ALTERNATOR
Misliti znanost.

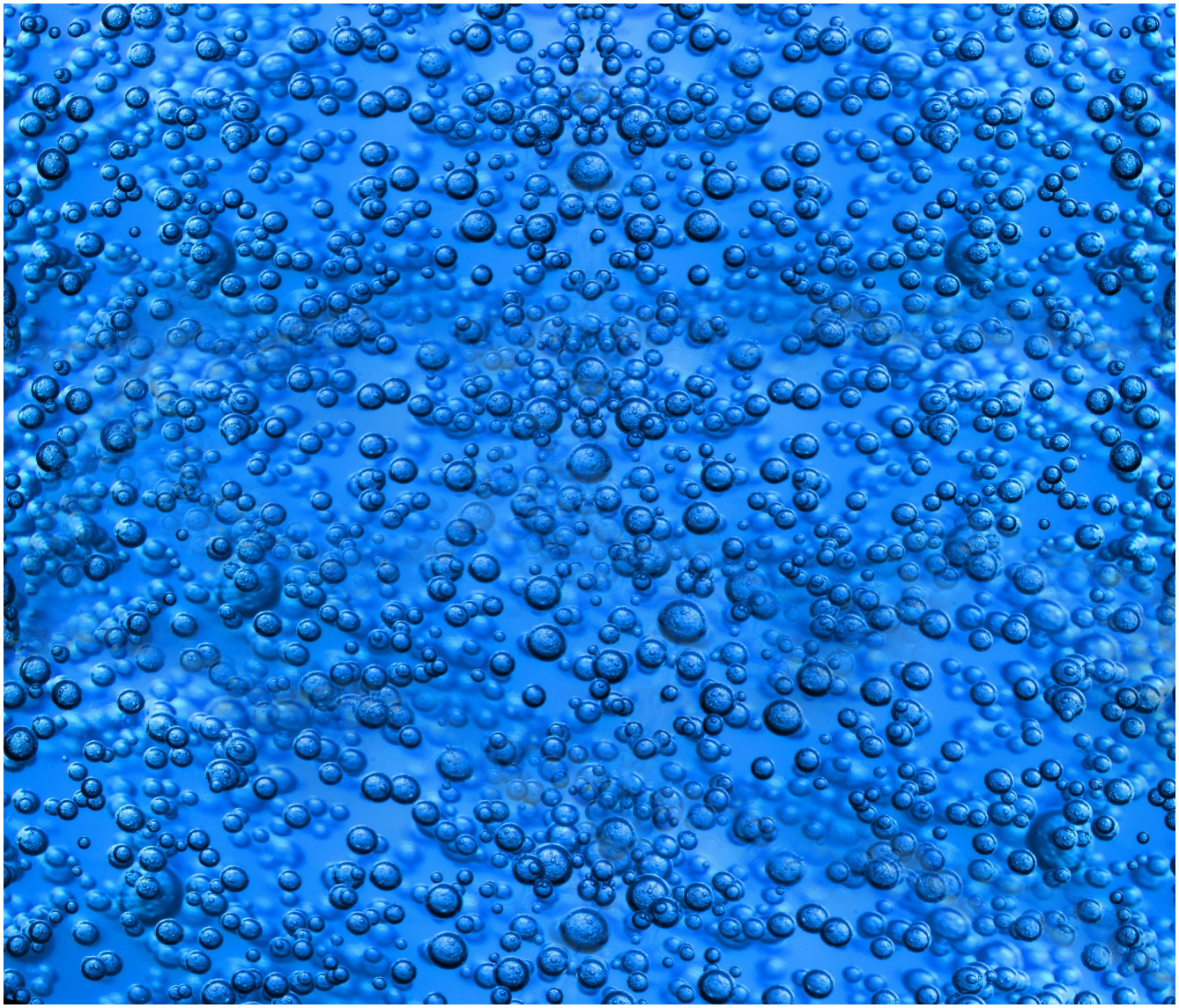
Skrivnostni nanomehurčki

31. 8. 2023

Number: 28/2023

Author:

- Matej Kanduč



Računalniška obdelava: Katja Bidovec

Mehurčki, kroglaste plinske praznine v kontinuumu vode, so sestavni del našega vsakdana. Pojavljajo se povsod tam, kjer se plini srečajo s tekočinami. Lahko bi si naivno mislili, da o njih vemo praktično vse in da

prelomnih inovacij ni več mogoče pričakovati. A vendar smo v zadnjih dveh desetletjih priča izjemnemu porastu tako akademskega kot industrijskega zanimanja za mehurčke nanoskopskih dimenzij v vodnih medijih. Gre za mehurčke, manjše od enega mikrometra, ki se jih je prijelo ime nanomehurčki (angl. *nanobubbles*).

Industrijski interes za nanomehurčke izhaja predvsem iz dejstva, da se ti zaradi svoje majhnosti v veliki meri izognejo dvigovanju zaradi vzgona in tako ostanejo ujeti v vodi zelo dolgo. Milimetrski mehurček se dvigne za meter višine v nekaj sekundah, mikrometrski pa potrebuje za isti dvig kar nekaj dni. Vbrizgavanje kisikovih nanomehurčkov v vodo naj bi tako zagotovilo znatno povečanje razpoložljivega kisika, bodisi za potrebe kmetijstva in ribogojstva bodisi za aerobno bakterijsko presnovo. Ozonski nanomehurčki imajo tudi baktericidne lastnosti, zaradi česar bi jih potencialno lahko uporabljali v zobozdravstvu in pri razkuževanju kopalnih bazenov. Obetavni rezultati se nakazujejo tudi pri uporabi nanomehurčkov pri flotaciji. Pri tem pojavu se večje nepolarne molekule in majhni delci, ki so prisotni v vodi, nakopičijo na površini mehurčkov, kar omogoča čiščenje odpadnih voda, izločanje mineralnih delcev iz vode in recikliranje papirja. Prekrivanje površin z nanomehurčki lahko preprečuje neželeno nalaganje nečistoč. Površina nanomehurčkov ima tudi katalitične lastnosti za nekatere kemijske reakcije, torej lahko nanomehurčki služijo tudi kot učinkoviti katalizatorji, saj imajo veliko površino glede na prostornino. Posebno zasnovane nanomehurčke, odete v lipidni sloj, pa se uporablja kot kontrastno sredstvo pri ultrazvočni diagnostiki, proučujejo pa se tudi za terapevtske namene, in sicer kot sistemi za doziranje in dostavo zdravil v človeškem telesu.

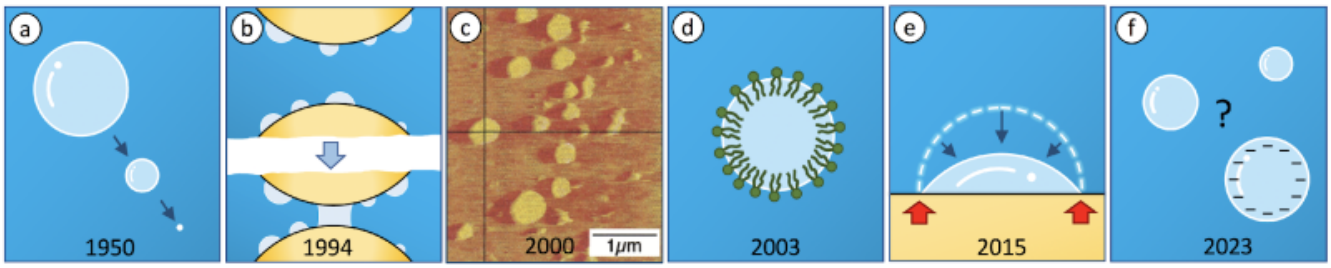
Glede na navidezno zrelost industrije nanomehurčkov morda preseneča dejstvo, da se akademska sfera ukvarja predvsem z vprašanjem, ali vsi ti nanomehurčki sploh obstajajo. In če obstajajo, kako jim uspe preživeti. Njihov obstoj se namreč zdi paradoksalen. Zakaj je tako? Ena od težav je, da je proste in gibajoče se nanomehurčke v vodi težko zaznati in neizpodbitno dokazati, da gre dejansko za mehurčke, napolnjene s plinom, in ne za kakšne druge strukture, kot so npr. kapljice, lipidni agregati, trdi delci ali druge nečistoče. Po drugi strani pa splošna termodinamika pravi, da majhni mehurčki ne morejo doseči stabilnega ravnovesja. V tem prispevku si bomo ogledali, kaj o tem pravijo fizikalne teorije in kakšno je trenutno stanje v tej raziskovalni panogi.

