεται” στο υγρό. Η επίδραση αθροιστικά των τοπικών αυτών διαταραχών ωθεί την σταγόνα σε μία αναμεμειγμένη κατάσταση ξεκινώντας έτσι την καθοδική κίνησή της αφού τα αποτελέσματα της υστέρησης έχουν ξεπεραστεί (κατεύθυνση της βαρύτητας).

Η εξέλιξη της διεπιφάνειας υγρού-στερεού σε κλειστά κανάλια ρευστονικών διατάξεων φαίνεται από τα αποτελέσματα 3D προσομοίωσης τους [34], παρουσιάζοντας έτσι την κατάσταση της αναμεμειγμένης σταγόνας (Σχ. 5). Επειδή η πειραματική παρατήρηση της κίνησης μιας σταγόνας σε κλειστού τύπου διάταξη είναι πρακτικά αδύνατη, ενώ μπορεί εύκολα να μελετηθεί σε ανοικτά κανάλια κατασκευάστηκε, όπως ήδη αναφέρθηκε, μία ρευστονική διάταξη με ανοικτό κανάλι (Σχ. 2).

Ο χειρισμός της ταχύτητας της σταγόνας γίνεται με κατάλληλη ρύθμιση της πίεσης (backpressure). Η ταχύτητα της σταγόνας αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ροής του παρεχόμενου αέρα, όπως φαίνεται στο Σχ. 6. Οι σταγόνες παρουσιάζονται πριν την εφαρμογή της πίεσης στο Σχ. 6α, ενώ στο Σχ. 6β απεικονίζονται στιγμιότυπα των σταγόνων μετά από 0.5s με την πίεση να αυξάνεται από 8, σε 30, σε 50 και σε 80 mbar, από τα αριστερά προς τα δεξιά. Ο έλεγχος της ταχύτητας γίνεται μέσω της εφαρμοζόμενης πίεσης, ενώ σε εξαιρετικά υψηλές πιέσεις η σταγόνα δύναται να χωριστεί σε δύο καθώς ο αέρας που παγιδεύεται μεταξύ των δύο μισών της

σταγόνες, τις σπρώχνει μακριά, ακόμα και αντίθετα προς την κατεύθυνση που επιβάλλει η βαρύτητα [34].



(α)

(β)

Σχ. 6. Στιγμιότυπα από την πειραματική συμπεριφορά μίας σταγόνας σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση. (α) Σταγόνες πριν από την εφαρμογή πίεσης, (β) Σταγόνες μετά από 0,5 δευτερόλεπτα από την εφαρμογή πίεσης. Η πίεση αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά (8, 30, 50 και 80 mbar) με αποτέλεσμα τον έλεγχο της ταχύτητας της σταγόνας.

1.2.4 Ισορροπία πίεσης - Αναλυτική προσέγγιση

Όπως φάνηκε στην προηγούμενη ενότητα, η πίεση προκαλεί πολλαπλές διακυμάνσεις στη σταγόνα μέσω πολύπλοκων μηχανισμών. Για παράδειγμα, αναπτύσσονται θύλακες αερίου, σχηματίζονται καινούριες διεπιφάνειες και εμφανίζονται επιπρόσθετες δυνάμεις Laplace, λαμβάνουν χώρα παραμορφώσεις του σχήματος της σταγόνας κ.α. Η μεταφορά από το ένα στάδιο διαβροχής στο άλλο σε μία τραχιά επιφάνεια απαιτεί την υπέρβαση ενεργειακών φραγμάτων τα οποία δεν μπορούν εύκολα να μελετηθούν αναλυτικά [44]. Όμως, η έναρξη της κίνησης μπορεί να κατανοηθεί αναλυτικά, μέσω ενός απλού μοντέλου, αναλύοντας τις κύριες πιέσεις που εφαρμόζονται στην κίνηση της σταγόνας μέσα στο κανάλι της ρευστονικής διάταξης.

Η διαφορά πίεσης κατά μήκος της σταγόνας μέσα στη διάταξη είναι η ακόλουθη [45]:

$$\Delta P = P_r - P_a = \Delta P_c + \Delta P_h + \Delta P_e$$

Εξίσωση 1

όπου ΔP_c : είναι η διαφορά στις πιέσεις του τριχοειδούς αγγείου, που δημιουργείται από την πίεση Laplace στους δύο μηνίσκους,

ΔP_h : είναι η πίεση η οποία εξελίσσεται εξαιτίας των βαρυτικών δυνάμεων

ΔP_e : είναι η διαφορά της εξωτερικής πίεσης στο στάδιο της εξασθένισης και στο αντίστοιχο της ανάπτυξης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ΔP_e είναι ίση με το μηδέν.

Οι πιέσεις ΔP_c και ΔP_h δίνονται από τις ακόλουθες ισότητες:

$$\Delta P_c = P_{c, front} - P_{c, back} = G \left[\left(\frac{\sigma \cos \theta}{d} \right)_{front} - \left(\frac{\sigma \cos \theta}{d} \right)_{back} \right] \rightarrow$$

$$\Delta P_c = G \frac{\sigma}{d} [\cos(\theta_{front}) - \cos(\theta_{back})]$$

Εξίσωση 2

$$\Delta P_h = \rho g L \sin \phi$$

Εξίσωση 3

όπου d : είναι το ύψος της διάταξης,

σ : είναι η επιφανειακή τάση του ρευστού (περίπου 72 mN/m για το νερό),

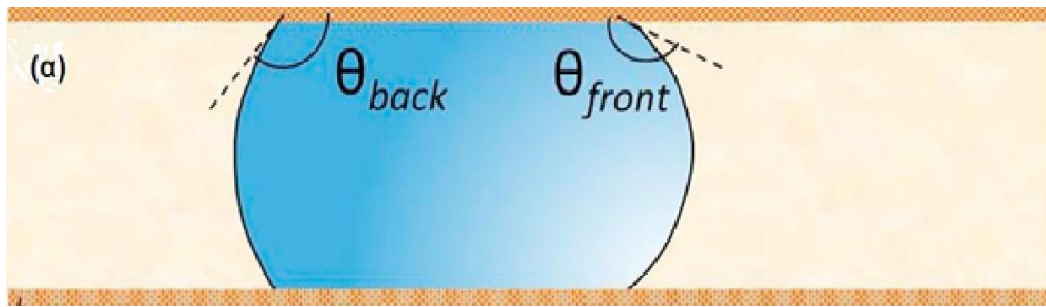
ρ : είναι η πυκνότητα του ρευστού (1 g/mL για το νερό),

L : είναι το μήκος της σταγόνας (Σχ. 7α),

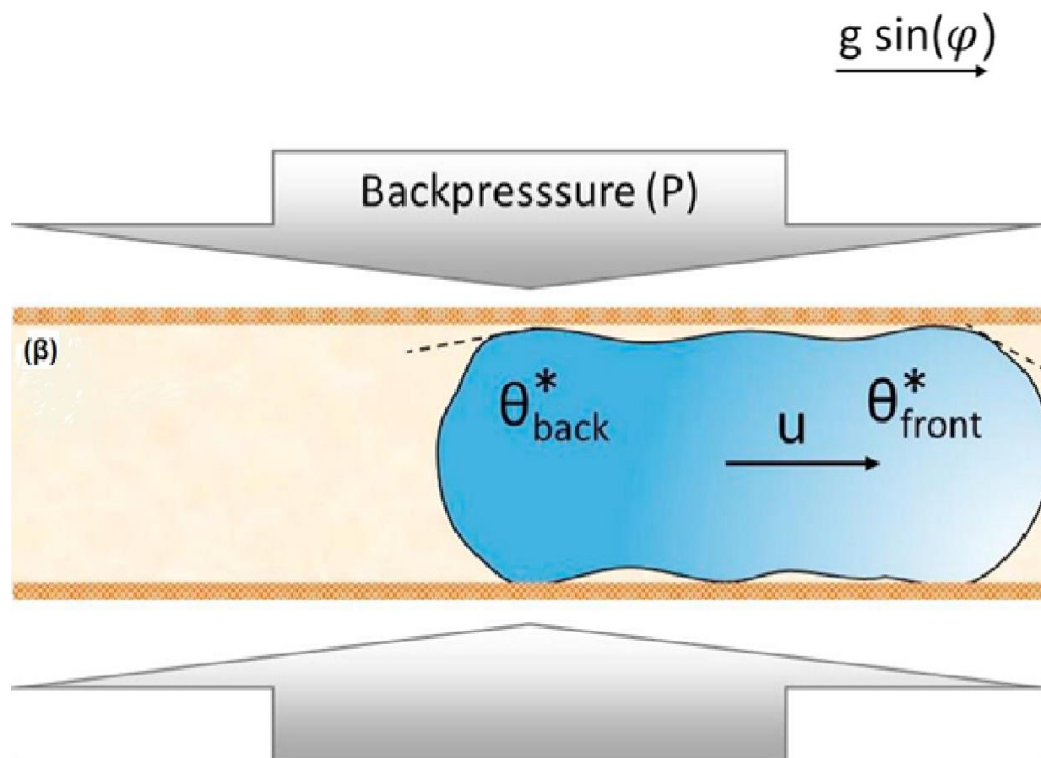
ϕ : είναι η γωνία (Σχ. 7β),

G : είναι σταθερά που σχετίζεται με την γεωμετρία του καναλιού, ίση με 4 για την περίπτωση διάταξης με τετράγωνη εγκάρσια διατομή.

Η σταγόνα θα αρχίσει να κινείται όταν η ΔP στην Εξ. (1) γίνει οριακά θετική. Οι παράμετροι που επηρεάζονται από την πίεση στην Εξ. (1) είναι: η εμπρόςθια (θ_{front}) και η οπίσθια (θ_{back}) γωνία επαφής, οι οποίες αλλάζουν σε θ^*_{front} και θ^*_{back} , αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχ. 7.



(Πορώδη υδρόφοβα τοιχώματα της ρευστονικής διάταξης)



Σχ. 7 . Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού για την ενεργοποίηση μίας σταγόνας μέσω της πίεσης (φ είναι η γωνία κλίσης). (α) Η σταγόνα είναι ακίνητη μέσα στη ρευστονική διάταξη, (β) Η πίεση εφαρμόζεται διαμέσου των πορωδών υδρόφοβων τοιχωμάτων, οι θύλακες αερίου αναπτύσσονται και η σταγόνα παραμορφώνεται. Αυτό συνοδεύεται με μία παραλλαγή των θ_{back} και θ_{front} , σε θ_{back}^* και θ_{front}^* , αντίστοιχα.

Η μεταβολή των θ_{front} και θ_{back} σε θ_{front}^* και θ_{back}^* , δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί στην διάταξη κλειστού τύπου. Γι' αυτό το λόγο επιλέχθηκαν παρόμοιες

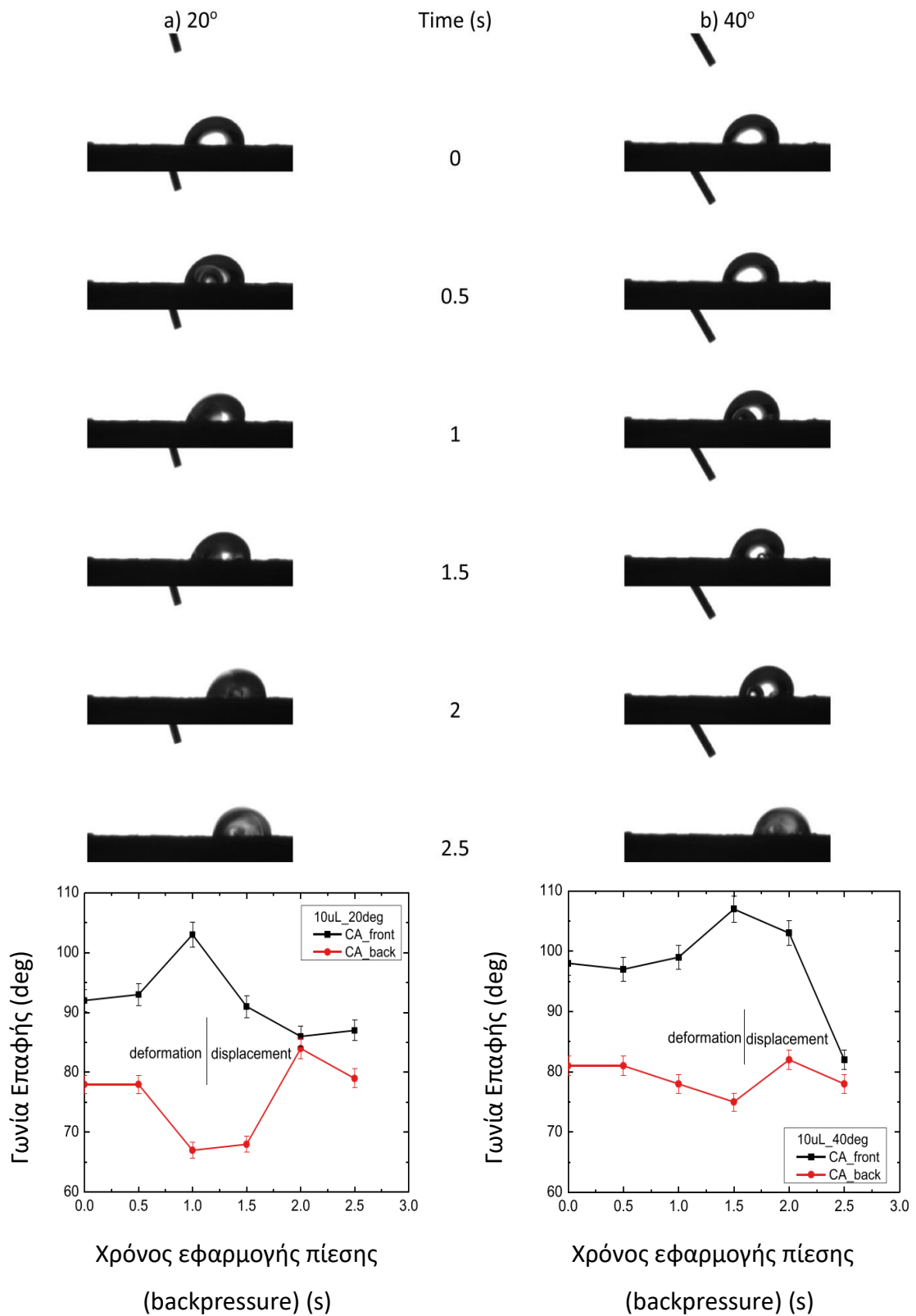
ανοικτών πόρων επιφάνειες ώστε να μελετηθεί η εξέλιξη του σχήματος των σταγόνων, σε κατάσταση ηρεμίας και μετά την εφαρμογή πίεσης σε κατάσταση ενεργοποίησης. Στο Σχ. 8 παρουσιάζονται στιγμιότυπα και μετρήσεις γωνιών επαφής (Contact angle, CA) μίας σταγόνας 10μL επάνω σε επιφάνεια ανοικτών πόρων υπό κλίση, 20° και 40°.

Σε όλες τις περιπτώσεις η αδρανής σταγόνα υφίσταται παραμόρφωση με την εφαρμογή πίεσης, κατά την διάρκεια της οποίας η γωνία επαφής στην μπροστά και στην πίσω φάση αλλάζει. Κατά τη διάρκεια αυτής της αλλαγής η διαφορά μεταξύ θ_{front} και θ_{back} ελαχιστοποιείται.

Αυτές οι μεταβολές του θ_{front} και θ_{back} επηρεάζουν την ΔP_c που ασκείται στην σταγόνα όπως φαίνεται από την Εξ. (2). Οι πιέσεις ΔP_c και ΔP_h έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας δεδομένα από το Σχ. 8. Η πίεση ΔP_h αρχικά είναι μικρότερη από την $-\Delta P_c$. Όμως, υπό την πίεση (backpressure) και των αντίστοιχων παραμορφώσεων, η $-\Delta P_c$ γίνεται μικρότερη ως αποτέλεσμα της μετατόπισης της σταγόνας. Η εφαρμοζόμενη πίεση είναι πάντα υψηλότερη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες $-\Delta P_c$ και ΔP_h και επομένως επικρατεί στην πίεση που αναπτύσσεται κατά την παραμόρφωση και των σταδίων της μετατόπισης.

Η υδροστατική πίεση στον κάθετο άξονα, για παράδειγμα κάθετα στην πορώδη επιφάνεια, κλιμακώνεται ανάλογα με το ύψος του καναλιού H, σαν $P_h = \rho g H$. Αυτό παράγει πίεση λιγότερη από 0.15mbar σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Αυτή η πίεση είναι αμελητέα σε σύγκριση με άλλες που εφαρμόζονται ή εξελίσσονται κατά τη διάρκεια της κίνησης και συνεπώς αγνοείται. Παρόλα αυτά, και εξαιτίας του ότι η πίεση (backpressure) εφαρμόζεται από όλες τις επιφάνειες που περιβάλλουν τη σταγόνα, αυτή δεν ανυψώνεται εντελώς, όπως προβλέφθηκε υπολογιστικά και διαπιστώθηκε πειραματικά, κάτι το οποίο θα απαιτούσε σημαντική τροφοδοσία ενέργειας.

Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε συμπιεσμένος αέρας για την εφαρμογή πίεσης. Η πίεση μετρήθηκε επί τόπου χρησιμοποιώντας μανόμετρο KIMO MP 200HP με ακρίβεια 2 mbar [34].



