



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00509**

(22) Data de depozit: **09/07/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
28/02/2014 BOPI nr. 2/2014

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE"**
DIN SUCEAVA, STR.UNIVERSITĂȚII NR.13,
SUCEAVA, SV, RO

(72) Inventatori:
• **AMARIEI SONIA, STR. TIPOGRAFIEI**
NR. 4, BL. A5, SC. C, AP. 11, SUCEAVA,
SV, RO;
• **GUTT GHEORGHE, STR.VICTORIEI**
NR.61, SAT SFÂNTU ILIE, SV, RO;
• **OROIAN MIRCEA ADRIAN,**
STR.UNIVERSITĂȚII NR.20, SUCEAVA, SV,
RO;
• **PRODAN REMUS CĂTĂLIN, STR.PUTNA**
NR.7, BL.6, SC.A, AP.6, SUCEAVA, SV, RO;

• **ALBU EUFROZINA, STR. OITUZ NR. 22,**
BL. 22, SC. B, AP. 14, SUCEAVA, SV, RO;
• **BANDRABUR BOGDAN,**
STR. VASILE LUPU NR. 134, BL. B4, SC. A,
AP. 11, IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
"APPLICATION OF PULL ON A DISK
METHOD TO MEASURE SURFACE
TENSION OF LIQUIDS",
www.researchgate.net/publication/2217604
93; "A REVIEW OF SURFACE TENSION
MEASURING TECHNIQUES,
SURFACTANTS, AND THEIR
IMPLICATIONS FOR OXIGEN TRANSFER
IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS"
UNIVERSITY OF CALIFORNIA,
WATER RESOURCES PROGRAM, 1984

(54) **METODĂ ȘI APARAT PENTRU MĂSURAREA ȘI STUDIUL**
TENSIUNII SUPERFICIALE A LICHIDELOR



Invenția se referă la o metodă și la un aparat pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor în diverse condiții de temperatură și de cinetică chimică sau biochimică.

În vederea determinării tensiunii superficiale a lichidelor sunt cunoscute mai multe metode și echipamente aferente. Dintre acestea, metoda inelului de sârmă, metoda cadrului de sârmă, precum și metoda plăcii sunt cele mai cunoscute și cele mai utilizate. La primele două metode se procedează principial la fel, în sensul că unul din dispozitivele enumerate se scufundă în lichidul cercetat, după care acesta se ridică cu viteză mică și constantă, urmărind și înregistrând vizual sau automat forța maximă la care are loc desprinderea (ruperea filmului) de lichid de pe dispozitivul folosit, scop în care este folosit brațul unei balanțe foarte sensibile cu arc sau un sistem cu celulă dinamometrică echipată cu senzori electrezistivi. Cu diferențe mici, care țin de geometria dispozitivului folosit, tensiunea superficială a se exprimă, pentru această modalitate de măsurare, prin raportul:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{L \cdot k_1 \cdot k_2} \quad [mN / m] \quad (1)$$

unde: $F_{\max}$ - forța maximă înaintea ruperii contactului dintre inelul de sârmă sau cadrul de sârmă și lichid, măsurată în mN - miliNewton;

L - circumferința inelului sau cadrului de sârmă;

k_1 - constantă ce se determină fie cu o formulă ce ia în considerare raportul dintre diametrul mediu al inelului și diametrul sârmei, precum și diferența de densitate a inelului de sârmă și a lichidului, fie se ia din tabele care sunt realizate, la rândul lor, pe baza aceluiași algoritm;

k_2 - constantă de corecție, ce ține cont de influențe cauzate de dimensiunea vasului cu lichid, imperfecțiuni geometrice, rugozitatea inelului de sârmă, care se determină prin calibrare cu soluții de referință.