Zakaj nanomehurčki ne bi smeli obstajati?

Globlje temeljno razumevanje mehurčkov se je začelo v petdesetih letih prejšnjega stoletja s slovitimi raziskavami ameriškega fizika Miltona S. Plesseta (1908–1991). Plesset je bil velik strokovnjak na področju mehanike tekočin in jedrske tehnike, njegovi prelomni prispevki pa so določili nove smernice takratnih raziskav. S sodelavcem Epsteinom sta leta 1950 napisala znameniti članek (https://doi.org/10.1063/1.1747520) o usodi mehurčkov v vodi. Ugotovila sta, da je ključni mehanizem, ki poganja dinamiko mehurčka, površinska napetost vode, ki v mehurčku ustvari t. i. Laplaceov tlak (https://en.wikipedia.org/wiki/Laplace_pressure) , ki je tem večji, čim manjši je mehurček.

Mehurček s polmerom 100 nm ima notranji tlak, ki je približno 15-krat večji od atmosferskega. Zaradi visokega tlaka je plin v mehurčku lahko v ravnovesju z raztopljenim plinom v vodi le, če je voda prenasičena s plinom glede na zunanji tlak. Vendar se kaže, da to ravnovesje ni stabilno. Mehurček, ki je le malenkost večji od ravnovesne vrednosti pri dani koncentraciji raztopljenega plina, bo imel malenkost premajhen notranji tlak, da bi kljuboval dotoku raztopljenega plina iz okolice, zato bo začel rasti. S tem bo njegov tlak padal, kar bo botrovalo vse intenzivnejši nadaljnji rasti mehurčka. Vzpostavi se torej pozitivna povratna zanka, ki vodi do neomejene rasti mehurčka, ki bo naposled zaradi vzgona splaval na površje in počil. Ravno nasprotna usoda pa doleti mehurček, ki je le malo manjši od ravnovesne velikosti. V tem

primeru bo previsok notranji tlak izrival plin iz mehurčka v vodo, kar bo povzročilo krčenje. Usoda majhnih mehurčkov, torej nanomehurčkov, je, da se bodo popolnoma raztopili (Slika 1a). Epstein in Plesset sta izračunala, da je čas raztapljanja tem krajši, čim manjši je mehurček. Iz vsakodnevnih izkušenj vemo, da so veliki, s prostim očesom vidni mehurčki dokaj dolgoživi. Verjetno smo vsi že opazili pojav, ko na kozarcu hladne vode med segrevanjem na sobno temperaturo nastanejo mehurčki, saj sta kisik in dušik manj topna pri višjih temperaturah. Ti zračni mehurčki lahko nato preživijo od nekaj ur do nekaj dni, preden se prav počasi raztopijo. V nasprotju z velikimi mehurčki pa bi se nanomehurčki po tem izračunu morali raztopiti v nekaj tisočinkah ali celo milijoninkah sekunde po nastanku. Plessetova teorija je dobro razložila obnašanje velikih mehurčkov, medtem ko nanomehurčkov ni bilo mogoče opazovati s takratnimi metodami, saj so premajhni, da bi jih lahko videli z običajnim optičnim mikroskopom. Prepričanje, da nanomehurčkov ni, je zato postalo sprejeto in dobro utemeljeno načelo, ki je obveljalo nadaljnjega pol stoletja.



