

Ispitivanje efekta kafene mrlje

Pri isparavanju kapljice koloidnog rastvora, prvobitno ravnomerno raspoređene čestice se većinom skoncentrišu na obodu, obrazujući prstenastu strukturu – efekat kafene mrlje. Usled kapilarnih sila i nedovoljno izraženog Marangonijevog toka u kapi koloidnog rastvora, ove čestice se kreću ka obodu kapi kako bi nadoknadile zapreminu vode koja je isparila. U ovom radu ispitan je raspon koncentracije kafe za koji se ovaj efekat javlja, a zatim i zavisnost oblika kafene mrlje od koncentracije. Takođe su ispitane dve metode suzbijanja efekta. Prva metoda zasniva se na dodavanju surfaktanta u rastvor kafe, dok druga podrazumeva premazivanje površine slojem silikonskog ulja. Posmatran je intenzitet boje duž prečnika kapi, kao i njen oblik, čime je pokazano je da je pri manjim koncentracijama efekat jasnije izražen, a uspešnim su se pokazale obe metode suzbijanja efekta.

Uvod

Koloidni rastvori predstavljaju vrstu rastvora kod kojih se veličina čestice kreće u rasponu od 1 nm do 100 nm. Jedna od osobina koloidnih rastvora, od kojih je najčešće posmatran rastvor kafe, jeste da prilikom isparavanja ostavljaju gustu prstenastu mrlju duž kontaktne linije kapi. Ova pojava se naziva efekat kafene mrlje (eng. coffee-ring effect ili coffee-stain effect). Do pojave dolazi usled delovanja kapilarnih sila i Marangonijevog protoka, koji su posledica površinskog napona tečnosti (Deegan *et al.* 1997). Kako kap celim površinskim slojem isparava

jednakom stopom, potrebno je nadoknaditi količinu vode sa oboda kapi koja je isparila, usled čega dolazi do kapilarnog toka unutar kapi. Ovaj proces, kojim se može preneti skoro sva količina rastvorne supstance do kontaktne linije kapi, posebno je izražen u poslednjim trenucima isparavanja koji su poznati kao „rush-hour” (Marín *et al.* 2011). Isparavanje takođe izaziva Marangonijev tok koji, ukoliko je izražen, teži da čestice pri proticanju vrati ka centru kapi (Chaniel *et al.* 2017). Kako je Marangonijev tok slabio izražen prilikom isparavanja vode, najveći broj čestica se nagomilava na obodu kapljice.

Prema teorijskoj pretpostavci, za veće koncentracije kafe, dolazi do grupisanja čestica kafe tako da je smešu teško održati homogenom, a velike čestice teže bivaju odvučene do kontaktne linije. Dakle, postoji određena koncentracija kafe pri kojoj je efekat kafene mrlje najizraženiji, odnosno pri kojoj se veće čestice ne zadržavaju u središnjim delovima kapi, a prsten je najdeblji i najtamniji. Jedan od ciljeva ovog rada je da se ispita uticaj koncentracije kafe na formiranje prstena kafene mrlje.

Poslednjih godina, istraživanja na ovu temu usmerena su na ispitivanje različitih metoda suzbijanja efekta kafene mrlje, što nalazi sve veću primenu prilikom korišćenja tonera za štampače i sličnih uređaja u kojima je potrebno ravnomerno rasporediti materijal. Između raznih metoda za suzbijanje efekta, poput korišćenja čestica određenog oblika ili zagrevanja podloge, u našem radu su za ispitivanje odabrane su dve metode – dodavanje surfaktanata (eng. surface active agent)

Katarina Petrović (2002), Kragujevac, učenica 2. razreda Prve kragujevačke gimnazije

Marija Brkić (2001), Beograd, učenica 3. razreda Trinaeste beogradske gimnazije

MENTOR: Luka Blagojević, master student Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

u rastvor kafe i premazivanje površine slojem silikonskog ulja.