La metoda plăcii verticale se procedează la fel ca mod de lucru, numai că, pe lângă forța maximă $F_{\max}$, se măsoară și se înregistrează pentru fiecare valoare a forței și distanța D de umectare, egală cu înălțimea de ridicare a plăcii, până când are loc ruperea filmului de lichid de pe aceasta, tensiunea superficială σ a lichidului cercetat determinându-se cu relația:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{D \cdot \cos \theta} \quad [mN / m] \quad (2)$$

În relația de mai sus, θ reprezintă unghiul de umectare a cărui valoare se poate reduce aproape la valoarea zero prin asigurarea unei rugozități uniforme și de o anumită valoare pentru placa metalică, situație în care relația (2) va avea expresia:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{D} \quad [mN / m] \quad (3)$$

Dezavantajul comun al tuturor acestor metode îl reprezintă faptul că apelează la sisteme de măsurare a forței cu ajutorul unor dinamometre de natură mecanică (cântare cu braț) sau electronice (celule dinamometrice cu senzori rezistivi) care, din cauza valorilor foarte mici ale tensiunilor superficiale ale lichidelor situate în domeniul mN , nu asigură o sensibilitate suficientă pentru a asigura o precizie de măsurare bună, mai ales pentru lichide cu tensiune superficială mică. În afară de limita de detecție slabă, echipamentele de măsurare a forței descrise mai sus sunt extrem de sensibile la dereglări mecanice și suprasarcini accidentale, și prezintă prețuri de cost ridicate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în determinarea automată a tensiunii superficiale a unei game mari de substanțe lichide, în diferite condiții de temperatură.	1
Această problemă tehnică se rezolvă printr-o metodă și un aparat pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor.	3
Metoda pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor, la care tensiunea superficială este calculată ca un raport între forța $F_{\max}$ de desprindere a lichidului cercetat de pe un oscilator piezoelectric montat pe dispozitivul de deplasare electromecanic și înălțimea D de ridicare a probei din lichidul cercetat, care reprezintă distanța de deplasare pe verticală a oscilatorului piezoelectric de prelevare a probei, din poziția de plecare până la ruperea contactului între suprafața plană inferioară a oscilatorului piezoelectric și lichidul cercetat, conform invenției, constă în următoarele operații:	5
- se determină forța $F_{\max}$ la care are loc desprinderea lichidului de pe suprafața circulară a oscilatorului piezoelectric, din valoarea abaterii Δf de frecvență de la frecvența f_0 de rezonanță a unui oscilator piezoelectric, iar înălțimea D de ridicare a probei se determină cu un senzor fotoelectric rotativ incremental, amplasat pe dispozitivul de deplasare electromecanic;	7
- se realizează determinări ale unor game largi de valori a tensiunii superficiale a lichidelor, utilizând un set de patru oscilatoare piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, care prelevează proba, pentru a păstra aceeași frecvență f_0 de rezonanță, fiecare oscilator fiind montat pe dispozitivul de deplasare electromecanic prin intermediul unei piulițe.	9
Aparatul pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor, conform invenției, este compus dintr-o unitate de măsură și o unitate electronică de control și monitorizare, în care unitatea de măsurare este constituită din:	11
- un batiu rigid, pe care este montat un sistem de poziționare a dispozitivului de deplasare electromecanic, compus dintr-un buton de acționare, un pinion dințat, o coloană cu cremalieră, un șurub de blocare și un corp transversal;	13
- un vas așezat pe masa batiului rigid al aparatului, vasul cu lichidul cercetat fiind termostatat cu o cămașă termoelectrică de tip Peltier și prevăzut cu un senzor de temperatură care măsoară temperatura lichidului cercetat;	15
- un dispozitiv de deplasare electromecanic care asigură coborârea/ridicarea cu viteză prescrisă și constantă, precum și măsurarea precisă a deplasării pe verticală a unui oscilator piezoelectric spre și dinspre suprafața lichidului cercetat, și care conține un electromotor de curent continuu echipat cu un senzor fotoelectric rotativ incremental, un reductor de turație, un sistem de transformare a mișcării de tip șurub-piuliță și niște tije interschimbabile, prevăzute în partea inferioară cu unul din patru oscilatoare piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, care se fixează și se strâng cu o piuliță randalinată pe piulița mobilă a dispozitivului de deplasare electromecanic.	17
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	19
- se asigură măsurarea unor forțe extrem de mici, rezoluția de măsurare a unui senzor de forță piezoelectric ajungând până în domeniul femto Newton (10^{-15}) față de rezoluția de măsurare a unei celule dinamometrice cu senzori rezistivi, a cărei rezoluție se situează la maximum o zecime de miliNewton (10^{-4}). Prin soluția adoptată crește mult sensibilitatea de măsurare, oferind posibilitatea măsurării și cercetării evoluției unor tensiuni superficiale de valoare mică în condiții de precizie ridicată;	21
- există posibilitatea determinării automate a tensiunii superficiale a unui lichid în condiții diferite de temperatură, temperaturile și momentul măsurării valorii tensiunii superficiale fiind programate automat;	23