Slika 1: Zgodovinski pregled ključnih spoznanj o nanomehurčkih. (a) Konvencionalna teorija Epsteina in Plesseta pravi, da bi se morali nanomehurčki hipoma raztopiti. (b) Meritve privlačnih sil dolgega dosega, izmerjene med hidrofobnimi površinami, vodijo do hipoteze o dolgoživih nanomehurčkih na površinah. Ko se površini približata, se mehurčki zlijejo v zračni tunel, ki vleče površini skupaj. (c) Prve slike nanomehurčkov, narejene z mikroskopom na atomsko silo. [Z dovoljenjem povzeto iz Ishida idr. (https://doi.org/10.1021/la000219r) Avtorske pravice 2000 American Chemical Society.] (d) Prva uporaba majhnih lipidno odetih mehurčkov kot ultrazvočno kontrastno sredstvo. (e) Pripenjanje kontaktne linije razloži trajne in dolgožive nanomehurčke na površinah. (f) Prosti nanomehurčki danes ostajajo odprt problem.

Ko se vse postavi na glavo

Narava je marsikdaj polna presenečenj. V začetku osemdesetih let prejšnjega stoletja se je predstava o nanomehurčkih prvič nekoliko zamajala, ko sta kanadska raziskovalca Bruce Johnson in Robert Cooke v morski vodi odkrila (https://dx.doi.org/10.1126/science.213.4504.209) mehurčke s premeri manj kot 1 μm, ki so bili stabilni več ur. Bili so ravno še dovolj veliki, da sta jih lahko slikala z optičnim mikroskopom. Dolgoživost sta si razlagala s tem, da na mehurčkih iz prisotnih organskih molekul, ki jih najdemo v morski vodi, nastane površinski film. Odkritje je bilo pomembno predvsem z vidika, da oceanska voda vsebuje večjo količino nanomehurčkov, kar je pozneje denimo pomagalo razložiti anomalije v akustičnih signalih mornariških sonarjev. Razumevanje nanomehurčkov se je popolnoma spremenilo, ko so raziskovalci v devetdesetih letih merili privlačne sile med hidrofobnimi površinami v vodi. Te sile so bile presenetljivo dolgega dosega, in sicer tudi do enega mikrometra. Niso se zvezno spreminjale z razdaljo med površinama in niso bile popolnoma ponovljive, pač pa v vsakem poskusu malo drugačne. Phil Attard z Avstralske nacionalne univerze v Canberri je s sodelavci podal hipotezo, da morajo biti na hidrofobnih površinah majhni plinski mehurčki (https://doi.org/10.1021/j100085a029) . Ko se dva mehurčka z nasprotnih površin stakneta, se zlijeta v zračni tunel, ki zaradi kapilarnih sil vleče površini skupaj, kar ustvari privlak (Slika 1b). Danes vemo, da je to dejansko poglavitni mehanizem daljnosežne hidrofobne sile med razsežnimi

nepolarnimi površinami v vodnih medijih. Hipoteza o površinskih nanomehurčkih je tako sicer pojasnila daljnosežni hidrofobni privlak, a je s tem ustvarila nov problem: dolgožive nanomehurčke na površinah.

Attardova hipoteza je takoj naletela na številne kritike. Eksperimentalni ugovori so se sklicevali na takratne poskuse s sipanjem nevtronov, ki niso zaznali mehurčkov na površinah, teoretični očitki pa so se opirali na kategorično napoved Epsteina in Plesseta, da bi se morali nanomehurčki v trenutku raztopiti. V tistih letih si je pot k proučevanju mehkih površin utiral mikroskop na atomsko silo, s katerim je bilo mogoče mikroskopirati površine z nanometrsko ločljivostjo. Končno je leta 2000 nekaj neodvisnim eksperimentalnim skupinam po svetu uspelo ustvariti prve slike nanomehurčkov (https://doi.org/10.1021/la000219r) na hidrofobnih površinah (Slika 1c). Trajalo je sicer še nekaj let, da je bilo mogoče z dodatnimi tehnikami dokazati, da gre dejansko za mehurčke, napolnjene s plinom, in ne za kapljice in druge nečistoče – kar se je sicer v nekaterih primerih izkazalo za utemeljen sum.