Σχ. 8 Εμπρόσθια και οπίσθια όψη γωνίας επαφής μιας σταγόνας των 10µL σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση υπό γωνία.

1.3 Σκοπός της Εργασίας

Σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης μιας ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου τόσο για την ανάμιξη ρευστών υψηλού ιξώδους (π.χ. γλυκερόλη) με υδατικά διαλύματα, όσο και για την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων με αναλυτικό, περιβαλλοντικό ή βιομηχανικό ενδιαφέρον. Για το σκοπό αυτό θα εξετασθεί η δυνατότητα διενέργειας και η πιθανή επιτάχυνση επιλεγμένων χημικών αντιδράσεων με την χρήση της ρευστονικής διάταξης σε σχέση με την πραγματοποίησή τους σε συνήθεις εργαστηριακές συνθήκες. Αρχικά θα μελετηθεί η δυνατότητα της συσκευής να επιτύχει την ανάμιξη υδατικού διαλύματος χρωστικής με γλυκερόλη, ένα ρευστό με πολύ υψηλό ιξώδες και δύσκολο χειρισμό υπό κανονικές συνθήκες. Η επόμενη αντίδραση που θα επιλεγεί περιλαμβάνει την αντίδραση οξειδωσης της χημειοφωταυγούς ένωσης λουσιγενίνη σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής έχει μελετηθεί διεξοδικά στην βιβλιογραφία και η πορεία της μπορεί εύκολα να παρακολουθηθεί μέσω μετρήσεων χημειοφωταύγειας ή φθορισμού καθώς τόσο η αρχική ένωση όσο και τα προϊόντα εμφανίζουν έντονο φθορισμό. Η αντίδραση αποχρωματισμού του μαλαχίτη σε αλκαλικό περιβάλλον και σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης-νερού θα αποτελέσει την δεύτερη αντίδραση που θα επιλεγεί να μελετηθεί με την χρήση της ρευστονικής διάταξης ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της ενεργούς ανάμιξης των αντιδρώντων στην ταχύτητα αποχρωματισμού της ένωσης. Ο μαλαχίτης αποτελεί μια χρωστική με πολλαπλές πρακτικές εφαρμογές, ωστόσο η υψηλή τοξικότητά της τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον την καθιστά σημαντικό περιβαλλοντικό ρύπο. Η ανάπτυξη τεχνικών αποικοδόμησής της ή απομάκρυνσής της από το νερό αποτελεί πεδίο με έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Τελευταία θα επιλεγεί μια αντίδραση αερίου-υγρού και ειδικότερα η οξείδωση/αυτοοξείδωση του γαλλικού οξέος από το οξυγόνο παρουσία βάσης. Η αντίδραση βρίσκει σημαντικές πρακτικές εφαρμογές στην συσκευασία τροφίμων καθώς το γαλλικό οξύ εμφανίζει σημαντική ικανότητα δέσμευσης οξυγόνου (oxygen scavenger), προφυλάσσοντας με αυτόν τον τρόπο ευαίσθητα τρόφιμα από την οξείδωση λόγω της παρουσίας οξυγόνου. Η χρήση της ρευστονικής διάταξης αναμένεται να επιτύχει την

επιτάχυνση της αντίδρασης τόσο μέσω της έντονης ανάμιξης των αντιδρώντων αλλά και μέσω της συνεχούς μεταφοράς οξυγόνου, ενός εκ των δυο αντιδρώντων, καθώς αυτό θα αποτελεί και το αέριο τροφοδοσία της διάταξης για την ανάδευση και μετακίνηση της σταγόνας.

1.4 Επιλογή χημικών αντιδράσεων

1.4.1 Οξείδωση Λουσιγενίνης

Η λουσιγενίνη (δινιτρικό N,N'-διμεθυλο-9,9-διακριδινικό άλας) αποτελεί χημειοφωταυγή ένωση, με υψηλή απόδοση. Κατά την αντίδραση οξείδωσής της με αλκαλικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, εκπέμπεται μπλε φως. Ο μηχανισμός αυτός είναι αρκετά περίπλοκος εντούτοις αν και υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις δεν έχει καταστεί δυνατή η πλήρης διευκρίνησή του [46]. Το βασικό προϊόν της αντίδρασης είναι η N-μεθυλακριδόνη (NMA) η οποία είναι και ο πρωτογενής φθοριστής. Βασικό ενδιάμεσο προϊόν είναι το διοξετάνιο του 9,9-διακριδανίου το οποίο διασπώμενο παράγει δύο μόρια της N-μεθυλακριδόνης (NMA), ένα εκ των οποίων είναι στη διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγειρόμενο εκπέμπει φως.

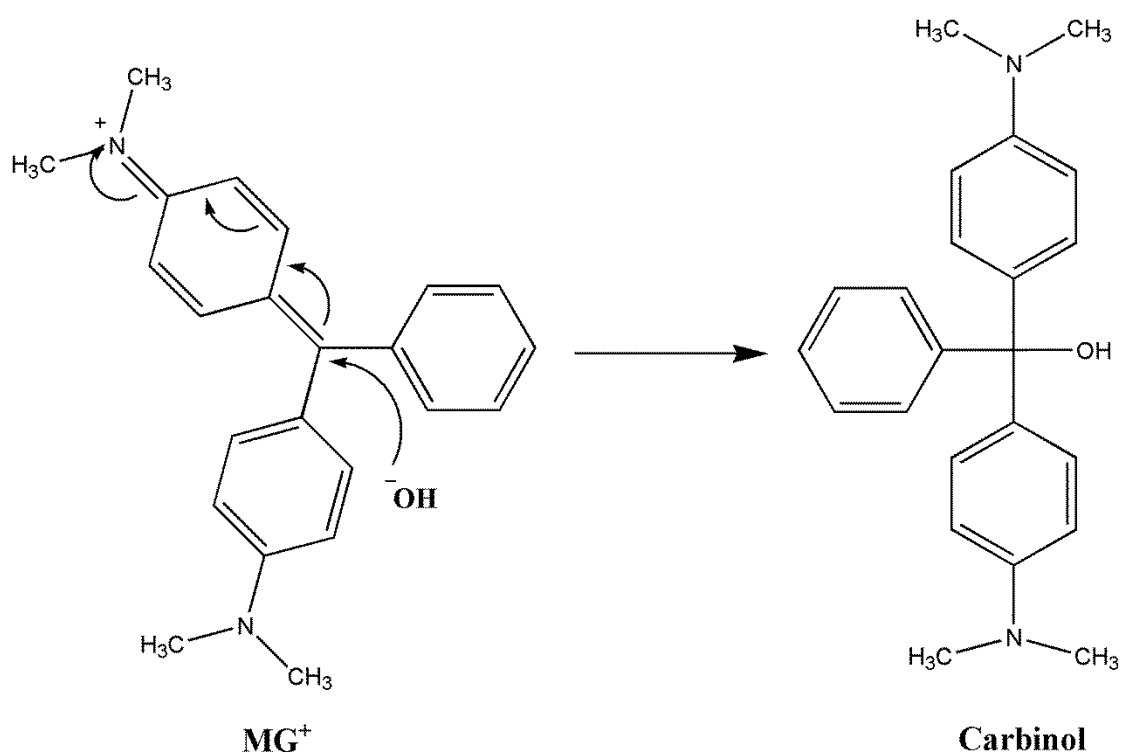
Σε περίπτωση απουσίας οξυγόνου, η ηλεκτροχημική αναγωγή της λουσιγενίνης οδηγεί σε N,N-διμεθυλοδιακριδυλιδένιο (DBA) στη διεγερμένη κατάσταση, το οποίο αποδιεγειρόμενο εκπέμπει φως. Παράγεται το ίδιο προϊόν (DBA), και στην περίπτωση απουσίας μοριακού οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών, από την αντίδραση λουσιγενίνης με διάφορες πυρηνόφιλες ενώσεις.

Η χημειοφωταυγής αντίδραση της λουσιγενίνης έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης πρότυπων ουσιών και φυσικών προϊόντων [47]. Είναι περισσότερο αποδοτική σε πρωτικούς διαλύτες και ιδιαίτερα ευαίσθητη σε επιδράσεις του διαλύτη. Συνεπώς, πολλές χημικές ουσίες επηρεάζουν την ένταση του φωτός που εκλύεται οδηγώντας στην χρήση της στην αναλυτική χημεία για τον προσδιορισμό τους. Η παρακολούθηση της αντίδρασης οξείδωσης της λουσιγενίνης

μπορεί να γίνει με μετρήσεις χημειοφωταύγειας ή φθορισμού καθώς τόσο η αρχική ένωση όσο και η Ν-μεθυλακριδόνη εμφανίζουν έντονο φθορισμό [48].

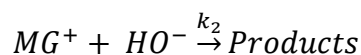
1.4.2 Αποχρωματισμός Μαλαχίτη

Ο μαλαχίτης (Malachite green, MG⁺) είναι μια υδατοδιαλυτή κατιονική χρωστική που ανήκει στην οικογένεια των χρωστικών του τριφαινυλομεθανίου με σημαντική εμπορική και αναλυτική σημασία [49]. Ο μαλαχίτης χρησιμοποιείται ως χρωστική και πρόσθετο σε τρόφιμα καθώς και ως βαφή υλικών όπως το χαρτί, μαλί, βαμβάκι, μετάξι και δέρμα [50-52]. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε ιχθυοκαλλιέργειες ως ισχυρός αντιπαρασιτικός, αντιβακτηριακός και αντιμυκητιασικός παράγοντας [53]. Ωστόσο, η παρουσία του στα ψάρια έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί κίνδυνο για την υγεία λόγω της υψηλής τοξικότητάς του [53, 54] και τόσο οι ΗΠΑ όσο και η Ευρωπαϊκή Ένωση απαγόρευσαν τη χρήση του σε υδατοκαλλιέργειες. Ακόμα και στον άνθρωπο έχει αρνητικές επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα και στο σύστημα αναπαραγωγής [55]. Η κύρια οδός εισόδου του μαλαχίτη στο περιβάλλον είναι μέσω της σύνθεσής του όσο και μέσω των χρήσεών του. Αν και έχουν προταθεί αρκετές τεχνολογίες για την αποτελεσματική απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα [56], η υδρόλυση αποτελεί έναν από τους κύριους μηχανισμούς απορρύπανσης του νερού από οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα την παραγωγή λιγότερο τοξικών για το περιβάλλον παραπροϊόντων από τη μητρική ένωση [57]. Ο αποχρωματισμός του μαλαχίτη είναι αντίδραση ενός βήματος με το pH να έχει καθοριστικό ρόλο. Το υδατικό διάλυμα του μαλαχίτη είναι έγχρωμο λόγω της εκτεταμένης συζυγίας στην μοριακή του δομή. Η αλκαλική υδρόλυση του MG⁺ έχει ως αποτέλεσμα την διακοπή της συζυγίας λόγω της προσθήκης μιας υδοξυλομάδας στο κεντρικό άτομο άνθρακα με συνέπεια την απώλεια του χρώματος και το σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος της καρβινόλης (carbinol). Η αντίδραση υδρόλυσης του μαλαχίτη φαίνεται στο Σχήμα 9.



Σχ. 9. Αντίδραση υδρόλυσης του MG⁺ παρουσία ισχυρής βάσης προς σχηματισμό του άχρωμου προϊόντος καρβινόλης [58]

Η αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του μαλαχίτη έχει μελετηθεί εκτενώς σε υδατικά διαλύματα και βρέθηκε να είναι διμοριακή (πρώτης τάξης για κάθε αντιδραστήριο)[58-61]. Υπό κατάλληλες πειραματικές συνθήκες (περίσσεια βάσης), η αντίδραση προχωρά ως ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδραση σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [58, 60].



Επομένως, ο ρυθμός της αντίδρασης εκφράζεται ως

$$rate = -\frac{d[MG^+]}{dt} = k_2[HO^-][MG^+] = k_{obs}[MG^+]$$

όπου k_2 ($= k_{obs} / [HO^-]$) είναι η σταθερά αντίδρασης δεύτερης τάξης, k_{obs} είναι η παρατηρούμενη σταθερά του ρυθμού, $[HO^-]$ και $[MG^+]$ είναι οι συγκεντρώσεις NaOH και χρωστικής, αντίστοιχα. Οι τιμές της σταθεράς k_{obs} προσδιορίζονται από την κλίση διαγραμμάτων $\ln A$ vs t , όπου A η απορρόφηση του διαλύματος MG^+ στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και t ο χρόνος αντίδρασης. Η τιμή της σταθεράς k_2

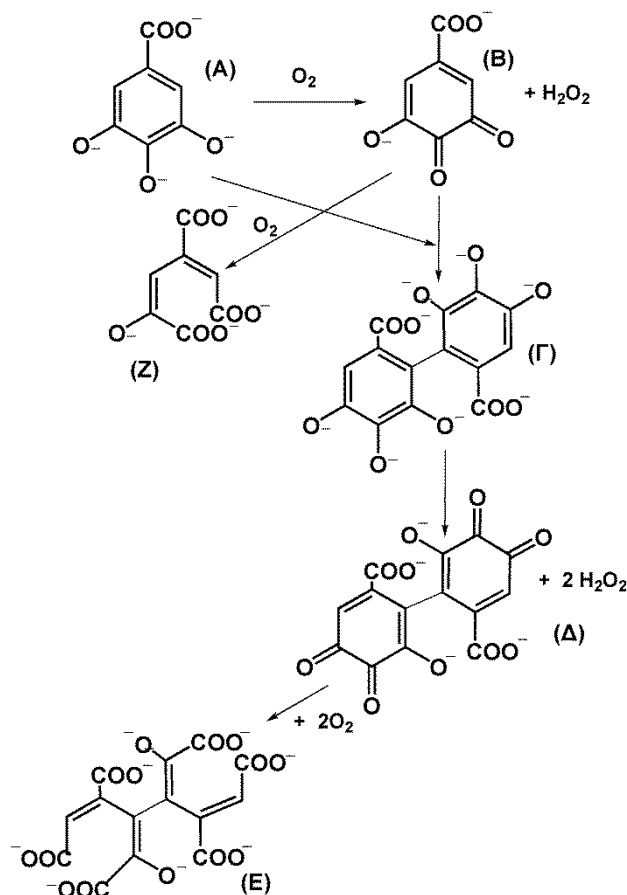
υπολογίζεται από την κλίση ενός διαγράμματος που έχει στον άξονα y τις τιμές της σταθεράς K_{obs} και στον άξονα των τετμημένων την συγκέντρωση της βάσης $[HO^-]$.

Η αλκαλική υδρόλυση του MG^+ σε νερό-γλυκερόλη (50-50% κ.β.) μελετήθηκε για διαφορετικές συγκεντρώσεις βάσης διατηρώντας τη συγκέντρωση MG^+ σταθερή στους 25 °C. Είναι γνωστό ότι μια αύξηση στο ποσοστό βάρους του συνδιαλύτη γλυκερόλης οδηγεί σε μια μετατόπιση της τιμής λ_{max} του MG^+ σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, η οποία έχει αποδοθεί σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις [62].

Η εκτίμηση της απόδοσης της ρευστονικής συσκευής για την αλκαλική υδρόλυση του MG^+ βασίστηκε στις τιμές της σταθεράς ταχύτητας για την αντίδραση δεύτερης τάξης (k_2) που προσδιορίστηκαν κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης τόσο σε ομογενή φάση (bulk) όσο και στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης.

1.4.3 Οξείδωση Γαλλικού Οξέος

Το γαλλικό οξύ (Gallic Acid, GA) είναι μία πολυϋδροξυφαινολική ένωση (3,4,5-τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) η οποία υπάρχει ευρέως σε διάφορα φυτά, φρούτα και τροφές και εμφανίζει πολύ ισχυρή αντιοξειδωτική δραστηριότητα [63]. Εμφανίζεται είτε σε ελεύθερη μορφή αλλά πιο συχνά ως συστατικό τανινών. Το γαλλικό οξύ και τα παράγωγά του, ως ισχυρά αντιοξειδωτικά έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύουν ενεργές μορφές οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS) όπως ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), ρίζες υπεροξυλίου (O_2^\bullet), ρίζες υδροϋπεροξυλίου (HO_2^\bullet), καθώς και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Οι Tulyathan V. et al. [64] μελέτησαν τον μηχανισμό της αντίδρασης οξείδωσης του GA σε υδατικά διαλύματα παρουσία ισχυρής βάσης και πρότειναν την παρακάτω πορεία της αντίδρασης που περιλαμβάνει αρκετά στάδια οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται και συνοδεύονται από υψηλή κατανάλωση οξυγόνου (4,9 άτομα οξυγόνου ανά μόριο οξειδωμένου γαλλικού οξέος).



Σχ. 10. Προτεινόμενος μηχανισμός της αυτοοξειδωσης του γαλλικού οξέως σε υδατικό διάλυμα, παρουσία ισχυρής βάσης KOH [64] .

Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, η πρώτη αντίδραση περιλαμβάνει την οξείδωση του GA σε αντίστοιχη κινόνη και υπεροξειδίο του υδρογόνου (Σχ. 10, προϊόν B). Περαιτέρω αντίδραση της κινόνης με οξυγόνο οδηγεί στο σχηματισμό όξινων προϊόντων ανοιχτού δακτυλίου (προϊόν Z), ενώ είναι επίσης δυνατός ο διμερισμός χωρίς άνοιγμα του δακτυλίου (προϊόν Γ). Περαιτέρω οξείδωση του διμερούς στην αντίστοιχη κινόνη (προϊόν Δ) και σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου πραγματοποιείται μέσω αυξημένης κατανάλωσης οξυγόνου. Το σύστημα φτάνει σε ένα τελικό στάδιο όπου ο δακτύλιος του οξειδωμένου διμερούς διανοίγεται μεταξύ των καρβονυλίων της κινόνης με αποτέλεσμα το σχηματισμό όξινων προϊόντων ανοιχτού δακτυλίου [64]. Ορισμένα από αυτά τα ενδιάμεσα έχουν ταυτοποιηθεί πολύ πρόσφατα στο πλαίσιο άλλων μελετών [65, 66].

Όπως φαίνεται στο Σχ. 10 το οξυγόνο (O_2) εμπλέκεται ως αντιδραστήριο σε όλα τα στάδια της οξειδωσης του γαλλικού οξέος. Με τη χρήση της ρευστονικής συσκευής και με τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου αναμένεται να επιτευχθεί ένας μοναδικός συνδυασμός συνθηκών όπου θα επιτυγχάνεται η ανάδευση και η ανάμιξη του γαλλικού οξέος με το KOH , αλλά ταυτόχρονα θα υπάρχει συνεχής μεταφορά αερίου οξυγόνου στην υγρή φάση με παράλληλη επιτάχυνση της χημικής αντίδρασης. Η αποτελεσματική μεταφορά μάζας του οξυγόνου στην υγρή φάση είναι εξαιρετικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης οξειδωσης του γαλλικού οξέος. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας για λόγους επίδειξης, ωστόσο εμφανίζει σημαντικό ενδιαφέρον σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων όπου το GA χρησιμοποιείται για την δέσμευση του οξυγόνου (oxygen scavenger), προφυλάσσοντας έτσι από την οξείδωση ευαίσθητα συστατικά των τροφίμων [67, 68]. Επίσης, η αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας φθηνός και βιώσιμος τρόπος παραγωγής υπεροξειδίου υδρογόνου *in situ* από τον αέρα, το οποίο μπορεί να δράσει αποτελεσματικά ως οξειδωτικό συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων όπως π.χ. τα αρυλοβορονικά οξέα [69].

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της εργασίας ήταν κυρίως του εμπορίου. Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά η ονομασία και η καθαρότητα των αντιδραστηρίων, καθώς και η επωνυμία τους.

Λουσιγενίνη 98% της Sigma, Γλυκερόλη ($\geq 99,5\%$) της Fisher Scientific, Μαλαχίτης (Malachite green, MG+) και Υδροξείδιο του νατρίου ($\geq 99\%$) της Merck, Γαλλικό οξύ (Gallic acid, GA) ($\geq 98,5\%$) και Όξινο Φωσφορικό διαμμώνιο ($\geq 98\%$) της Sigma-Aldrich (Steinheim, Γερμανία), Θεικό Οξύ χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH του δείγματος ανάλυσης με HPLC των προϊόντων οξείδωσης γαλλικού οξέως, Φωσφορικό Οξύ χρησιμοποιήθηκε για την ρύθμιση του pH της κινητής φάσης του HPLC, Υδροξείδιο του Καλλίου ($\geq 85\%$) της Riedel-de Haën (Seelze, Γερμανία), Μεθανόλη (MeOH) βαθμού καθαρότητας για HPLC 99.99% της Fischer Scientific (Leics, Ηνωμένο Βασίλειο), καυστικό κάλιο 99% και καυστικό νάτριο 98%. Όλα τα χημικά χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Φίλτρα σύριγγας 13 mm PTFE (πολυτετραφλουορεθυλένιο) 0.22 μm της Agilent. Υψηλής καθαρότητας νερό (18.2 M) παραγόταν επί τόπου από το σύστημα TEMAK TSDW10 (TEMAK S.A.). Υψηλής καθαρότητας οξυγόνο και συνθετικός αέρας της Air Liquid Hellas A.E.B.A (Αθήνα, Ελλάδα) χρησιμοποιήθηκαν ως αέρια τροφοδοσίας της ρευστονικής διάταξης.

Όλα τα διαλύματα παρασκευάζονται την ημέρα διεξαγωγής των μετρήσεων.

2.2 Συσκευές και όργανα

2.2.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High performance liquid chromatography, HPLC)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του γαλλικού οξέος στο αντιδρών μίγμα μετά την οξίνισή του έγινε με χρήση συστήματος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης Waters AllianceVR HPLC System (Waters e2695 Separations Module) εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη, αντλία ανάμιξης τεσσάρων ρευμάτων, ένα αυτόματο συλλέκτη κλασμάτων (fraction collector) και ένα ανιχνευτή φωτοδιόδων (Waters 2998 Photodiode Array (PDA) detector). Ο έλεγχος του οργάνου και η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με χρήση του λογισμικού Empower 3. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός επιτεύχθηκε με χρήση της αναλυτικής στήλης χρωματογραφίας Lichrospher 100 RP-18 (250 mm x 4 mm, 5 μm) θερμοστατούμενη στους 25 °C. Για την έκλυση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε ισοκρατικό μίγμα διαλυτών που αποτελούνταν από $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 0.01M / MeOH (80/20 v/v) με ρύθμιση του pH στην τιμή 2.6 με προσθήκη H_3PO_4 . Η ροή ρυθμίσθηκε στα 0.5 mL min^{-1} και ο όγκος έγκχυσης του δείγματος ήταν 5 μl. Ο ανιχνευτής φωτοδιόδων ρυθμίσθηκε σε εύρος σάρωσης από 200 έως 500 nm, ενώ μεμονωμένες τιμές απορρόφησης λαμβάνονταν στα 250 και 450 nm. Τα οξινοσμένα δείγματα πριν την ανάλυσή τους στο HPLC φιλτράρονται με την βοήθεια πλαστικής σύριγγας και φίλτρων 13 mm PTFE (polytetrafluorethylene), με διάμετρο πόρων 0.22 μm. Η ποσοτικοποίηση του GA στο μίγμα προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσής του βασίσθηκε σε μετρήσεις απορρόφησης στα 250 nm και επιτεύχθηκε μέσω της ανάλυσης πρότυπων διαλυμάτων GA γνωστής συγκέντρωσης και βαθμονόμηση ενός σημείου.

2.2.2 Φθορισμόμετρο

Οι μετρήσεις φθορισμού διεξήχθησαν σε φωτόμετρο φωταύγειας της εταιρείας Jasco, μοντέλο SP-777, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ψηφιακή οθόνη και ποτενσιομετρικό καταγραφέα της εταιρείας Gow-Mac, μοντέλο 70-150. Υπήρχε επίσης η δυνατότητα ηλεκτρονικής καταγραφής της καμπύλης έντασης φθορισμού - χρόνου μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με τη βοήθεια κάρτας μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (PCI 1710, Advantech) καθώς και ειδικού προγράμματος επεξεργασίας δεδομένων της ίδιας εταιρείας.

Η μονάδα του φωτόμετρου φέρει ειδικό σκοτεινό θάλαμο με θήκη στην οποία τοποθετείται κυψελίδα χαλαζία διαπερατής από όλες τις πλευρές και οπτικής διαδρομής 1 cm. Ο υποδοχέας της κυψελίδας έχει στη μια πλευρά σχισμή συγκεκριμένου πλάτους (slit) από την οποία διέρχεται το παραγόμενο φως και προσπίπτει στο φωτοπολλαπλασιαστή με φασματική απόκριση από 300 έως 620 nm. Η κυψελίδα θερμοστατείται στους 25 ± 1 °C με την βοήθεια θερμοστάτη (Julabo FP40) μέσω πλαστικών σωλήνων νερού. Η προσθήκη των αντιδραστηρίων στην κυψελίδα γίνεται με με χρήση πιπετών.

Στην τεχνική της φθορισμομετρίας (φωταύγειας), τα μόρια του αναλυτή διεγείρονται και δίνουν φάσματα εκπομπής τα οποία παρέχουν πληροφορίες χρήσιμες για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των μεθόδων φωταύγειας, είναι η μεγάλη ευαισθησία τους. Τα όρια ανίχνευσης μπορεί να είναι έως τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερα από αυτά της φασματομετρίας απορρόφησης. Ένα άλλο πλεονέκτημά είναι οι μεγάλοι εύρους γραμμικές περιοχές συγκεντρώσεων.

Η καταγραφή των φασμάτων φθορισμού γίνεται με διέγερση σε μήκος κύματος όπου η ένωση εμφανίζει χαρακτηριστική απορρόφηση και τις περισσότερες φορές συμπίπτει με την μέγιστη απορρόφηση της ένωσης και με ταχύτητα σάρωσης 200 nm/min. Μετά από κατάλληλες ρυθμίσεις του φωτοπολλαπλασιαστή και του πλάτους των παραθύρων (slits) στους δύο μονοχρωμάτορες γίνεται η λήψη φασμάτων.

2.2.3 Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis)

Τα φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους (UV-VIS) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας JASCO μοντέλο V-560 διπλής δέσμης με λυχνία δευτερίου (190-350 nm) και λυχνία ιωδιούχου βολφραμίου (350-900nm) συνδεδεμένου με ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος έφερε κατάλληλο πρόγραμμα επεξεργασίας δεδομένων της ίδιας εταιρείας και εκτυπωτή HP DeskJet 500. Το όργανο είχε δυνατότητα σάρωσης σε μήκη κύματος από 200 έως 900 nm και ταχύτητες από 100 έως 2000 nm ανά λεπτό.

Η φασματοφωτομετρία UV-VIS ανήκει στις φασματοσκοπικές μεθόδους χημικής ανάλυσης και χρησιμοποιούνται για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται κυρίως με τη δομή, την κινητική και την ταυτοποίηση. Βασίζεται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης.

Κατά τη διαδικασία λήψης φασμάτων απορρόφησης γίνεται χρήση κυψελίδων χαλαζία, οπτικής διαδρομής 1cm. Πρώτα γίνεται η λήψη φάσματος του τυφλού διαλύματος και έπειτα του δείγματος, ώστε να γίνει η απαιτούμενη διόρθωση του φάσματος ως προς την απορρόφηση του τυφλού. Ανάλογα με τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης ϵ της ένωσης επιλέγονται οι τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων [48].

2.2.4 Συσκευή υπερκαθαρού νερού.

Η συσκευή υπερκαθαρού νερού (18.2 ΜΩ) ήταν της εταιρείας ΤΕΜΑΚ Α.Ε. και περιελάμβανε φίλτρα νήματος και ενεργού άνθρακα, μεμβράνη αντίστροφης ώσμωσης, ρητίνη ιοντοεναλλαγής, λυχνία υπεριώδους ακτινοβολίας UV και τέλος μεμβράνη υπερδιήθησης.

2.2.5 Ηλεκτρονικός Ζυγός

Χρησιμοποιήθηκαν δυο ζυγοί, ένας της εταιρείας Mettler μοντέλο AC 100, τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και ένας της εταιρείας MCL-Sartorius AG, μοντέλο RC 210P πέντε δεκαδικών ψηφίων.

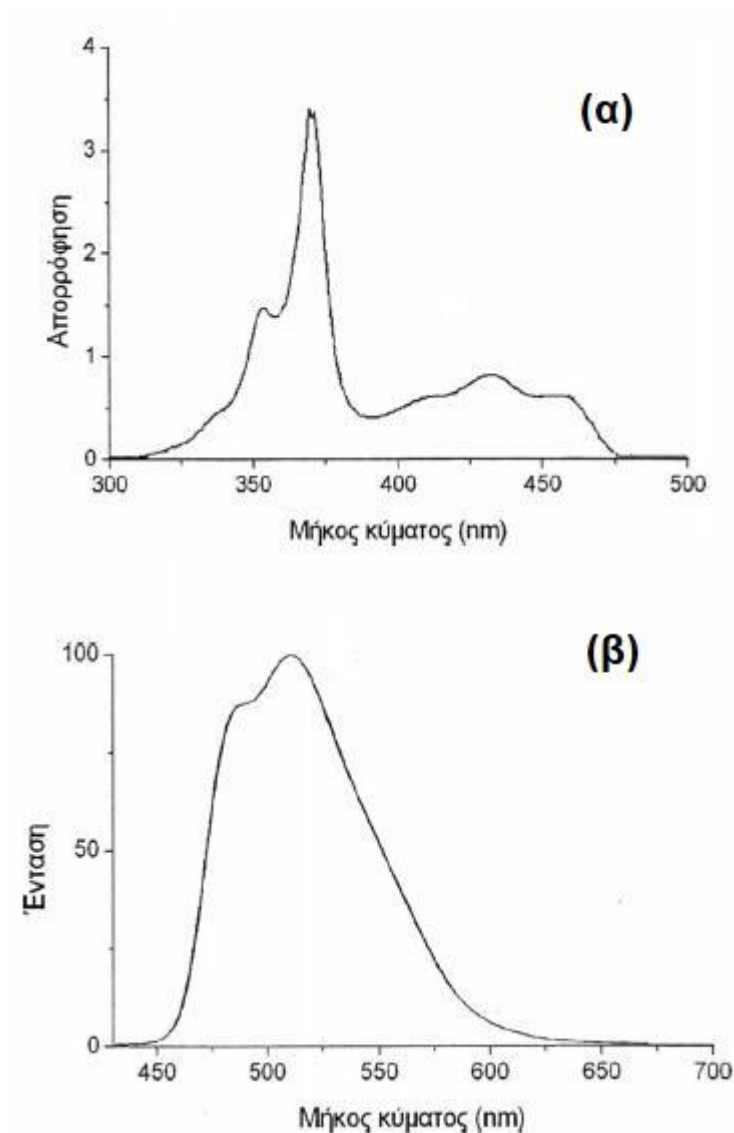
2.3 Διενέργεια αντιδράσεων σε συνθήκες εργαστηρίου και στη ρευστονική διάταξη

2.3.1 Αντίδραση Λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου και καυστικού νατρίου

Η αντίδραση που επιλέχθηκε να μελετηθεί πρώτη ήταν αυτή της λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου σε αλκαλικό διάλυμα. Αρχικά γίνεται η διάσπαση του υπεροξειδίου σε νερό και ανιόν του υπεροξυλίου. Το ανιόν του υπεροξυλίου αντιδρά με τη λουσιγενίνη και σχηματίζεται η Ν-μεθυλοακριδόνη (NMA) με ταυτόχρονη εκπομπή φωτός. Βασικό ενδιάμεσο, όπως έχει αναφερθεί, είναι το διοξετάνιο του 9,9-διακριδανίου, το οποίο διασπώμενο παράγει δύο μόρια Ν-μεθυλοακριδόνης, εκ των οποίων το ένα είναι σε διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγειρόμενο εκπέμπει φως. Τα φάσματα φθορισμού της λουσιγενίνης ελήφθησαν στην περιοχή 450-650 nm με διέγερση στα $\lambda_{ex}=430$ nm και μέγιστη εκπομπή στα $\lambda_{em}=482, 505$ nm (Σχ. 11). Η ένταση φθορισμού της λουσιγενίνης είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της, επομένως με βάση της τιμές της έντασης

φθορισμού σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης θα εκτιμηθεί η πρόοδος της αντίδρασης τόσο σε συνθήκες εργαστηρίου (bulk) όσο και στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης.

Αρχικά παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα λουσιγενίνης με ζύγιση 5.1 mg στερεού και διάλυσή του σε υπερκαθαρό νερό σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Η τελική συγκέντρωση της λουσιγενίνης είναι 10^{-3} M. Αντίστοιχα, για την παρασκευή διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 10^{-1} M λήφθηκαν με τη χρήση πιπέτας 120μL πυκνού διαλύματος H_2O_2 (8,8M) και ακολούθως έγινε αραιώση με νερό σε ογκομετρική φιάλη των 10mL. Η διεξαγωγή της αντίδρασης κρίθηκε σκόπιμο να γίνει απευθείας σε κυψελίδα καθόσον οι όγκοι των αντιδραστηρίων είναι της τάξεως των μL. Επομένως, σε κυψελίδα χαλαζία εισήχθησαν 20μL δ/τος λουσιγενίνης (10^{-3} M), 20μL δ/τος H_2O_2 (10^{-1} M) και 20μL καυστικού νατρίου (10^{-1} M). Μετά την πάροδο καθορισμένου χρονικού διαστήματος γίνεται αραιώση σε 2000μL νερού ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση στο φθορισόμετρο. Η τελική συγκέντρωση της λουσιγενίνης είναι 10^{-5} M.



Σχ. 11. Φάσματα απορρόφησης (α) και φθορισμού (β) υδατικού διαλύματος λουσιγενίνης συγκέντρωσης 10^{-4} M.

Για τη μελέτη της αντίδρασης στη μικρορευστονική διάταξη ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Με τη χρήση πιπέτας τοποθετήθηκαν στο κανάλι της εν λόγω διάταξης διαδοχικά 20μL λουσιγενίνης 10^{-3} M, 20μL υπεροξειδίου 10^{-1} M και 20μL καυστικού νατρίου 10^{-1} M. Γίνεται ανάδευση με τη ρύθμιση της πίεσης του αέρα ($P=10\text{mbar}$) που περνάει από τη συσκευή για καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Με την πάροδο του χρόνου ρίχνεται η σταγόνα των προϊόντων της αντίδρασης στην κυψελίδα

χαλαζία και αραιώνεται με 2000μL νερού. Ακολουθεί η μέτρηση της εναπομείνουσας λουσιγενίνης με τη χρήση φθορισόμετρου.

