



Doctoral Thesis

Investigation of deposition and adsorption on solid-liquid interfaces through optical waveguide lightmode spectroscopy

Author(s):

Kroslak, Marek

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005244118> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Doctoral Thesis ETH No. 16580

**INVESTIGATION OF DEPOSITION AND ADSORPTION ON SOLID-LIQUID
INTERFACES THROUGH OPTICAL WAVEGUIDE LIGHTMODE
SPECTROSCOPY**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by

Marek Kroslak
MSc. Slovak Technical University, Bratislava 2000
born on December 5, 1976
citizen of Slovakia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Morbidelli, examiner
Dr. J. Sefcik, co-examiner
Dr. R. Liardon, co-examiner

Zurich 2006

Abstract

Deposition of dissolved or suspended material from liquids at solid surfaces is present in various applications occurring not only in chemical process technologies, but also in many food, biomedical, environmental and mineral processing industries. Control of deposition phenomena through appropriate design of surface properties has been subject of much interest in recent years. For example, desire to properly control interfacial interactions governing the deposition is a long-lasting aim in medicine, where fouling resistant or deposition selective surfaces are of crucial importance for biocompatibility among various artificial surfaces and natural tissues. Sensors based on reflectance techniques, such as optical waveguide lightmode spectroscopy (OWLS), are among primary tools for studying deposition phenomena at nanometer scale and in real time, allowing one to obtain detailed insight into mechanisms governing the deposition process.

The main focus of the previous research work on deposition of biomolecules and biopolymers was on control of deposition at ambient temperature through various surface modifications. However, only very limited investigations of deposition at the elevated temperatures have been made. The aim of this work is to gain further understanding into the early stages of deposition occurring during the thermal treatment of various biologically based liquid systems, which are subject of fouling in industrial evaporators. OWLS was used as a tool to monitor and quantitatively characterize processes in early stages of deposition. Since many interactions among biomolecules are sensitive to temperature, the ability of OWLS to monitor deposition non-invasively, on-line at elevated temperatures brings novel insights into mechanisms of temperature driven deposition processes.

In the course of this work it was necessary first to understand the temperature response of the OWLS sensor in contact with electrolyte solutions and the stability of various surfaces at elevated temperatures. We also studied adsorption from electrolyte and surfactant solutions on variously modified surfaces at both ambient and elevated temperatures and we obtained measurements of corresponding adsorption and desorption kinetics as well as adsorption isotherms of simple model compounds representing liquid matrices of more complex biomolecular solutions.

β -lactoglobulin is the main protein in the milk whey solution and it is responsible for surface fouling in industrial evaporators during the milk thermal treatment. Kinetics of temperature driven deposition of β -lactoglobulin was measured over a wide range of temperatures, pH and ionic strengths. Activation energies of deposition were determined for pH between 5.5 and 7.4 and the observed trends were explained as resulting from interplay of denaturation and aggregation kinetics of β -lactoglobulin.

In the next part of this work we investigated temperature driven deposition from coffee extracts obtained by hot extraction of roasted coffee beans, containing a complex mixture of polysaccharides, melanoidines, proteins and organic acids. Such extracts cause intensive fouling in industrial evaporators which has significant effects on operating costs in production of soluble coffee, so that better understanding of the fouling mechanism could help to further optimize the evaporation process. Various surfaces were used to investigate the influence of the surface material on fouling process. Effects of the extract composition were examined over a wide range of temperatures and the measured activation energies indicated that different deposition mechanisms operate in concentrated and diluted extracts, respectively. This difference was also observed in bulk aggregation monitored by static light scattering. In addition to OWLS, we also used gravimetry to follow fouling processes over a longer time frame, where deposition rates observed by gravimetry were found to be in good agreement with those measured by OWLS at shorter deposition times.

