

ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ (Αιωρήματα & Γαλακτώματα)

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Αναλυτικής
Χημείας, Τμήματος Χημείας
Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2024-25



Αιωρήματα και Γαλακτώματα. Τι είναι;;

- ❖ Είναι ειδικές κατηγορίες **διαλυμάτων**.
Εμπίπτουν στην κατηγορία των **ετερογενών διαλυμάτων**
- ❖ Τα αιωρήματα και τα γαλακτώματα, είναι **κολλοειδή διαλύματα**
- ❖ **Αντικείμενο** του μαθήματος αποτελούν οι ξεχωριστές τους ιδιότητες, τα συστατικά τους, τα είδη τους και οι εφαρμογές τους

ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ



ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ



ΑΦΡΟΙ



MILLING AND BAKING
By AISHA TARIQ

10

ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ

• Αιωρήματα στερεών και υγρών, αερίων

- Μια ποσότητα ύλης που έχει μικρό μέγεθος σε σχέση με το περιβάλλον της ονομάζεται **σωματίδιο**. Τα σωματίδια μπορεί να είναι στερεά όπως τα τεμαχίδια μιας κόνεως, μπορεί να είναι υγρά όπως τα σταγονίδια ενός υγρού και μπορεί να είναι και αέρια όπως οι φυσαλίδες ενός αφρού.

• Σωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος από ότι τα μικρά μόρια σε ένα πραγματικό διάλυμα

• Παρόλα αυτά τα σωματίδια είναι αρκετά μικρού μεγέθους, ώστε *ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο τους να είναι πολύ μεγάλος*

• Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στο σχηματισμό όσο και στις ιδιότητές τους

- Ο όρος «κολλοειδή» χρησιμοποιήθηκε από τον Thomas Graham (1805-69) ενώ μόλις το 1927 ο Wolfgang Ostwald έφερε στο προσκήνιο την επιστήμη των κολλοειδών με το βιβλίο του «*Ο κόσμος των χαμένων διαστάσεων*» επειδή τα κολλοειδή δεν ήσαν ορατά με τα τότε διαθέσιμα μέσα χαρακτηρισμού των σωματιδίων.

Carl Wilhelm Wolfgang Ostwald (Μάιος 27, 1883 - Νοεμβριος 22, 1943
Νόμπελ Χημείας 1909
Die Welt der vernachlässigten Dimensionen (The world of neglected dimensions, 1914)

Τα κολλοειδή και η καθημερινότητα



αφροί



γάλα



Αιθαλομίχλη,
καπνός



απορρυπαντικά



αεροπήκτωμα



Blood



χρώματα



καλλυντικά

μαρμελάδα



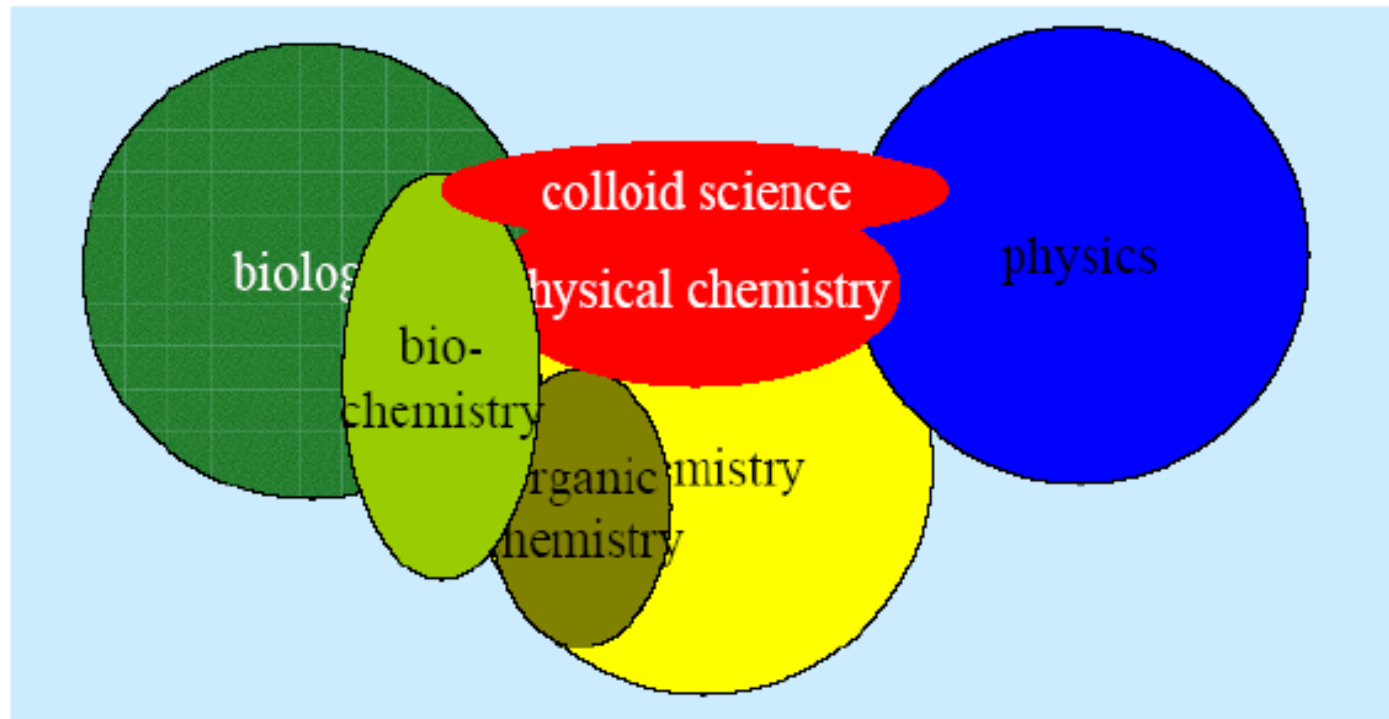
παγωτό



μαγιονέζα



Τα κολλοειδή είναι διεπιστημονική περιοχή



Η γνώση των φαινομένων τα οποία λαμβάνουν χώρα στις
διαφασικές επιφάνειες

- ❖ προσρόφηση
- ❖ Επιφανειακή τάση
- ❖ τασιενεργά
- ❖ διαβροχή, κ.τλ.

και των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των κολλοειδών και των
σωματιδίων πολύ μικρού μεγέθους, είναι πολύ μεγάλης
σημασίας για την κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών

Χαρακτηριστικά των κολλοειδών

- Αρκετά μικρά ώστε ο λόγος (επιφάνεια)/(όγκος) είναι πολύ μεγάλος.
- Τα φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων καθορίζουν τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους
- Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, έχει ως αποτέλεσμα:
 - 1- Ο Pt είναι δραστικός ως καταλύτης μόνο σε μορφή κολλοειδούς, οπότε λόγω της μεγάλης του επιφάνειας απορροφεί αντιδρώντα στην επιφάνεια
 - 2- Το χρώμα αιωρήματος κολλοειδών σωματιδίων συνδέεται με το μέγεθος των σωματιδίων, π.χ. Au (κόκκινο χρώμα αιωρήματος γίνεται κυανό όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται)
- size

Τι είναι τα αιωρήματα;;

Ποια είναι η χρήση τους;;



ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

- Ο όρος "**Σύστημα Διασποράς**" αναφέρεται σε σύστημα στο οποίο μια ουσία (**Η Φάση η οποία είναι σε Διασπορά-Διεσπαρμένη Φάση**) κατανέμεται, σε διακεκριμένες μονάδες, σε μια δεύτερη ουσία (**η συνεχής φάση**).
- Κάθε φάση είναι δυνατό να υφίσταται σε **στερεά, υγρή, ή αέρια κατάσταση**.
- *Τα αιωρήματα, είναι ετερογενή συστήματα, αποτελούμενα από δύο φάσεις.*

Τρία κυρίως είδη συστημάτων σε διασπορά:

Διασπορές Μορίων (Μοριακές)

Διασπορές Κolloειδών σωματιδίων (Κolloειδεΐς)

Διασπορές μεγάλου μεγέθους σωματιδίων

Η ένταξη σε κάποια από τις τρεις παραπάνω κατηγορίες, δεν είναι πάντοτε εύκολη

Το αίμα είναι αιώρημα;

Πρωτεΐνες, πεπτίδια, γλυκόζη: Μοριακές διασπορές (διαλύματα)

Ερυθρά αιμοσφαίρια ($6\ \mu\text{m}$ - $2\ \mu\text{m}$)
Διασπορά σωματιδίων μεγάλου μεγέθους

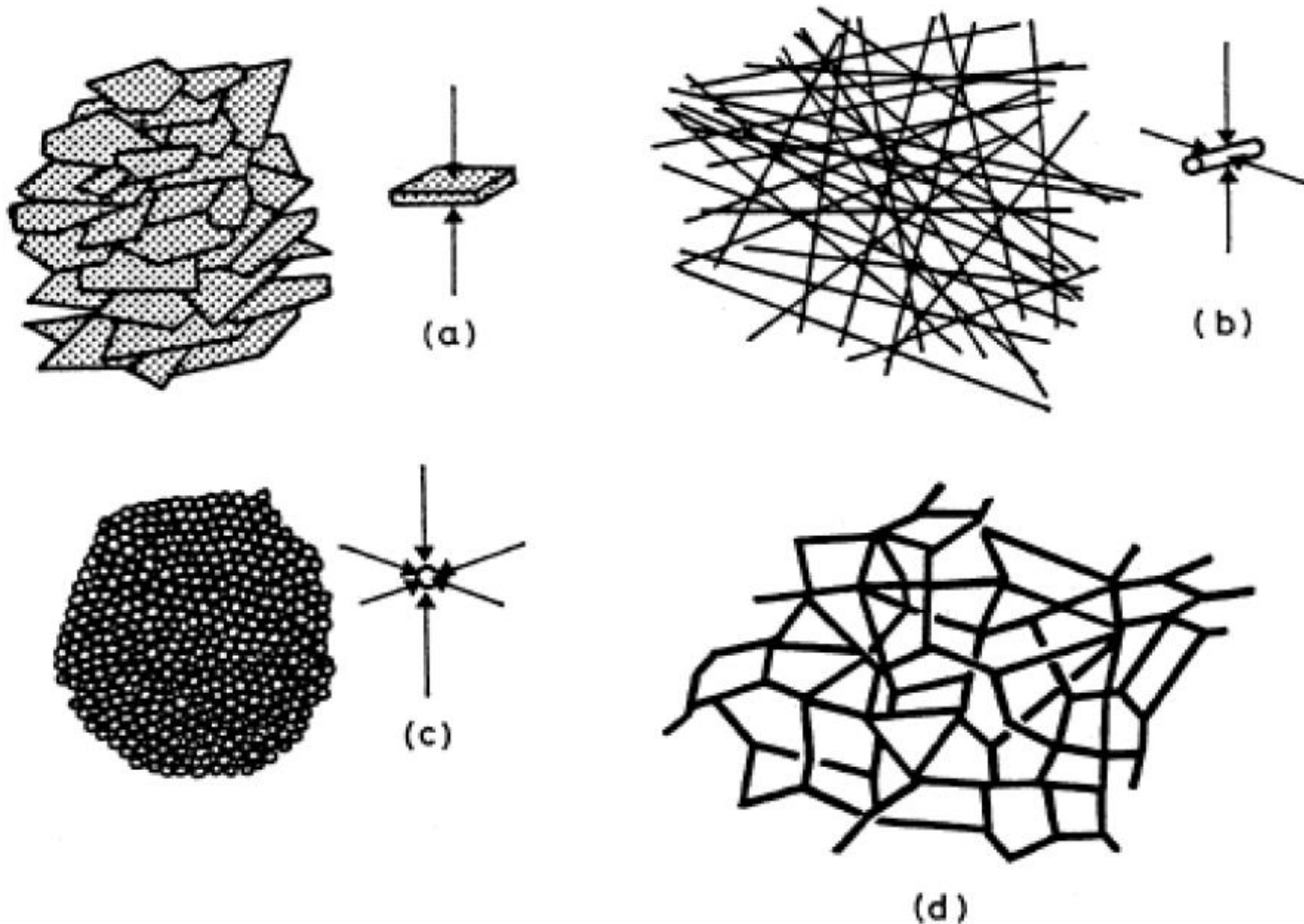
Η αλβουμίνη του ορού του αίματος
μεγέθους $>1\ \text{nm}$ $\longrightarrow$ κολλοειδές αιώρημα