2.3.2 Ανάμιξη ιξωδών ρευστών

Προκειμένου να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης της ρευστονικής διάταξης στην ανάμιξη ιξωδών ρευστών, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η γλυκερόλη λόγω του υψηλού της ιξώδους. Μελετήθηκε η ανάμιξη δύο έγχρωμων σταγόνων γλυκερόλης που παρασκευάστηκαν με χρήση διαφορετικών χρωστικών allure (red, blue and yellow). Ειδικότερα, το πρώτο διάλυμα παρασκευάστηκε με ανάμιξη καθαρής γλυκερόλης και ενός υδατικού διαλύματος κίτρινης χρωστικής με αναλογία όγκων 90/10 % (v/v), ενώ το δεύτερο διάλυμα παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο αλλά με χρήση μπλε χρωστικής. Δύο σταγόνες των ανωτέρω διαλυμάτων τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης και καταγράφηκε η πρόοδος της ανάμιξης των δύο ρευστών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν εικόνες τόσο με εφαρμογή πίεσης (backpressure) όσο και χωρίς πίεση και παρατηρήθηκε η χρωματική αλλαγή για διαφορετικούς χρόνους εφαρμογής της πίεσης. Επίσης, η ρευστονική διάταξη χρησιμοποιήθηκε υπό κλίση για την ανάμιξη γλυκερόλης με υδατικό διάλυμα χρωστικής. Η μετατόπιση της σταγόνας εντός του καναλιού επιτάχυνε ακόμη περισσότερο την ανάμιξη ενός ιξώδους και ενός υδατικού ρευστού, γεγονός που αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της ρευστονικής διάταξης στον χειρισμό ιξωδών ρευστών.

2.3.3 Αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του Malachite Green με NaOH

Η παρακολούθηση της αντίδρασης αλκαλικής υδρόλυσης του μαλαχίτη γίνεται με μετρήσεις απορρόφησης στο μήκος κύματος που εμφανίζει μέγιστη τιμή. Αρχικά παρασκευάζεται ένα πυκνό υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (5M). Αυτό χρησιμοποιείται στη συνέχεια ως διάλυμα παρακαταθήκης (stock solution) για την παρασκευή αραιότερων διαλυμάτων εργασίας NaOH (working solution) σε μίγμα διαλυτών νερού-γλυκερόλης (50:50%, w/w) κατάλληλων συγκεντρώσεων (Διάλυμα

1). Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, παρασκευάζεται αρχικά ένα πυκνό υδατικό διάλυμα μαλαχίτη (Mg^{+}) και η ακριβής συγκέντρωσή του προσδιορίζεται φωτομετρικά χρησιμοποιώντας τον συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας ϵ ($\epsilon_{616}=148424 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [58, 70]. Το διάλυμα αυτό αραιώνεται κατάλληλα με μίγμα διαλυτών νερού-γλυκερόλης (50:50%, w/w) ώστε να παρασκευασθεί διάλυμα Mg^{+} τελικής συγκέντρωσης $C=2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Διάλυμα 2). Φρέσκα διαλύματα παρασκευάζονταν καθημερινά και διατηρούνταν σε λουτρό στους $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ για 30 λεπτά πριν από την χρήση τους. Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε κλιματιζόμενο χώρο στους $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Η εκτίμηση της απόδοσης της ρευστονικής διάταξης για την αντίδραση αποχρωματισμού του με βάση τις κινητικές της αντίδρασης όταν αυτή πραγματοποιείται σε ένα ανοικτό γυάλινο δοχείο (bulk phase) καθώς και στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης (fluidic). Ως αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε συνθετικός αέρας κατευθυνόμενος μέσω των πόρων των υδρόφοβων τοιχωμάτων της ρευστονικής διάταξης στην επιφάνεια του καναλιού δημιουργώντας backpressure. Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση ξεκινούσε μετά την προσθήκη 80 μl διαλύματος Mg^{+} (Διάλυμα 2) ($C=2.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) σε 80 μl διαλύματος NaOH (Διάλυμα 1) διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων (2×10^{-3} , 5×10^{-3} ή $7 \times 10^{-3} \text{ M}$). Ένας μικρός όγκος του αντιδρώντος μίγματος τοποθετούνταν σε κυψελίδα χαλαζία οπτικής διαδρομής $l=1\text{mm}$ και καταγράφονταν η απορρόφηση του διαλύματος στα 616nm σε σχέση με τον χρόνο. Στην ρευστονική διάταξη αρχικά, δύο σταγόνες (40 μl) διαλύματος NaOH (Διάλυμα 1) τοποθετούνταν σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια του καναλιού της διάταξης και η έναρξη της αντίδρασης αποχρωματισμού του μαλαχίτη γινόταν με την προσθήκη 40 μl διαλύματος Mg^{+} (Διάλυμα 2) σε κάθε σταγόνα NaOH . Μετά από καθορισμένο χρόνο, ένας μικρός όγκος του αντιδρώντος μίγματος τοποθετούνταν σε κυψελίδα χαλαζία οπτικής διαδρομής $l=1\text{mm}$ και καταγράφονταν η απορρόφηση (A) του διαλύματος στα 616nm σε σχέση με τον χρόνο. Η αντίδραση αποχρωματισμού του μαλαχίτη μελετήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις υπό συνθήκες αντίδρασης ψευδοπρώτης τάξης (περίσσεια βάσης) στους 25°C . Η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας (K_{obs}) υπολογίστηκε από την κλίση των διαγραμμάτων $\ln A$ vs t . Η σταθερά δευτέρας τάξης

της αντίδρασης (k_2) ($=k_{\text{obs}}/[\text{HO}^-]$) προσδιορίσθηκε από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από το διάγραμμα K_{obs} vs $[\text{HO}^-]$.

2.3.4 Οξείδωση Γαλλικού Οξέος

Η αντίδραση οξείδωσης του γαλλικού οξέως (GA) πραγματοποιήθηκε τόσο σε συνθήκες εργαστηρίου (bulk) όσο και στη ρευστονική διάταξη. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του GA για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης προσδιορίστηκε με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Η επιλογή των πειραματικών συνθηκών βασίσθηκε σε προηγούμενη εργασία [64], ωστόσο έγιναν αρκετά πειράματα ώστε να επιλυθούν πρακτικά θέματα διενέργειας των πειραματικών μετρήσεων που σχετίζονταν με τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης του GA που δεν αντέδρασε και παραμένει στο μίγμα των προϊόντων οξείδωσης. Οι τελικές συνθήκες που επιλέχθηκαν περιελάμβαναν τη χρήση διαλύματος παρακαταθήκης του γαλλικού οξέως σε νερό συγκέντρωσης $C=2 \times 10^{-2} \text{M}$ καθώς και υδατικό διάλυμα KOH ($c=0,2\% \text{ w/v}$). Για τη διεξαγωγή της οξείδωσης σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk) χρησιμοποιήθηκε ένα απλό ποτήρι ζέσεως όπου προστίθενται 3ml διαλύματος GA $2 \times 10^{-2} \text{M}$ και 3ml διαλύματος KOH $0,2\% \text{ w/v}$, υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα το αντιδρών μίγμα τιτλοδοτείται με διάλυμα H_2SO_4 $1\% \text{ (w/v)}$ και το pH του διαλύματος μειώνεται σε τιμές λίγο μεγαλύτερες από $\text{pH}=2$. Ακολουθεί αραιώση του μίγματος των οξεισμένων προϊόντων οξείδωσης του GA με διάλυμα H_2SO_4 10^{-2}M σε προκαθορισμένο τελικό όγκο ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονα η διατήρηση του pH του διαλύματος σε τιμές κοντά στο $\text{pH}=2$, αλλά και η αραιώση του GA που δεν έχει οξειδωθεί να είναι πάντα η ίδια (Τελική συγκέντρωση $\text{GA}=1,2 \times 10^{-4} \text{M}$). Για την ποσοτικοποίηση του GA παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα GA σε H_2SO_4 10^{-2}M συγκέντρωσης $c=2 \times 10^{-2} \text{M}$ και αραιώνεται με διάλυμα H_2SO_4 10^{-2}M έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό το pH και να επιτυγχάνεται ο ίδιος συντελεστής αραιώσης όπως και για το μίγμα των προϊόντων οξείδωσης του GA (Τελική συγκέντρωση $\text{GA}=1,2 \times 10^{-4} \text{M}$). Τόσο το δείγμα των προϊόντων οξείδωσης, όσο και το δείγμα του πρότυπου διαλύματος πριν την ανάλυσή τους στο HPLC φιλτράρονται με την

βοήθεια πλαστικής σύριγγας και φίλτρων 13 mm PTFE (polytetrafluorethylene), με διάμετρο πόρων 0.22 μm . Ακολουθεί ανάλυση με την μέθοδο HPLC που έχει ήδη παρουσιασθεί (§2.2.1) και γίνεται ποσοτικοποίηση του GA στο μίγμα των προϊόντων οξείδωσης με βαθμονόμηση ενός σημείου.

Στην περίπτωση της ρευστονικής διάταξης, τοποθετούνται αρχικά στην επιφάνεια του καναλιού 30ml GA 2×10^{-2} M και 30ml διαλύματος KOH 0,2% (w/v). Η διάταξη βρίσκεται σε οριζόντια θέση ώστε να μην υπάρχει μετακίνηση της σταγόνας εντός του καναλιού αλλά ανάδευση στην ίδια θέση. Μετά από έντονη ανάδευση για ορισμένο χρονικό διάστημα η σταγόνα με το μίγμα των προϊόντων οξείδωσης μεταφέρεται σε φιαλίδιο το οποίο περιέχει 100 μL διαλύματος H_2SO_4 1% (w/v) ώστε να εξουδετερωθεί η περίσσεια KOH και να σταματήσει η περαιτέρω αντίδραση οξείδωσης. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται 10 φορές ώστε να συγκεντρωθούν συνολικά 600 μL διαλύματος με τα προϊόντα οξείδωσης. Προστίθενται 2ml H_2SO_4 1% (w/v) και γίνεται ρύθμιση του $\text{pH}=2$. Έπειτα σε ογκομετρική φιάλη των 5mL μεταφέρεται το διάλυμα και πληρώνεται η φιάλη με H_2SO_4 10^{-2}M ($C_{\text{GA}}=1,2 \times 10^{-3}\text{M}$). Στη συνέχεια σε ογκομετρική φιάλη 10ml, αραιώνεται 1mL του διαλύματος. Τελική συγκέντρωση $\text{GA}=1,2 \times 10^{-4}\text{M}$. Ακολουθεί φίλτρανση των δειγμάτων και ανάλυση με την μέθοδο HPLC όπως περιγράφηκε ήδη παραπάνω.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αντίδραση Λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου και καυστικού νατρίου

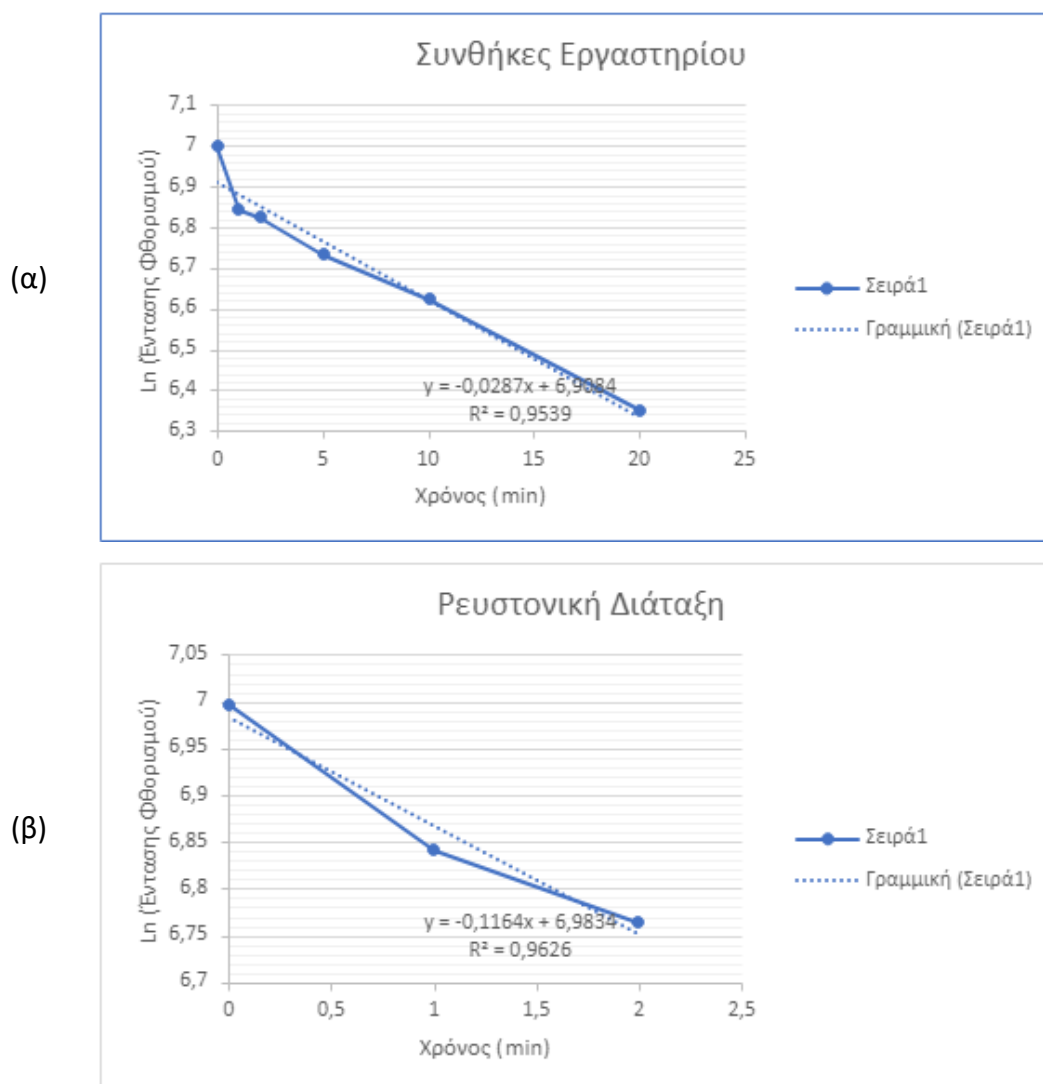
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων οξείδωσης της λουσιγενίνης παρουσία H_2O_2 και $NaOH$ παρουσιάζονται στον Πίνακας 1.

Πίνακας 1 Εντάσεις φθορισμού διαλύματος λουσιγενίνης $10^{-5}M$ σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα, μετά από την αντίδρασή της με H_2O_2 $10^{-1}M$ και $NaOH$ $10^{-1}M$.

Χρόνος αντίδρασης (min)	Συνθήκες Εργαστηρίου (bulk)		Ρευστονική Διάταξη (Fluidic)	
	I_{FL} (αυθ. μον.)	$\ln(I_{FL})$	I_{FL} (αυθ. μον.)	$\ln(I_{FL})$
0	1093	6.997	1093	6.997
1	935	6.841	935	6.841
2	920	6.824	866	6.764
5	837	6.720		
10	750	6.620		
20	572	6.349		

I_{FL} : Ένταση φθορισμού

Από τα δεδομένα του Πίνακα 1 προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα:



Σχ. 12 Διαγράμματα Ln έντασης φθορισμού συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, διαλύματος λουσιγενίνης μετά από την αντίδραση οξείδωσής της παρουσία H_2O_2 και $NaOH$. Τελική συγκέντρωση λουσιγενίνης 10^{-5} M. (α) Σε συνθήκες εργαστηρίου (β) Στη ρευστονική διάταξη.

Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων έχουν επιλεγεί σε περίσσεια, ώστε η αντίδραση ως προς τη λουσιγενίνη να θεωρείται πρώτης τάξης.