Nanomehurčki, pritrjeni na površine, torej dejansko obstajajo. Zdeli pa so se nenavadni, saj so imeli kar nekaj nepričakovanih lastnosti. Ne samo da so bili izredno dolgoživi, tipično so imeli tudi zelo majhen omočitveni kot (https://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle) (tj. kot, ki ga mehurček oklepa s podlago in vodo v njunem stičišču), kar pomeni, da so bili ploski. Prisotni so bili pretežno na hidrofobnih površinah ter stabilni le v vodi, ne pa tudi v drugih tekočinah. Odkritje nanomehurčkov je močno zamajalo temeljno razumevanja fizike tekočin. Postalo je jasno, da je sloviti izračun Epsteina in Plesseta, ki sicer sloni na trdnih fizikalnih temeljih in je bil nenazadnje preverjen in dopolnjen s strani številnih učenjakov, preveč idealiziran. Realne razmere so precej bolj kompleksne in večplastne: voda denimo ni čista, pač pa so v njej raztopljeni ioni in nečistoče, površine sten niso gladke, nanomehurčki se pretežno pojavljajo v gručah in ne posamično itd. Očitno je ena od – na prvi pogled nepomembnih – nians ključna za to, da nanomehurčkom podaljša življenjski čas za več redov velikosti ali pa jim celo podari večno življenje. Med raziskovalci se je tako začel lov na ta obstranski, a ključni, spregledani mehanizem.

Razrešitev vprašanja površinskih nanomehurčkov

V letih, ki so sledila, se je zvrstilo kar nekaj hipotez, ki pa so bile prej ali slej ovržene. Ključna ideja je prišla iz proučevanja kapljic. Znan je primer posušenih kapljic kave, pri katerih se ostanki kave naberejo na zunanjem robu kapljice in za sabo pustijo obročast madež. To se zgodi zaradi neidealnih lastnosti površine, kot sta hrapavost in kemično heterogena struktura, kar preprečuje, da bi trifazna kontaktna linija kapljice (tj. meja med kapljico, podlago in zrakom) gladko drsela po podlagi. Namesto tega se linija nekje na površini zatakne. Ta pojav imenujemo pripenjanje kontaktne linije, pri čemer zunanji rob kapljice med izhlapevanjem ostaja nepremičen, zmanjšuje pa se njena višina.

Leta 2015 se je nizozemskemu fiziku Detlefu Lohseju in sodelavcem porodila zamisel, da je pripenjanje kontaktne linije (https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.031003) ključno pri nanomehurčkih. Če se to zgodi, se mehurček med raztapljanjem krči tako, da ohranja velikost kontaktne linije, zaradi česar se veča polmer ukrivljenosti, s tem pa se manjša Laplaceov tlak (Slika 1e). Posledica je torej negativna povratna zanka, ki vodi do tega, da se odtok plina zaradi Laplaceovega tlaka in njegov dotok zaradi prenasičenosti prej ali slej izenačita in ustvarita stabilno ravnovesje mehurčka. S pojavom pripenjanja kontaktne linije se da pojasniti tudi zelo majhne omočitvene kote nanomehurčkov. Še več: če tekočina ni prenasičena s plinom in mehurčki ne dosežejo stabilnega ravnovesja, se izkaže, da se zaradi pripenjanja kontaktne linije življenjski čas mehurčkov močno podaljša. Brez pripenjanja kontaktne linije se mehurčki raztopijo v roku nekaj mikrosekund, kot sta napovedala Epstein in Plesset, pripenjanje pa ta čas podaljša na nekaj ur ali celo dni.

Pripenjanje kontaktne linije trenutno velja za temeljni odgovor na vprašanje dolgoživosti površinskih nanomehurčkov, na katerega je znanost čakala približno dve desetletji.