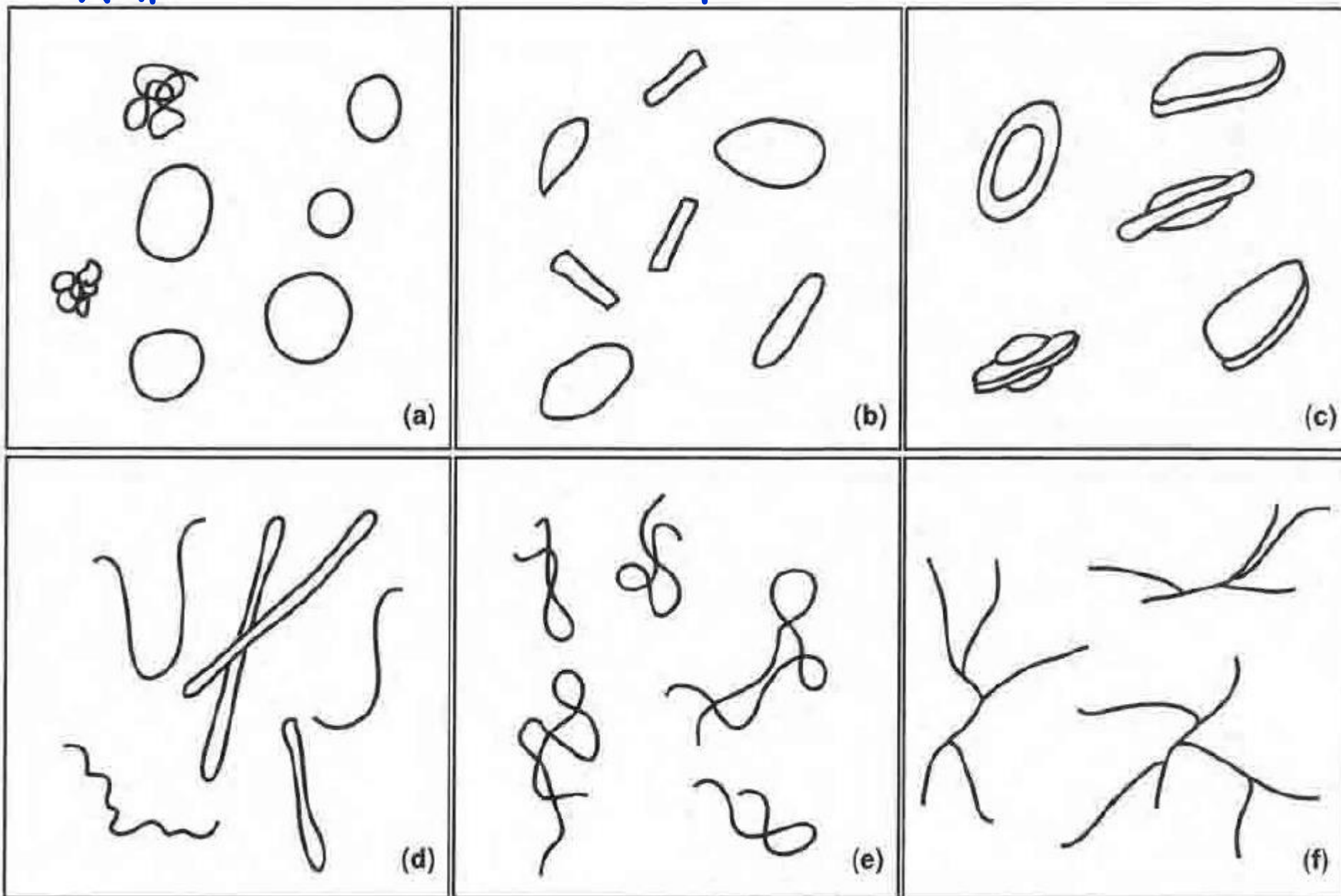
Μέγεθος και σχήμα των κολλοειδών:

- Το **σχήμα** των κολλοειδών σωματιδίων ενός αιωρήματος, είναι σημαντικό διότι:
- Όσο μεγαλύτερη η έκταση των σωματιδίων τόσο μεγαλύτερη η ειδική τους επιφάνεια και τόσο ισχυρότερες οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων της φάσεως σε διασπορά και του μέσου διασποράς (διαλύτης)
- Η ροή, η καθίζηση και η ωσμωτική πίεση του κολλοειδούς συστήματος επηρεάζονται από το σχήμα των κολλοειδών σωματιδίων
- Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει τη φαρμακολογική τους δράση

Σχήματα κολλοειδών σωματιδίων



Σχήματα κολλοειδών σωματιδίων

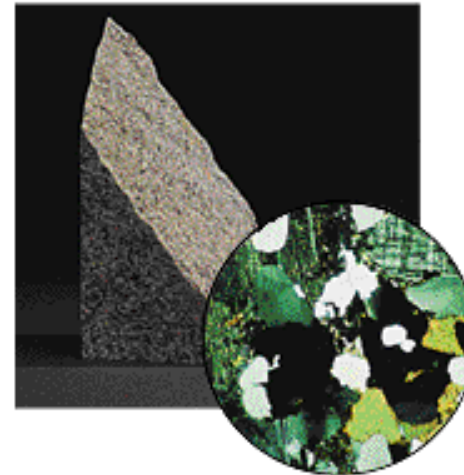


Ετερογενή μίγματα

Ετερογενές μείγμα (Αιώρημα ή κολλοειδές):

- Τα συστατικά του ΔΕΝ είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα
- Υπάρχουν **δύο ή περισσότερες ξεχωριστές φάσεις** οι οποίες είναι ορατές
- ΔΕΝ έχει ομοιόμορφες ιδιότητες.
- Ετερογενή μίγματα που μοιάζουν με διαλύματα, διακρίνονται από αυτά λόγω του ότι σκεδάζουν το φως (Φαινόμενο **Tyndall**).

Π.χ.: λασπόνερο, νερό και λάδι, γάλα, θείο και σίδηρος, γρανίτης, αίμα...



Αιωρήματα

- **Αιώρημα** είναι μείγμα στο οποίο τα σωματίδια τα οποία διασπείρονται είναι αρκετά μεγάλα ώστε να καθιζάνουν σε ηρεμία και κατά συνέπεια να διαχωρίζονται με διήθηση.
- Μείγμα το οποίο χρειάζεται ανακίνηση πριν τη χρησιμοποίησή του, είναι κατά κανόνα αιώρημα.

Π.χ..

- Λάσπη ή λασπόνερο, όπου σωματίδια χρώματος, πηλού ή λάσπης έχουν αιωρηθεί σε νερό.
- Χρώμα: (χρειάζεται ανακίνηση προ της χρήσεως)
- «Χιονόμπαλα» (καθιζάνει)
- Χυμός πορτοκαλλιού (πρέπει να ανακινηθεί προ της χρήσεως)





- Αιωρήματα όπως ο καφές διηθούνται εύκολα για την απομάκρυνση των σωματιδίων.

- Τα διαλύματα είναι μείγματα, τα σωματίδια των οποίων είναι πολύ μικρά ώστε να συγκρατηθούν από ηθμούς.

Κύβος ακμής 1cm όγκος: 1 cm^3 , ολική επιφάνεια 6 cm^2

Υποδιαίρεση του κύβου σε κύβους ακμής 100 μm
Ο ολικός όγκος παραμένει στο 1 cm^3 αλλά η ολική
επιφάνεια είναι τώρα $600,000 \text{ cm}^2$
100,000 φορές αύξηση της επιφάνειας!

Προκειμένου να συγκριθεί ποσοτικά η επιφάνεια μεταξύ
δύο υλικών, χρησιμοποιείται η **ειδική επιφάνεια** , η οποία
ορίζεται ως η επιφάνεια ανά μονάδα βάρους ή όγκου μιας
ουσίας.

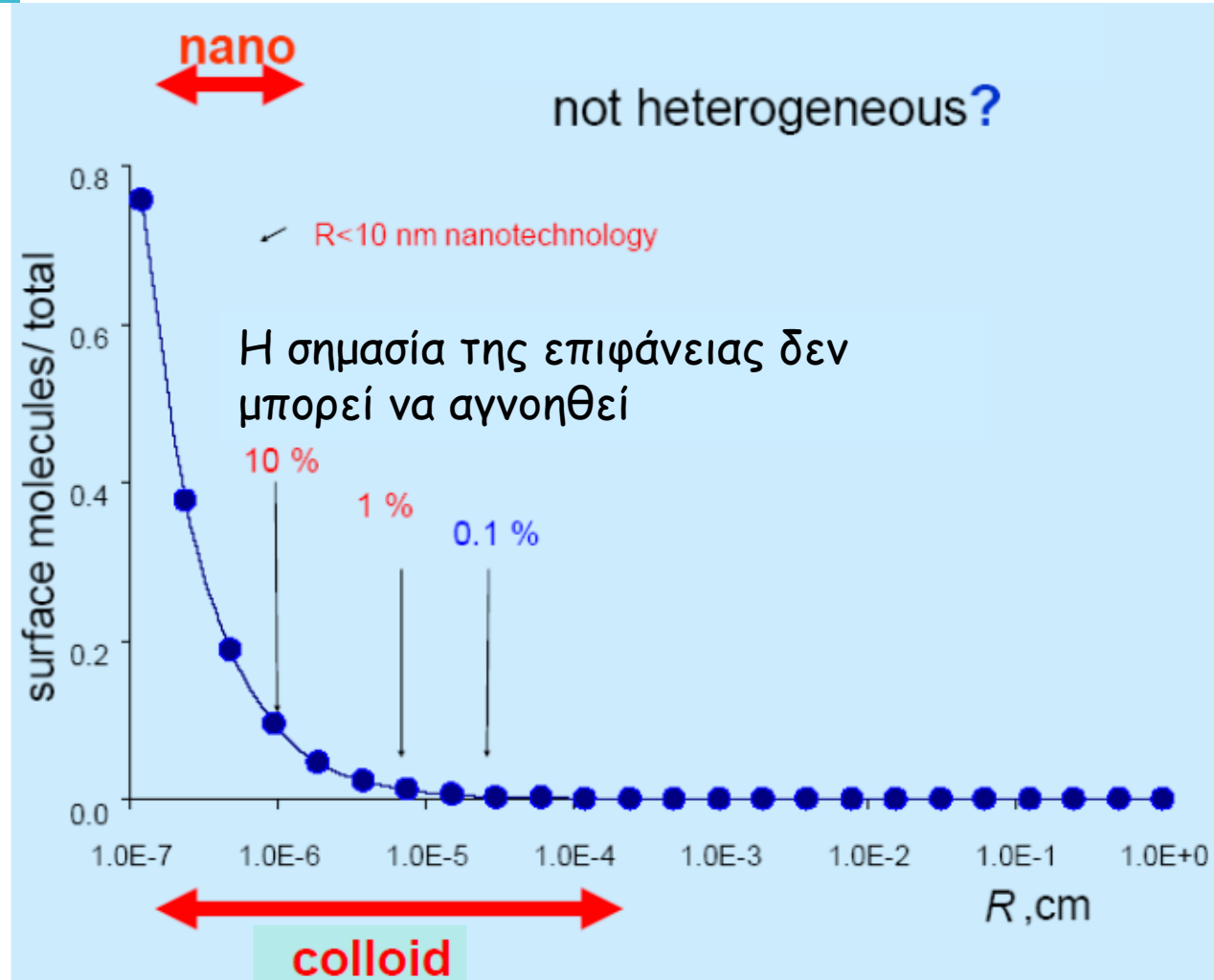
Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, η ειδική επιφάνεια στην
πρώτη περίπτωση είναι $6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, ενώ στη δεύτερη
 $600,000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Υψηλή ειδική επιφάνεια:

