

Samenvatting

In dit proefschrift staat het Marangoni effect centraal. Carlo Giuseppe Matteo Marangoni was een Italiaanse natuurkundige uit de negentiende eeuw, die onder andere experimenten deed in de grote vijver van de Tuileriën bij het Louvre in Parijs, en daar zag hoe een klein druppeltje olie zich razendsnel over het oppervlak van water verspreidde. Een tijdgenoot van Marangoni, James Thomson, beschreef in een wetenschappelijk tijdschrift vreemde stromingen die optreden in een glas wijn of sterke drank. Beide fenomenen zijn verschijningsvormen van het Marangoni effect, en hebben te maken met het verschijnsel oppervlaktespanning.

Op het grensvlak tussen een vloeistof en een gas, of op het grensvlak tussen twee vloeistoffen (denk aan olie-water) gedragen moleculen zich anders dan midden in de vloeistof. De moleculen kunnen in dit grensvlak niet vrij bewegen, maar oriënteren zich op een bepaalde manier, waardoor ze een extra kracht uitoefenen op hun burens. Het grensvlak vormt als het ware een soort elastisch vliesje dat over de vloeistof is gespannen. Is nu aan een grensvlak op een bepaalde plek deze spanning, die oppervlaktespanning genoemd wordt, lager dan in het omringende grensvlak, dan zal een stroming optreden in de vloeistof van deze plek met lage oppervlaktespanning naar plekken met hogere oppervlaktespanning. Plastisch gezegd: de moleculen in het grensvlak trekken op die plekken met hogere oppervlaktespanning wat harder aan hun burens. Dit wordt het Marangoni effect genoemd.

Verschillen in oppervlaktespanning ontstaan doordat zich temperatuurverschillen of concentratieverschillen voordoen. Twee bekende voorbeelden zijn de brandende kaars en het glas cognac. In het gesmolten kaarsvet rond een brandende lont treden temperatuurverschillen op. Dicht bij de lont is het heter dan ver weg van de lont. In een heet grensvlak zijn de moleculen minder goed georiënteerd en trekken daarom minder hard aan elkaar: de oppervlaktespanning is lager. In het poeltje kaarsvet zal het gesmolten kaarsvet daarom beginnen te circuleren, waarbij het kaarsvet aan het vloeistof-gas grensvlak van de lont afstroomt. Er vormt zich dus in het kaarsvet een rolcel, die mooi te zien is wanneer zich enkele roetdeeltjes in het kaarsvet bevinden. Eenzelfde fenomeen treedt op in een nog wat populairder studie object: een glas cognac. Aan de rand van het glas bevindt zich een dunne laag vloeistof (de meniscus). Uit de cognac verdampt continu alcohol, zowel uit deze vloeistoflaag als uit het midden van het glas. De alcohol, die uit de dunne laag verdampt, kan echter niet zo snel vervangen worden door verse alcohol uit de bulk van de vloeistof als de alcohol die uit het midden van het glas verdampt. In de vloeistoffilm is de concentratie alcohol dus lager, en aangezien alcohol de structuur van het interface licht verstoort, is de oppervlaktespanning hier dus juist hoger. Vloeistof zal opgetrokken worden tegen de rand van het glas. Dit gaat net zolang door tot zich een dikke laag vloeistof bovenaan de meniscus heeft gevormd, die zo zwaar is dat de zwaartekracht deze laag in druppels weer naar beneden trekt. Deze druppels, de tranen in een glas cognac, worden dus gevormd in een continue strijd tussen zwaartekracht en het Marangoni effect.

Wat minder makkelijk te zien in het midden van het glas cognac zijn de rolcellen die aan het grensvlak voorkomen. Deze rolcellen worden gevormd, terwijl er toch geen brandende lont

of een meniscus in de buurt is. Om te begrijpen hoe deze rolcellen gevormd worden, moet men zich een oneindig uitgestrekte plas cognac voorstellen. Uit deze plas verdampt continu alcohol naar de lucht. Overal aan het grensvlak is de concentratie alcohol en dus de oppervlaktespanning gelijk. Stel nu dat op één plek aan dit grensvlak, door een toevallige verstoring, de verdampingsnelheid van alcohol even iets lager is dan in de omgeving, dan zal op die plek de alcohol concentratie aan het interface tijdelijk iets toenemen. De oppervlaktespanning wordt hiermee dus iets lager, en de vloeistof wordt van deze plek langs het interface opzij getrokken. Hiermee komt dus cognac uit de diepte van de plas naar het interface, en deze cognac heeft een nog hogere concentratie alcohol, aangezien hieruit minder alcohol verdampt is. De stroming zal dus versterkt worden, en er kunnen zich rolcellen vormen in de vloeistof. Dit type stroming, dat wordt veroorzaakt door toevallige verstoringen, wordt microconvectie genoemd. Stroming, die veroorzaakt wordt doordat de concentratie of de temperatuur niet homogeen verdeeld is, zoals in het voorbeeld met de kaars of de tranende cognac, wordt macroconvectie genoemd.