1 - există posibilitatea determinării și înregistrării automate a tensiunii superficiale în
funcție de timp și de evoluția temperaturii (la reacții exoterme) a materiei lichide din vasul de
3 măsurare, atunci când aceasta prezintă cinetică chimică sau biochimică;

5 - există posibilitatea determinării și înregistrării automate a tensiunii superficiale în
funcție de compoziție, concentrație, temperatură și de timp pentru materia lichidă din vasul de
măsurare, atunci când aceasta prezintă cinetică chimică sau biochimică și atunci când se
7 asigură măsurarea instrumentală continuă a compoziției și concentrației masei reactante
printr-un sistem by-pass.

9 Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătura cu fig. 1...7, care
reprezintă:

11 - fig. 1, secțiune prin aparatul pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a
lichidelor;

13 - fig. 2, vederea aparatului pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor
cu diferite corpuri de adaptare;

15 - fig. 3, oscilatoare piezoelectrice de diferite diametre;

17 - fig. 4, schema de principiu a aparatului pentru măsurarea și studiul tensiunii super-
ficiale a lichidelor;

19 - fig. 5, curbă de încercare în coordonate forță-deplasare;

21 - fig. 6, familie de curbe de încercare realizate la diferite temperaturi;

23 - fig. 7, curbă cinetică în coordonate de tensiune superficială - timp, rezultată în urma
modificării tensiunii superficiale ca urmare a unei cinetici chimice ce se desfășoară în vasul cu
lichidul cercetat.

25 Metoda de măsurare a tensiunii superficiale conform invenției se bazează pe principiul
determinării valorii forței maxime $F_{\max}$ de desprindere a lichidului cercetat de pe suprafața plană
a unui oscilator piezoelectric, în contact cu lichidul cercetat și ridicat încet și cu viteză constantă
de pe acesta, folosind, în acest scop, abaterea de frecvență Δf de la frecvența f_0 de rezonanță
a oscilatorului piezoelectric:

$$29 \quad \Delta f = f_0 - f = K \cdot \frac{F}{A \cdot g} = K \cdot \frac{F}{\pi \cdot r^2 \cdot g} \quad [Hz] \quad (4)$$

31 sau:
$$F_{\max} = \frac{1}{K} \Delta f_{\max} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot g \quad (5)$$

$$35 \quad F_{\max} = \frac{K_1}{K} \Delta f_{\max} = K_2 \Delta f_{\max} \quad (6)$$

37 unde: Δf - abaterea frecvenței f de la frecvența f_0 de rezonanță provocată de variația forței F ;
39 A - aria suprafeței circulare inferioare a oscilatorului piezoelectric în contact cu lichidul
cercetat;

r - raza oscilatorului piezoelectric lamelar;

41 g - accelerația gravitațională;

43 K - constantă ce ține cont de frecvența de rezonanță, de modulul de forfecare și de
densitatea materialului piezoelectric oscilator;

45 K_1 - constantă ce ține cont de suprafața de contact între oscilatorul piezoelectric și
lichidul de cercetat, precum și de valoarea accelerației gravitaționale, $K_1 = \pi \cdot r^2 \cdot g$;

K_2 - constanta de multiplicare, $K_2 = K_1/K$.

Comanda pentru citirea valorii maxime $F_{\max}$ se dă automat de către microprocesorul aparatului atunci când derivata l-a: 1

$$\frac{dF}{dD} = 0 \quad [mN / m] \quad (7) \quad 3$$

atinge valoarea zero, termenul D din relația (7) reprezentând distanța de deplasare pe verticală a oscilatorului piezoelectric din poziția de plecare până la ruperea contactului între suprafața inferioară a oscilatorului piezoelectric și lichidul cercetat. Inițierea citirii deplasării D (valoarea zero a deplasării) are loc la apariția primei valori de abatere a frecvenței Δf de la frecvența f_0 de rezonanță a oscilatorului, fenomen provocat de atingerea lichidului de cercetat de către suprafața inferioară a oscilatorului piezoelectric. Oprirea citirii deplasării D are loc la revenirea frecvenței f la valoarea f_0 de rezonanță, fenomen provocat la rândul lui de ruperea filmului de lichid de pe suprafața inferioară a oscilatorului piezoelectric. Având la bază principiul enunțat al măsurării forței maxime $F_{\max}$, prin intermediul abaterii de frecvență a unui oscilator piezoelectric, tensiunea superficială se determină din relația (2), influența valorii unghiului de umectare θ fiind nesemnificativă. 5