Προσδίδει χαρακτηριστικές
ιδιότητες στα αιωρήματα των
κολλοειδών σωματιδίων

Καταλύτες -προσρόφηση

Ειδική επιφάνεια: Λόγος επιφάνεια/όγκος (μάζα)



- Ομογενή ή ετερογενή διαλύματα-αιωρήματα;. Εξαρτάται!
- Για μικρή κλίμακα (απόσταση μεταξύ δύο μορίων στο διάλυμα) αν το διάλυμα είναι πυκνό, τότε είναι ετερογενές. Αν πρόκειται για αραιά διαλύματα και η κλίμακα ενδιαφέροντος είναι η απόσταση σωματιδίων, τότε είναι ομογενές .
- Εάν ενδιαφερόμαστε για κλίμακες ροής (π.χ. διάμετρος σωλήνα), το διάλυμα είναι αραιό και η διάμετρος των σωματιδίων είναι μικρή σε σύγκριση με την κλίμακα αυτή , σε ορισμένες περιπτώσεις το θεωρούμε ομογενές. Αν είναι πυκνό και οι διαστάσεις των σωματιδίων είναι συγκρίσιμες με τις διαστάσεις της ροής το σύστημα είναι ετερογενές.
- Τα παραπάνω υπό την προϋπόθεση ότι η διασπορά του κολλοειδούς είναι ομογενής. Αν υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης είναι όλο και πιο δύσκολο να χαρακτηριστεί ως ομογενές.
- Εν κατακλείδι, όλα εξαρτώνται από το σύστημα και από τις ζητούμενες πληροφορίες

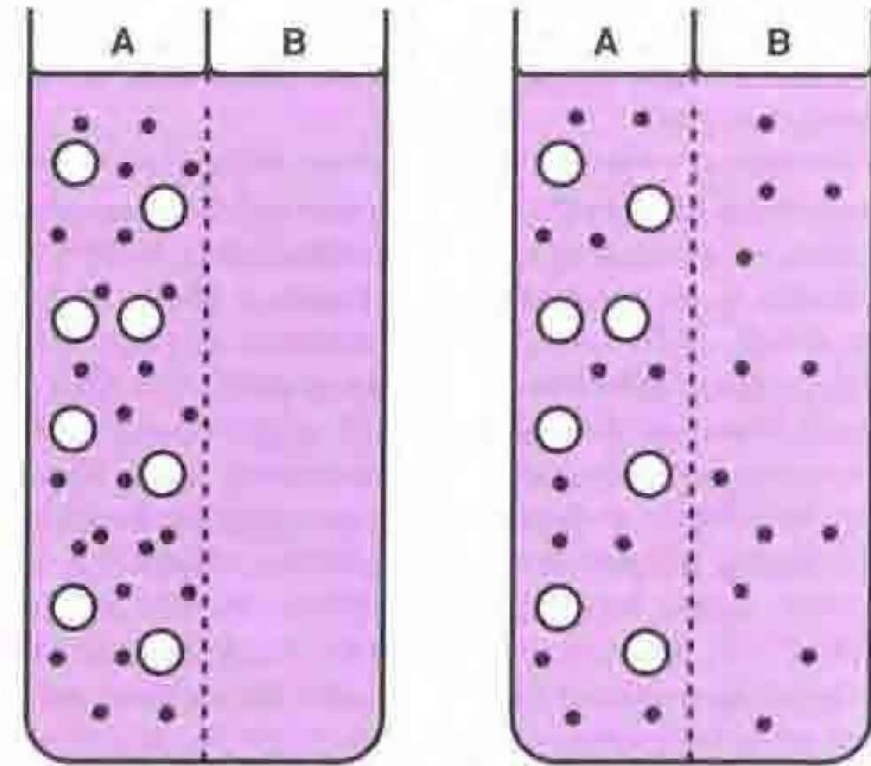
- Λόγω μεγέθους, είναι εύκολος ο διαχωρισμός των κολλοειδών σωματιδίων από τα διαλυμένα μόρια

- Διαπίδυση (dialysis)

- Χρήση μεμβρανών, οι οποίες δεν επιτρέπουν τη διέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων

- Υπερδιήθηση (ultrafiltration)

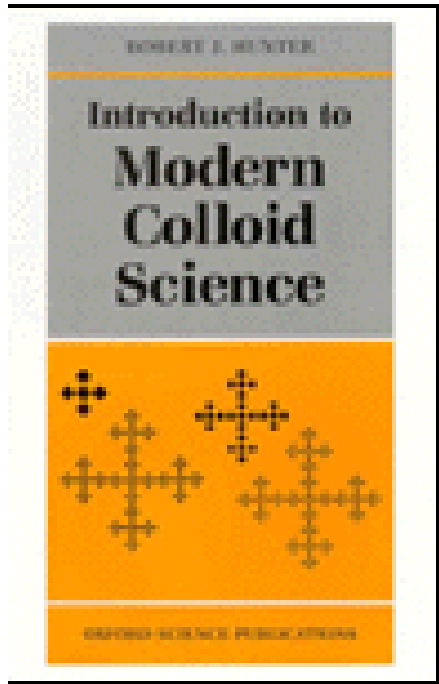
- Ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis)



Πριν και μετά
την ισορροπία

Βιβλιογραφία

- Chapter 15 of “Physical Pharmacy” by A. Martin (Lea & Fibiger, Philadelphia, London, 1993)
- Chapter 1 of “Introduction to Modern Colloid Science” by R.H. Hunter (Oxford Science Publications, Oxford, 1993).



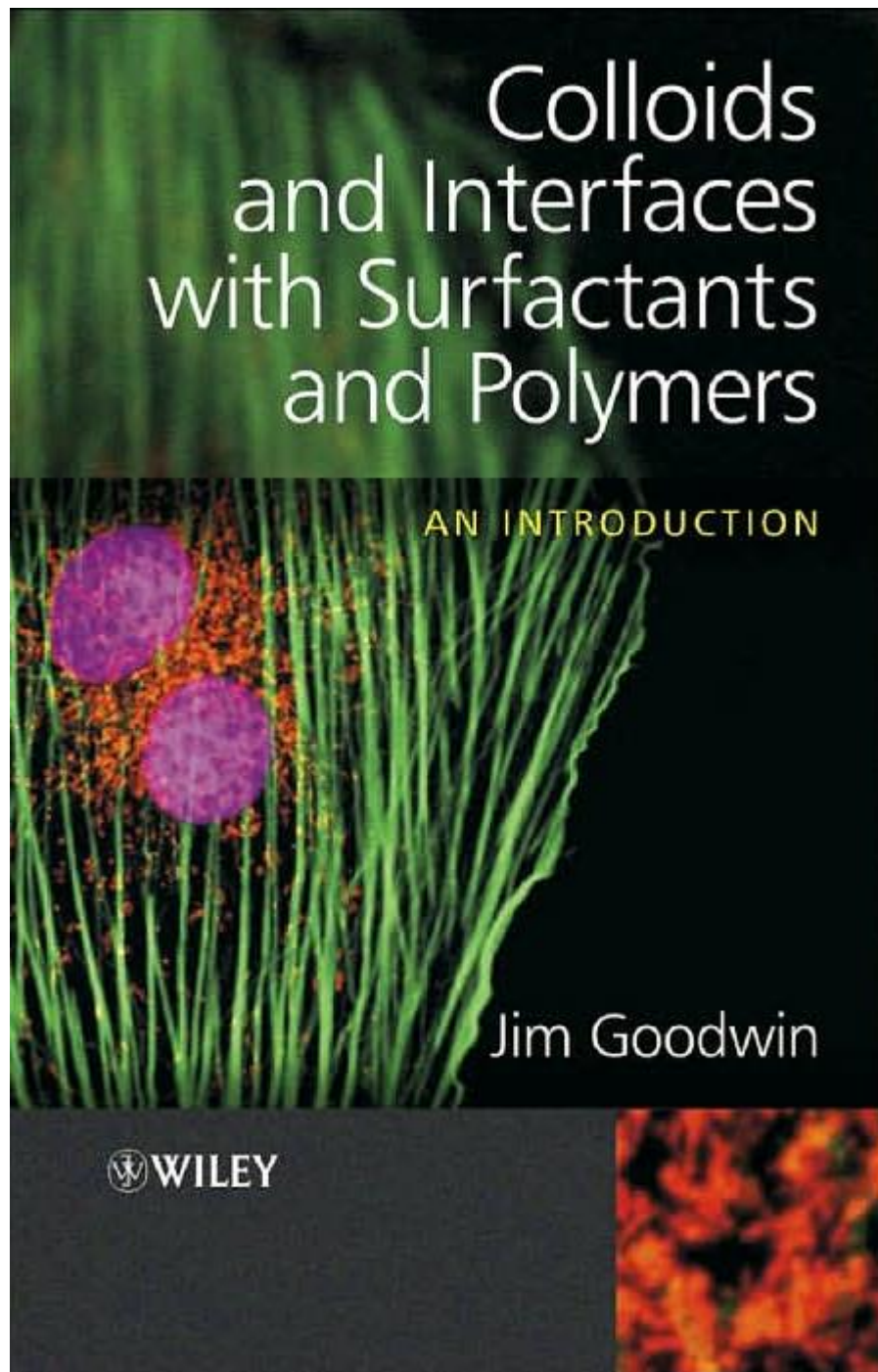
- 1.Characterization of colloidal dispersions
- 2.Microscopic colloidal behaviour
- 3.Determination of particle size
- 4.Flow behaviour
- 5.Thermodynamics of surfaces
- 6.Adsorption at interfaces
- 7.Electrically charged interfaces
- 8.Measuring surface charge and potential
- 9.Particle interaction and coagulation
- 10.Applications of colloid and surface science