Surfaktanti ili tenzidi su supstance koje smanjuju površinski napon tečnosti. Poznati su u obliku deterdženata ili sredstava za odmašćivanje, a najveći uticaj imaju na pojačavanje Marangonijevog toka u kapljici (Seo *et al.* 2017). Kako usled površinskog napona kap tokom isparavanja ne pomera kontaktnu liniju kapi sa podlogom, dodavanjem surfaktanata omogućeno je „depinovanje”, odnosno „odlepljivanje” kontaktne linije, usled čega se ona širi i rasipa po podlozi, sprečavajući većinsko nagomilavanje čestica na obodu kapi.

Drugi način koji je u ovom radu izabran za suzbijanje efekta kafene mrlje jeste premazivanje dodirne površine slojem silikonskog ulja. Kako je ulje hidrofobno, a čestice kafe unutar kapljice su hidrofilne supstance, neće doći do njihovog mešanja, već će ove supstance težiti da smanje dodirnu površinu. Na taj način sloj silikonskog ulja sprečava fiksiranje kontaktne linije, što kao i u prvom slučaju onemogućava formiranje kafene mrlje. Takođe, smanjenjem dodirne površine sa podlogom, smanjuje se i slobodna površina kapi, usled čega ona duže isparava. Kada se uzmu u obzir ove dve pojave, doći će do većeg taloženja čestica ka sredini kapi, pri čemu se formiraju tzv. koloidni kristaliti (eng. colloidal crystallite, Das *et al.* 2017).

Kako se pri suzbijanju efekta kafene mrlje kontaktna linija ne zadržava na istom mestu, već kapljica menja svoj oblik, razlivajući se (u slučaju sa surfaktantima) ili skupljajući se (u slučaju sa silikonskim uljem), deo našeg ispitivanja podrazumeva merenje odstupanja kapljice od pravilnog kruga. Metodom faktora oblika, određen je koeficijent cirkularnosti (eng. circularity), kao mera poklapanja dobijenog oblika mrlje sa krugom (Osserman 1978; Cavarretta *et al.* 2009).

Cilj rada je da se ispita zavisnost izgleda kafene mrlje od koncentracije, radi analize efekta i fizičkih pojava do kojih dolazi prilikom isparavanja kapi u različitim uslovima. Takođe, upoređene su i dve različite metode za suzbijanje efekta: premazivanjem površine uljem i dodavanjem surfaktanta u rastvor.

Materijal i metode

Za rad na ovom eksperimentu korišćen je sledeći pribor i materijal: kafa, automatska pipeta, papiri (bela površine), kuvalo, deterdžent za sudove, silikonsko ulje, analitička vaga preciznosti 1 mg, digitalni termometar preciznosti 0.1°C, kamera, lenjir i špric preciznosti 1 mL

Postupak. Odgovarajuću masu kafe pomešale smo sa (250 ± 1) mL vode na 100°C. Koncentracija kafe u datom slučaju određena je sledećom formulom:

$$c(m) = \frac{m}{m + 250} \cdot 100$$

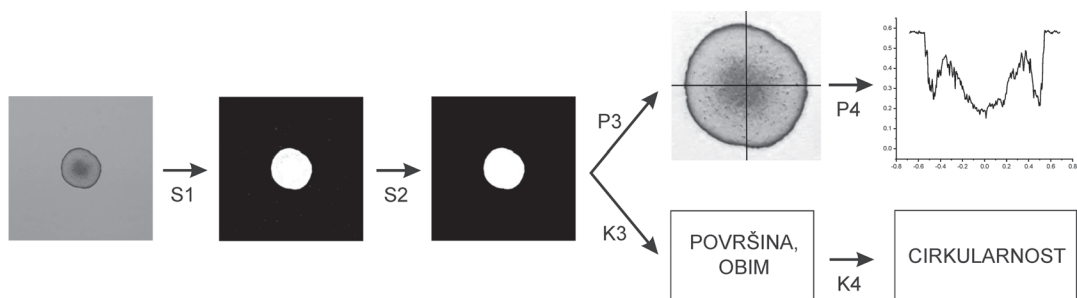
pri čemu je c – koncentracija u procentima, a m – masa kafe izražena u gramima. Zatim smo rastvor povremeno mešale, dok temperatura nije pala na 70°C, i tada smo pipetom uzimale 100 μL rastvora i sipale na belu površinu. Nakon par sati, kada je kap isparila, dobijene mrlje su fotografisane, a snimci obrađeni u programima Wolfram Mathematica i Matlab. Za obradu je korišćeno po 10 slika za četiri različite koncentracije kafe, kao i 10 slika kapi sa deterdžentom i 10 na silikonskom ulju. Proces obrade slika prikazan je na slici 1.