Aparatul conform invenției se compune dintr-o unitate **A** de măsurare și o unitate **B** electronică. Unitatea **A** de măsurare este formată, la rândul ei, dintr-un batiu **1** rigid, un buton **2** de acționare, un pinion **3** dințat, o coloană **4** cu cremalieră, un șurub **5** de blocare, un corp **6** transversal, un vas **7** ce conține lichidul **8** cercetat, o cămașă **9** termostat, de tip Peltier, un senzor **10** de temperatură, un electromotor **11** de curent continuu echipat cu un senzor **12** fotoelectric rotativ incremental, un reductor **13** de turație, un sistem de transformare a mișcării de tip șurub **14** - piuliță **15** mobilă, un șurub de ghidare **16** o piuliță **17** randalinată, niște tije **18**, **19**, **20** și **21** interschimbabile, prevăzute în partea inferioară cu niște oscilatoare **22**, **23**, **24** și **25** piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, doi pini **26** de contact. Unitatea **B** electronică conține un oscilator electronic, un comparator de fază și frecvență, un sistem de măsurare a deplasării, și un sistem de prescriere și control a turației electromotorului **11** de curent continuu. Tot în unitatea electronică se găsește un microprocesor care asigură controlul supraordonat al procesului de măsurare, stocarea datelor, interfațarea cu un calculator electronic, programarea ciclurilor de măsurare atunci când în vasul **7** are loc un proces cu cinetică chimică sau biochimică, programarea și controlul temperaturii de termostatare, afișarea datelor pe display-ul alfanumeric. Reperul **27** reprezintă sistemul electronic central pentru achiziția, procesarea și afișarea datelor, iar reperatele **28** și **29** reprezintă două racorduri care asigură în regim by-pass legătura cu un sistem de analiză chimică a compoziției lichidului analizat atunci când în acesta are loc o reacție chimică. 17

Modul de lucru cu aparatul pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor este următorul: 19

După plasarea vasului **7** cu lichidul **8** de cercetat în cămașa **9** a termostatului, se așteaptă până când sistemul **27** electronic central semnalizează sonor și vizual atingerea temperaturii de termostatare prescrise, după care, prin acționarea butonului **2**, se coboară încet, prin intermediul coloanei **4** cu cremalieră, oscilatorul **22** spre suprafața lichidului **8** de cercetat până când apare o avertizare sonoră ce indică atingerea suprafeței libere a lichidului **8** de cercetat de către suprafața de jos a oscilatorului **22** piezoelectric. După care, coloana **4** se rigidizează cu șurubul **5** de blocare și se inițiază ciclul de măsurare prin pornirea motorului **11** electric prin sistemul **27** electronic central. Pe parcursul ciclului de măsurare, sistemul electronic **27** central stochează în mod automat perechile de valori: forță F - determinate din relația (4), 21

(5), și deplasare D - determinate din semnalul senzorului **12** fotoelectric rotativ incremental, până în momentul în care are loc ruperea filmului de lichid **8** analizat de pe oscilatorul **22** piezoelectric, moment care este sesizat automat de către sistemul **27** electronic central prin revenirea valorii frecvenței f de oscilație la valoarea frecvenței f_0 de rezonanță. Pentru calculul tensiunii superficiale cu relația (3) se ia în calcul valoarea maximă a forței F , valoare sesizată tot automat cu ajutorul derivatei I -a, conform relației (7).