ISBN: 0198553862

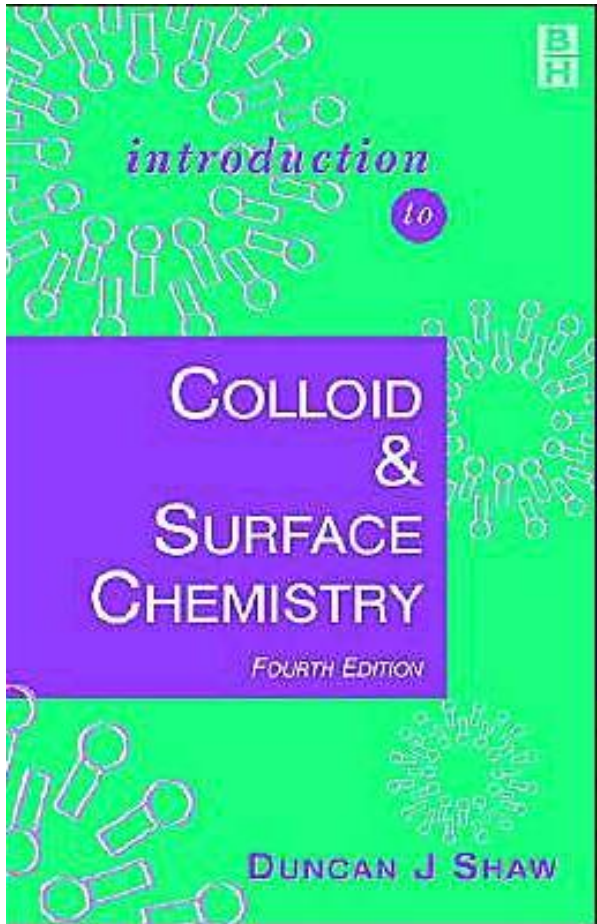
Format: Paperback, 352pp

Pub. Date: January 1993

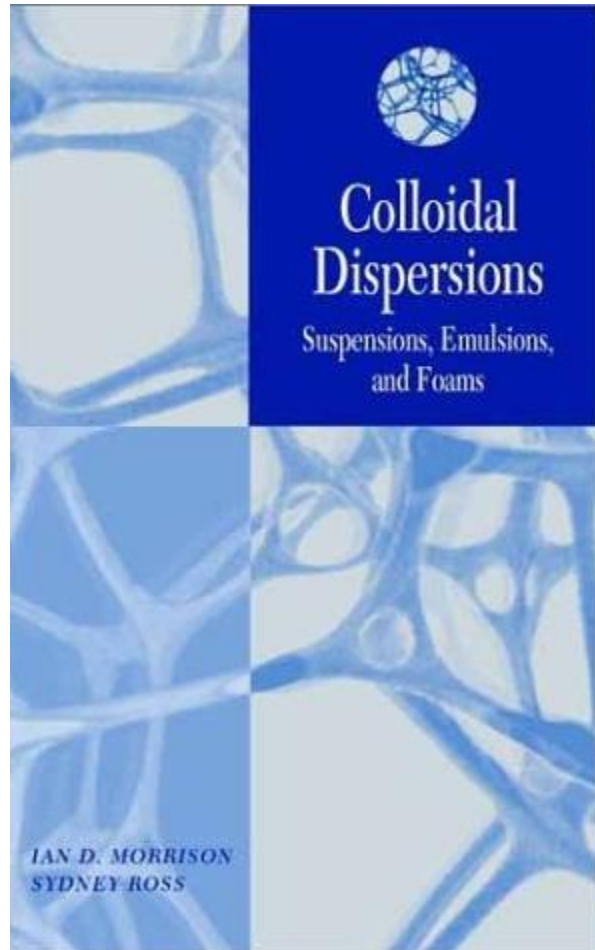
Publisher: Oxford University Press



Ch. 1 The Nature of Colloids Ch. 2
Macromolecules and
Surfactants
Ch. 3 Interactions between
Colloidal Particles
Ch. 4 Forces of Repulsion
Ch. 5 The Stability of
Dispersions
Ch. 6 The Wetting of Surfaces
by Liquids
Ch. 7 Emulsions and
Microemulsions
Ch. 8 Characterization of
Colloidal Particles
Ch. 9 Concentrated Dispersions



The colloidal state, Introduction, Classification of colloidal systems, Structural characteristics, Preparation and purification of colloidal systems, Kinetic properties, The motion of particles in liquid media, Brownian motion and translational diffusion, The ultracentrifuge, Osmotic pressure, Rotary Brownian motion, Optical properties, Optical and electron microscopy, Light scattering, Liquid-gas and liquid-liquid interfaces, Surface and interfacial tensions, Adsorption and orientation at interfaces, Association colloids-micelle formation, Spreading, Monomolecular films, The solid-gas interface, Adsorption of gases and vapours on solids, Composition and structure of solid surfaces, The solid-liquid interface, Contact angles and wetting, Ore flotation, Detergency, Adsorption from solution, Charged interfaces, The electric double layer, Electrokinetic phenomena, Electrokinetic theory, Colloid stability, Lyophobic sols, Systems containing lyophilic material, Stability control, Rheology, Viscosity, Non-Newtonian flow, Viscoelasticity, Emulsions and foams, Oil-in-water and water-in-oil emulsions, Foams, Problems, Answers, References



1. Optical Properties: Light Scattering.
2. Rheology.
3. Kinetic and Statistical Properties.
4. Particle Sizing.
5. Processing Methods for Making Emulsions and Suspensions.
6. Liquid Surfaces and Interfaces.
7. Liquid/Solid Interfaces.
8. Theories of Surface and Interfacial Energies.
9. Experimental Methods of Capillarity.
10. Wetting of Irregular Surfaces.
11. Surface-Active Solutes.
12. Physical Properties of Insoluble Monolayers.
13. Aqueous Solutions of Surface-Active Solutes.
14. Surface Activity in Nonpolar Media.
15. Thermodynamics of Adsorption from Solution.
16. The Relation of Capillarity to Phase Diagrams.
17. Electrical Charges in Dispersions.
18. Forces of Attraction Between Particles.
19. Forces of Repulsion.
20. Dispersion Stability.
21. Polymeric Stabilization.
22. Emulsions.
23. Foams.
24. Technology of Suspensions.
25. Special Systems.

Hans Mollet, Arnold Grubenmann

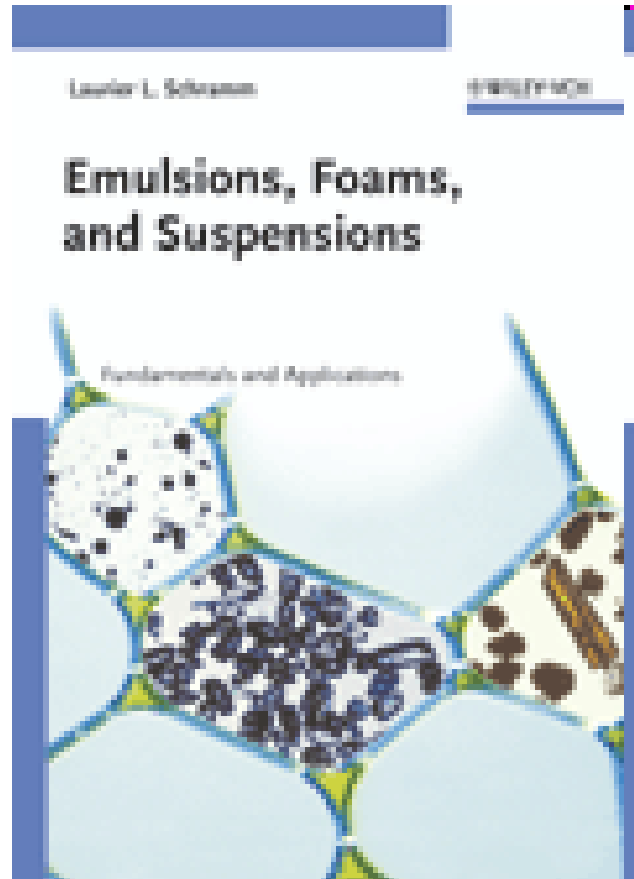
Formulation Technology

Emulsions, Suspensions, Solid Forms

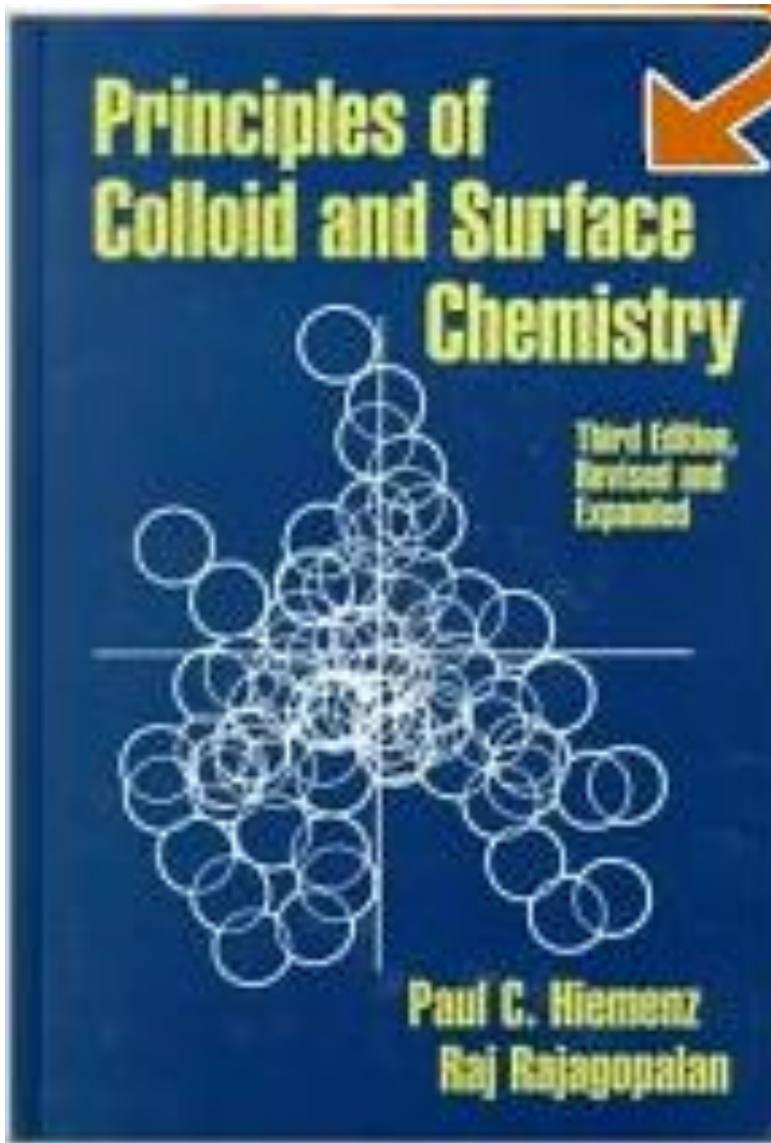


Colloids, Phases, Interfaces
Emulsions - Properties and
Production
Microemulsions, Vesicles, and
Liposomes
Foam
Manufacture and Properties of
Colloidal Suspensions and
Dispersions
Solid Forms
Rheology
Solubility Parameters, Log P, LSER,
M Numbers
Solubility, Crystallization
Detergency
Cosmetics
Pharmaceutical Technology
Food Formulations
Agricultural Formulations
Pigments and Dyes

Schramm, Laurier L.
Emulsions, Foams, and Suspensions
Fundamentals and Applications



2005. XV, 448 Pages, Hardcover
- Handbook/Reference Book -
ISBN 3-527-30743-5 - Wiley-
VCH, Weinheim



Hardcover: 672 pages
Publisher: CRC; 3 edition (March 18, 1997)
Language: English
ISBN: 0824793978



Foundations of colloid science / Robert J. Hunter

Fundamentals of interface and colloid science / J. Lyklema

Surfactant adsorption and surface solubilization / Ravi Sharma, editor

Handbook of surface and colloid chemistry / edited by K.S. Birdi

Colloid chemistry / S. Voyutsky

Colloid chemistry : theoretical and applied / collected and edited by
Jerome Alexander

Introduction to colloid chemistry / Karol J. Mysels

Κ. Παναγιώτου, Διεπιφανειακά
Φαινόμενα & Κολλοειδή Συστήματα,
Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1998.