Ο ρυθμός της αντίδρασης πρώτης τάξης ορίζεται από τη σχέση:

$$r = - dC/dt = k_{obs} C$$

Εξίσωση 4

Όπου r : ο ρυθμός της αντίδρασης

k_{obs} : η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας για συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης

C : η συγκέντρωση της λουσιγενίνης (M)

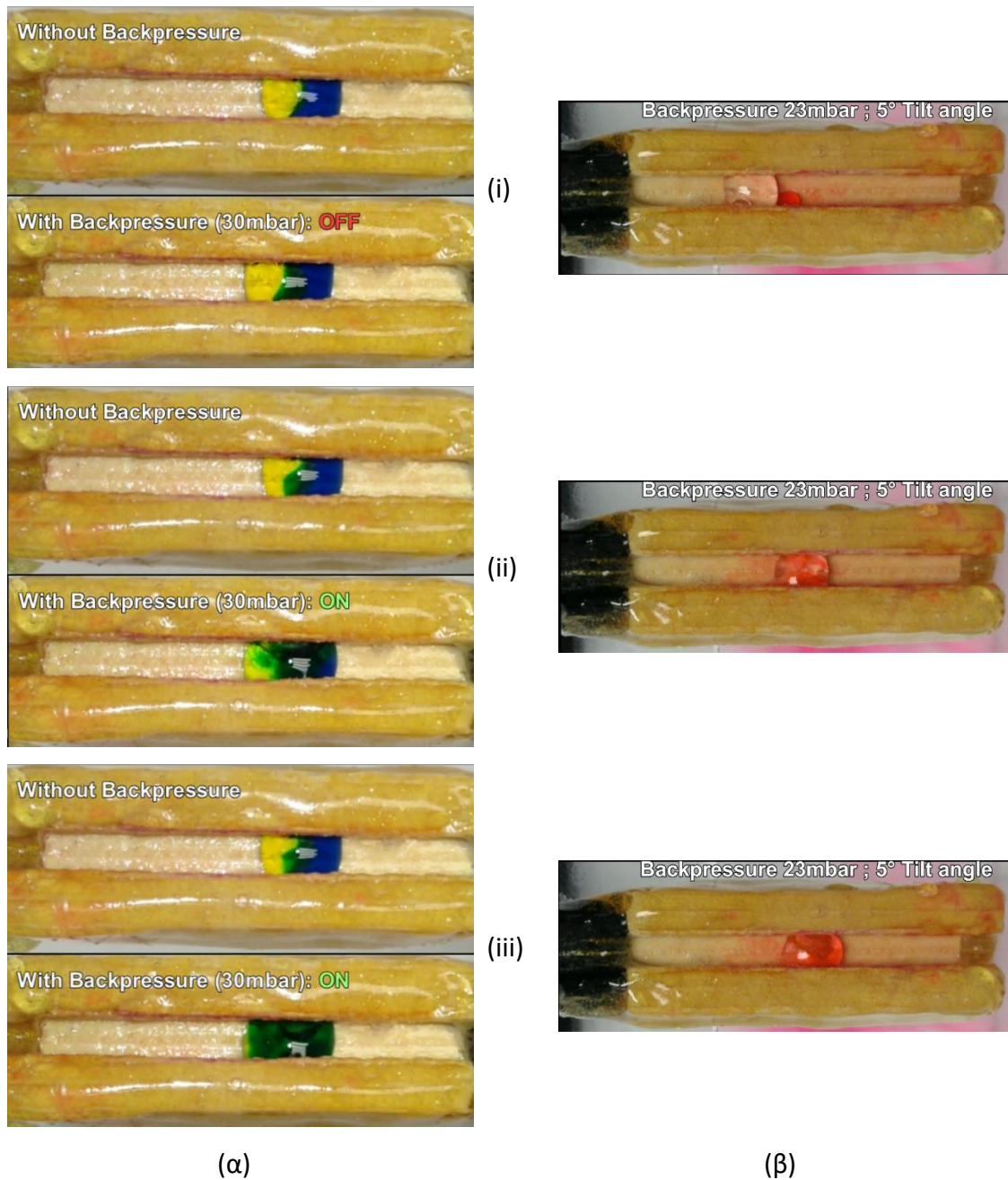
Από την Εξ. (4) με ολοκλήρωση για αρχικές συνθήκες $t=0$, $C = C_0$ προκύπτει ότι $\ln C = \ln C_0 - k_{obs}t$ και επομένως από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας k_{obs} . Καθώς για αραιά διαλύματα, η ένταση φθορισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της φθορίζουσας ένωσης, μπορούμε με κατάλληλη βαθμονόμηση να υπολογίζουμε της συγκέντρωση της λουσιγενίνης στο μίγμα των προϊόντων της αντίδρασης οξειδωσης. Με βάση τα ανωτέρω, καταλήγουμε στο ίδιο αποτέλεσμα ως προς την τιμή της k_{obs} εάν την υπολογίσουμε από ένα διάγραμμα $\ln I_{FL}$ vs t .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχ. 12 για την περίπτωση της αντίδρασης σε συνθήκες εργαστηρίου (bulk) η τιμή για την k_{obs} είναι $0,0287 \text{ min}^{-1}$ ενώ για το fluidic είναι $0,1164 \text{ min}^{-1}$. Φαίνεται επομένως πως η παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας k_{obs} είναι μεγαλύτερη κατά τουλάχιστον 4 φορές στην περίπτωση της ρευστονικής διάταξης. Επαληθεύεται επομένως η δυνατότητα της διάταξης να χρησιμοποιηθεί ως πλατφόρμα διεξαγωγής αντιδράσεων με την χρήση αντιδραστηρίων σε μικροόγκους, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης. Η αύξηση στην φαινόμενη σταθερά ταχύτητας πιθανόν να οφείλεται στη συνεχή ανάμειξη των αντιδρώντων λόγω των φυσαλίδων που δημιουργούνται με την εφαρμογή πίεσης διαμέσου των πόρων στη συσκευή με ταυτόχρονη αύξηση της κινητικότητας των αντιδρώντων.

3.2 Ανάμιξη ιξωδών ρευστών

Η συσκευή χρησιμοποιήθηκε και για την μελέτη της ανάμιξης ιξωδών ρευστών. Η χρήση διαλυμάτων με αυξημένο ιξώδες σε ρευστονικές διατάξεις είναι πολύ σπάνια, αν και πολύ επιθυμητή, όπως για παράδειγμα σε μικρορευστονικές κυψελίδες καυσίμου υψηλής ενεργειακής πυκνότητας [71]. Η δυσκολία και η πρόκληση στην περίπτωση αυτή συνίστανται στην υψηλή ιξώδη τριβή η οποία αναπτύσσεται κατά την κίνηση, που οδηγεί σε στρωτή ροή, εφόσον για τυπική ρευστονική διάταξη με βάθος καναλιού ca. 1mm και μία υψηλή ταχύτητα, ο αριθμός Reynolds δεν υπερβαίνει το 0.1. Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης της γλυκερόλης ($D_{Gly-Gly}$) από την άλλη, είναι της τάξεως των $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Συνεπώς, για δύο σταθερές σταγόνες γλυκερόλης με ακτίνα $R \approx 3 \text{ mm}$ όταν είναι σε επαφή, ο χρόνος που απαιτείται για πλήρη ανάμειξη μπορεί κατά προσέγγιση να προβλεφθεί και κυμαίνεται κοντά στην μία ημέρα ($\tau \sim \frac{R^2}{D_{Gly-Gly}} \approx 0.1 \frac{\text{cm}^2}{10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}} \approx 10^5 \text{s} \approx 28 \text{h}$). Αυτός ο χρόνος είναι πολύ μεγάλος για εφαρμογές σε ρευστονικές διατάξεις, και συνεπώς η ενεργή ανάμειξη είναι απολύτως απαραίτητη. Στο Σχ. 13α παρουσιάζονται στιγμιότυπα από δύο έγχρωμες σταγόνες γλυκερόλης, μία κίτρινη και μια μπλέ, 30 μL η κάθε μία, τοποθετημένες στην επιφάνεια μιας ρευστονικής διάταξης σε οριζόντια θέση και απεικονίζονται οι διαφορές στην ανάμειξη των δύο, με ή χωρίς την εφαρμογή πίεσης. Το ιξώδες ενός υδατικού διαλύματος 90% γλυκερόλης είναι περίπου 190 cP, ενώ το ιξώδες του νερού δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερα, περίπου 1 cP. Ενώ οι δύο σταγόνες παραμένουν ουσιαστικά εντελώς μη αναμεμιγμένες μετά από 4 λεπτά, με την εφαρμογή πίεσης 30mbar η σταγόνα αναδεύεται και αναμιγνύεται εντελώς, παράγοντας πράσινο χρώμα. Σε σχέση με τον απαιτούμενο χρόνο ανάμειξης χωρίς την χρήση της ρευστονικής διάταξης, επιτεύχθηκε επιτάχυνση του χρόνου ανάμειξης κατά περίπου 350 φορές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραμονή του πράσινου χρώματος ακόμα και μετά την τοποθέτηση της διάταξης υπό κλίση, ενώ στην περίπτωση που δεν

εφαρμόζεται πίεση η τοποθέτηση της διάταξης υπό κλίση δεν επιταχύνει την ανάμιξη των δυο έγχρωμων σταγόνων.



Σχ. 13. (α) Ανάμιξη δύο έγχρωμων σταγόνων γλυκερόλης, 30 μL η καθεμιά, που παρασκευάσθηκαν με χρήση διαφορετικών χρωστικών χωρίς να μετατοπίζονται εντός του καναλιού. Ειδικότερα, το πρώτο διάλυμα παρασκευάσθηκε με ανάμιξη καθαρής γλυκερόλης και ενός υδατικού διαλύματος κίτρινης χρωστικής με αναλογία όγκων 90/10% (v/v), ενώ το δεύτερο διάλυμα παρασκευάσθηκε με τον ίδιο τρόπο αλλά με χρήση μπλε χρωστικής. Στην εικόνα (i) σταγόνες πριν από την εφαρμογή πίεσης, Εικόνα (ii) μετά από 2 λεπτά και Εικόνα(iii): μετά από 4 λεπτά εφαρμογής πίεσης (30 mbar). Σε όλες τις περιπτώσεις η ρευστονική διάταξη είναι σε οριζόντια θέση. (β) Ανάμιξη 4 μL ενός υδατικού διαλύματος χρωστικής και 40 μL διαλύματος γλυκερόλης κατά τη μετατόπιση της σταγόνας αρχικά σε (i) 0 s και μετά σε (ii) 5 s και σε (iii) 10 s.

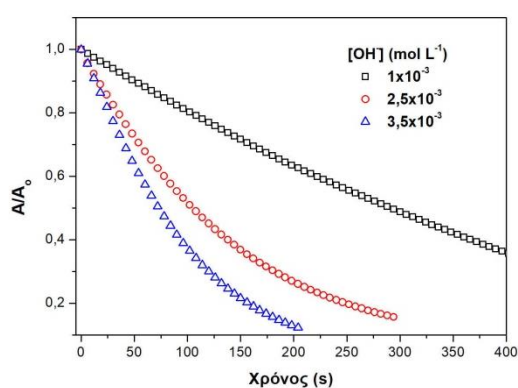
Στις ρευστονικές διατάξεις, οι διεργασίες τυπικά λαμβάνουν χώρα καθώς τα ρευστά κινούνται κατά μήκος των διατάξεων. Θεωρώντας μία τυπική καθοδική ταχύτητα σταγόνας της τάξεως των 0.1 mm/s αυτή επιτρέπει σε δύο σταγόνες που κινούνται εντός ενός καναλιού με μήκος περίπου 2.5 cm να αναμειχθούν ενώ ρέουν. Ο ανωτέρω υπολογισμός εισάγει την βασική παράμετρο σχεδιασμού της ρευστονικής διάταξης. Έτσι για να αναμειχθούν αποτελεσματικά δύο σταγόνες γλυκερόλης απαιτείται μία διάταξη μήκους 2.5 cm.

Αυτό μελετάται επίσης στο παρακάτω πείραμα. Στο Σχ. 13β παρουσιάζεται η ανάμειξη μιας σταγόνας 4 μL υδατικού διαλύματος χρωστικής και μιας σταγόνας 40 μL γλυκερόλης στην ίδια ρευστονική διάταξη, όπως στην προηγούμενη περίπτωση αλλά τώρα οι δύο σταγόνες κινούνται κατά μήκος της διάταξης, η οποία βρίσκεται υπό κλίση 5°, και αναμειγνύονται κατά τη διάρκεια της κίνησης. Τέτοιες διεργασίες μεταξύ διαφορετικών φάσεων (υδατικές-οργανικές), σε ρευστονικές διατάξεις έχουν χρησιμοποιηθεί για χημικές συνθέσεις όπως στην περίπτωση των Pu, X. et al., [72]. Στο τέλος της ρευστονικής διάταξης οι σταγόνες έχουν αναμειχθεί εντελώς. Ο συντελεστής διάχυσης του νερού στη γλυκερόλη ($D_{\text{Gly-wat}}$) είναι της τάξεως των $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ και επομένως ο απαιτούμενος χρόνος είναι κατά προσέγγιση 10^4 s , δηλαδή περίπου 2-3 ώρες. Απαιτείται επομένως ενεργή ανάμειξη και όπως φαίνεται στην Σχ. 13β αυτό επιτυγχάνεται μέσα σε λιγότερο από 10s, παρουσιάζοντας έναν παράγοντα επιτάχυνσης περίπου 10^3 .

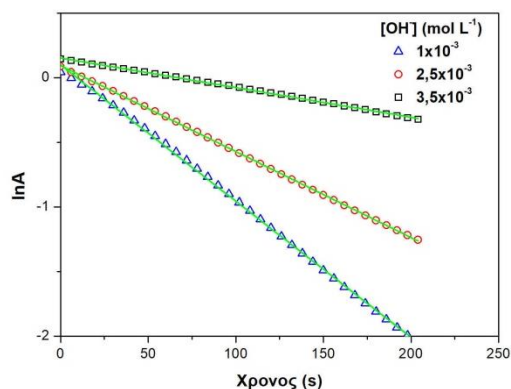
Ο αριθμός Peclet ($Pe = \frac{VR}{D}$), με το V να είναι η ταχύτητα, το R να είναι η ακτίνα και το D να είναι ο συντελεστής διάχυσης, αντιπροσωπεύει την αναλογία μεταξύ της μεταφοράς μάζας εξαιτίας της συναγωγής και της διάχυσης και σε αυτή την περίπτωση είναι $Pe = \frac{VR}{D} \approx \frac{0.1 \text{ cm}}{\text{s}} \frac{0.3 \text{ cm}}{10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} \approx 10^3$. Επομένως η ανάμειξη οφείλεται κυρίως στην μεταφορά μέσω συναγωγής. Ανακεφαλαιώνοντας, με μία καθοδική ταχύτητα σταγόνας περίπου 3 mm/s, η διάταξη πρέπει να έχει μήκος 3 cm για να ικανοποιεί την πλήρη ανάμειξη των δύο έγχρωμων σταγόνων που αναφέρθηκαν ανωτέρω. Βασιζόμενοι στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν παραπάνω η ρευστονική διάταξη σχεδιάστηκε να έχει μήκος 3.5 cm.

3.3 Αντίδραση αποχρωματισμού του μαλαχίτη σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης - νερού

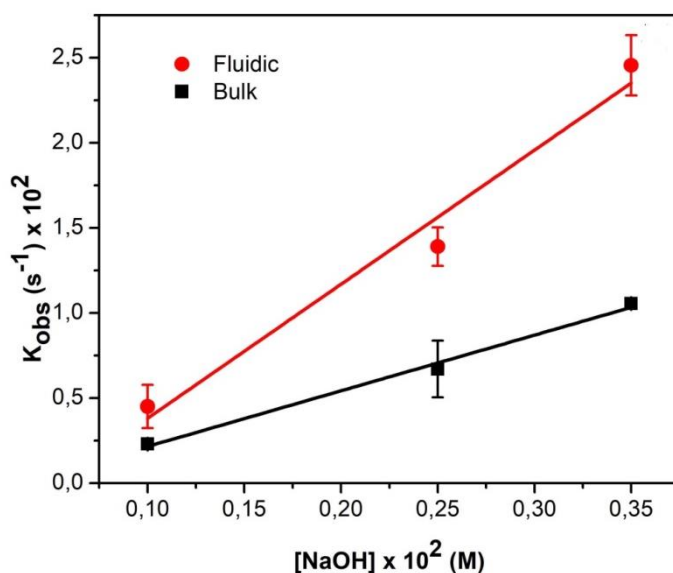
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αντίδραση αποχρωματισμού του μαλαχίτη σε αλκαλικό περιβάλλον και σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης-νερού αποτέλεσε την δεύτερη αντίδραση που επιλέχθηκε να μελετηθεί με την χρήση της ρευστονικής διάταξης ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της ενεργούς ανάμιξης των αντιδρώντων στην ταχύτητα αποχρωματισμού της ένωσης. Η εκτίμηση της επίδρασης της ρευστονικής διάταξης στην επιτάχυνση της αντίδρασης βασίστηκε στις τιμές της σταθεράς ταχύτητας δεύτερης τάξης όπως προσδιορίστηκαν με βάση τα κινητικά δεδομένα που ελήφθησαν σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk) και στην επιφάνεια του καναλιού του fluidic. Στην πρώτη περίπτωση, βλέπουμε η απορρόφηση του μαλαχίτη να μειώνεται εκθετικά με το χρόνο αντίδρασης και αυτή η μείωση να είναι πιο έντονη για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βάσης (Σχ. 14α1). Για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου υπολογίσθηκαν οι τιμές για την παρατηρούμενη σταθερά ταχύτητας K_{obs} υπό συνθήκες πάντα αντίδρασης ψευδοπρώτης τάξης (Σχ. 14α2). Οι τιμές K_{obs} που ελήφθησαν φαίνεται να αυξάνουν γραμμικά με αύξηση της συγκέντρωσης βάσης, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 14β και υποδηλώνουν πως η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση της βάσης $[HO^-]$. Από την κλίση της ευθείας αυτής υπολογίζεται η σταθερά δεύτερης τάξης (k_2) της αντίδρασης. Η τιμή που προκύπτει για την σταθερά k_2 ($k_2=3.27 M^{-1} s^{-1}$) είναι υψηλότερη από αυτή που προσδιορίστηκε για την αλκαλική υδρόλυση του MG^+ σε καθαρό νερό και η οποία κυμαίνεται από 1.08 έως 1.51 $M^{-1}s^{-1}$ [58, 60, 73] στους 25 °C, αλλά αρκετά κοντά σε αυτή που προσδιορίστηκε για δυαδικό μίγμα γλυκερόλης νερού (51.7/48.3%) ($k_2=2.25 M^{-1}s^{-1}$) στους 25 °C [62].