Pentru a acoperi o gamă largă de valori de tensiune superficială, în condițiile unei sensibilități și precizii ridicate, aparatul dispune de un set de patru oscilatoare **22**, **23**, **24** și **25** piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, pentru a păstra aceeași frecvență de rezonanță. Schimbarea unui oscilator cu altul se face ușor, deșurubând doar piulița **17** randalinată și extrăgând tija corespunzătoare **18**, **19**, **20** și **21** a forței maxime cu cei doi pini **26** proprii de contact din piulița **15** mobilă, după care se montează în același fel noul oscilator piezoelectric. Reprezentarea grafică a unui ciclu de măsurare arată ca în fig. 5, iar efectuarea de măsurători ale tensiunii superficiale la același lichid, dar la temperaturi diferite, duce la o familie de curbe, ca în fig. 6. Atunci când are loc modificarea compoziției chimice a lichidului **8** analizat, ca urmare a unei reacții chimice sau biochimice, se poate înregistra și interpreta cinetica evoluției în timp a tensiunii superficiale, fig. 7. Analiza externă, printr-un sistem în regim by-pass, a compoziției chimice a lichidului analizat, ce se găsește într-o transformare chimică sau biochimică, poate duce la interpretări mult mai avansate ale dependenței dintre tensiunea superficială, concentrație și temperatură (fără reprezentare grafică în descrierea propunerii de invenție).

1. Metodă pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor, la care tensiunea superficială este calculată ca un raport între forța $F_{\max}$ de desprindere a lichidului (8) cercetat de pe un oscilator (22, 23, 24, 25) piezoelectric montat pe dispozitivul de deplasare electromecanic și înălțimea D de ridicare a probei din lichidul (8) cercetat, care reprezintă distanța de deplasare pe verticală a oscilatorului (22, 23, 24, 25) piezoelectric de prelevare a probei, din poziția de plecare până la ruperea contactului între suprafața plană inferioară a oscilatorului (22, 23, 24, 25) piezoelectric și lichidul (8) cercetat, **caracterizată prin aceea că:**

- se determină forța $F_{\max}$ la care are loc desprinderea lichidului de pe suprafața circulară a oscilatorului (22, 23, 24, 25) piezoelectric, din valoarea abaterii Δf de frecvență de la frecvența f_0 de rezonanță a oscilatorului (22, 23, 24, 25) piezoelectric, iar înălțimea D de ridicare a probei se determină cu un senzor (12) fotoelectric rotativ incremental amplasat pe dispozitivul de deplasare electromecanic;

- se realizează determinări ale unor game largi de valori ale tensiunii superficiale a lichidelor, utilizând un set de patru oscilatoare (22, 23, 24, 25) piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, care prelevează proba, pentru a păstra aceeași frecvență f_0 de rezonanță, fiecare oscilator fiind montat pe dispozitivul de deplasare electromecanic prin intermediul unei piulițe (17).

2. Aparat pentru măsurarea și studiul tensiunii superficiale a lichidelor, pentru aplicarea metodei de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-o unitate (A) de măsură și o unitate (B) electronică de control și monitorizare, în care unitatea (A) de măsurare este constituită din:

- un batiu (1) rigid pe care este montat un sistem de poziționare a dispozitivului de deplasare electromecanic, compus dintr-un buton (2) de acționare, un pinion (3) dințat, o coloană (4) cu cremalieră, un șurub (5) de blocare și un corp (6) transversal;

- un vas (7) așezat pe masa batiului (1) rigid al aparatului, vasul (7) cu lichidul (8) cercetat fiind termostatat cu o cămașă (9) termoelectrică de tip Peltier și prevăzut cu un senzor (10) de temperatură care măsoară temperatura lichidului (8) cercetat;

- un dispozitiv de deplasare electromecanic care asigură coborârea/ridicarea cu viteză prescrisă și constantă, precum și măsurarea precisă a deplasării pe verticală a oscilatorului (22, 23, 24, 25) piezoelectric spre și dinspre suprafața lichidului cercetat, și care conține un electromotor (11) de curent continuu echipat cu un senzor (12) fotoelectric rotativ incremental, un reductor (13) de turație, un sistem de transformare a mișcării de tip șurub-piuliță (14, 15) și niște tije (18, 19, 20, 21) interschimbabile, prevăzute în partea inferioară cu unul din cele patru oscilatoare (22, 23, 24, 25) piezoelectrice de diferite diametre, dar de aceeași grosime, care se fixează și se strâng cu o piuliță (17) randalinată pe piulița (15) mobilă a dispozitivului de deplasare electromecanic.