Μέρος Α: ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Επιφανειακή τάση

Προσρόφηση από διάλυμα (σε διεπιφάνεια υγρού -
αερίου)

Προσρόφηση αερίων σε επιφάνειες στερεών

Προσρόφηση σε στερεά από διαλύματα



Μέρος Β: ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Εισαγωγή στα μικροετερογενή συστήματα

Οπτικές ιδιότητες των κολλοειδών

Κινητικές ιδιότητες των κολλοειδών

Ηλεκτρικές ιδιότητες των κολλοειδών

Σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων

Γαλακτώματα

Μικρογαλακτώματα

Πηκτές (gels)

Παραρτήματα

Εισαγωγή στις διαμοριακές δυνάμεις

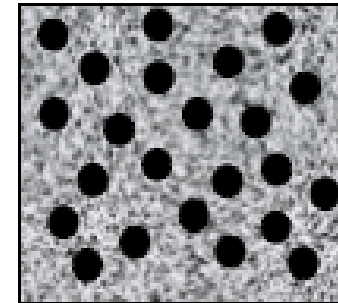
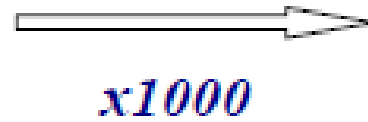
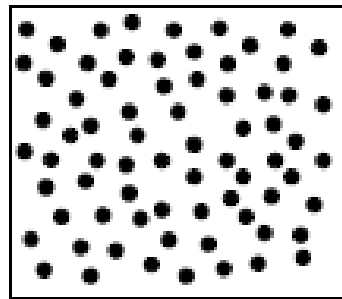
Το νερό και η μοναδικότητά του

Οι διαμορφώσεις των μακρομορίων

Κατηγορίες Υλικών

Ατομικά Συστήματα

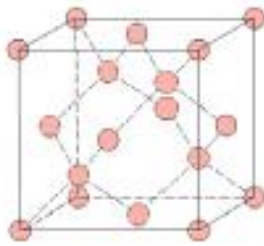
Μεσοσκοπικά



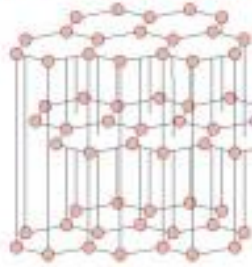
Ατομικά Συστήματα

Μέταλλα, Κεραμικά, Ημιαγωγοί

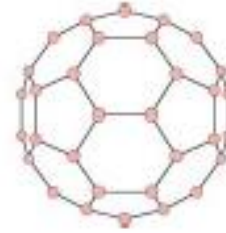
Περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές της ίδιας ουσίας (Πολυμορφισμός)



●
Διαμάντι



Γραφίτης

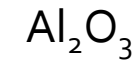


Φουλερένιο

αλλοτροπισμός



- Ασβεστίτης
- Αραγωνίτης
- Βατερίτης



α, β, γ

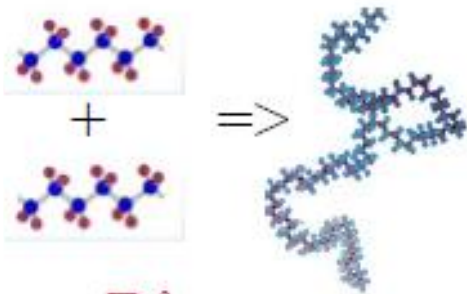


- Ρουτίλιο
- Ανατάσης
- Βρουκίτης
- άμορφο

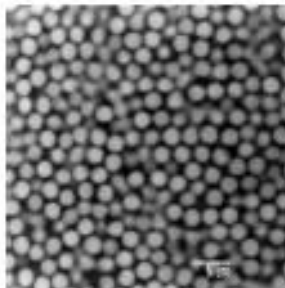
Μεσοσκοπικά Συστήματα

Πολυμερή, Κolloειδή, Τασιενεργά, Βιολικά

Προκύπτουν από την οργάνωση σε μεσοσκοπικό (1-1000nm) επίπεδο των ατόμων / μορίων που αποτελούν τα ατομικά συστήματα.



Πολυμερή



Κolloειδή



DNA

4

Η ιστορία της επιστήμης των κολλοειδών: Οι σταθμοί

- **1827**: Ο Robert Brown δημοσιεύει την περίφημη εργασία του σχετικά με την κίνηση μικροσκοπικών σωματιδίων πηλού
- **1857**: Michael Faraday κάνει πειράματα με κολλοειδή αιωρήματα σωματιδίων χρυσού
- **1861**: Thomas Graham: Διαχωρισμός συστατικών διαλυμάτων με τη βοήθεια ημιπερατής μεμβράνης. Τα μέρη εκείνα τα οποία διαπερνούν τη μεμβράνη τα ονομάζει κρυσταλλοειδή, ενώ αυτά που δεν περνούν τα ονομάζει κολλοειδή (από το Ελληνικό κόλλα).
- **1905**: Albert Einstein-William Sutherland διαμορφώνουν τη θεωρία της κίνησης Brown.
- **1910**: Jean-Baptiste Perrin: Ορισμός ισορροπίας καθίζησης και του αριθμού του Avogadro
- **1910**: Louis Gouy (και David Chapman 1913) Θεωρία θωράκισης επιφανειακού φορτίου
- **1937**: H.C. Hamaker, αναπτύσσει τη θεωρία των δυνάμεων van der Waals μεταξύ σωματιδίων
- **1941**: Boris Derjaguin, Lev Landau, διατυπώνουν τη θεωρία σταθερότητας των κολλοειδών
- **1948**: Evert Verwey, Th. Overbeek, βελτίωση της θεωρίας, Θεωρία DLVO

Συστήματα Διασποράς

- Με τον όρο «σύστημα διασποράς» χαρακτηρίζεται ένα σύστημα, στο οποίο μια ουσία (ή **φάση σε διασπορά**) κατανέμεται σε διακριτές μονάδες σε μια δεύτερη ουσία (η **συνεχής φάση** ή μέσον διασποράς).
- Κάθε φάση δυνατόν να ευρίσκεται στην στερεά, υγρή ή και στην αέρια κατάσταση

Συστήματα διασποράς

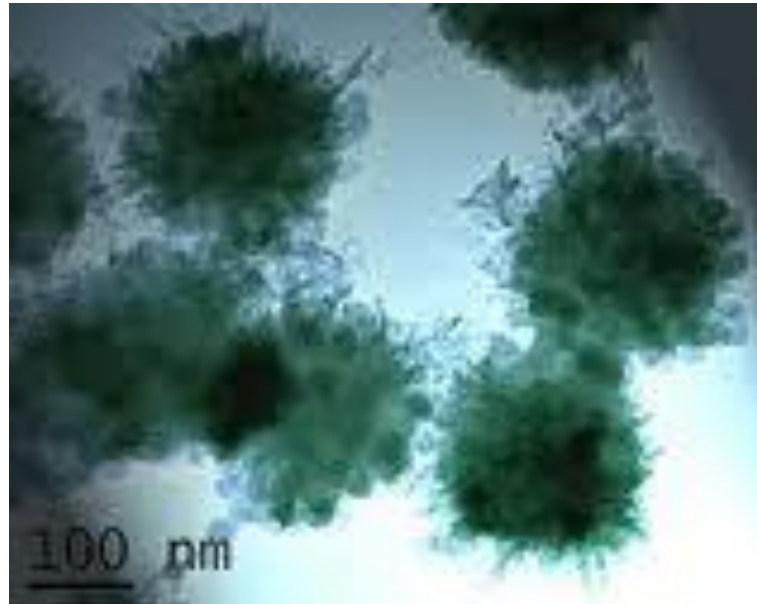
- S-L L-L G-L
- S-S L-S G-S
- S-G L-G G-G
- Αιωρήματα: S-S, L-S (ή S-L), G-S
- Γαλάκτωμα: L-L

Είδη κολλοειδών συστημάτων

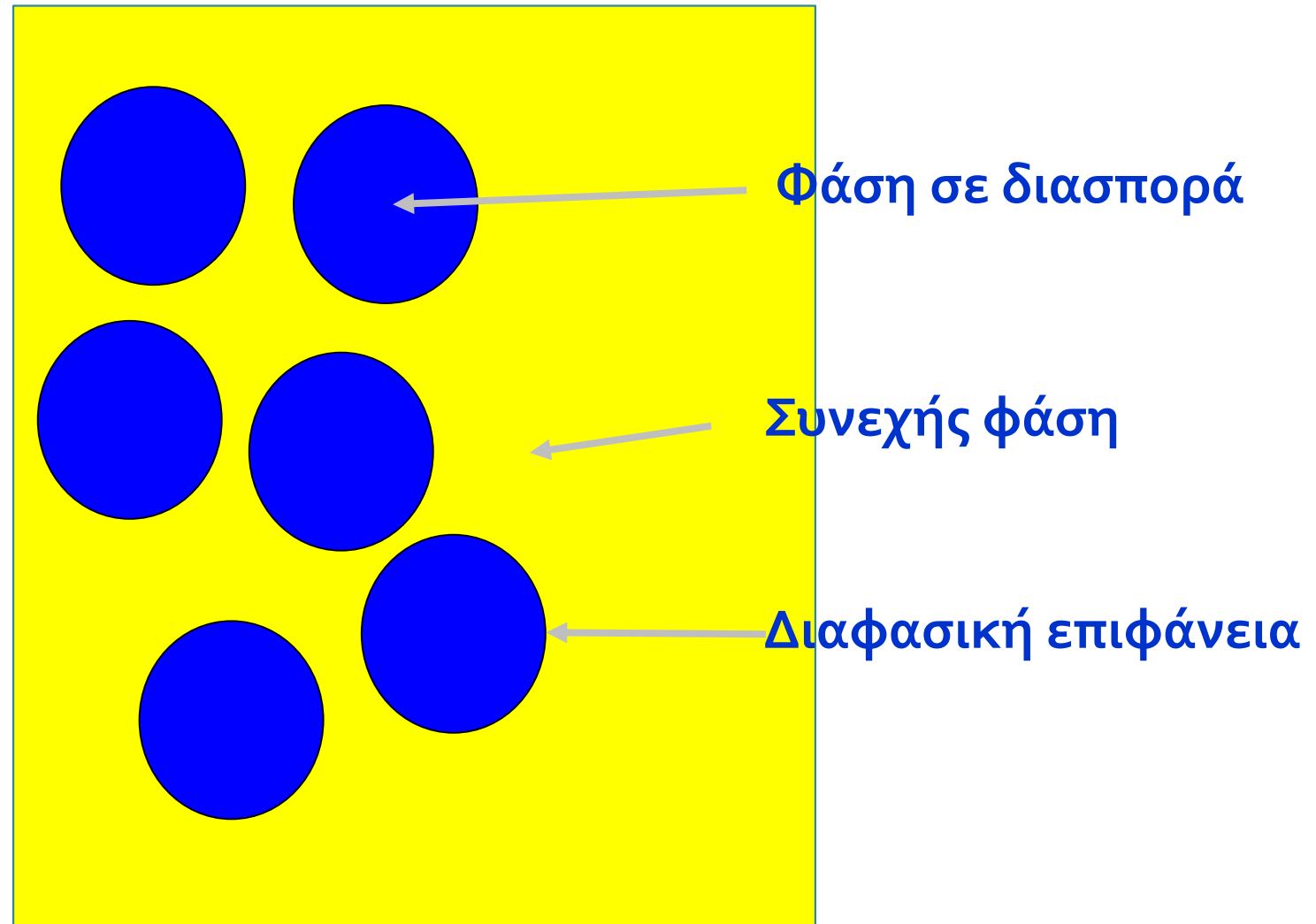
Σύστημα	Φάση σε διασπορά	Συνεχής φάση	Παράδειγμα προϊόντος
Αιώρημα (Sol)	Στερεό (S)	Υγρό (L)	Άψητη κρέμα, άπηχτη μαρμελάδα
Πηκτή ή γέλη (Gel)	Υγρό (L)	Στερεό (S)	Ζελές, μαρμελάδα, γλυκό
Γαλάκτωμα	Υγρό (L)	Υγρό (L)	Μαγιονέζα, γάλα
Στερεό γαλάκτωμα	Υγρό (L)	Στερεό (S)	Βούτυρο, μαργαρίνη
αφρός	Αέριο(g)	Υγρό (L)	σαντιγύ, χτυπημένο ασπράδι αυγού
Στερεός αφρός	Αέριο(g)	Στερεό (S)	Μαρέγκα, ψωμί, κέϊκ, παγωτό

Συστήματα διασποράς

- Κινητικά σταθεροποιημένα συστήματα μιας φάσης σε μια άλλη, στην οποία είναι αδιάλυτη. Το μέγεθος των σωματιδίων της φάσης σε διασπορά είναι της τάξεως μεγέθους των κολλοειδών.