Grafik zavisnosti intenziteta sive boje duž profila kapljice dobijen je usrednjavanjem za 10 slika različitih mrlja. Intenzitet sive nijanse predstavljen je na skali od 0 do 1, pri čemu 0 označava crnu boju, a 1 belu. Vrednosti intenziteta su procenjene aritmetičkom sredinom i standardnom devijacijom.

Za ocenu odstupanja oblika kapljice od kruga, obrada je vršena u programu Matlab, takođe koristeći postupke S1 i S2 sa slike 1, a nakon toga određeni su površina i obim oblika (K3) i tako dobijene vrednosti su korišćene za računanje koeficijenta cirkularnosti (K4). Za izračunavanje ovog koeficijenta korišćena je sledeća formula (Osserman 1978):

$$K = \frac{4 \pi S}{O^2}$$

pri čemu je S – površina, a O – obim posmatranog paterna.



Slika 1. Obrada podataka:

S1: Prebacivanje slike iz formata RGB u format Grayscale, a zatim binarizacija slike (Wolfram Mathematica)

S2: Uklanjanje šuma: brisanje sitnih komponenti van kapi i popunjavanje rupa u kapi

P3: Pronalaženje centra kapi funkcijom Centroid (ugrađena funkcija u Wolfram Mathematica) i sečenje kvadrata oko kapi

P4: Funkcijom PixelValue (ugrađena funkcija u Wolfram Mathematica) dobijaju se vrednosti intenziteta sive boje po pikselima duž vertikalne i horizontalne ose

K3: Određivanje površine i obima (Matlab)

K4: Računanje cirkularnosti

Figure 1. Data processing:

S1: Switching the photo format from RGB to Grayscale, and then photo binarization (Wolfram Mathematica)

S2: Removing noise: deleting small components out of the drop and fulfilling holes in the drop

P3: Finding the center of a drop using the function Centroid and cropping a square around the drop (Wolfram Mathematica built-in function)

P4: Using the function PixelValue we get the values of gray color intensity for pixels on the vertical and horizontal axes of the photo (Wolfram Mathematica built-in function).

K3: Determination of area and perimeter (Matlab)

K4: Calculating the circularity coefficient

Rezultati i diskusija

Izgled mrlje u zavisnosti od koncentracije

Pri ispitivanju izgleda mrlje u zavisnosti od koncentracije kafe, urađena su merenja za četiri koncentracije: 0.36%, 0.48%, 0.60% i 0.71%, koje su dobijene za mase 0.9, 1.2, 1.5 i 1.8 grama kafe, respektivno.