Microconvectie treedt niet altijd op. Dit hangt af van veel verschillende factoren, zoals de richting waarin de overdracht van stof van de ene naar de andere fase optreedt, de viscositeit (stroperigheid) van de vloeistof, en de diffusiecoëfficiënt van de stof die overgedragen wordt. Microconvectie en in mindere mate ook macroconvectie worden belemmerd door een ander effect, het Plateau-Marangoni-Gibbs effect. Dit effect treedt op, wanneer zich in de vloeistof oppervlakreactieve stoffen bevinden, zoals zepen, eiwitten, of vetten. Deze oppervlakreactieve stoffen worden gekenmerkt door twee eigenschappen. Ten eerste verlagen ze al in kleine concentraties de oppervlaktespanning significant, en ten tweede duurt het relatief lang voor deze stoffen zich verdeeld hebben tussen het grensvlak en de vloeistof. Wanneer deze stoffen zich in een grensvlak bevinden en er zich een beweging aan het grensvlak voordoet, dan zullen deze stoffen met de beweging meegaan. Er ontstaat dus een 'schone' plek met een lage concentratie aan deze stoffen, waar de oppervlaktespanning hoog is. De concentratie-gradiënt van de oppervlakreactieve stof zorgt dan voor een oppervlaktespanninggradiënt en daarmee een kracht die tegen de beweging in is gericht. De beweging wordt gedempt en dit wordt het Plateau-Marangoni-Gibbs effect genoemd.

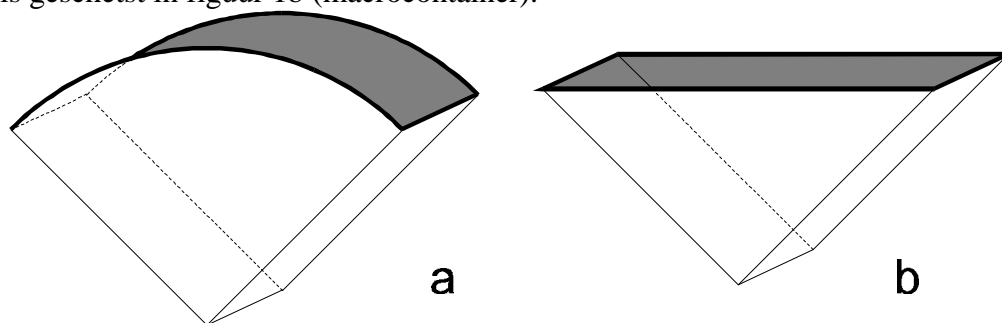
Microconvectie kan van belang zijn voor processen waarbij een stof van de ene fase naar de andere wordt overgedragen, zoals bijvoorbeeld bij destillatie en extractie. De bovenbeschreven rolcellen kunnen door stofoverdracht veroorzaakt worden, maar kunnen op hun beurt deze stofoverdrachtprocessen ook versnellen. De stroming zal de vloeistof en het gas immers beter mengen, waardoor de stofoverdracht sneller kan verlopen. Voor de chemisch technoloog is het van belang te weten hoe groot de versnelling van die stofoverdracht is, zodat er bij het ontwerp van apparatuur (destillatie- en extractiekolommen) rekening mee gehouden kan worden. Naast de vergroting van stofoverdracht door het beter mengen van de vloeistof (vergroting stofoverdrachtscoëfficiënt), kan Marangoni convectie ook de vorm van het grensvlak beïnvloeden (stofoverdragend oppervlak). Aan dit laatste is in dit proefschrift geen aandacht besteed.