Συστήματα διασποράς (Dispersed ή Dispersion Systems)

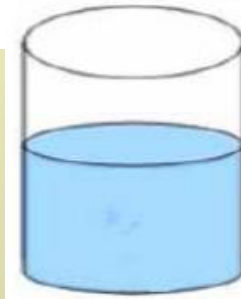


- Κατ' αντιδιαστολή προς τα διαλύματα, τα αιωρήματα υποδιαιρούνται σε "λεπτού (fine)" και "χονδροειδούς (coarse)" διαμερισμού.
- Τα αιωρήματα λεπτού διαμερισμού, παραδοσιακά ονομάζονται "κολλοειδή αιωρήματα" και το χαρακτηριστικό τους είναι ότι συμμετέχουν σε κίνηση τύπου Brown, ενώ διαθέτουν ιδιότητες διάχυσης και ωσμωτικές ιδιότητες.
- Η ειδική διαφασική επιφάνεια των λεπτών αιωρημάτων μπορεί να είναι πολύ υψηλή, της τάξεως των δεκάδων ή και εκατοντάδων τ.μ. ανά μονάδα μάζας. Στα χονδροειδή αιωρήματα, το αντίστοιχο μέγεθος δεν ξεπερνά το 1 τ.μ. ανά γραμμάριο.
- Παρόλο που μερικά διδακτικά εγχειρίδια συμπεριλαμβάνουν και τα πολυμερή στα κολλοειδή αιωρήματα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα πολυμερή είναι δυνατόν να σχηματίσουν διαλύματα, τα οποία υπακούουν στον κανόνα των φάσεων. (Βεβαίως, τα πολυμερή μπορούν να σχηματίσουν κολλοειδή αιωρήματα όπως και τα μικρά μόρια).

Ταξινόμηση κατά μέγεθος

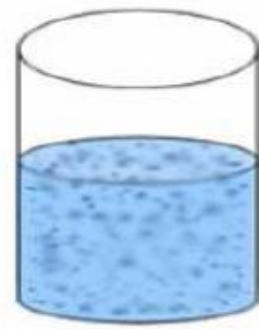
- Πραγματικά διαλύματα ("Μοριακά αιωρήματα")

- (μόρια, ιόντα) σε αέριο, υγρό (διαλύματα)
- $< 1 \text{ nm}$, διαχέονται εύκολα, δεν διαχωρίζονται, δεν διηθούνται, δεν σκεδάζουν το φως



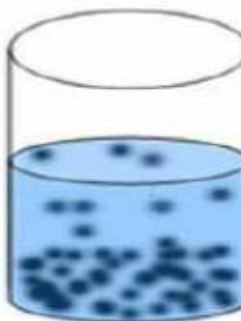
- Λεπτά αιωρήματα (Κολλοειδή αιωρήματα)

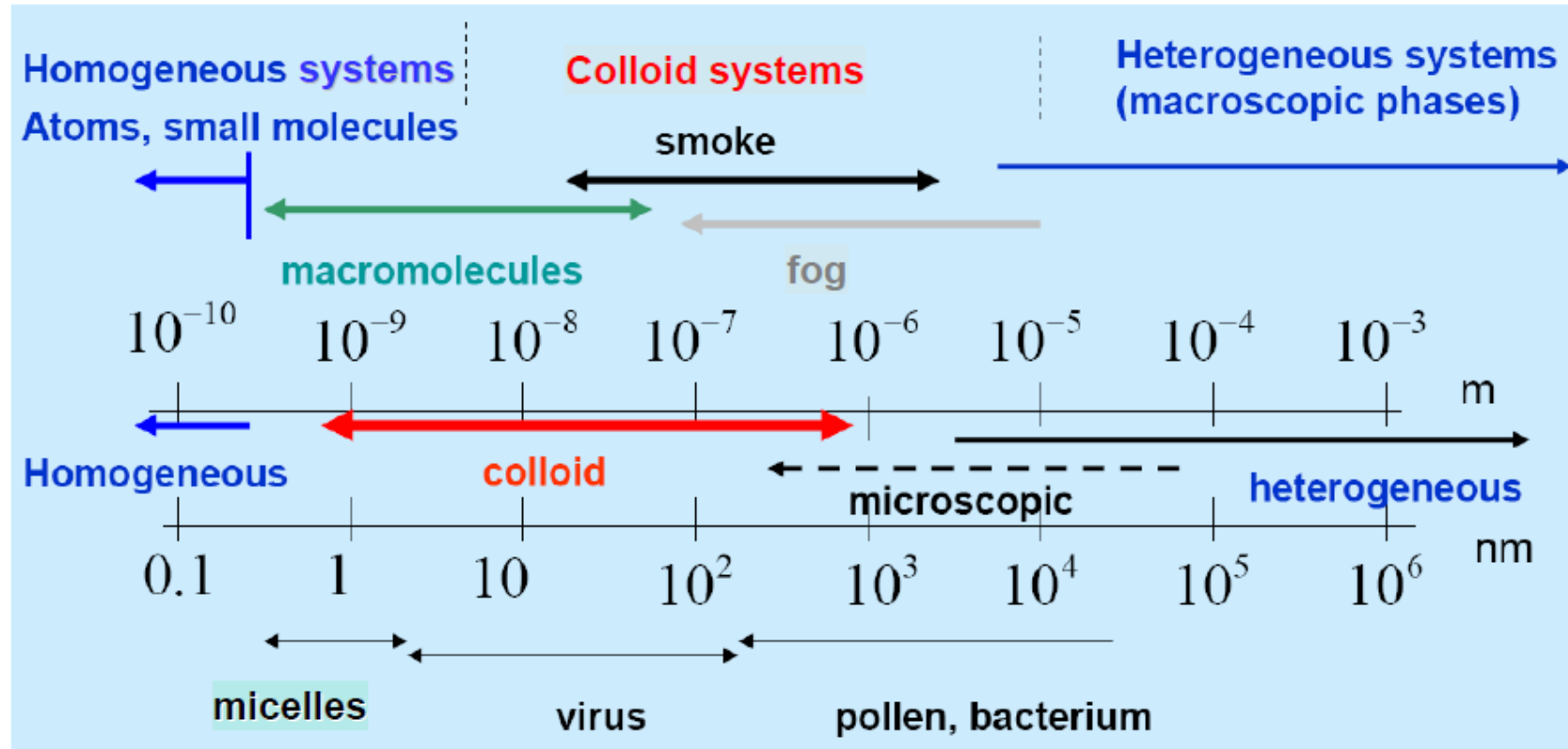
- μικύλλια, μικρογαλακτώματα, μερικά αιωρήματα (π.χ. κολλοειδής Άργυρος), "πολυμερή", καπνός, υμένια και αφρά
- $1 \text{ ως } 500 \text{ nm}$, διαχέονται βραδέως, διαχωρίζονται με υπερδιήθηση, σκεδάζουν το φως (Tyndall)



- Μεγάλου μεγέθους αιωρήματα

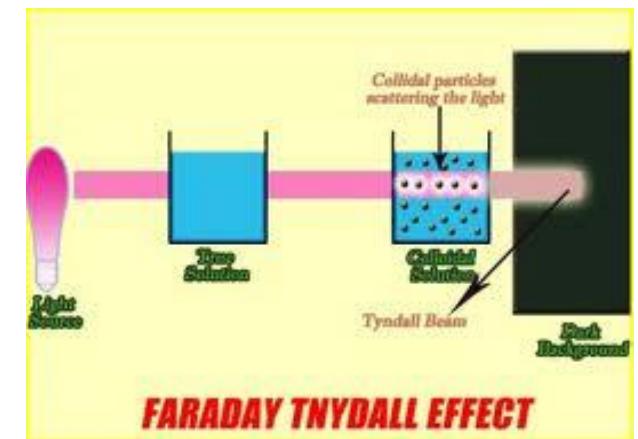
- Τα περισσότερα των φαρμακευτικών αιωρημάτων και γαλακτωμάτων, σκόνη, κονίες, κύτταρα, άμμος
- $> 500 \text{ nm}$, δεν διαχέονται, διαχωρίζονται με διήθηση, χρειάζονται ανάδευση για να διατηρηθούν σε αιώρημα



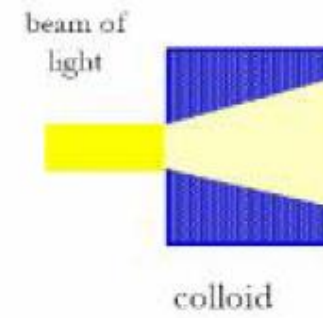
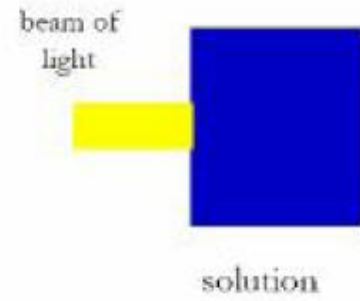


Φαινόμενο Tyndall

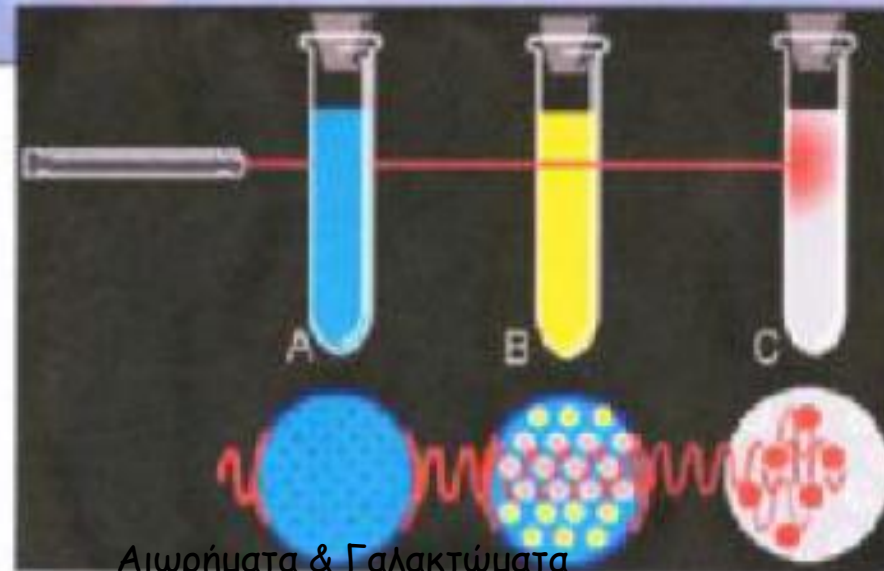
Κατά τη δίοδο δέσμης φωτός από αιώρημα σκεδάζεται το φως λόγω της παρουσίας σωματιδίων τα οποία είναι τα κέντρα σκέδασης