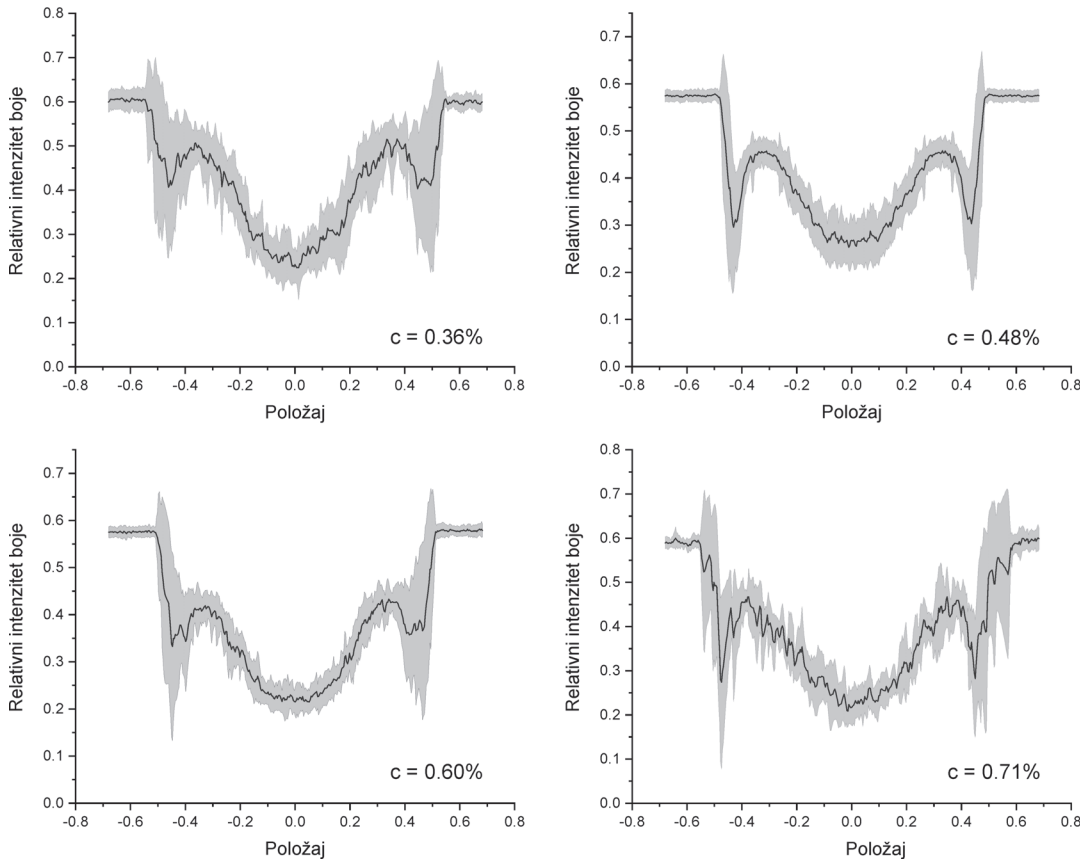
Na slici 2 su prikazani grafici za sve merene koncentracije, kako bi se prikazao uticaj koncentracije na obrazovanje prstena kafene mrlje.

Prsten kafene mrlje predstavlja nagli pad intenziteta boje na graficima, dok niže vrednosti intenziteta sive boje u centralnim delovima kapljice predstavljaju čestice koje nisu odvučene do

kontaktne linije kapljice. Na datim graficima uočljivo je da se varijabilnost u intenzitetu boje povećava sa porastom koncentracije, što je posledica većih i nerastvorenih čestica kafe u kapljici. Pri manjim koncentracijama pad intenziteta boje je slabije izražen, na šta ukazuje svetlija nijansa na obodu kapi. U svakom od ispitivanih slučajeva došlo je do obrazovanja prstena kafene mrlje, a prsten je najprecizniji i najuočljiviji za koncentraciju 0.48%, što je odredilo da se dalja ispitivanja rade sa tom koncentracijom.

Suzbijanje efekta kafene mrlje

Premazivanje površine uljem. Za ispitivanje je na površinu sipan sloj silikonskog ulja zapremine (2 ± 1) mL, a koncentracija kafe koja je ispitivana iznosila je 0.48%. Uporedni prikaz



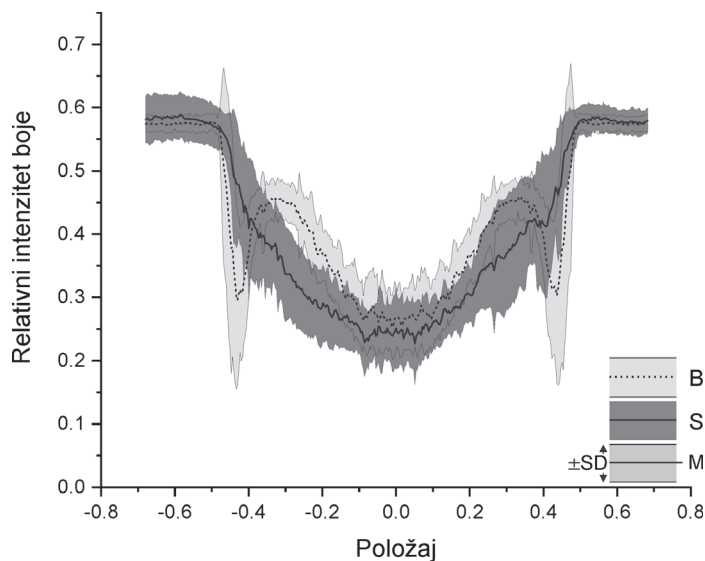
Slika 2. Intenzitet sive boje duž profila mrlje za četiri različite koncentracije rastvora, dobijen na osnovu merenja za 10 kapljica. Tamnim linijama su predstavljene srednje vrednosti, a osenčeni interval predstavlja standardnu devijaciju.

