

13.maj 2020.

23. Koloidi

Disperzni sistemi se sastoje od **disperzne faze** koja je usitnjena i ravnomerno raspoređena u drugoj fazi koja se zove **disperziono sredstvo**. U zavisnosti od **veličine čestica** disperzni sistemi dele se na:

- grubo disperzne sisteme**, sa česticama veličine $>100\text{nm}$, tu spadaju emulzije (mleko) i suspenzije
- koloide**, čije su čestice u opsegu **1-100 nm**
- prave rastvore**, kod kojih veličina čestica odgovara veličini molekula i jona.

Druga podela je prema **agregatnom stanju** disperzne faze i disperzionog sredstva, a moguće su sve kombinacije različitih agregatnih stanja. Primeri disperznih sistema su: dim, pena, aerosol ... Pena je disperzija gasa u tečnosti.

Čestice koloidnih sistema predstavljaju **agregate velikog broja atoma i molekula između kojih ne postoje hemijske veze** već slabe privlačne sile, kao što su van der Waals- ove. Ne mogu se videti optičkim mikroskopom.

Koloidno stanje je bolji naziv, i označava **stanje u kome je veličina čestica dispergovane faze 1-100 nm**. Teorijski, svaka supstancija bi usitnjavanjem čestica mogla da se prevede u koloidno stanje. Dakle koloidi su disperzni sistemi koji sadrže dispergovanu supstanciju u koloidnom stanju u odgovarajućem disperzionom sredstvu.

Pojave na granici faza, tj. na granici između disperzne faze i disperzionog sredstva određuju osobine i ponašanje koloida, zbog velike površine koloidnih čestica, odnosno **velikog odnosa površina/zapremina čestica i velike slobodne površinske energije**. Koloidne čestice su iz tog razloga **termodinamički nestabilne i imaju tendenciju da se u međusobnim sudarima spajaju u veće agregate, manje površine**.

Koloidno stanje se može dobiti na sledeće načine:

1. uz utrošak određene energije za **usitnjavanje** čestica koje su veće od koloidnih ili **ukrupnjavanjem**, tj. agregacijom čestica čije su dimenzije veće od koloidnih putem nekih hemijskih reakcija; u oba slučaja koloidi se zovu **disperzoidi**
2. spontano- nastaju **micelarni koloidi**
3. **rastvaranjem pojedinačnih ogromnih molekula-makromolekula** čije dimenzije odgovaraju koloidnim česticama. Makromolekuli nastaju formiranjem kovalentnih veza između manjih strukturnih jedinica-monomera koje se ponavljaju u lancu makromolekula

Koloidni rastvori disperzoida

Sitnjenje neke supstancije do dimenzija koloidnih čestica može se postići

- mehanički** (mlevenje u posebnim mlinovima u prisustvu odgovarajućeg tečnog disperzionog sredstva)
- ultrazvučnim talasima** (visoke frekvencije),
- električnim lukom** (dobijanje koloidnih rastvora metala propuštanjem jednosmerne struje između elektroda, pri čemu je katoda od metala koji treba da se disperguje ili se opiljci metala koji treba da se

disperguje stave u disperziono sredstvo između elektroda, visoka temperatura laka dovodi do isparavanja metala, zatim se para pri hlađenju kondenzuje u tečnoj sredini do čestica koloidnih dimenzija, koloidni rastvori Ag, Au, Pt...)

-peptizacijom –peptizacija je pojava obrnuta koagulaciji koloidnih čestica; dodatak peptizatora u koagulirano koloid (elektroliti, površinski aktivne supstance) vodi formiranju čestica koloidnih dimenzija

Ukrupnjavanje

Spajanje većeg broja atoma ili molekula u veću česticu, koloidnu,

-hemijskom reakcijom -oksidoredukcijom, hidrolizom (na primer hidrolizom FeCl_3 može se dobiti sol $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

-smanjenjem rastvorljivosti –dodatkom male zapremine neke tečnosti u kojoj je rastvorljivost rastvorene supstance znatno manja nego u polaznom rastvaraču.

- promenom temperature (naglim hlađenjem)

Bitna klasifikacija koloida na osnovu **različitog afiniteta koloidnih čestica prema molekulima rastvarača**, je na **liofilne i liofobne**.

Ovi tipovi koloida razlikuju se po nizu fizičko-hemijskih osobina.