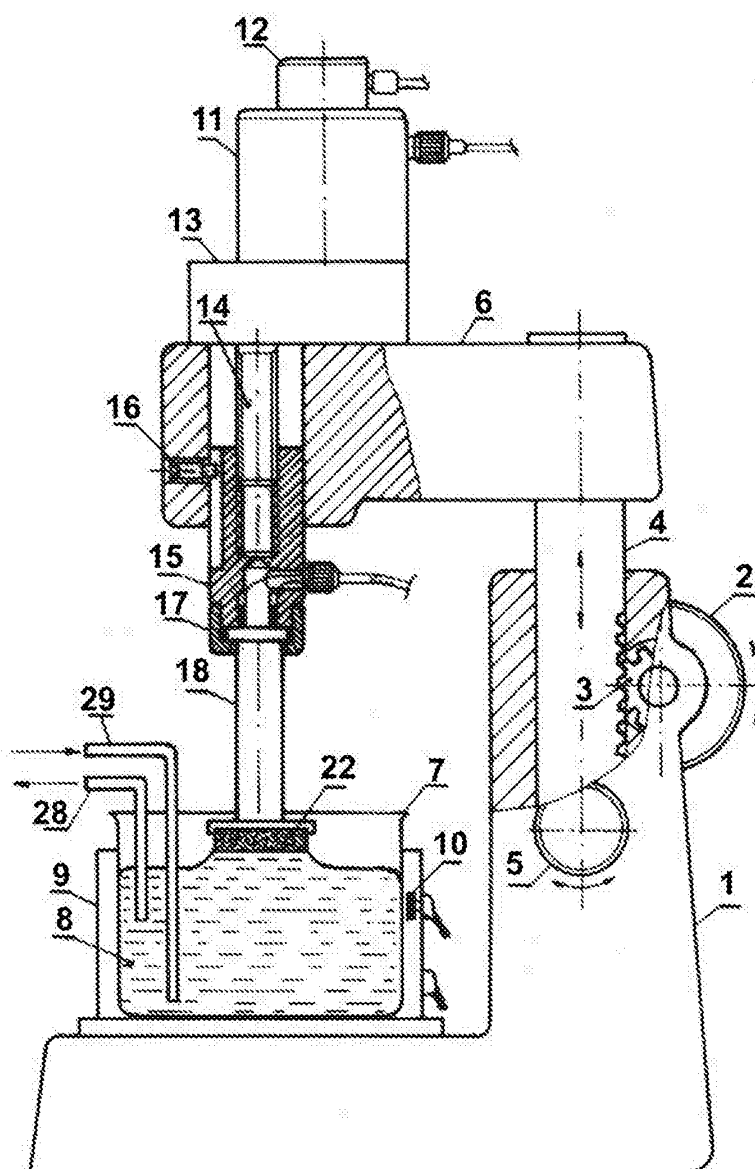


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01N 13/02^(2006.01),

G01B 5/04^(2006.01)