Figure 2. Dependencies of the intensity of gray color from the distance from the center of a drop for concentrations given in table 1. The black line represents mean values, and gray areas the standard deviation.

zavisnosti intenziteta boje od rastojanja od centra kapi, za slučajeve sa i bez ulja, dat je na slici 3. Rezultati pokazuju nagli pad intenziteta sive boje u oblasti kontaktne linije za kapljice koje nisu na uljanoj podlozi, dok kapljice na silikonskom ulju suzbijaju efekat tako da do naglog pada intenziteta sive boje ne dolazi, već su promene boje postepene, što se i pretpostavljalo. Intenzitet boje postepeno se smanjuje u kapljici na silikonskom ulju, što ukazuje na obrazovanje koloidnog kristalita.

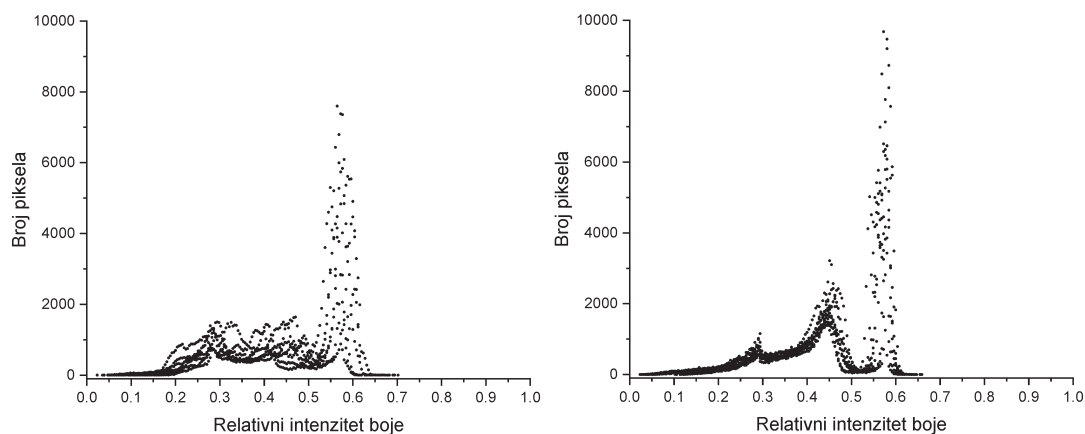
Takođe, uočljiva razlika između kapljice koja ispari sa čvrste površine i kapljice koja ispari sa silikonskog ulja ogleda se u broju piksela koji imaju određenu vrednost nijanse sive boje.

Na slici 4 je prikazana zavisnost broja piksela od intenziteta sive boje za kapljice sa i bez silikonskog ulja (slika levo – podloga sa silikonskim uljem, slika desno – podloga bez ulja). Razlika se manifestuje u većem broju piksela u oblastima između 0.2 i 0.5 na x-osi za kapljice sa silikonskim uljem, jer je kafa ravnomerno raspoređena,



Slika 3. Profil intenziteta sive boje za kapi na silikonskom ulju (S) i na čvrstoj površini (B). Na skali intenziteta boje, 0 označava crnu, a 1 belu boju. M – srednja vrednost, SD – standardna devijacija.

Figure 3. Profile of gray color intensity for drops on silicone oil (S) and on solid surface (B). On the scale of color intensity, 0 represents black and 1 represents white. M – mean, SD – standard deviation.



Slika 4. Raspodela piksela po intenzitetu boje na silikonskom ulju (levo) i na čvrstoj površini (desno). Na skali intenziteta boje, 0 označava crnu boju, a 1 belu.