Liofobni koloidi- slični su po vrednostima površinskog napona i viskoznosti disperzionoj sredini,

-čestice se **lako vide pod ultramikroskopom**,

-u električnom polju čestice se kreću u određenom smeru

-čestice im se lako spajaju u veće agregate po dodatku male količine elektrolita, tj. **koagulišu**

-zagrevanjem ili hlađenjem ireverzibilno prelaze u čvrste ostatke

Liofilni koloidi- imaju manji površinski napon a veću viskoznost od disperzione sredine,

-čestice se **ne mogu videti pod ultramikroskopom**,

-u električnom polju kreću se u oba smera ili se ne kreću uopšte

-zagrevanjem ili hlađenjem daju polučvrste ostatke-**gelove**, koji se obrnutom fizičkom promenom **mogu vratiti** u koloidno stanje.

-imaju znatno **manju težnju ka koagulaciji** zbog postojanja solvatnog omotača; potrebne su znatno veće količine elektrolita da bi se taj omotač udaljio ili oštetio.

Liofobni koloidi

Struktura liofobne čestice:

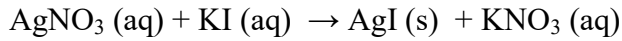
Adsorpcijom jona na svojoj površini **koloidna čestica (zapravo njen deo koji se zove granula) postaje naelektrisana, što je jedan od glavnih uzroka stabilnosti koloida.**

Čestice liofobnih koloida nemaju afinitet prema česticama disperzionog sredstva i *nisu solvatisane* molekulima rastvarača.

Strukturu liofobne koloidne čestice čini **jezgro**, (slike 1 i 2) koje se sastoji od velikog broja atoma ili molekula (može ih biti i do hiljadu) koji su nerastvorni u disperzionoj sredini. Jezgro ima kristalnu strukturu. Površina jezgra je velika i da bi takva čestica bila stabilna dolazi do **adsorpcije jona** iz

rastvora na njoj-tome se *smanjuje slobodna površinska energija*. Iz rastvora se na površinu jezgra adsorbuju joni koji su u višku, a zajednički su sa komponentama jezgra, vidi sliku 1 i 2 .