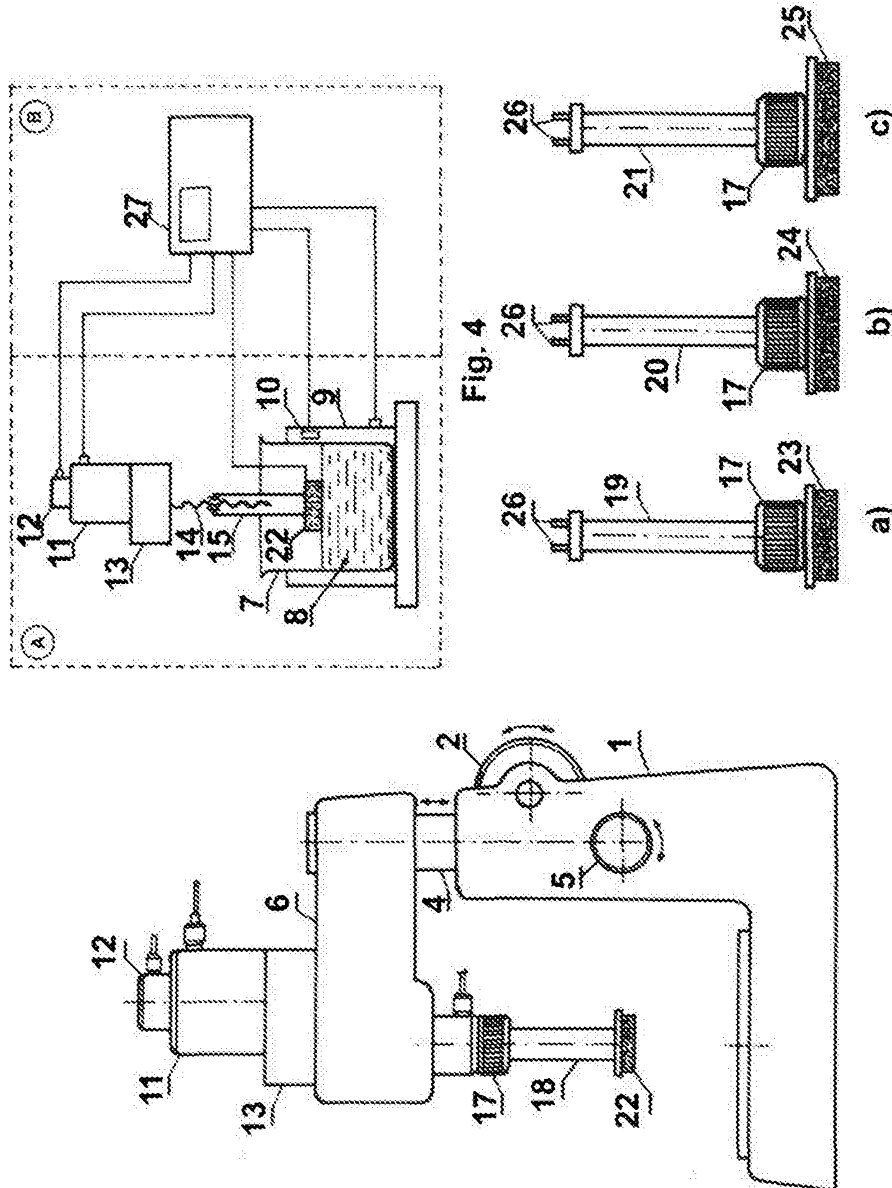


Fig. 3

Fig. 2

(51) Int.Cl.

G01N 13/02^(2006.01),

G01B 5/04^(2006.01)

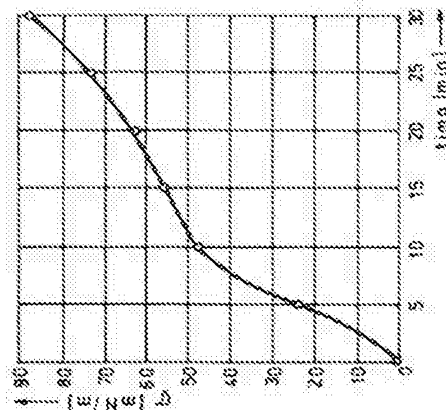


Fig. 7

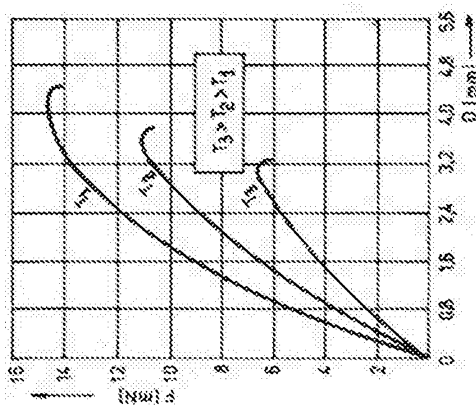


Fig. 6

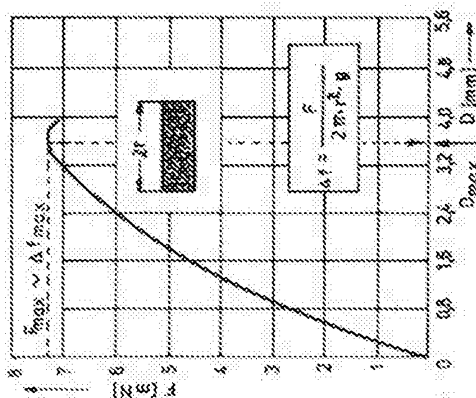


Fig. 5