Uganka prostih nanomehurčkov

Kaj pa prosto lebdeči nanomehurčki, torej tisti, ki se prosto gibljejo v vodi? V nasprotju s površinskimi nanomehurčki, za katere je na voljo kakšen ducat standardnih merilnih metod, so za proste nanomehurčke razpoložljive možnosti izrazito okrnjene. Ena od redkih eksperimentalnih tehnik, ki so na voljo za karakterizacijo nanoskopskih delcev v tekočini, je dinamično sipanje svetlobe (https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering) , ki pa ima pomembno omejitev, in sicer t. i. kemijsko slepoto. Iz sipane svetlobe namreč ne moremo z gotovostjo ugotoviti, ali gre za mehurček, kapljico ali trdni delec. Meritve so tako podvržene interpretaciji raziskovalcev. Posledično so bili poskusi z nanomehurčki v preteklosti že obremenjeni z zmotami zaradi kontaminacije in z nekonsistentnimi rezultati.

Glede na trenutne eksperimentalne zmožnosti ne moremo neizpodbitno dokazati niti obstoja niti neobstoja prostih nanomehurčkov. Tako se je v zadnjih nekaj letih znanstvena skupnost, ki se ukvarja z nanomehurčki, razdelila na več taborov (https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101428) . Prvi tabor trdi, da obstajajo nesporni dokazi o obstoju prostih nanomehurčkov v vodi. Drugi tabor enako odločno pravi, da poskusi jasno izključujejo možnost njihovega obstoja oziroma da lahko nanomehurčki obstajajo le, če so odeti v zaščitno prevleko, kot denimo pri kontrastnem sredstvu v ultrazvočni diagnostiki (Slika 1d). Tretji tabor pa je glede načelnega obstoja nanomehurčkov agnostičen. Raziskovalno področje nanomehurčkov se trenutno nahaja sredi razgrete znanstvene razprave, kjer se vrstijo polemike in krešejo mnenja.

Tisti, ki verjamejo v obstoj prostih nanomehurčkov, iščejo mehanizem, ki bi jih stabiliziral. Zadovoljivega odgovora zaenkrat še ni, a ena od perspektivnejših možnosti se nakazuje v električnem naboju površine mehurčkov. Že precej časa je znano, da je površina večine mehurčkov malenkost negativno nabita. Razlogi niso popolnoma znani, največkrat pa naj bi šlo bodisi za adsorpcijo hidroksidnih ionov (OH^-), ki so tudi v čisti vodi vedno prisotni, ali pa za kontaminacijo z nabitimi površinsko aktivnimi molekulami (https://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant) , ki so prav tako neizogibno prisotne v še tako prečiščeni vodi. Negativni naboji lahko zaradi medsebojnega odboja nasprotujejo krčenju površine, kar bi naposled lahko uravnotežilo Laplaceov tlak. Ali se to dejansko lahko zgodi in kako, pa še ni jasno (Slika 1f).

Kje torej smo?

Vse bolj spoznavamo, da so nanomehurčki prisotni povsod okoli nas, vsaj takšni, ki so pripeti na raznih površinah. Odgovorni so za nekatere zelo temeljne naravne pojave, kot je denimo daljnosežni hidrofobni privlak, in za to, da voda zavre, saj služijo kot nukleacijska jedra za nastanek večjih mehurčkov. Iz istega razloga nanomehurčki v hidrofobnih porah našega telesa delujejo kot zametek kompresijske bolezni potapljačev, ki se pojavi pri padcu tlaka.

Nanomehurčki so področje, kjer patenti in uporaba krepko prehitevajo naše temeljno razumevanje. Morda nam res ni treba popolnoma razumeti njihove navidezno čudežne stabilnosti, da bi jih lahko uporabljali. A vendar, bolje ko bomo vedeli, kako in zakaj nastanejo, bolje bomo lahko nadzorovali njihove procese in jih prilagajali za koristne namene. Vsekakor pa je nerazumevanje nanomehurčkov velik problem pri njihovi uporabi na ambicioznih, a tveganih področjih, kot je človeška biomedicina, saj ne vemo, s čim imamo opravka in kaj se z nanomehurčki v telesu dogaja. Zato bi bilo treba čim prej premostiti zevajočo vrzel med industrializacijo in temeljnim razumevanjem. Čeprav se to področje s silovito naglico razvija že več kot dve

desetletji, je jasno, da je pred nami še dolga pot do njegovega popolnega razumevanja.

https://www.alternator.science/en/long/skrivnostni-nanomehurcki/