Φαινόμενο Faraday- Tyndall



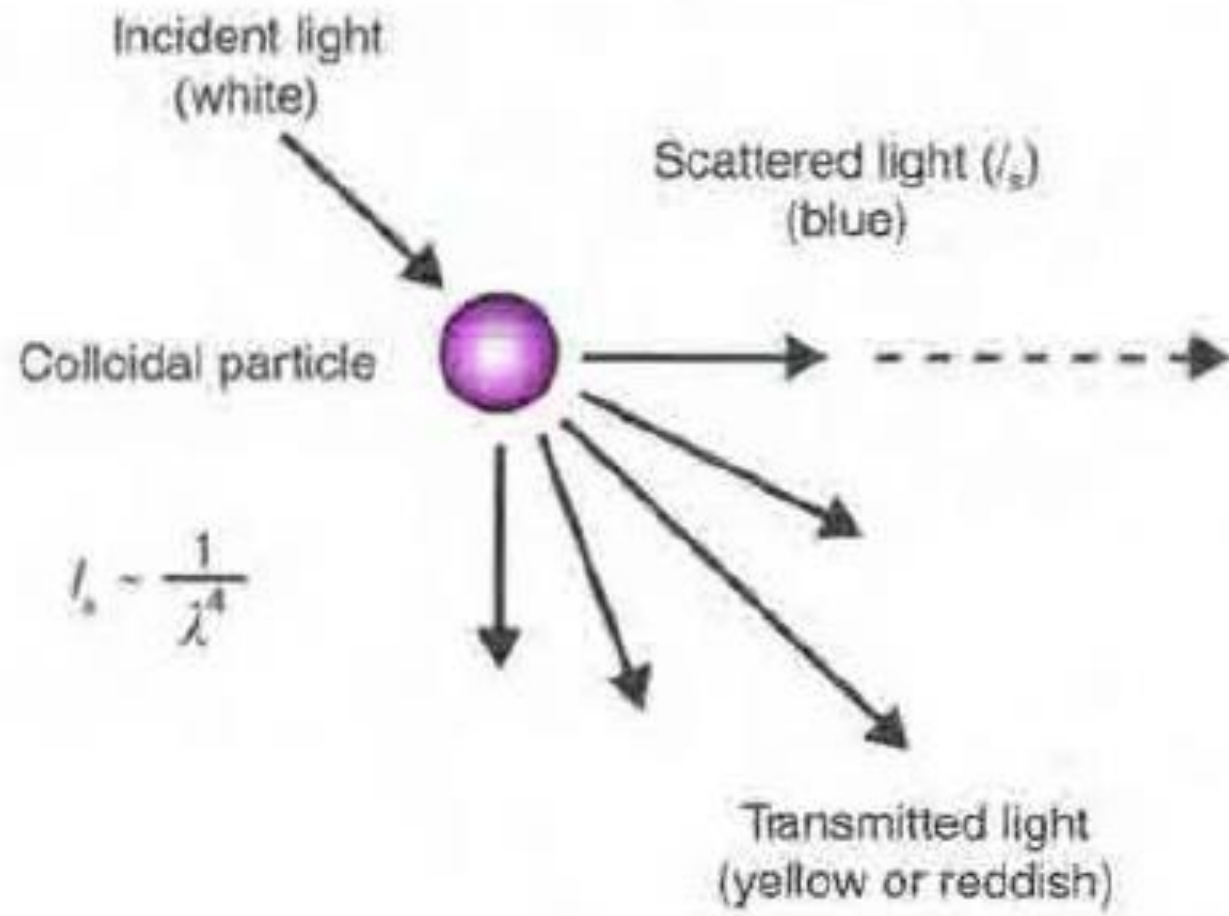
Tyndall Effect: Laser Pointer traveling through a solution (right) and through a colloidal suspension (left).



A: Solution

B: Colloidal Suspension
Transparent

C: Colloidal Suspension
completely absorbing light



Ταξινόμηση συστημάτων σε διασπορά με βάση το μέγεθός τους

Μοριακά συστήματα: Διαλύματα μιας ουσίας σε διαλύτη. Η φάση διασποράς (διαλελυμένη ουσία), βρίσκεται με την μορφή διακριτών μορίων τα οποία είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα εντός της φάσεως διασποράς (διαλύτης). Τα μοριακά μεγέθη είναι $< 1 \text{ nm}$ ($10 \times 10^{-8} \text{ cm}$). [Παραδείγματα: Αέρας (Μοριακό μίγμα οξυγόνου, αζώτου και άλλων αερίων), ηλεκτρολύτες (υδατικά διαλύματα αλάτων)].

Ταξινόμηση συστημάτων σε διασπορά με βάση το μέγεθός τους

- Κολλοειδή: ετερογενή συστήματα διασποράς, στα οποία το μέγεθος των σωματιδίων της φάσης η οποία είναι σε διασπορά είναι στην περιοχή $1 - 1000 \text{ nm}$ ($10 \times 10^{-8} - 10 \times 10^{-5} \text{ cm}$). Οι φάσεις των κολλοειδών δεν διαχωρίζονται με βαρυτική ή φυγοκεντρική δύναμη. Μπορούν να διαχωριστούν με μικροδιήθηση. Παραδείγματα: Γάλα (αιώρημα λίπους και κάποιων άλλων ουσιών στο νερό), ομίχλη (μικροσταγονίδια νερού σε αέρα), οπάλιος (κολλοειδής silica), Μονολιθικά αεροκολλοειδή σίλικας, μονολιθικά αεροκολλοειδή αλούμινας.

Ταξινόμηση συστημάτων σε διασπορά με βάση το μέγεθός τους

Χονδρόκοκα αιωρήματα (αιωρήματα)

- ετερογενή συστήματα διασποράς, στα οποία τα σωματίδια τα οποία είναι σε διασπορά έχουν μεγέθη τα οποία ξεπερνούν τα 1000 nm (10×10^{-5} cm). Το χαρακτηριστικό αυτών των αιωρημάτων είναι ότι καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ή άλλων δυνάμεων. Η φάση σε διασπορά των αιωρημάτων μεγάλου μεγέθους μπορεί εύκολα να διαχωρισθεί με διήθηση από την συνεχή φάση.

Ταξινόμηση συστημάτων σε διασπορά με βάση το μέγεθός τους

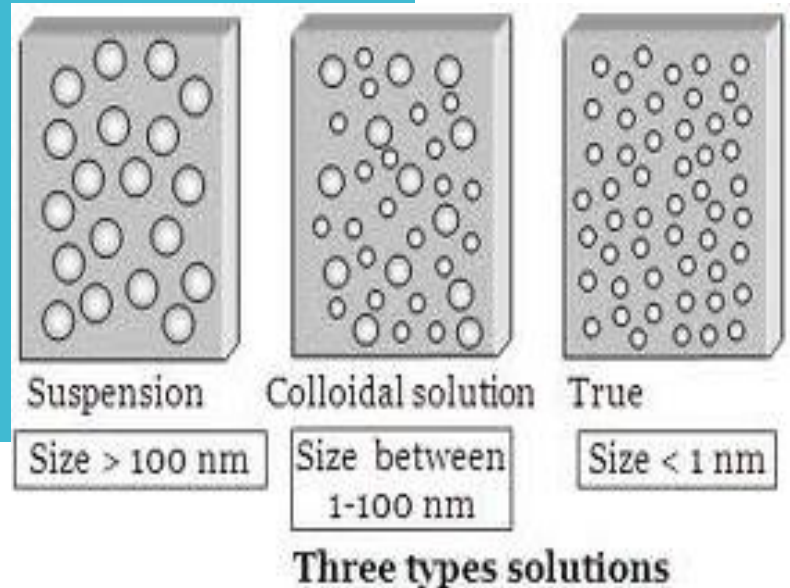
Μοριακή διασπορά
 $< 10^{-9} \text{ m}$

Υπερ-μικροετερογενή
 $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ m}$



Μικρο-ετερογενή
 $10^{-4} \div 10^{-7} \text{ m}$

Μακρο-ετερογενή αιωρήματα
 $> 10^{-4} \text{ m}$



Ταξινόμηση συστημάτων διασποράς ανάλογα με
τις αλληλεπιδράσεις -μεταξύ των σωματιδίων
της φάσης σε διασπορά

Ελεύθερη διασπορά ή
αλλιώς δεν υφίσταται
διαχωριστική γραμμή
(τα σωματίδια
κινούνται ελεύθερα
στη συνεχή φάση)

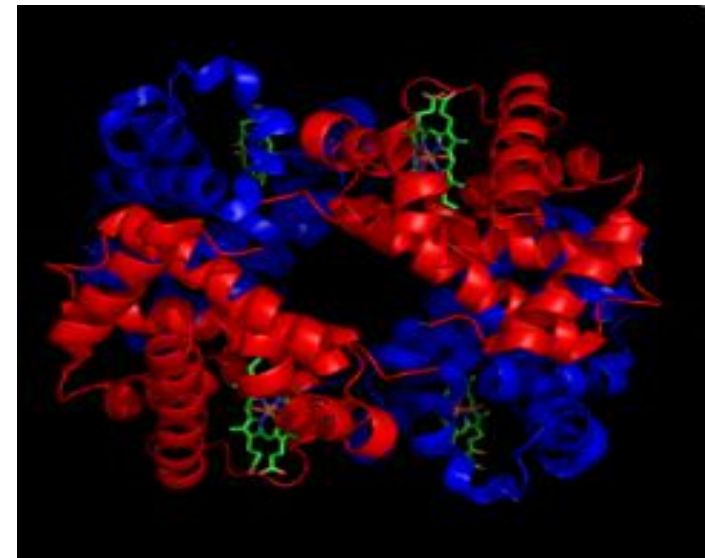
Sols (λύματα)

Δεν υπάρχει ελεύθερη
διασπορά ούτε και
διαχωριστική γραμμή
(αλληλεπιδράσεις
μεταξύ των
σωματιδίων)

Πηκτές (gels), αφροί

Ταξινόμηση κολλοειδών ανάλογα με το σχήμα τους σωματιδιακά (*corpuscular*), φυλλοειδή (*laminar*) ή γραμμικά

Πολλά κολλοειδή συστήματα, περιλαμβάνουν σφαιρικά ή σχεδόν σφαιρικού σχήματος σωματίδια. Γαλακτώματα, αιωρήματα πολυστυρολίου (latexes), υγρά aerosol, κ.λ.π., περιλαμβάνουν σφαιρικού σχήματος σωματίδια. Ορισμένα πρωτεϊνικά μόρια είναι κατά προσέγγιση σφαιρικά. Οι κρυσταλλίτες σε αιωρήματα μετάλλων χρυσού και αργύρου είναι αρκούντως συμμετρικά ώστε να θεωρούνται σφαιρικά



Κατάταξη κολλοειδών

Αρχικώς, η κατάταξη βασίζοταν στη σχετική ευκολία με την οποία ήταν δυνατόν το σύστημα να επαναιωρηθεί μετά την ξήρανσή του: Τα **λυοφιλικά** κολλοειδή είναι εκείνα που διογκώνονται και επαναδιασπείρονται εύκολα. Τα **λυοφοβικά** δεν έχουν αυτή την δυνατότητα. Ωστόσο πιο χρήσιμη είναι η **θερμοδυναμική** άποψη της κατάταξης αυτής.

Κατάταξη από Θερμοδυναμική Άποψη

- *Λυοφιλικά κολλοειδή*
 - *Σταθερά τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά*
- *Λυοφοβικά κολλοειδή*
 - *Ασταθή, κινητικά μπορεί να εμφανίζονται ως σταθερά*

Αρχικά η ταξινόμηση βασίζοταν στην ευκολία με την οποία μπορούσαν να επαναδιασπαρούν μετά την ξήρανση: Τα λυοφιλικά διογκώνονταν και επανα-διασπείρονταν γρήγορα και εύκολα σε αντίθεση με τα λυοφοβικά. Χρησιμότερη ωστόσο είναι η ταξινόμηση με το θερμοδυναμικό νόημα .