Na primer u reakciji formiranja koloida AgI

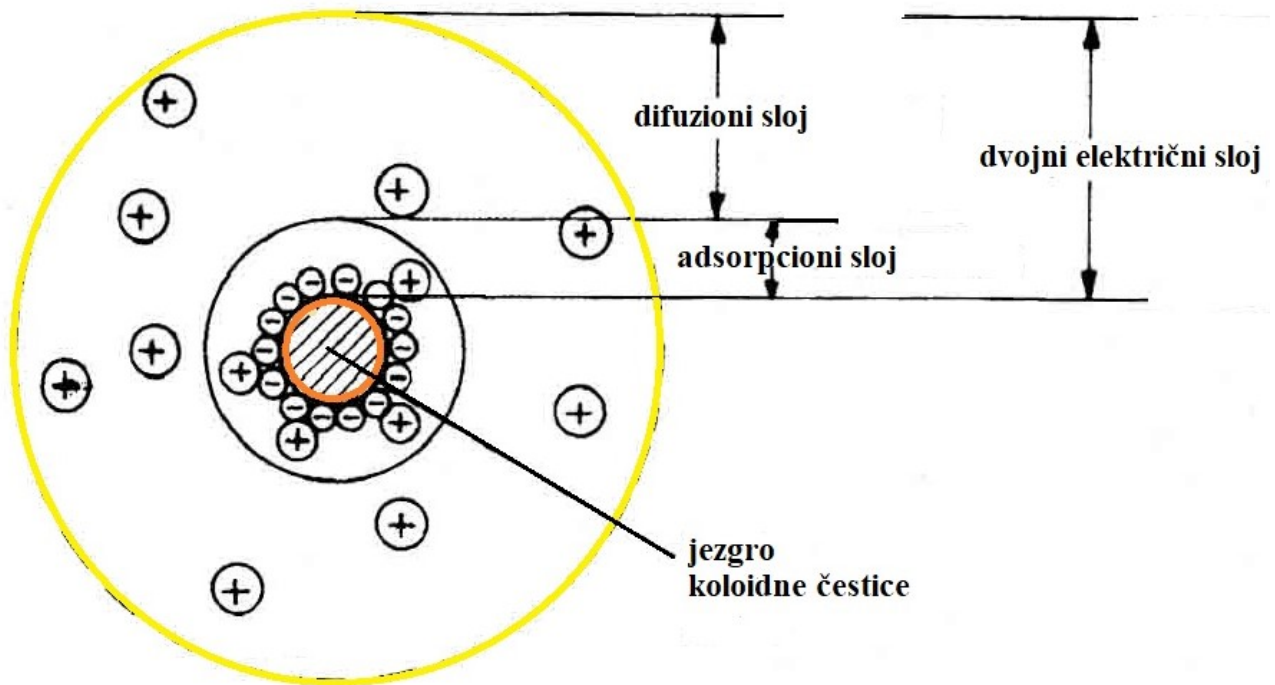


kada je AgNO_3 u višku u rastvoru, Slika 2 a), jezgro sastavljeno od m molekula AgI , adsorbuje iz rastvora n Ag^+ jona (koji su u višku i zajednički su sa jezgrom).

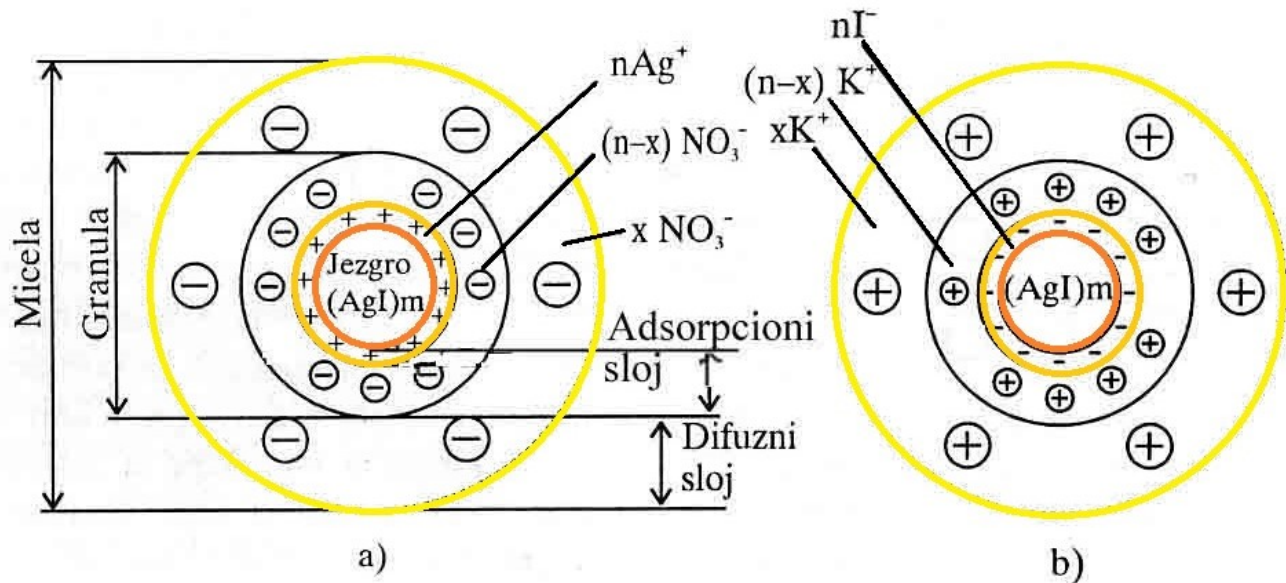
Joni Ag^+ adsorbovani na površini jezgra privlače iz rastvora suprotno naelektrisane jone NO_3^- kojih ima $(n-x)$ i zajedno sa njima formiraju **adsorpcioni sloj**. Ovakom formirana čestica zove se **granula (jezgro + adsorpcioni sloj)**. U opisanom slučaju ona je pozitivno naelektrisana.

Ukoliko je KI u višku, imamo slučaj sa Slike 2 b) kada je granula negativno naelektrisana.

Na adsorpcioni sloj nadovezuje se **difuzni sloj**. Formirana čestica je **micela**. Difuzni sloj obuhvata veću zapreminu od adsorpcionog sloja, u njemu se slobodno kreću joni čije je naelektrisanje suprotno naelektrisanju jona koji su adsorbovani na jezgrom. **Broj jona u difuznom sloju je takav da čini micelu elektroneutralnom (broj x)** Pri elektroforezi, u električnom polju se ne kreće cela micela jer je ona elektroneutralna, već samo njen deo sa adsorbovanim jonima koji je naelektrisan, a to je granula.



