

Martyna LENARD, Tomasz R. SOSNOWSKI

e-mail: t.sosnowski@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Mikrotensjometryczna analiza zmian aktywności powierzchniowej surfaktantu niejonowego w obecności nanostrukturalnych cząstek mineralnych

### Wstęp

Osadzające się w płucach pyły pochodzące z zanieczyszczonego powietrza oddziałują bezpośrednio na warstwę cieczy pokrywającą wewnętrzną powierzchnię układu oddechowego, co może prowadzić do modyfikacji przebiegu procesów transportowych w płucach i wywoływać negatywne skutki dla zdrowia [Sosnowski, 2006].

Wcześniej prace wykazały, że nanostrukturalne cząstki glinokrzemianów, spotykane jako zanieczyszczenia powietrza w procesach przemysłowych (np. w przetwórstwie kompozytów polimerowych), zmieniają aktywność powierzchniową składników surfaktantu płucnego w specyficzny sposób, uzależniony od stężenia i własności fizykochemicznych cząstek (powierzchni właściwej, kształtu, zwilżalności) [Kondej i Sosnowski, 2013a; 2013b]. W cytowanych badaniach wykorzystujących pomiary napięcia powierzchniowego w układzie wagi *Langmuira-Wilhelmy'ego* lub pulsującego pęcherzyka, wskazano na efekt spadku stężenia surfaktantu w fazie wodnej i na powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz na skutek jego adsorpcji na obecnych w układzie nanostrukturalnych cząstkach stałych, charakteryzujących się wysoką powierzchnią międzyfazową (rzędu kilkudziesięciu m<sup>2</sup>/g).

W niniejszej pracy, poszukując weryfikacji postawionych hipotez, zaproponowano i wstępnie przebadano alternatywną metodę pomiaru zmian napięcia powierzchniowego spowodowanych obecnością cząstek stałych.

### Badania doświadczalne

**Mikrotensjometr igłowy DeltaPi** (Kibron, Finlandia) zastosowany w pracy pozwala na monitorowanie w dłuższych skalach czasowych (od sekund do godzin) zmian ciśnienia powierzchniowego kropli o objętości 0,5÷1 ml. Taka konstrukcja aparatu jest bardzo wygodna w badaniach, które wymagają stosowania drogich lub trudnodostępnych surfaktantów, np. ludzkiego surfaktantu płucnego, pozyskanego na drodze płukania endobronchoskopowego [Miller i in., 2005] lub surfaktantu pochodzenia odzwierzęcego.

Schemat budowy i zasady działania przyrządu przedstawiono na rys.1. Przyrząd jest wyposażony w szklano-teflonową płytkę mieszczącą kilkanaście celek pomiarowych, co umożliwia przeprowadzenie pomiarów dla wielu próbek bez konieczności czasochłonnego demontażu i mycia całego układu. Ułatwia to również szybką kalibrację urządzenia, polegającą na pomiarze napięcia powierzchniowego czystej wody,  $\sigma_{wody}$ . Przyrząd nie ma możliwości termostataowania, stąd pomiary wykonuje się w temperaturze otoczenia.

**Metodyka.** W odróżnieniu od innych metod stosowanych dotąd w badaniach dotyczących aktywności surfaktantu płucnego powierzchnia badana ciecz-gaz jest statyczna, co stanowi znaczne odstępstwo od warunków fizjologicznych [Sosnowski, 2006]. Niemniej jednak wydaje się, że zaproponowana technika może stanowić cenne uzupełnienie doświadczalnej identyfikacji właściwości powierzchniowo czynnych biosurfaktantów umożliwiając badanie efektów trudnych do zmierzenia innymi metodami.

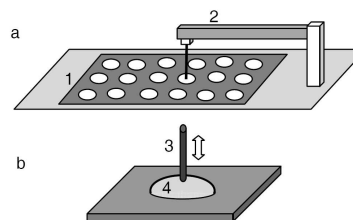
Pomiar bieżącej wartości ciśnienia powierzchniowego,  $\pi_t$  [N/m], zdefiniowany jako

$$\pi_t = \sigma_{wody} - \sigma_t \quad (1)$$

gdzie:

$\sigma_t$  – chwilowa wartość napięcia powierzchniowego w układzie, [mN/m]

odbywał się wg zmodyfikowanej metody *Wilhelmy'ego*.