(α1)



(α2)
















(β)

Σχ. 14 Αποχρωματισμός του μαλαχίτη. (α1) Μεταβολή της απορρόφησης σε σχέση με τον χρόνο και (α2) μεταβολή του λογαρίθμου της απορρόφησης σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης για την αντίδραση αποχρωματισμού του MG^+ ($C=1.1 \cdot 10^{-4}$ M) παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων βάσης NaOH σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk), (β) εξάρτηση της παρατηρούμενης σταθεράς ταχύτητας k_{obs} στους 25oC με την συγκέντρωση της βάσης NaOH για την αντίδραση αλκαλικής υδρόλυσης του MG^+ .

Αυτή η αύξηση στην σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης με αύξηση του ποσοστού αλκοόλης (γλυκερόλη) στο μίγμα διαλυτών έχει αποδοθεί στην ελάττωση της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος διαλυτών σε σχέση με το καθαρό νερό, η οποία ευνοεί τον σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος της καρβινόλης (Σχ. 9) από δύο αντίθετα φορτισμένα αντιδρώντα [62]. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού γλυκερόλης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του μίγματος διαλυτών της αντίδρασης και κατ' επέκταση την μείωση της κινητικότητας των αντιδρώντων και συνεπώς της ταχύτητας της αντίδρασης [62]. Ανταγωνισμός μεταξύ των δύο αυτών φαινομένων πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση ή τη μείωση της σταθερά ταχύτητας ανάλογα με το ποιο από τα δύο θα υπερτερεί.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 14β, η μεταβολή της k_{obs} σε σχέση με την συγκέντρωση βάσης $[HO^-]$ μεταβάλλεται γραμμικά και στην περίπτωση της ρευστονικής διάταξης, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση βάσης. Η τιμή για την σταθερά k_2 που υπολογίσθηκε είναι ίση με $7.88 M^{-1} s^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι 2.4 φορές υψηλότερη σε σχέση με αυτή που υπολογίσθηκε για την αντίδραση σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk) υποδηλώνοντας πως η αντίδραση προχωρά πιο γρήγορα στη ρευστονική διάταξη. Η επιτάχυνση αυτή της αντίδρασης θα μπορούσε να αποδοθεί σε μια πιο αποτελεσματική ανάμιξη στην επιφάνεια του καναλιού η οποία καταφέρνει να υπερνικά την αρνητική επίδραση που έχει η αύξηση του ιξώδους των διαλυτών στην ταχύτητα της αντίδρασης. Στην δική μας περίπτωση, τα αντιδρώντα εντός της σταγόνας όχι μόνο αναμιγνύονται με την βοήθεια των φυσαλίδων του αέρα που διοχετεύεται μέσω των πόρων από τα τοιχώματα του καναλιού αλλά ταυτόχρονα αντιδρούν. Αυτή η ενεργή ανάμιξη πιθανόν αυξάνει την κινητικότητα των ιόντων MG^+ και HO^- εντός του όγκου της σταγόνας με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Είναι επίσης γνωστό πως η δομή της μεταβατικής κατάστασης στην αντίδραση αποχρωματισμού του MG^+ εξαρτάται από την δομή που έχει ο διαλύτης γύρω από αυτή (solvent cage) [62]. Οι αλκοόλες έχουν χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με το νερό. Σε δυαδικά μίγματα, η αντικατάσταση των μορίων νερού από μόρια της γλυκερόλης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς στο μικροπεριβάλλον της μεταβατικής κατάστασης με συνέπεια να ευνοείται ο σχηματισμός του ουδέτερου μορίου της καρβινόλης ως προϊόν [62, 74].

Υψηλότερα ποσοστά γλυκερόλης από 50% (w/w) καθιστούν το δυαδικό μίγμα διαλυτών πιο ιξώδες και είναι δύσκολο να παρακολουθηθεί η αντίδραση αποχρωματισμού σε συνήθεις εργαστηριακές συνθήκες (bulk). Ωστόσο, η ρευστονική διάταξη καθιστά πιο εύκολη την ενεργή ανάμιξη ιξωδών ρευστών Mg^{+} και $NaOH$ σε ένα δυαδικό μίγμα γλυκερόλης – νερού (90/10%) με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του μαλαχίτη μετά από μερικά δευτερόλεπτα όπως φαίνεται στο Σχ. 15. Εφαρμογή μέσης ή υψηλής πίεσης στην ρευστονική διάταξη έχει ως αποτέλεσμα την πιο έντονη ανάδευση και ανάμιξη των αντιδρώντων και τελικά την επιτάχυνση της αντίδρασης με αποχρωματισμό του Mg^{+} μετά από 10 δευτερόλεπτα.

Χρόνος (s)	Χωρίς πίεση (backpressure)	Χαμηλή πίεση (backpressure)	Μέτρια πίεση (backpressure)	Υψηλή πίεση (backpressure)
0				
10				
15				
24				

Σχ. 15 Αποχρωματισμός του μαλαχίτη. Διακύμανση του χρώματος διαλύματος Mg^{+} σε δυαδικό μίγμα γλυκερόλης νερού σε σχέση με τον χρόνο ανάδευσης και την εφαρμοζόμενη πίεση στην ρευστονική διάταξη.

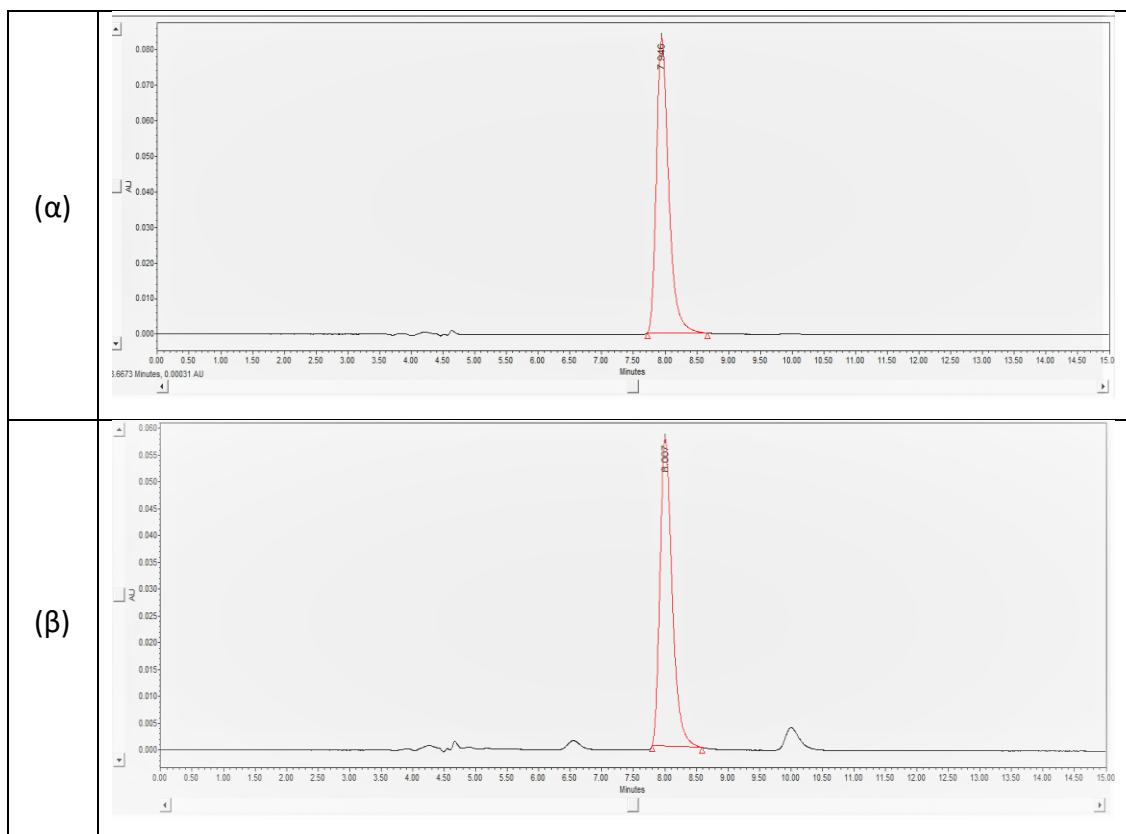
3.4 Χημική αντίδραση αερίου-υγρού

Χημικές αντιδράσεις αερίου-υγρού έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για φυσικές και χημικές διεργασίες που σχετίζονται με την σύνθεση και την ανάλυση και μάλιστα έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες με στόχο να συνδυαστούν τα θετικά χαρακτηριστικά των μικρορευστονικών διατάξεων ώστε να παρέχουν μοναδικές τεχνικές λύσεις [75]. Η αντίδραση αερίου-υγρού που επιλέχθηκε να μελετηθεί περιλαμβάνει την οξείδωση/αυτοοξείδωση του γαλλικού οξέος από το οξυγόνο παρουσία βάσης. Καθώς στην αντίδραση αυτή κύριο αντιδρών είναι το οξυγόνο, βασικός στόχος της μελέτης αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης που θα έχει στην ταχύτητα της αντίδρασης η χρήση του οξυγόνου ως αερίου τροφοδοσίας. Η χρήση της ρευστονικής διάταξης και η τροφοδοσία με οξυγόνο αναμένεται να συμβάλλει θετικά στην ενεργοποίηση, ανάδευση και ανάμιξη των αντιδρώντων και ταυτόχρονα να επιταχύνει τη μεταφορά μάζας του αερίου οξυγόνου και έτσι να προάγει την χημική αντίδραση. Το γαλλικό οξύ (GA) είναι μια φυσική πολυφαινόλη (3,4,5-τριυδροξυβενζοϊκό οξύ) που βρίσκεται σε διάφορα φυτά, φρούτα και τρόφιμα. Λόγω της υψηλής ικανότητας που έχει στην δέσμευση ελεύθερων ριζών, το GA είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό και παράλληλα εμφανίζει και μια σειρά από άλλες βιολογικές δραστηριότητες όπως αντικαρκινική, αντιφλεγμονώδη, αντιβακτηριακή, αντιδιαβητική δράση κλπ. [63, 76].

Η αντίδραση αυτοοξείδωσης του GA σε αλκαλικές συνθήκες που χρησιμοποιείται εδώ για λόγους επίδειξης, χρησιμοποιείται και σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων καθώς το GA μπορεί να δεσμεύσει το οξυγόνο (oxygen scavenger) και να αποτρέψει με αυτόν τον τρόπο την οξείδωση ευαίσθητων τροφίμων [67, 68].

Επίσης, η αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένας φθηνός και βιώσιμος τρόπος παραγωγής επί τόπου υπεροξειδίου του υδρογόνου από αέρα, το οποίο μπορεί να δράσει αποτελεσματικά ως οξειδωτικό ορισμένων οργανικών ενώσεων όπως π.χ. αρυλοβορονικών οξέων [69]. Σε μία πρόσφατη μελέτη, έχει αποδειχθεί ότι μόνο τα οξειδωμένα προϊόντα GA παρουσιάζουν υψηλή ανασταλτική δυνατότητα συσσωμάτωσης μιας ένωσης μοντέλου αμυλοειδογόνου πρωτεΐνης - ινσουλίνης που συνδέεται με διάφορες νευροεκφυλιστικές διαταραχές, όπως η νόσος του Alzheimer ή του

Parkinson [77]. Οι Tylyathan V. et al. [64] έχουν μελετήσει το μηχανισμό αντίδρασης της αυτοοξειδωσης του GA σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα και προτείνουν ένα σύστημα αντίδρασης που περιλαμβάνει πολλά στάδια οξείδωσης και πολύ υψηλή κατανάλωση οξυγόνου (4,9 άτομα οξυγόνου ανά μόριο οξειδωμένου γαλλικού οξέος). Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, η πρώτη αντίδραση περιλαμβάνει την οξείδωση του GA στην αντίστοιχη κινόνη και σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (Σχ. 10).



Σχ. 16. Χρωματογραφήματα (α) πρότυπου διαλύματος GA ($C=1,2 \times 10^{-4}$ M) και (β) μίγματος των προϊόντων οξείδωσης του GA μετά την αντίδραση για 40 min σε συνθήκες εργαστηρίου (bulk) 3mL GA $C_{αρχ.} = 2 \times 10^{-2}$ M με 3mL KOH 0.2% (w/v) και την εξουδετέρωση με H_2SO_4 1% (w/v).

Η επακόλουθη αντίδραση της κινόνης με οξυγόνο οδηγεί στο σχηματισμό όξινων προϊόντων ανοιχτού δακτυλίου, ενώ είναι επίσης δυνατός ο διμερισμός χωρίς άνοιγμα δακτυλίου. Περαιτέρω οξείδωση του διμερούς στην αντίστοιχη κινόνη και ο σχηματισμός του υπεροξειδίου του υδρογόνου συμβαίνει μέσω της αυξημένης κατανάλωσης οξυγόνου. Το σύστημα φτάνει σε ένα τελικό στάδιο όπου ο δακτύλιος χωρίζεται μεταξύ των καρβονυλίων κινόνης του οξειδωμένου διμερούς με αποτέλε-

σμα το σχηματισμό όξινων προϊόντων ανοιχτού δακτυλίου [64]. Πιο πρόσφατα ορισμένα από αυτά τα ενδιάμεσα έχουν αναγνωρισθεί από άλλους [65, 66].

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του GA έγινε με χρήση της μεθόδου HPLC όπως έχει ήδη αναφερθεί. Στο Σχ. 16 εμφανίζονται ενδεικτικά χρωματογραφήματα ενός πρότυπου διαλύματος GA και ενός μίγματος των προϊόντων οξείδωσης μετά από οξίνισή τους.

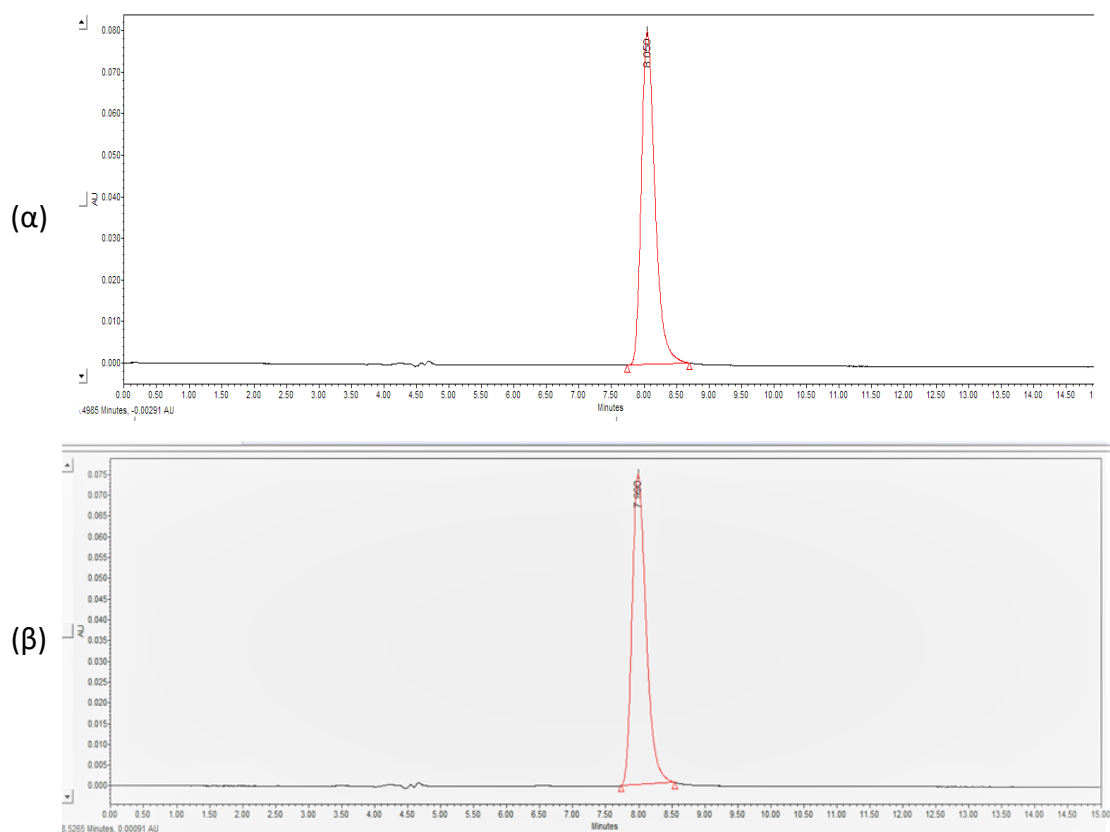
Όπως μπορούμε να δούμε στο Σχ. 16, το GA εμφανίζεται στο χρωματογράφημα των προϊόντων οξείδωσης έχοντας τον ίδιο χρόνο ανάσχεσης ($t_R=7,95$ min) με αυτόν στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος ($t_R=8,00$ min) (Σχ. 16α), αλλά το εμβαδό της κορυφής είναι μειωμένο περίπου κατά 29%, υποδηλώνοντας την οξείδωση του GA. Επίσης, στο Σχ. 16β εμφανίζονται και άλλες κορυφές σε διαφορετικούς χρόνους ανάσχεσης από αυτόν του GA, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία των προϊόντων οξείδωσης. Για κάθε περίπτωση η ανάλυση επαναλήφθηκε τουλάχιστον τρεις φορές και τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζονται στον επόμενο.