Zusammenfassung

Die Ablagerung gelöster bzw. suspendierter Stoffe aus Flüssigkeiten an festen Oberflächen spielt in vielen Prozessen der chemischen sowie der Nahrungsmittel-, biomedizinischen, Umwelt- und mineralverarbeitenden Industrie eine wichtige Rolle. Besonderes Interesse galt in jüngerer Zeit der gezielten Beeinflussung von Ablagerungsvorgängen durch eine geeignete Gestaltung der Oberfläche. Beispielsweise ist die Biokompatibilität verschiedener künstlicher Oberflächen und natürlicher Gewebe entscheidend von der Resistenz gegen bzw. Selektivität für bestimmte Ablagerungen abhängig. Folglich ist man unter anderem in der Medizin seit langem bemüht, Wechselwirkungen von Akkumulationsvorgängen an Grenzflächen zu beherrschen. Echtzeitmessungen von Ablagerungsvorgängen im Nanometerbereich erlauben gezielte Einblicke in die Mechanismen von Ablagerungsvorgängen und sind mit Reflektionssensorik wie der Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy (OWLS) möglich.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Forschungsarbeit zur Ablagerung von Biomolekülen und Biopolymeren bildete die Charakterisierung der Ablagerung auf verschiedenen Oberflächen bei Umgebungstemperatur, weshalb nur wenige Untersuchungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt wurden. In erster Linie sollte das Anfangsstadium von Ablagerungsprozessen erkundet werden, die bei thermischer Behandlung von Flüssigkeiten biologischen Ursprungs zu Verkrustungen in industriellen Verdampfern führen. OWLS diente als Online-Messwerkzeug zur quantitativen Charakterisierung des Anfangsstadiums solcher Prozesse. Da viele Wechselwirkungen zwischen Biomolekülen temperaturempfindlich sind, erlaubt die nicht-invasive Verfolgung von Ablagerungsvorgängen mittels OWLS neue Einblicke in die Mechanismen thermisch induzierter Ablagerungsprozesse.

Im Zuge dieser Arbeit war zuerst das Antwortverhalten des Sensors in Kontakt mit den eingesetzten Elektrolytlösungen und die Temperaturstabilität der verwendeten Oberflächen zu klären. Die Adsorption von Elektrolyten und Tensiden bezüglich der zu untersuchenden Oberflächen wurde sowohl bei Umgebungs- als auch bei erhöhter Temperatur studiert. Die entsprechenden Messungen lieferten neben den Adsorptionsisothermen auch die Kinetik der Adsorption und Desorption ausgewählter Modellkomponenten, die die Zusammensetzung der realen, mit Biomolekülen beladenen Lösungen repräsentieren sollten.

β -Lactoglobulin als Hauptbestandteil von Milchserum wird für Ablagerungen in industriellen Verdampfern bei der Milchverarbeitung verantwortlich gemacht. Die Kinetik der thermisch induzierten Ablagerung von β -Lactoglobulin wurde für einen weiten Bereich von Temperaturen, pH-Werten und Ionenstärken untersucht. Die im pH-Bereich von 5.5 bis 7.4 erhaltenen Aktivierungsenergien der Ablagerung wurden als Resultat des Zusammenspiels der Denaturierungs- und Aggregationskinetik von β -Lactoglobulin erklärt.

Ein weiterer Teil der Arbeit widmete sich der thermisch induzierten Ablagerung von Kaffeextrakten, welche ein komplexes Gemisch von Polysacchariden, Melanoidinen, Proteinen und organischen Säuren darstellen. Solche Extrakte gerösteter Kaffeebohnen rufen bei ihrer Verarbeitung zu löslichem Kaffee starke Verkrustungen in industriellen Verdampfern hervor. Daher kann ein besseres Verständnis der Ablagerungsmechanismen zur Optimierung des Trocknungsprozesses und der Betriebskosten beitragen. Verschiedene Oberflächen wurden eingesetzt, um deren Einfluss auf den Ablagerungsprozess zu untersuchen. Aktivierungsenergien wurden für verschiedene Extraktkonzentrationen in einem weiten Temperaturbereich ermittelt. Diese lassen darauf schließen, dass unterschiedliche Ablagerungsmechanismen für konzentrierte bzw. verdünnte Extrakte vorherrschen, was durch Lichtstreuungsmessungen der Volumenaggregation bestätigt werden konnte. Die mittels Gravimetrie über einen langen Zeitbereich aufgenommenen Ablagerungsmengen korrespondierten gut mit den durch OWLS bestimmten initialen Ablagerungsraten.