Rys. 1. Mikrotensjometr igłowy: (a) widok ogólny; (b) zasada działania: 1 – płytka z celkami pomiarowymi, 2 – ramię przetwornika siły, 3 – igła platynowa, 4 – kropla badanej cieczy.

Ze względu na praktycznie punktowy kontakt igły z powierzchnią pomiar jest wolny od wpływu kąta zwilżania powierzchni igły przez ciecz (podobnie jak w metodzie *du Noüy'a*) oraz nie wymaga konieczności korekty wyniku o ciężar cieczy przylegającej do elementu pomiarowego. Niewielka wartość sił kapilarnych działających na igłę (ze względu na mały obwód kontaktu z cieczą) wymaga zastosowania bardzo czułego przetwornika siły.

**Materiały.** W pracy skoncentrowano się na pomiarach o wstępnym charakterze, mających na celu potwierdzenie przydatności przyrządu do planowanych w przyszłości badań z użyciem kosztownych biosurfaktantów. Z tego powodu w charakterze testowego związku powierzchniowo czynnego zastosowano niejonowy surfaktant *Triton X-100* (*Sigma-Aldrich*). Badania wykonano dla 0,1 mM roztworów wodnych (tj. poniżej 50% wartości CMC tego surfaktantu) w mieszkankach z nanostrukturalnymi cząstkami glinokrzemianów (nanogliniek) – hydrofilowych: haloizytu (HN) i bentonitu (PGV) oraz hydrofobowych (modyfikowanych) montmorylonitów: MM1, MM2 i MM3. Charakterystyka tych cząstek była przedmiotem wcześniejszych prac [Kondej i Sosnowski, 2013a].

**Pomiary.** Cząstki mieszano z fazą wodną w proporcjach pozwalających zachować stałe stężenie surfaktantu i różne stężenia nanogliniek (1; 2,5 i 5 mg/ml). Stężenia te są identyczne jak stosowane w cytowanych badaniach i wynikają z obliczonej depozycji płucnej pyłów wdychanych w środowisku pracy. W każdym przypadku monitorowano ciśnienie powierzchniowe w czasie 400÷500 sekund, co pozwoliło na średnią ocenę zmian adsorpcji związku powierzchniowo czynnego na powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz. Każdy wariant pomiaru powtarzano co najmniej dwukrotnie, a uzyskane wyniki poddano obróbce statystycznej. Pomiary wykonano w temperaturze otoczenia wynoszącej  $23 \pm 1$  °C

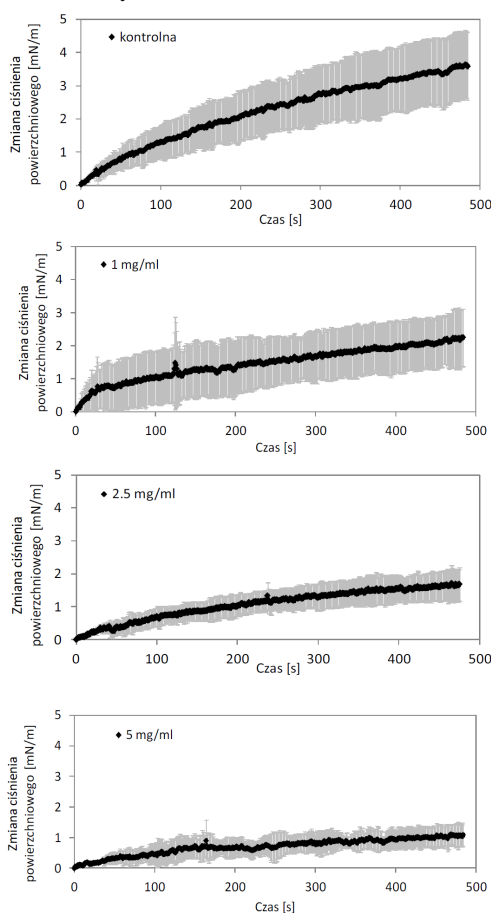
### Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów przedstawiono jako zmiany ciśnienia/napięcia powierzchniowego względem wartości początkowej ( $\pi_0$  lub  $\sigma_0$ ), tj. mierzonej w chwili rozpoczęcia pomiaru:

$$\Delta\pi = \pi_t - \pi_0 = \sigma_{wody} - \sigma_t - (\sigma_{wody} - \sigma_0) = \sigma_0 - \sigma_t \quad (2)$$