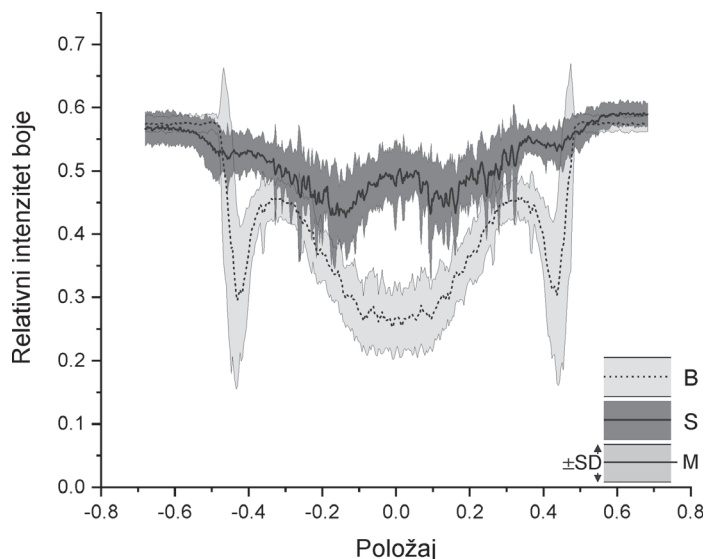
Figure 4. Distribution of pixels base on the intensity of gray colour for drops on the silicone oil (left) and on solid surface (right). On the scale of color intensity, 0 represents black and 1 represents white.

i pikseli uzimaju najviše te vrednosti. Nagli skok na grafiku predstavlja sve piksele oko kapljice koji su svetliji od nje same.

Dodavanje surfaktanta u rastvor. Dodavanjem surfaktanta u kapljicu kafe je pomerena njena kontaktna linija čime je suzbijen efekat, ali i poremećen kružni oblik, zbog čega je izmereno značajno odstupanje od kruga. Vrednost koefi-

cijenta cirkularnosti za kapljice bez surfaktanta iznosi 0.978 ± 0.003 , dok za kapljice sa surfaktantima on iznosi 0.27 ± 0.01 , pri čemu je greška procenjena standardnom greškom srednje vrednosti.

Još jedan parametar koji dokazuje odstupanje od kruga je znatno povećana površina kapljica sa surfaktantima. Rezultati merenja pokazuju da je



Slika 5. Profil intenziteta sive boje za kapi sa surfaktantom (S) i bez surfaktanta (B). Na skali intenziteta boje, 0 označava crnu, a 1 belu boju. M – srednja vrednost, SD – standardna devijacija.

Figure 5. Profile of gray color intensity for drops with surfactant (S) and without surfactant (B). On the scale of color intensity, 0 represents black and 1 represents white. M – mean SD – standard deviation.

površina kapljice sa surfaktantima 400 ± 40 piksela, dok je površina kapljice bez surfaktanta 255 ± 15 piksela.

Iz uporednog prikaza oba profila (slika 5) jasno se vidi razlika u intenzitetu boje u oblasti kontaktne linije kapljice za merenja sa i bez deterđenta. Za obradu slike sa deterđentom nije bilo moguće raditi po koracima sa slike 1, već je bilo potrebno napraviti veći kontrast između kapljice i svetle okoline, nakon čega je sa uspešno obrađene slike dobijen podatak o centru kapljice. Iste koordinate centra primenjene su na slici bez većeg kontrasta sa koje je kasnije određen profil intenziteta boje.

Zaključak

Ispitivanjem uticaja koncentracije kafe na obrazovanje prstena kafene mrlje dobijeno je da postoji određena koncentracija kafe za koju je ovaj efekat najviše izražen. U našem eksperimentu ta koncentracija je iznosila 0.48%, jer je pri ovim vrednostima razlika intenziteta boje između kontaktne linije i unutrašnjih delova kapljice bila najizraženija u odnosu na preostale tri razmatrane koncentracije (0.36%, 0.60% i 0.71%). Kapljice veće koncentracije teže postižu efekat zbog veće mase čestica i težeg ostvarivanja homogene smeše, dok je pri manjim kon-

centracijama prsten svetao i tanak. Takođe, ispitivana je efikasnost načina za suzbijanje efekta kafene mrlje dodavanjem surfaktanta u rastvor kafe i premazivanjem površine slojem silikonskog ulja. Obe metode pokazale su se uspešnim i zadovoljavaju određene teorijske pretpostavke.