Om te kunnen onderzoeken hoe de stroming als gevolg van het Marangoni effect is, en welke invloed deze stroming op de concentratieverdeling heeft, is het gewenst deze stromingen

en concentratie verdelingen te visualiseren. In wat dikkere vloeistofflagen (~ 1 cm) is dit goed mogelijk door tracerdeeltjes aan de vloeistof toe te voegen en de concentratieverdeling te bekijken met interferometrie. Interferometrie is een optische techniek waarmee de brekingsindex van een vloeistof bepaald kan worden. Aangezien de brekingsindex van de concentratie afhangt, kan zo een concentratieverdeling in de vloeistof gereconstrueerd worden. Deze techniek wordt in hoofdstuk 2 nader toegelicht.

Het probleem van de wat dikkere vloeistofflagen is dat er behalve Marangoni convectie ook een ander type stroming optreedt, de zogenaamde Rayleigh convectie. Concentratieverschillen veroorzaken namelijk niet alleen oppervlaktespanningverschillen, maar ook dichtheidsverschillen. Aangezien zwaardere vloeistof onder de invloed van zwaartekracht naar beneden beweegt en lichtere vloeistof naar boven, kan stroming gaan optreden. Als voorbeeld kan gedacht worden aan stromingen in een pan met water, die van onder verhit wordt. Hete vloeistof is licht en stijgt op, terwijl koudere vloeistof naar de bodem van de pan zakt. Deze dichtheidsgedreven stromingen treden niet op in de dunne vloeistoffilms die voorkomen in veel destillatiekolommen en extractiekolommen, maar deze films zijn zo dun dat de stroming erin niet zichtbaar gemaakt kan worden. Rayleigh convectie treedt wel op in de wat dikkere films, die nodig zijn om de stroming te visualiseren. Om deze dichtheidsgedreven stromingen toch uit te schakelen, en zo alleen de Marangoni convectie te bestuderen, zijn voor dit onderzoek enkele experimenten in microzwaartekracht uitgevoerd. Door experimenten uit te voeren aan boord van sondeerraketten, die in vrije val door de ruimte bewegen, wordt de zwaartekracht en daarmee de dichtheidsgedreven stroming geminimaliseerd.

In **hoofdstuk 2** worden deze microzwaartekracht experimenten gedetailleerd beschreven. In plaats van met cognac is er voor gekozen experimenten uit te voeren met het systeem aceton-water, waarbij aceton verdampt in schone lucht. Een oplossing van aceton in water werd daarbij ingebracht in V-vormige containers, waarbij het vrije grensvlak verschillende vormen had. Deze vormen waren zodanig gekozen dat er micro- of macroconvectie op zou treden. Een voorbeeld van een container, waarin microconvectie op zal treden, is geschetst in figuur 1a (microcontainer), en een voorbeeld van een container, waarin macroconvectie op zal treden, is geschetst in figuur 1b (macrocontainer).



figuur 1 a. Voorbeeld van een microcontainer. b. Voorbeeld van een macrocontainer. Het vrije grensvlak is grijs geschetst. Alle overige zijden van de container worden gevormd door kwarts glas. Aceton verdampt door het vrije grensvlak.

Het rolcelpatroon in de microcontainers gedurende het begin van het microzwaartekrachtexperiment bleek anders te zijn dan dat in de macrocontainers. Op het eind van het experiment zag het stromingspatroon in alle containers er echter hetzelfde uit. Twee grote rolcellen hadden zich gevormd, die vloeistof met een hoge aceton-concentratie uit de punt van de container door het midden naar het grensvlak transporteerden. Bij de macrocontainers vormden die twee rolcellen zich vrijwel onmiddellijk, terwijl bij de microcontainers eerst een rolcelpatroon bestaande uit vier rolcellen werd gevormd, dat na een bepaalde tijd, die afhankelijk was van de grootte van de container, overging in het rolcelpatroon bestaand uit twee rolcellen.

Naast een beschrijving en een verklaring van de resultaten van de microzwaartekracht experimenten, wordt in hoofdstuk 2 ook een vergelijking gemaakt met experimenten in een normaal zwaartekrachtsveld. In **hoofdstuk 3** wordt vervolgens beschreven hoe een rekenmodel is gemaakt, waarmee de stroming in de V-vormige containers wordt beschreven. Dit rekenmodel, waarbij de fundamentele vergelijkingen die het systeem beschrijven numeriek worden opgelost, geeft resultaten, die op veel punten lijken op de resultaten van de experimenten. Enkele verschillen blijven bestaan, en die kunnen voor een deel worden teruggevoerd op het niet modelleren van het Plateau-Marangoni-Gibbs effect. Dit effect is moeilijk te modelleren, omdat de grootheden die bepalen hoe groot het effect is, nauwelijks experimenteel te bepalen zijn. In de experimenten is het Plateau-Marangoni-Gibbs effect veroorzaakt door kleine spoortjes vervuiling, die ondanks rigoureuze schoonmaakprocedures aanwezig waren tijdens de experimenten. Uit welke stof de vervuiling bestond, en in welke concentratie de stof voorkwam, is echter niet bekend.