Πίνακας 2. Εμβαδόν της κορυφής του γαλλικού οξέως και χρόνος έκλουσης για κάθε έγχυση κατά την χρωματογραφική ανάλυση με HPLC (α) πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέως τελικής συγκέντρωσης $1,2 \times 10^{-4}$ M, (β) διαλύματος προϊόντων οξείδωσης γαλλικού οξέως σε εργαστηριακές συνθήκες (bulk) ($C=2 \times 10^{-2}$ M με KOH 0.2% (w/v)) μετά από την εξουδετέρωσή του με H₂SO₄ 1%. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Πρότυπο δ/μα GA ($C=1.2 \times 10^{-4}$ M)		Μίγμα προϊόντων οξείδωσης GA (Bulk)			
Χρόνος έκλουσης (min)	Μέσο εμβαδόν κορυφής	Χρόνος αντίδρασης (min)	Χρόνος έκλουσης (min)	Μέσο εμβαδόν κορυφής	Μετατροπή GA %
7,95	1.110.667	10	8,00	938.368	10
		20	8,01	782.180	27
		40	8,01	786.432	29

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακας 2 διαπιστώνουμε ότι μετά από 20 min αντίδρασης υπό εργαστηριακές πειραματικές συνθήκες (bulk) το μέσο ποσοστό οξείδωσης (μετατροπής) του GA ανέρχεται στο ca. 27%.

Παρόμοια είναι και τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν στην περίπτωση που η αντίδραση οξείδωσης του GA έγινε στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης Σχ. 17 .



Σχ. 17. Χρωματογραφήματα (α) προτύπου διαλύματος GA ($C=1,2 \times 10^{-4}$ M) και (β) μίγματος των προϊόντων οξείδωσης του GA μετά την αντίδραση για 2 min στη ρευστονική διάταξη (fluidic) 30 μ L GA $C_{αρχ.} = 2 \times 10^{-2}$ M με 30 μ L KOH 0.2% (w/v) και την εξουδετέρωση με H_2SO_4 1% (w/v).

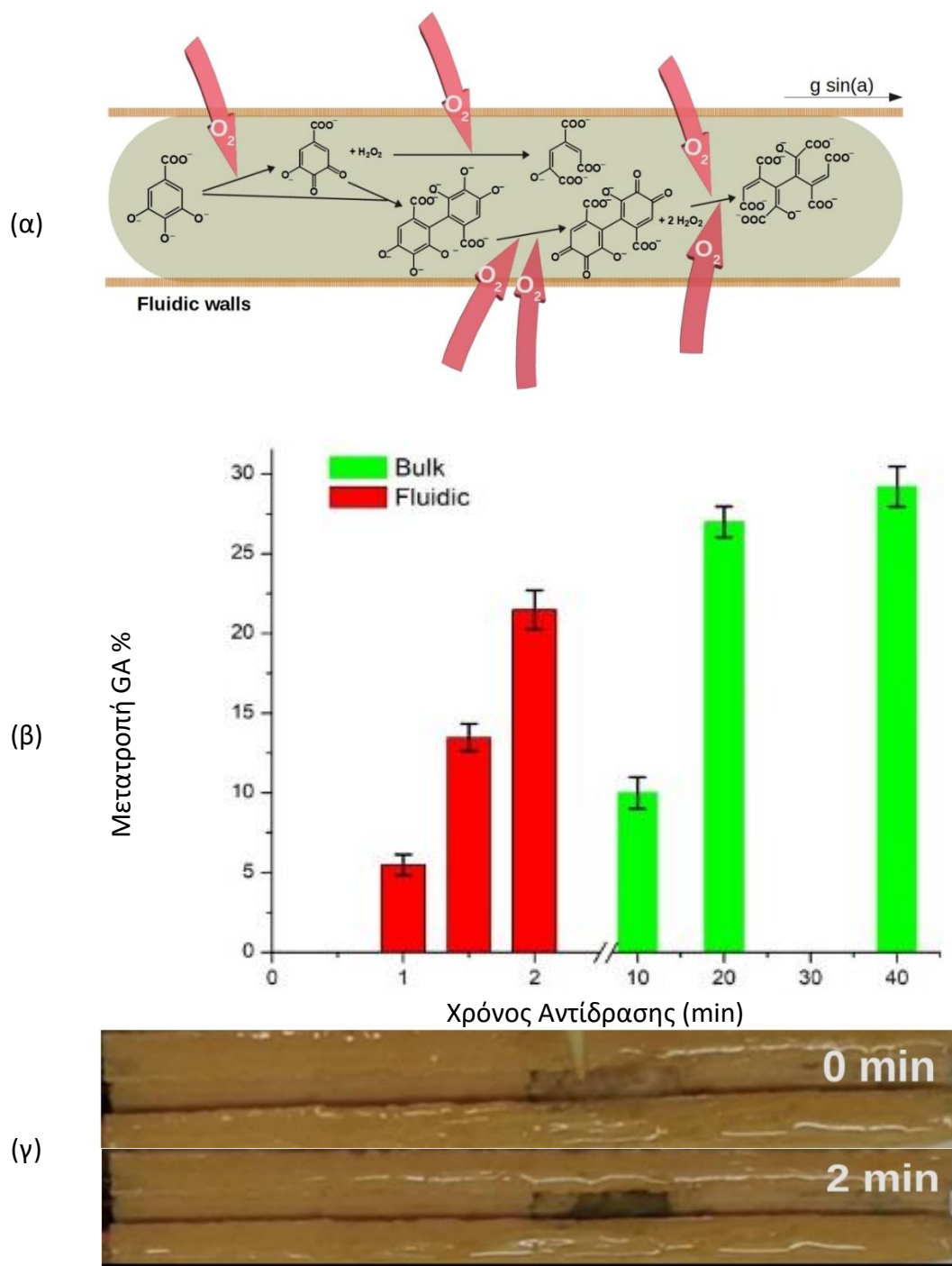
Και στην περίπτωση της ρευστονικής διάταξης έχουμε παρουσία του GA στον ίδιο χρόνο ανάσχεσης ($t_R=8,05$ min) με αυτόν που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος ($t_R=8,00$ min), ωστόσο το εμβαδό της κορυφής μετά από 2min αντίδρασης είναι μειωμένο κατά 21%.

Και στην περίπτωση της οξείδωσης του GA στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης, η ανάλυση επαναλήφθηκε τουλάχιστον τρεις φορές και τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζονται στον επόμενο Πίνακας 3 τόσο για ένα πρότυπο διάλυμα GA όσο και για το μίγμα των προϊόντων αντίδρασης μετά από αντίδραση για 1, 1.5 και 2 λεπτά.

Πίνακας 3. Εμβαδόν της κορυφής του γαλλικού οξέως και χρόνος έκλουσης για κάθε έγχυση κατά την χρωματογραφική ανάλυση με HPLC (α) πρότυπου διαλύματος γαλλικού οξέως τελικής συγκέντρωσης $1,2 \times 10^{-4}$ M, (β) διαλύματος προϊόντων οξείδωσης γαλλικού οξέως στην επιφάνεια του καναλιού της ρευστονικής διάταξης ($C=2 \times 10^{-2}$ M με KOH 0.2% (w/v)) μετά από την εξουδετέρωσή του με H₂SO₄ 1%. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Πρότυπο δ/μα GA ($C=1.2 \times 10^{-4}$ M)		Μίγμα προϊόντων οξείδωσης GA (Bulk)			
Χρόνος έκλουσης (min)	Μέσο εμβαδόν κορυφής	Χρόνος αντίδρασης (min)	Χρόνος έκλουσης (min)	Μέσο εμβαδόν κορυφής	Μετατροπή GA %
8,05	1.143.451	1	8,00	1.080.687	5.5
		1,5	8,05	989.428	13.5
		2	7,99	897.674	21.5

Όπως φαίνεται στο Σχ. 18.α το οξυγόνο (O₂) εμπλέκεται ως αντιδρών σε όλα τα στάδια της οξείδωσης του γαλλικού οξέος. Με τη χρήση της ρευστονικής διάταξης συνδυάζεται τόσο η ενεργή ανάδευση και ανάμειξη όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους, αλλά ταυτόχρονα εξασφαλίζεται και επαρκής τροφοδοσία σε O₂. Μια πιθανή ερμηνεία της επίδρασης αυτών των παραμέτρων στην πορεία της αντίδρασης δίνεται στην συνέχεια.



Σχ. 18. Οξείδωση του γαλικού οξέος υπό αλκαλικές συνθήκες. (α) Πιθανή πορεία της χημικής αντίδρασης, (β) % μετατροπή του GA τόσο στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης όσο και σε εργαστηριακές συνθήκες (Bulk). (γ) Διακυμάνσεις του χρώματος του διαλύματος GA πριν και μετά από χρόνο αντίδρασης δύο λεπτών στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης.

Αρχικά ας θεωρήσουμε ένα κλειστό κανάλι ρευστονικής διάταξης στο οποίο η οξείδωση του γαλλικού οξέος είναι σε εξέλιξη, χωρίς την τροφοδοσία της αντίδρασης με οξυγόνο. Ας υποθέσουμε ότι το γαλλικό οξύ έχει μία αρχική συγκέντρωση 10 mM, όπως η συγκέντρωση στο πείραμά μας, και ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι αρχικά στο σημείο κορεσμού, όπου σύμφωνα με το νόμο του Henry ($K_H^{O_2}=770 \text{ L atm mol}^{-1}$ σε 25 °C), δηλ $C_0(O_2)=1.3 \text{ mM}$. Χωρίς την παροχή οξυγόνου η αντίδραση πρακτικά σταματάει στα πρώτα 0.2 min αποφέροντας μία μετατροπή γαλλικού οξέος της τάξης του ca. 15% , ενώ εάν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου κρατηθεί στην τιμή κορεσμού, τότε μία πλήρης μετατροπή επιτυγχάνεται σε ca. 1.5 min. Επομένως είναι φανερό ότι αυξημένη μεταφορά μάζας του οξυγόνου στην υγρή φάση είναι πρωταρχικής σημασίας όσον αφορά την αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου συστήματος χημικής αντίδρασης.

Στο Σχ. 18. β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής του GA προς προϊόντα οξείδωσής του σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης τόσο σε συνθήκες εργαστηριακές συνθήκες όσο και στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης. Στην τελευταία περίπτωση βλέπουμε ότι επιτυγχάνουμε μια μετατροπή το GA που ανέρχεται στο 21% μετά από 2 λεπτά αντίδρασης, ενώ όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα απλό γυάλινο φιαλίδιο (Bulk) έχουμε μετατροπή του GA που φτάνει το 10%, 27% και 29.2% μετά από 10, 20 και 40 λεπτά αντίδρασης, αντίστοιχα. Παρατηρούμε επομένως ότι μπορούμε να επιτύχουμε το ίδιο ποσοστό μετατροπής του GA σε περίπου οκτώ φορές μικρότερο χρόνο. Η επιτάχυνση αυτή της αντίδρασης θα μπορούσε να αποδοθεί τόσο στην έντονη ανάμιξη των αντιδρώντων που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της πίεσης (backpressure) και την διέλευση φυσαλίδων αερίου μέσα από το υγρό της σταγόνας, αλλά και στην συνεχόμενη τροφοδοσία με οξυγόνο, ενός εκ των δύο αντιδρώντων της αντίδρασης οξείδωσης.

Περαιτέρω παρατήρηση του μίγματος των προϊόντων οξείδωσης του GA (Σχ. 18γ) δείχνει τον σχηματισμό ενός σκουρόχρωμου διαλύματος το οποίο είναι χαρακτηριστικό των προϊόντων οξείδωσης του GA τα οποία εμφανίζονται και στο χρωματογράφημα του διαλύματος (Σχ. 17β και Σχ. 17β), ενώ παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και σε άλλες μελέτες αναφορικά με τα προϊόντα οξείδωσης του γαλλικού οξέος [78].

4 Συμπεράσματα - Προοπτικές

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης ρευστονικής διάταξης ανοικτού τύπου τόσο στην ανάμιξη ιξωδών ρευστών, όσο και η χρήση της στην πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων.

Ειδικότερα, η συσκευή εφαρμόστηκε στην ανάμιξη δυο έγχρωμων διαλυμάτων γλυκερόλης 90% υψηλού ιξώδους και διαπιστώθηκε ότι μπορεί να επιτευχθεί πλήρης ανάμιξη των διαλυμάτων, χωρίς μετατόπιση της σταγόνας στην επιφάνεια του καναλιού. Σε σχέση με τον απαιτούμενο χρόνο ανάμιξης χωρίς την χρήση της ρευστονικής διάταξης, επιτεύχθηκε επιτάχυνση του χρόνου ανάμιξης κατά περίπου 350 φορές. Επίσης, διαπιστώθηκε ανάμιξη των ρευστών καθώς αυτά κινούνται κατά μήκος της διάταξης, επιβεβαιώνοντας την δυνατότητά της να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές με παρόμοιες απαιτήσεις. Με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, το μήκος της διάταξης σχεδιάστηκε στα 3.5 cm ώστε να επιτυγχάνεται πλήρης ανάμιξη των συγκεκριμένων ρευστών καθώς αυτά κινούνται.

Η συσκευή χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση αντιπροσωπευτικών αντιδράσεων με αναλυτικό, περιβαλλοντικό ή βιομηχανικό ενδιαφέρον τόσο σε ομογενή (υγρή) φάση όσο και μεταξύ αερίου-υγρού.

Η πρώτη αντίδραση που εξετάστηκε αφορούσε την αλκαλική οξείδωση της λουσιγενίνης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, μια αντίδραση με αναλυτικό ενδιαφέρον. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν έδειξαν ότι η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί τουλάχιστον 4 φορές γρηγορότερα στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης σε σχέση με την πραγματοποίησή της σε απλό γυάλινο φιαλίδιο υπό τις ίδιες συνθήκες. Το γεγονός αυτό επιβεβαίωσε την δυνατότητα της διάταξης να χρησιμοποιηθεί ως πλατφόρμα διεξαγωγής αντιδράσεων με την χρήση αντιδραστηρίων σε μικροόγκους, με ταυτόχρονη επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης.

Ακολούθησε η εφαρμογή της διάταξης στην πραγματοποίηση της αντίδρασης αλκαλικής υδρόλυσης και αποχρωματισμού του μαλαχίτη, ενός περιβαλλοντικού ρύπου, σε ιξώδες μίγμα διαλυτών γλυκερόλης-νερού. Διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της α-

ντίδρασης με χρήση της ρευστονικής διάταξης αυξάνει κατά τουλάχιστον 2.4 φορές, γεγονός που αποδόθηκε στην αποτελεσματική ανάμιξη των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καναλιού, στην μείωση της επίδρασης του αυξημένου ιξώδους στην κινητικότητα των αντιδρώντων (φορτισμένα ιόντα μαλαχίτη και υδροξυλίου) καθώς και στην επίδραση της γλυκερόλης στο μικροπεριβάλλον της αντίδρασης. Στην τελευταία περίπτωση, η παρουσία της αλκοόλης (γλυκερόλη) οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος διαλυτών η οποία ευνοεί το σχηματισμό του ουδέτερου προϊόντος της καρβινόλης αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα της αντίδρασης. Τέλος, μελετήθηκε η αντίδραση αλκαλικής οξειδωσης του γαλλικού οξέος από το οξυγόνο (αντίδραση αερίου-υγρού) όπου το οξυγόνο είναι τα κύριο αντιδρών αλλά και ταυτόχρονα το αέριο τροφοδοσίας της συσκευής. Διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση επιταχύνεται τουλάχιστον κατά 8 φορές στην επιφάνεια της ρευστονικής διάταξης οδηγώντας στην οξείδωση του γαλλικού οξέος όπως φάνηκε και από τα χρωματογραφήματα του μίγματος των προϊόντων οξείδωσης που ελήφθησαν. Η παρατηρούμενη επιτάχυνση της αντίδρασης θα μπορούσε να συσχετισθεί με την ισχυρή ανάδευση των αντιδρώντων αλλά και με την συνεχή μεταφορά μάζας του οξυγόνου στο εσωτερικό της σταγόνας ώστε η συγκέντρωσή του να βρίσκεται συνεχώς στην τιμή κορεσμού του. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει πως η διάταξη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές της συγκεκριμένης αντίδρασης όπου απαιτείται η παραγωγή προϊόντων οξείδωσης του γαλλικού οξέος σε υψηλές συγκεντρώσεις [69, 77]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η χρήση των ρευστονικών διατάξεων και ειδικότερα αυτών που μπορούν να χειρισθούν τα ρευστά σε μορφή σταγόνων (droplet microfluidics) παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα και βρίσκει σημαντικές εφαρμογές μεταξύ άλλων στα πεδία της βιο(χημικής) ανάλυσης και της σύνθεσης νέων υλικών. Περαιτέρω έρευνα με χρήση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία θα μπορούσε να περιλαμβάνει την μελέτη φωτοχημικών/φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, όπου λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας/όγκου αναμένεται πολύ υψηλή ροή φωτονίων, η οποία αναμένεται να επιταχύνει σημαντικά τις αντιδράσεις.