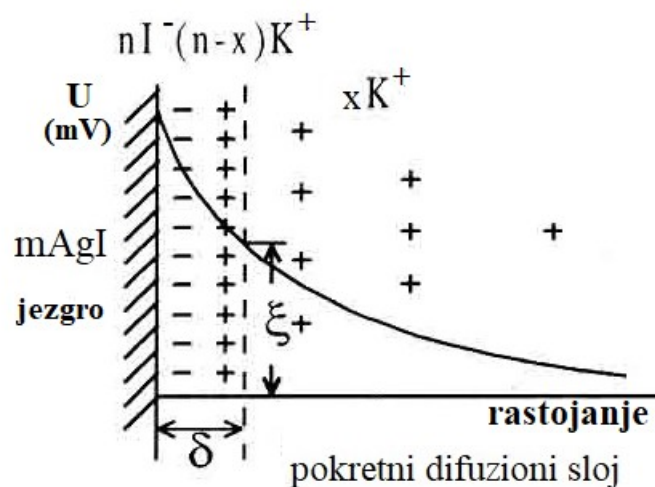
Slika 1. Struktura liofobne koloidne čestice.



Slika 2. Šema granule i micelle sola AgI a) u višku AgNO_3 kada je granula pozitivno naelektrisana, b) u višku KI, kada je granula negativno naelektrisana.

Razlika u naelektrisanju micelle i granule je **elektrokinetički ili zeta (ζ) potencijal**, koji ima vrednosti uobičajeno 50-70 mV. Što je difuzioni sloj deblji to je ovaj potencijal veći, jače je međusobno elektrostatičko odbijanje čestica i koloid je stabilniji. Kada debljina difuzionog sloja postane nula, svi joni pređu u adsorpcioni sloj, micela se svodi na granulu –tada zeta potencijal postaje jednak nuli i granula postaje elektroneutralna, **postiže se izoelektrično stanje** odnosno izoelektrična tačka koloida. Tada **nema elektrostatičkog odbijanja među česticama**, sistem postaje nestabilan, dolazi do ukupnjavanja čestica i njihovog **taloženja**. Debljina difuzionog sloja i zeta potencijal menjaju se u zavisnosti od koncentracije dodatog elektrolita.

Radialna raspodela naelektrisanja micelle AgI prikazana je na slici 3.



Slika 3. Radijalna raspodela naelektrisanja micelle AgI i zeta potencijal

Do koagulacije (flokulacije) dolazi kada zeta potencijal padne na kritičnu vrednost oko 30 mV. To se postiže dodatkom elektrolita. Pozitivno naelektrisane čestice koaguliraju se anjonima, a negativne katjonima.

Liofilni koloidi

Stabilnost kiofilnih koloida u najvećoj meri potiče od prisustva **solvatnog omotača** koji se vezuje za česticu preko njenih liofilnih grupa, a u manjoj meri od prisustva dvojnog električnog sloja.

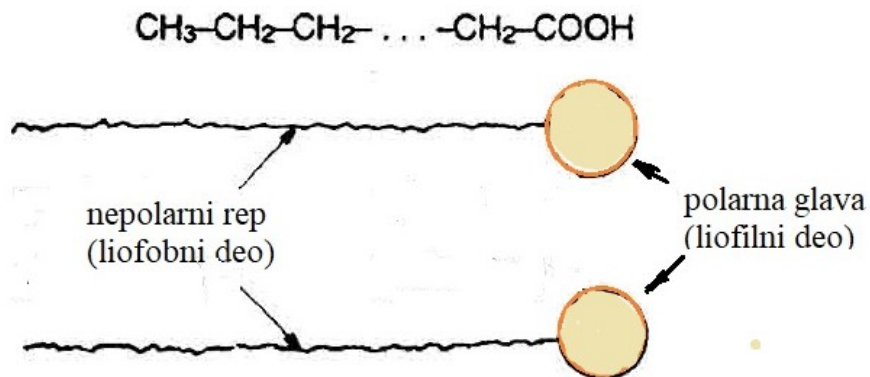
Čvrsti škrob, agar-agar, želatin, proteini pri rastvaranju u vodi vezuju molekule vode preko svojih liofilnih grupa, stvarajući solvatni omotač koji čini koloid stabilnim.