Ideja za dalji rad jeste ispitivanje brzine čestica u kapljici u cilju razjašnjenja fenomena „rush-hour”, kao i ispitivanje preseka kapljice iz horizontalne ravni, kako bi se razvila neka teorijska pitanja oko samog nastanka pojave. Takođe, zanimljiv je i inverzan proces dosadašnjim merenjima – određivanje koncentracije kafe na osnovu izgleda mrlje.

Zahvalnost. Zahvaljujemo se mentoru Luki Blagojeviću na pruženoj pomoći i saradnji, kao i laboratoriji Instituta za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Kragujevcu na materijalu i prostoru za rad.

Literatura

Cavarretta I., O’Sullivan C., Coop M. R. 2009. Applying 2D shape analysis techniques to granular materials with 3D particle geometries. *AIP Conference Proceedings*, 1145.

Chaniel G., Frenkel M., Multanen V., Bormashenko E. 2017. Paradoxical coffee-stain effect driven by the Marangoni flow observed on oil-infused surfaces.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **522**: 355.

Das S., Dey A., Reddy G., Sarma D. D. 2017. Suppression of the coffee-ring effect and evaporation-driven disorder to order transition in colloidal droplets. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **8** (19): 4704.

Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F., Huber G., Nagel S. R., Witten T. A. 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389** (6653): 827.

Marín A. G., Gelderblom H., Lohse D., Snoeijer J. H. 2011. Rush-hour in evaporating coffee drops. *Physics of Fluids*, **23**: 091111.

Osserman R. 1987. The isoperimetric inequality. *Bulletin of the American Mathematical Society*, **84** (6): 1182.

Seo C., Jang D., Chae J., Shin S. 2017. Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution. *Scientific Reports*, **7** (1): 500.

Katarina Petrović and Marija Brkić

Examining the Effect of the Coffee Stain

When a drop of colloidal solution evaporates from the surface, the coffee stain effect occurs. Coffee is one of the colloidal solutions whose evaporation we observe daily – particles that are primarily evenly distributed in a droplet, after evaporation are mostly concentrated around the perimeter of the stain forming the coffee stain ring. This phenomenon is due to the capillary force and Marangoni flow which are both consequences of surface tension.

In this project, we examine the influence of coffee concentration on the the shape of the cof-

fee stain. Theoretically, there is a certain coffee concentration at which the effect is most pronounced, as in bigger concentrations the droplets particles do not get dragged to the contact line because of the big mass. Also, we are determining the concentration range at which the effect occurs as well as suppressing the effect by different methods. One of the methods is based on surface tension reduction by adding surfactant to the solution, and the other is coating the surface with a thin layer of silicon oil which gives the colloidal crystal, as a result of the evaporated droplet, instead of a coffee stain ring.

The method of the project is based on photographing evaporated drops and image processing in Wolfram Mathematica and Matlab. As the result, a graph of color intensity versus distance from the center of the droplet is obtained. Tested coffee concentrations are in the range from 0.36% to 0.71%, and the best result is given by 0.48% which leads to further experimental work with this concentration. Adding a surfactant to the coffee solution is shown to be a good method for suppressing the effect. On the graph of color intensity versus distance from the center of the droplet, it is shown that the coffee stain effect is suppressed. Also, as a measure of suppression, a value of the circularity coefficient is obtained indicating shape deviation from the regular circle. For droplets without the surfactant the circularity value is 0.98 ± 0.01 , while for droplets with the surfactant it is 0.27 ± 0.04 . This result is the consequence of droplet diffusing due to a decrease in surface tension. When suppressing the effect by coating the surface with a layer of silicone oil, it is also noticeable on the graph of color intensity versus distance from the center of the droplet that the effect is well suppressed and the particles inside the droplet are almost evenly distributed forming a colloidal crystal. 