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature*, 442 (2006) 368-373.
- [2] D. Moschou, N. Vourdas, G. Kokkoris, G. Papadakis, J. Parthenios, S. Chatzandroulis, A. Tserepi, All-plastic, low-power, disposable, continuous-flow PCR chip with integrated microheaters for rapid DNA amplification, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 199 (2014) 470-478.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.007>.
- [3] M. Kitsara, J. Ducrée, Integration of functional materials and surface modification for polymeric microfluidic systems, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23 (2013). <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/3/033001>.
- [4] E. Mavraki, D. Moschou, G. Kokkoris, N. Vourdas, S. Chatzandroulis, A. Tserepi, A continuous flow μ PCR device with integrated microheaters on a flexible polyimide substrate, in: *Procedia Engineering*, 2011, pp. 1245-1248.
- [5] M. Vlachopoulou, A. Tserepi, N. Vourdas, E. Gogolides, K. Misiakos, Patterning of thick polymeric substrates for the fabrication of microfluidic devices, *Journal of Physics: Conference Series*, 10 (2005) 293.
- [6] N. Vourdas, V. Bellas, E. Tegou, O. Brani, V. Constantoudis, P. Argitis, A. Tserepi, E. Gogolides, D. Eon, G. Cartry, Oxygen - Plasma Modification of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Containing Copolymers for Micro - and Nanofabrication, *Plasma Processes and Polymers*, (2005) 281-292.
- [7] D. Eon, V. Raballand, G. Cartry, C. Cardinaud, N. Vourdas, P. Argitis, E. Gogolides, Plasma oxidation of polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 24 (2006) 2678-2688.
- [8] A.K. Au, W. Huynh, L.F. Horowitz, A. Folch, 3D-Printed Microfluidics, *Angewandte Chemie - International Edition*, 55 (2016) 3862-3881.
<https://doi.org/10.1002/anie.201504382>.
- [9] C.M.B. Ho, S.H. Ng, K.H.H. Li, Y.J. Yoon, 3D printed microfluidics for biological applications, *Lab on a chip*, 15 (2015) 3627-3637. <https://doi.org/10.1039/c5lc00685f>.
- [10] C. Kokkinos, A. Economou, N.G. Goddard, P.R. Fielden, S.J. Baldock, Determination of Pb(II) by sequential injection/stripping analysis at all-plastic electrochemical fluidic cells with integrated composite electrodes, *Talanta*, 153 (2016) 170-176. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.025>.
- [11] N. Vourdas, A. Tserepi, A.G. Boudouvis, E. Gogolides, Plasma processing for polymeric microfluidics fabrication and surface modification: Effect of super-hydrophobic walls on electroosmotic flow, *Microelectronic Engineering*, 85 (2008) 1124-1127. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.12.032>.
- [12] M.E. Vlachopoulou, A. Tserepi, N. Vourdas, E. Gogolides, K. Misiakos, Patterning of thick polymeric substrates for the fabrication of microfluidic devices, *Journal of Physics: Conference Series*, 10 (2005) 293-296.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/10/1/072>.

- [13] J. Hereijgers, G. Desmet, T. Breugelmans, W. De Malsche, Strategies to integrate porous layers in microfluidic devices, *Microelectronic Engineering*, 132 (2015) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.09.019>.
- [14] N. Vourdas, K. Dalamagkidis, V. Stathopoulos, Active porous valves for plug actuation and plug flow manipulation in open channel fluidics, *RSC Advances*, 5 (2015) 104594-104600. <https://doi.org/10.1039/C5RA21263D>.
- [15] N. Vourdas, V.N. Stathopoulos, Droplet actuation and droplet mobility manipulation on porous surfaces by means of backpressure control, in: *Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014*, 2014, pp. 220-223.
- [16] N. Vourdas, G. Pashos, E. Rizos, G. Kokkoris, E. Tsampasis, E. Klouvidaki, A.G. Boudouvis, V.N. Stathopoulos, Plug actuation and active manipulation in closed monolithic fluidics using backpressure, *Microelectronic Engineering*, 216 (2019) 111046.
- [17] N. Vourdas, K. Dalamagkidis, V.N. Stathopoulos, uVALVIT: A tool for droplet mobility control and valving, *MATEC Web of Conferences*, 41 (2016) 04003.
- [18] N. Vourdas, G. Pashos, G. Kokkoris, A.G. Boudouvis, V.N. Stathopoulos, Droplet Mobility Manipulation on Porous Media Using Backpressure, *Langmuir*, 32 (2016) 5250–5258. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00900>.
- [19] N. Vourdas, A. Tserepi, V.N. Stathopoulos, Reversible pressure-induced switching of droplet mobility after impingement on porous surface media, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 111602.
- [20] P. Chrysinas, G. Pashos, N. Vourdas, G. Kokkoris, V. Stathopoulos, A. Boudouvis, Computational investigation of actuation mechanisms of droplets on porous air-permeable substrates, *Soft matter*, 14 (2018) 6090-6101.
- [21] N. Vourdas, D. Kontziampasis, G. Kokkoris, V. Constantoudis, A. Goodyear, A. Tserepi, M. Cooke, E. Gogolides, Plasma directed assembly and organization: Bottom-up nanopatterning using top-down technology, *Nanotechnology*, 21 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/8/085302>.
- [22] N. Vourdas, D. Kontziampasis, G. Kokkoris, V. Constantoudis, A. Goodyear, A. Tserepi, M. Cooke, E. Gogolides, Plasma directed assembly and organization: bottom-up nanopatterning using top-down technology, *Nanotechnology*, 21 (2010) 085302.
- [23] E. Gogolides, M. Vlachopoulou, K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, Micro and nano structuring and texturing of polymers using plasma processes: potential manufacturing applications, *International Journal of Nanomanufacturing*, 6 (2010) 152-163.
- [24] N.E. Vourdas, M.E. Vlachopoulou, A. Tserepi, E. Gogolides, Nano-textured polymer surfaces with controlled wetting and optical properties using plasma processing, *International Journal of Nanotechnology*, 6 (2009) 196-207.
- [25] K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, C. Cardinaud, Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces, *Langmuir*, 25 (2009) 11748-11759.
- [26] N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, Nanotextured super-hydrophobic transparent poly (methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing, *Nanotechnology*, 18 (2007) 125304.
- [27] N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, M. Vasilopoulou, D. Davazoglou, Substoichiometric hot-wire WO_x films deposited in reducing ambient, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3614-3619.
- [28] N. Vourdas, K. Dalamagkidis, I. Kostis, M. Vasilopoulou, D. Davazoglou, Omnidirectional antireflective properties of porous tungsten oxide films with in-depth

- variation of void fraction and stoichiometry, *Optics Communications*, 285 (2012) 5229-5234.
- [29] G. Papadimitropoulos, N. Vourdas, V.E. Vamvakas, D. Davazoglou, Deposition and characterization of copper oxide thin films, *Journal of Physics: Conference Series*, 10 (2005) 182.
- [30] I. Kostis, N. Vourdas, G. Papadimitropoulos, A. Douvas, M. Vasilopoulou, N. Boukos, D. Davazoglou, Effect of the Oxygen Sub-Stoichiometry and of Hydrogen Insertion on the Formation of Intermediate Bands within the Gap of Disordered Molybdenum Oxide Films, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 18013-18020. <https://doi.org/10.1021/jp407354j>.
- [31] A. Millionis, C. Noyes, E. Loth, I.S. Bayer, A.W. Lichtenberger, V.N. Stathopoulos, N. Vourdas, Water-repellent approaches for 3-D printed internal passages, *Materials and Manufacturing Processes*, 31 (2016) 1162-1170.
- [32] N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing, *Nanotechnology*, 18 (2007). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/12/125304>.
- [33] Y. Gao, J. Li, H.C. Shum, H. Chen, Drag Reduction by Bubble-Covered Surfaces Found in PDMS Microchannel through Depressurization, *Langmuir*, 32 (2016) 4815-4819. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01186>.
- [34] N. Vourdas, G. Pashos, E. Rizos, G. Kokkoris, E. Tsampasis, E. Klouvidaki, A.G. Boudouvis, V.N. Stathopoulos, Plug actuation and active manipulation in closed monolithic fluidics using backpressure, *Microelectronic Engineering*, 216 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111046>.
- [35] N. Vourdas, V. Stathopoulos, Droplets on porous hydrophobic surfaces perfused with gas: An air-table for droplets, in: *APS Meeting Abstracts*, 2016.
- [36] N. Vourdas, C. Ranos, V.N. Stathopoulos, Reversible and dynamic transitions between sticky and slippery states on porous surfaces with ultra-low backpressure, *RSC Advances*, 5 (2015) 33666-33673. <https://doi.org/10.1039/C5RA00663E>.
- [37] N. Vourdas, V.N. Stathopoulos, Droplet actuation and droplet mobility manipulation on porous surfaces by means of backpressure control, in: *Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014*, 2014, pp. 220-223.
- [38] I. Iliopoulos, A. Karampekios, P.K. Pandis, N. Vourdas, H. Jouhara, S. Tassou, V.N. Stathopoulos, Evaluation of organic coatings for corrosion protection of condensing economizers, *Procedia Structural Integrity*, 10 (2018) 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.09.041>.
- [39] N. Vourdas, D.C. Moschou, K.A. Papadopoulos, D. Davazoglou, V.N. Stathopoulos, A new microfluidic pressure-controlled Field Effect Transistor (pFET) in digital fluidic switch operation mode, *Microelectronic Engineering*, 190 (2018) 28-32.
- [40] N. Vourdas, K. Dalamagkidis, V.N. Stathopoulos, Active porous valves for plug actuation and plug flow manipulation in open channel fluidics, *RSC Advances*, 5 (2015) 104594-104600.
- [41] N. Vourdas, H. Jouhara, S.A. Tassou, V.N. Stathopoulos, Design criteria for coatings in next generation condensing economizers, *Energy Procedia*, 161 (2019) 412-420. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.095>.
- [42] N. Vourdas, E. Marathoniti, P.K. Pandis, C. Argirusis, G. Sourkouni, C. Legros, S. Mirza, V.N. Stathopoulos, Evaluation of LaAlO₃ as top coat material for thermal barrier coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28 (2018) 1582-1592. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64800-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64800-9).

- [43] M. Tzianou, G. Thomopoulos, N. Vourdas, K. Ellinas, E. Gogolides, Tailoring Wetting Properties at Extremes States to Obtain Antifogging Functionality, *Advanced Functional Materials*, (2020) 2006687.
- [44] G. Pashos, G. Kokkoris, A.G. Boudouvis, Minimum Energy Paths of Wetting Transitions on Grooved Surfaces, *Langmuir*, 31 (2015) 3059-3068. <https://doi.org/10.1021/la504887w>.
- [45] T.S. Sammarco, M.A. Burns, Thermocapillary pumping of discrete drops in microfabricated analysis devices, *AIChE Journal*, 45 (1999) 350-366. <https://doi.org/10.1002/aic.690450215>.
- [46] K. Papadopoulos, T. Triantis, D. Dimotikali, J. Nikokavouras, Photo- and radiochemiluminescence: Reductive chemiluminescence of lucigenin by photo- or radiooxygenated amines and amides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 124 (1999) 85-90. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00067-2).
- [47] K. Papadopoulos, T. Triantis, E. Yannakopoulou, A. Nikokavoura, D. Dimotikali, Comparative studies on the antioxidant activity of aqueous extracts of olive oils and seed oils using chemiluminescence, *Analytica Chimica Acta*, 494 (2003) 41-47. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)01013-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)01013-4).
- [48] T. Triantis, Photo- and radiostorage chemiluminescence. Investigation of application of method in the chemical dosimetry and analytical chemistry, in, *National Technical University of Athens (NTUA), Athens. Greece, 2002*, pp. 201.
- [49] D.F. Duxbury, The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 381-433. <https://doi.org/10.1021/cr00017a018>.
- [50] W. Cheng, S.-G. Wang, L. Lu, W.-X. Gong, X.-W. Liu, B.-Y. Gao, H.-Y. Zhang, Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge, *Biochemical Engineering Journal*, 39 (2008) 538-546. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.10.016>.
- [51] P. Gregory, Dyes and Dye Intermediates, *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (2009) 1-66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.0425051907180507.a01.pub2>.
- [52] D. Thetford, S. Updated by, Triphenylmethane and Related Dyes, *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (2013) 1-19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.2018091620080520.a01.pub2>.
- [53] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquatic Toxicology*, 66 (2004) 319-329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008>.
- [54] S.J. Culp, F.A. Beland, Malachite green: A toxicological review, *Journal of the American College of Toxicology*, 15 (1996) 219-238. <https://doi.org/10.3109/10915819609008715>.
- [55] X. Zhou, J. Zhang, Z. Pan, D. Li, Review of Methods for the Detection and Determination of Malachite Green and Leuco-Malachite Green in Aquaculture, *Critical reviews in analytical chemistry*, 49 (2019) 1-20. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1456314>.
- [56] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Applied Water Science*, 7 (2017) 3407-3445. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.
- [57] W. Mabey, T. Mill, Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7 (1978) 383-415. <https://doi.org/10.1063/1.555572>.

- [58] S. Dasmandal, H.K. Mandal, A. Kundu, A. Mahapatra, Kinetic investigations on alkaline fading of malachite green in the presence of micelles and reverse micelles, *Journal of Molecular Liquids*, 193 (2014) 123-131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.12.017>.
- [59] C.A. Bunton, N. Carrasco, S.K. Huang, C.H. Paik, L.S. Romsted, Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions, *Journal of the American Chemical Society*, 100 (1978) 5420-5425. <https://doi.org/10.1021/ja00485a028>.
- [60] D.C. Ghosh, P.K. Sen, B. Pal, Influence of Anions and Micelle and Submicellar Aggregates on the Alkaline Hydrolysis of Malachite Green: Tensiometric, Spectrophotometric, and Kinetic Investigations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 124 (2020) 2048-2059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11936>.
- [61] C.D. Ritchie, D.J. Wright, D.S. Huang, A.A. Kamego, Cation-anion combination reaction. XII. Rates, equilibria, and activation parameters for reactions of triarylmethyl cations in aqueous solution, *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975) 1163-1170. <https://doi.org/10.1021/ja00838a034>.
- [62] B. Samiey, A.R. Toosi, Kinetics of malachite green fading in alcohol-water binary mixtures, *International Journal of Chemical Kinetics*, 42 (2010) 508-518. <https://doi.org/10.1002/kin.20500>.
- [63] M.R.B. Lemos, R.C. Zambiasi, Gallic acid: Occurrences, antioxidant activity and health implications, in: *Handbook on Gallic Acid: Natural Occurrences, Antioxidant Properties and Health Implications*, 2013, pp. 193-213.
- [64] V. Tulyathan, R.B. Boulton, V.L. Singleton, Oxygen uptake by gallic acid as a model for similar reactions in wines, *Journal of agricultural and food chemistry*, 37 (1989) 844-849.
- [65] P. Caregnato, P.M. David Gara, G.N. Bosio, M.C. Gonzalez, N. Russo, M.d.C. Michelini, D.O. Mártire, Theoretical and Experimental Investigation on the Oxidation of Gallic Acid by Sulfate Radical Anions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 1188-1194. <https://doi.org/10.1021/jp075464z>.
- [66] T. Oniki, U. Takahama, Free radicals produced by the oxidation of gallic acid and catechin derivatives, *Journal of Wood Science*, 50 (2004) 545-547. <https://doi.org/10.1007/s10086-003-0591-1>.
- [67] H.-C. Langowski, T. Wanner, Organic oxygen scavenger/indicator, in, *Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München (DE)*, 2007.
- [68] A.F. Pant, D. Özkasikci, S. Fürtauer, M. Reinelt, The Effect of Deprotonation on the Reaction Kinetics of an Oxygen Scavenger Based on Gallic Acid, *Frontiers in Chemistry*, 7 (2019). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00680>.
- [69] J. Scoccia, M.D. Perretti, D.M. Monzón, F.P. Crisóstomo, V.S. Martín, R. Carrillo, Sustainable oxidations with air mediated by gallic acid: potential applicability in the reutilization of grape pomace, *Green Chemistry*, 18 (2016) 2647-2650. <https://doi.org/10.1039/C5GC02966J>.
- [70] F.J. Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, Wisconsin, US, 1990.
- [71] C.A. Martins, O.A. Ibrahim, P. Pei, E. Kjeang, "Bleaching" glycerol in a microfluidic fuel cell to produce high power density at minimal cost, *Chemical Communications*, 54 (2018) 192-195.
- [72] X. Pu, G. Li, Y. Song, M. Shang, Y. Su, Droplet coalescence phenomena during liquid-liquid heterogeneous reactions in microreactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 12316-12325.

- [73] L.D. Felix, A. Adesoji, KINETICS AND THERMODYNAMIC STUDY OF ALKALINE FADING OF MALACHITE GREEN IN AQUEOUS SOLUTION, *Journal of Applied and Fundamental Sciences*, 3 (2017) 52-57.
- [74] B. Samiey, S. Ahmadi, Study of malachite green fading in water-ethanol-ethylene glycol ternary mixtures, *Journal of Solution Chemistry*, 42 (2013) 151-164. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9916-2>.
- [75] L. Shang, Y. Cheng, Y. Zhao, Emerging Droplet Microfluidics, *Chemical Reviews*, 117 (2017) 7964-8040. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00848>.
- [76] S. Choubey, S. Goyal, L.R. Varughese, V. Kumar, A.K. Sharma, V. Beniwal, Probing gallic acid for its broad spectrum applications, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 18 (2018) 1283-1293. <https://doi.org/10.2174/1389557518666180330114010>.
- [77] A. Sakalauskas, M. Ziaunys, V. Smirnovas, Gallic acid oxidation products alter the formation pathway of insulin amyloid fibrils, *Scientific reports*, 10 (2020) 14466. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70982-3>.
- [78] G. Nikolić, A. Veselinović, Z. Mitić, S. Živanović, HPLC-DAD study of gallic acid autoxidation in alkaline aqueous solutions and the influence of MG(II) ion, *Acta Facultatis Medicae Naissensis*, 28 (2011) 219-224.