Pozwoliło to na wyeliminowanie różnic w wartościach startowych ciśnienia powierzchniowego, wynikających z ewentualnych zmian temperatury w laboratorium. Na rys. 2 przedstawiono wyniki zależności  $\Delta\pi$  od czasu dla różnych stężeń nanorurek haloizytu o powierzchni właściwej około 26 m<sup>2</sup>/g. Z zależności kontrolnej uzyskanej dla 0,1 mM roztworu *Tritonu X-100* nie zawierającego cząstek widoczny jest stopniowy wzrost ciśnienia powierzchniowego (co odpowiada spadkowi napięcia powierzchniowego) w czasie, wska-

zujący na biegnącą adsorpcję surfaktantu. Po upływie około 500 s, napięcie powierzchniowe ulega obniżeniu o wartość około 3,5 mN/m. Obecność cząstek osłabia dynamikę adsorpcji surfaktantu, co przejawia się w wolniejszych zmianach  $\Delta\pi$ , a zatem wolniejszej redukcji napięcia powierzchniowego. Przy stężeniu cząstek na poziomie 1 mg/ml po analogicznym czasie obserwowano obniżenie  $\sigma$  o ok. 2 mN/m, a przy stężeniu 2,5 mg/ml – o ok. 1,5 mN/m, zaś przy stężeniu 5 mg/ml – jedynie o ok. 1 mN/m. Sugeruje to, że wobec wzrastającego stężenia nanorurek glinokrzemianowych w fazie ciekłej stopniowemu spowolnieniu i zmniejszeniu ulega adsorpcja badanego surfaktantu na powierzchni ciec-z-gaz. Można się spodziewać, że przy dalszym wzroście stężenia cząstek napięcie powierzchniowe pozostawałoby na niezmiennym poziomie, a więc proces adsorpcji *Tritonu X-100* na powierzchni cieczy zostałby całkowicie zahamowany.



Rys. 2. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w czasie w obecności nanostrukturalnych cząstek haloizytu. Szare wstęgi ilustrują rozrzut wyników pomiarowych (odchylenie standardowe)

Potwierdzają to wyniki uzyskane w obecności cząstek drugiego hydrofilowego glinokrzemianu, tj. bentonitu, charakteryzującego się budową płytkową i większą powierzchnią właściwą ( $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ). W tym przypadku dla wysokich stężeń cząstek krzywa zmian ciśnienia powierzchniowego  $\Delta\pi(t)$  przechodzi przez maksimum, co wskazuje na zatrzymanie adsorpcji, a następnie spadek aktywności powierzchniowej surfaktantu. Należy zauważyć, że adsorpcja związku powierzchniowo czynnego na powierzchni międzyfazowej ciec-z-gaz jest wynikiem dążenia do osiągnięcia równowagi termodynamicznej w układzie faza ciekła-powierzchnia rozdziału faz, a więc ustaje w momencie, gdy znika siła napędowa dla tego procesu. Aby tak się stało, musi dojść bądź do obniżenia stężenia surfaktantu w głębi cieczy (co może zostać osiągnięte np. na drodze wiązania molekuł surfaktantu na powierzchni cząstek lub agregacji molekuł prowadzącej do spadku aktywności powierzchniowej) bądź do istotnej zmiany stanu termodynamicznego warstwy powierzchniowej

(np. na skutek wbudowywania się w nią nanocząstek). Niezależnie od mechanizmu, którego na tym etapie badań nie można jednoznacznie określić, występuje widoczne zaburzenie zmian wartości napięcia powierzchniowego wywołane obecnością cząstek mineralnych. W szerszym kontekście prowadzonych badań, obejmujących związek między fizykochemią surfaktantu płucnego i transportem płucnym, uzyskane wyniki sugerują potencjalnie niekorzystny wpływ wdychanych cząstek na zdrowie, potwierdzając tym samym wnioski z wcześniejszych prac [Sosnowski i in. 2000; Kondej i Sosnowski, 2013a].