Kwalitatief gaf de modellering in hoofdstuk 3 echter veel vertrouwen, en dit is met name te danken aan het feit dat de gasfase ook volledig in de modellering werd meegenomen, iets wat dusver in soortgelijke gevallen in de literatuur nauwelijks is gebeurd. Daarom is dit model in **hoofdstuk 4** gebruikt om te voorspellen hoe stofoverdracht door het Marangoni effect beïnvloed zal worden als functie van verschillende fysische parameters. Tevens is hierbij een vergelijk gemaakt met resultaten die in de wetenschappelijke literatuur gerapporteerd zijn. De resultaten van het model blijken veel inzicht te geven in de mechanismen, die van invloed zijn op het Marangoni effect en op de vergroting van stofoverdracht door dit Marangoni effect. Eén van de belangrijkste resultaten is de bevinding dat de vergroting van stofoverdracht het grootst is, wanneer gas- en vloeistoffase ongeveer een even grote rol spelen bij de bepaling van de snelheid van stofoverdracht (ofwel: wanneer het Biot getal ongeveer gelijk is aan 1). Dit resultaat wordt met een semi-kwantitatief model ondersteund.

Hoofdstuk 5 vormt een apart gedeelte van dit proefschrift. In dit hoofdstuk wordt een studie beschreven, waarin onderzoek wordt gedaan naar de mogelijkheid dat Marangoni convectie optreedt tijdens de kristallisatie van eiwitten.

Om de biologische werking van eiwitten te kunnen bepalen, dient de driedimensionale moleculaire structuur van deze eiwitten worden vastgesteld. Hiervoor is röntgendiffractie vaak de enig mogelijke techniek. Deze techniek werkt alleen maar goed als er goede kristallen van

het eiwit beschikbaar zijn. De kristallisatie van eiwitten is vaak de limiterende stap bij de opheldering van een driedimensionale eiwitstructuur.

De kristallisatie van eiwitten uit een oplossing is vaak meer een kunst dan een wetenschap. Hiertoe wordt eiwit opgelost in een oplossing van enkele microliters bestaande uit veel verschillende componenten. Eén van deze componenten is de precipitant, bijvoorbeeld een zout of een organisch oplosmiddel. Door de concentratie van deze precipitant te verhogen kunnen kristallen van het eiwit in de oplossing ontstaan. Niet elk experiment levert kristallen, maar zelfs als deze kristallen wel groeien, dan zijn ze niet altijd perfect. Een mogelijke oorzaak voor imperfectie vormen stromingen, die optreden als gevolg van dichtheidsgradiënten in de oplossing. Daarom worden eiwitkristallisaties soms uitgevoerd in microzwaartekracht. Echter, het Marangoni effect kan ook in microzwaartekracht voor ongewenste stromingen zorgen, en de vraag of dit Marangoni effect ook optreedt tijdens eiwitkristallisatie is het onderwerp van dit hoofdstuk. Hiertoe is een uitvoerige literatuurstudie gedaan, zijn enkele laboratoriumexperimenten uitgevoerd, en is een microzwaartekracht experiment opgezet. Tevens zijn enkele rekenmodellen ontwikkeld, die aangeven in welk type eiwitkristallisatiesysteem de kans op Marangoni convectie het grootst is. Alle aspecten van dit onderzoek zijn in hoofdstuk 5 beschreven. De kans op en de intensiteit van het optreden van het Marangoni effect is klein, onder andere vanwege het optreden van het Plateau-Marangoni-Gibbs effect en het vormen van gedenameerd eiwit op het grensvlak van de eiwitoplossing. Algemene conclusies, geldig voor elk eiwitkristallisatie systeem, bleken niet te trekken, en vervolgonderzoek is nodig om tot betere voorspellingen te komen.

In de **epiloog**, tenslotte, wordt het onderzoek in retrospectief bekeken, en worden suggesties voor verder onderzoek gedaan.



Me and my rocket.....