Koagulacija se u ovom slučaju postiže kada se ukloni solvatni omotač. To se može učiniti dodatkom organskih jedinjenja (alkohol, aceton) koja vezuju molekule vode iz solvatnog omotača. Takođe mogu se dodati velike količine elektrolita (tzv. isoljavanje), tada se čestica dehidriše i istovremeno se smanjuje njen zeta potencijal što dovodi do koagulacije. Isoljavanje je reverzibilno jer se dodatkom vode isoljeni materijal može ponovo vratiti u koloidno stanje. Koagulacija se može izazvati i zagrevanjem, čime se smanjuje solvatacija i smanjuje zeta potencijal.

Solvatni omotač sastoji se iz dva sloja. Prvi sloj su orjentisani dipoli rastvarača, čvrsto vezani za površinu čestice. Drugi sloj je difuzni sloj molekula čija je orjentacija narušena toplotnim kretanjem.

Micelarni koloidi

Linearni molekuli koji imaju polarnu grupu (na primer -COOH) na jednom kraju molekula, a nepolarnu grupu (na primer $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$) na drugom kraju pri rastvaranju se grupišu i grade veće skupove koloidnih dimenzija, micide, Slika 4.

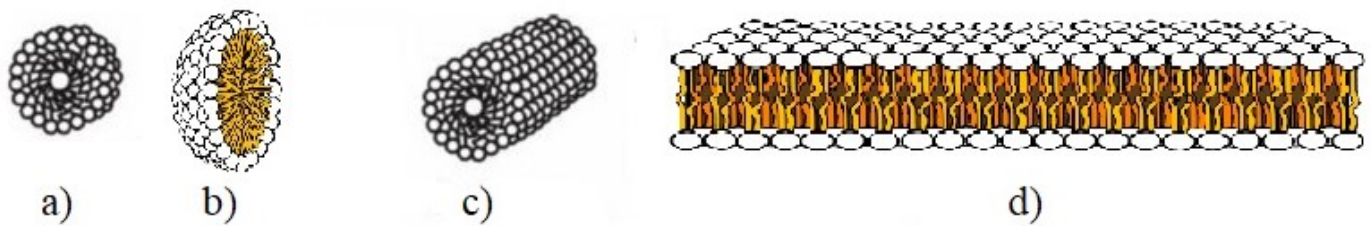


Slika 4. Molekuli koji grade micelu.

Polarni deo molekula ima veći afinitet prema polarnim rastvaračima (a nema afinitet prema nepolarnim). Zbog toga **polarni deo** molekula predstavlja njegov **liofilni deo u polarnim rastvaračima**. Sa druge strane, **nepolarni deo** biće **liofobni deo molekula, u polarnim rastvaračima**.

Supstancije sa ovakvim molekulima su **površinski aktivne**. U vrlo razblaženim rastvorima ovakve supstancije grade prave rastvore, ali pri povećanim koncentracijama stvaraju micelarne koloidne rastvore (zbog formiranja micela), slika 5. Molekuli se grupišu u micelle tako da su polarni krajevi svih molekula okrenuti ka polarnom rastvaraču, a nepolarni ka unutrašnjem delu tako formirane micelle, s 5. U nepolarnom rastvaraču situacija je obrnuta. Micelle mogu biti sfernog oblika, sa porastom koncentracije cilindričnog oblika, a pri veoma velikim koncentracijama mogu nastati bimolekulski paralelni slojevi micela između kojih se nalaze molekuli rastvarača.

Najpoznatiji micelarni koloidi su **sapuni i detergentsi**, a u biohemiji i farmakologiji **lipozomi i natrijum dodecil sulfat**.



Slika 5. Različiti tipovi micela: a) sferna micela, (nastaje pri manjim koncentracijama), b) presek sferne micelle, c) cilindrična micela, d) bimolekulski sloj (nastaje pri velikim koncentracijama)

Zajednička karakteristika svih micelarnih sistema je nagla promena fizičkih osobina pri određenoj koncentraciji, koja se zove kritična micelarna koncentracija (KMK). Pri toj koncentraciji površinski aktivne supstancije formiraju micelle, a razblaživanje ispod KMK dovodi do eliminisanja micela.