Syntetyczne dane pozwalające na porównanie wpływu wszystkich badanych cząstek przy różnych stężeniach zestawiono w tab. 1 w formie wartości  $\Delta\pi_{200}$ , tj. zmian ciśnienia powierzchniowego rejestrowanego po czasie 200 s.

Tab. 1. Zmiana ciśnienia powierzchniowego  $\Delta\pi_{200}$  [mN/m] (po czasie 200 s)

| Stężenie cząstek, [mg/ml] | Rodzaj wprowadzonych nanostrukturalnych cząstek mineralnych |               |                |                |                |
|---------------------------|---|---------------|----------------|----------------|----------------|
|                           | haloizyt  | bentonit      | MM1            | MM2            | MM3            |
| 1                         | $1,3 \pm 0,8$   | $2,1 \pm 0,9$ | $-1,3 \pm 0,1$ | $-3,2 \pm 0,3$ | $-2,1 \pm 0,3$ |
| 2,5                       | $1,0 \pm 0,3$   | $2,1 \pm 0,2$ | $-4,2 \pm 0,4$ | $-4,6 \pm 0,1$ | $-2,5 \pm 0,1$ |
| 5                         | $0,7 \pm 0,3$   | $1,3 \pm 3,8$ | $-2,7 \pm 0,1$ | $-5,4 \pm 0,3$ | $-2,5 \pm 0,1$ |

Wartość kontrolna dla czystego surfaktantu:  $2,06 \pm 0,61$

Ujemne wartości zmian  $\pi$  uzyskane dla cząstek hydrofobowych (montmorylonitów MM1-MM3) świadczą o ich jeszcze silniejszym wpływie na aktywność powierzchniową surfaktantu, skutkującym szybkim wzrostem napięcia powierzchniowego w układzie. Wydaje się, że wobec takich cząstek *Triton X-100* wykazuje działanie typowe dla detergentu, ulegając istotnej adsorpcji na powierzchni hydrofobowej, co powoduje zmniejszenie stężenia wolnego związku w fazie ciekłej. Różnice w charakterze oddziaływania nanocząstek o różnej zwilżalności z surfaktantem nie są zaskakujące, gdyż były obserwowane już wcześniej [Kondej i Sosnowski, 2013a; 2013b].

## Wnioski

W pracy wykazano, że mikrotensjometria igłowa może stanowić cenną i wygodną metodę oceny wpływu cząstek stałych na aktywność powierzchniową surfaktantów.

Podstawową zaletą jest niewielka ilość materiałów wymaganych do przeprowadzenia badań, co pozwala na zastosowanie tej metody m.in. w ocenie wpływu zanieczyszczeń pyłowych lub leków inhalacyjnych na właściwości surfaktantu płucnego, a w konsekwencji na przebieg procesów transportu masy w płucach.

W badaniach wskazano na specyfikę oddziaływań cząstek z modelowym surfaktantem, wynikającą z różnic w powierzchni właściwej i zwilżalności cząstek mineralnych, a także zależną od stężenia cząstek w układzie.

## LITERATURA

- Kondej D., Sosnowski T.R. 2013a. Alteration of biophysical activity of pulmonary surfactant by aluminosilicate nanoparticles. *Inhalation Toxicol.* **25**, 77-83. DOI: 10.3109/08958378.2012.756087
- Kondej D., Sosnowski T.R. 2013b. Organizacja cząsteczek monowarstwy fosfolipidowego składnika surfaktantu płucnego podczas kompresji w obecności nanocząstek mineralnych. *Inż. Ap. Chem.*, **52** nr 4, 338-339
- Miller E., Pirożyński, M., Jastrzębski, J., Pawelec M., Sosnowski, T.R. 2005. Pulmonary surfactant function in patients with acute lung injury/acute respiratory distress syndrome treated by mechanical ventilation. *Critical Care*, **9**, S1, 39-40
- Sosnowski T.R., Gradon L., Podgórski A., 2000. Influence of insoluble aerosol deposits on the surface activity of the pulmonary surfactant: a possible mechanism of alveolar clearance retardation? *Aerosol Sci. Technol.*, **32**, 52-60. DOI: 10.1080/027868200303920
- Sosnowski T.R. 2006. *Efekty dynamiczne w układach ciec-z-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową*. Wyd. Pol. Warszawskiej, Warszawa

Praca wykonana w ramach projektu NCN nr 2014/13/B/ST8/00808