Λυοφιλικά κολλοειδή

- όταν ο διαλύτης είναι το νερό
υδρόφιλα (ινσουλίνη).
- Οργανικός διαλύτης(μη υδατικός):
Λιπόφιλα (λάστιχο, πολυστυρόλιο)
- Μια ουσία η οποία σχηματίζει
λυοφιλικά κολλοειδή σε ένα διαλύτη
δεν σημαίνει κατ' ανάγκην, ότι
σχηματίζει κολλοειδή αυτού του
τύπου και σε άλλο

- Αιωρήματα που σχηματίζονται **αυθόρμητα** από μακροσκοπικές φάσεις , και είναι **Θερμοδυναμικώς σταθερά** τόσο ως προς την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων μέσω της συσσωματώσεώς τους και της αποικοδομήσεώς τους σε επιμέρους μόρια

Ιδιότητα: κατανομή μεγεθών ισορροπίας (αμετάβλητη με τον χρόνο)

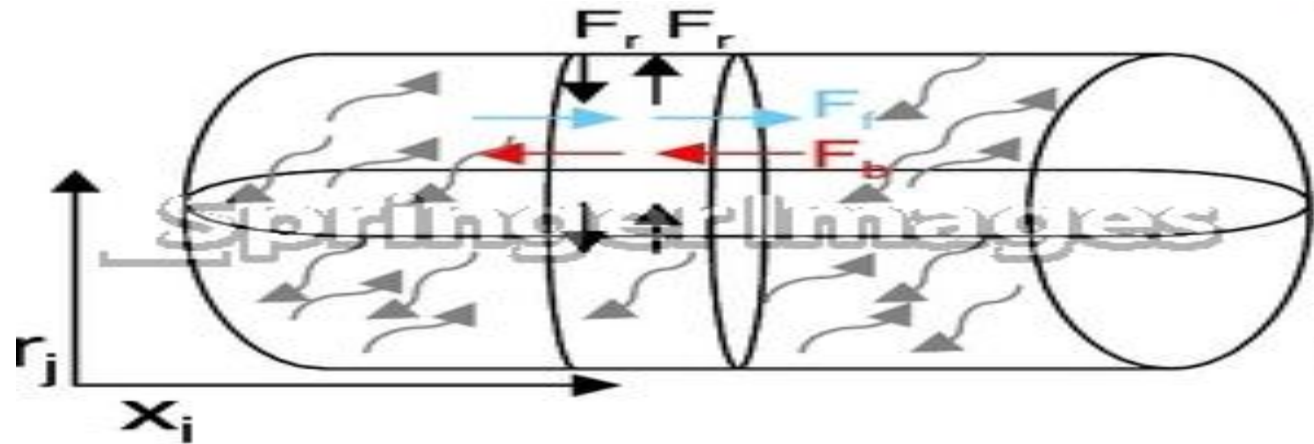
Η θερμοδυναμική σταθερότητα των λυοφιλικών κολλοειδών συστημάτων σημαίνει ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι μικρότερη των αντιστοίχων τιμών του συστήματος τόσο με διαχωρισμό φάσεων ($\Delta G_{2\text{phase system}}$) όσο και του αληθούς διαλύματος ($\Delta G_{\text{True solution}}$)

Η σταθερότητα των λυοφιλικών κολλοειδών οφείλεται στο ότι:

- Τα σωματίδια του αιωρήματος έχουν σταθερό θετικό ή αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο
- Περιβάλλονται από μόρια του διαλύτη (επιδιαλύτωση)
- Όταν ο διαλύτης απομακρυνθεί από ένα λυοφιλικό αιώρημα, η φάση του κολλοειδούς είναι δυνατόν (με εκ νέου προσθήκη διαλύτη) να επαναδιασπαρεί – **αντιστρεπτά κολλοειδή**

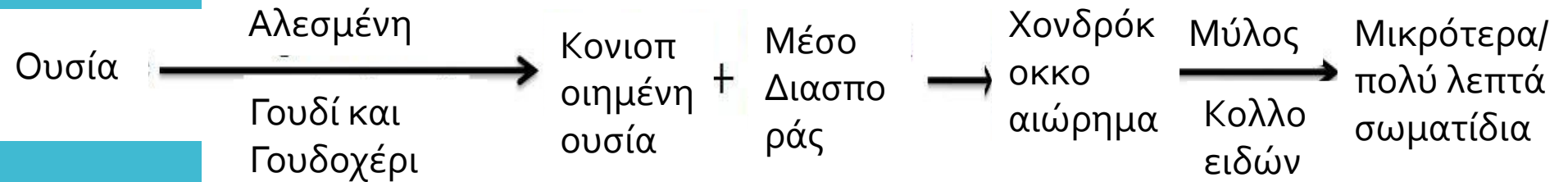
Παρασκευή αιωρημάτων

Οι σχετικές μέθοδοι περιλαμβάνουν διάσπαση μεγαλύτερων σωματιδίων σε σωματίδια μεγέθους της τάξης των κολλοειδών.



1. Μέθοδος Διασποράς (απομείωση μεγέθους)

(α) Διεργασία άλεσης και λειοτρίβησης:



Ουσίες + Σταθεροποιητές $\xrightarrow{\text{άλεση}}$ Λεπτά σωματίδια

Παρασκευή κολλοειδών αιωρημάτων

Μηχανικές μέθοδοι
σπαστήρας, μύλος, μείκτης

Ηλεκτρικές
Όργανα για ηλεκτρολυτικό καταιωνισμό

Ακουστικές
Με υπερήχους

Χώνευση (peptization)
Χημικές μέθοδοι διασποράς ενός ιζήματος στην κατάσταση του αιωρήματος

Χώνευση:

Ορίζεται ως η διεργασία της διάσπασης συσσωματωμάτων /δευτερογενών σωματιδίων σε σωματίδια μεγέθους κολλοειδών.

Παράγοντας χώνευσης: ουσία η οποία ευνοεί την ικανότητα των στερεών να σχηματίσουν διασπορές χωρίς να συνδέονται με αυτά.

Π.χ.: γλυκερίνη, ζάχαρη, γαλακτόζη, κιτρικό οξύ.

Η χώνευση, επιτυγχάνεται με την

- 1.Απομάκρυνση του παράγοντα ο οποίος προκαλεί συσσωμάτωση/ηλεκτρολύτη.
- 2.Προσθήκη αντισυσσωματικής ουσίας/τασιενεργού.

Χώνευση (peptization)–
διεργασία μετατροπής ενός
ιζήματος σε αιώρημα κολλοειδών
σωματιδίων με την προσθήκη
κατάλληλου ηλεκτρολύτη. Ο
προστιθέμενος ηλεκτρολύτης
ονομάζεται **παράγων χώνευσης**.

Μέθοδοι συμπύκνωσης παρασκευής κολλοειδών αιωρημάτων. Στηρίζονται στην εμφάνιση μιας νέας φάσης στο συνεχές μέσο ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης μορίων, ατόμων ή ιόντων.

Φυσικές

**Συμπύκνωση από ζεύγος,
αντικατάσταση κακού διαλύτη**

Μέθοδος συμπύκνωσης (αύξηση μεγέθους)

Σωματίδια μεγέθους τάξεως κάτω της αντίστοιχης των κολλοειδών συσσωματώνονται/συμπυκνώνονται σε σχηματίζοντας σωματίδια με μεγέθη της τάξεως των κολλοειδών.

Αρχή:

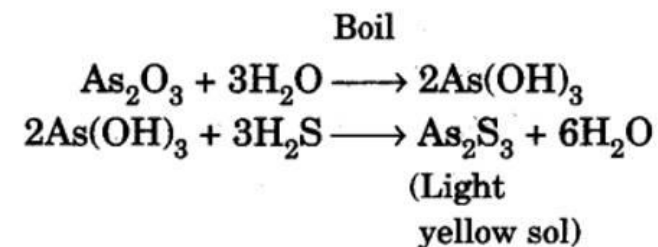
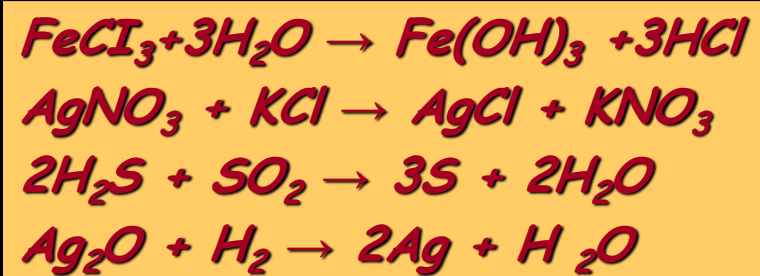
Σε υπέρκορο διάλυμα, η διαλελυμένη ουσία κατακρημνίζεται/κρυσταλλώνεται σε 2 στάδια:

α. πυρηνογένεση

β. ανάπτυξη πυρήνων

Οι πυρήνες είναι πλειάδα/ ιόντων/μορίων.

Ένας σταθερός πυρήνας προσελκύει ιόντα/μόρια στην επιφάνεια, το μέγεθος αυξάνεται σε κολλοειδές εύρος.



α) Προσθήκη κακού-διαλύτη: Θείο διαλυτό στην αλκοόλη (διαλύτης), αδιάλυτο στο νερό (κακός-διαλύτης)

Πυκνό διάλυμα αλκοόλης + περίσσεια νερού $\rightarrow$ θείο $\downarrow$
το μέγεθος αυξάνεται, κολλοειδές θείο σε αλκοόλη

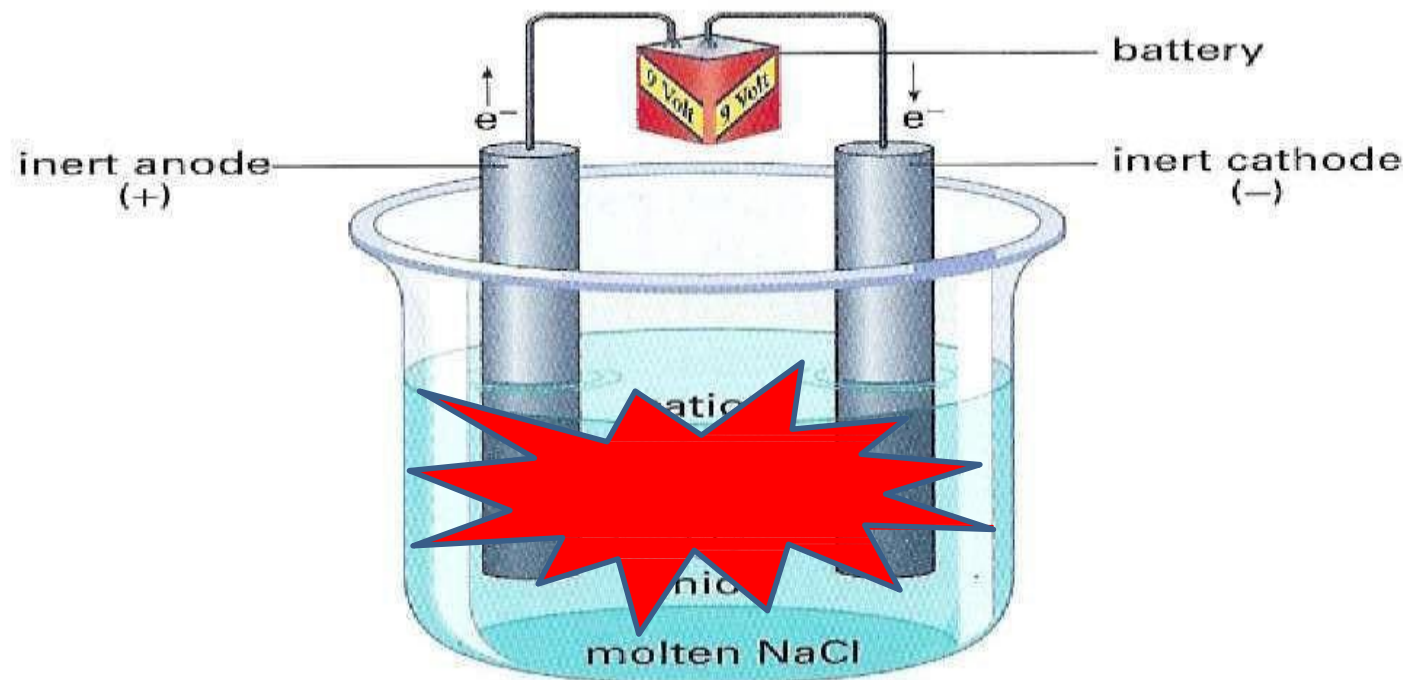
β) Χημικές μέθοδοι: Χημικές αντιδράσεις ανόργανων ουσιών σε λυόφοβα διαλύματα σχηματίζουν κολλοειδή.

1. Χρυσός, άργυρος, λευκόχρυσος-αναγωγή
2. Θείο-οξειδωση
3. Οξείδιο του σιδήρου-υδρόλυση
4. Οξείδιο του αρσενικού-διπλή αποσύνθεση.

Μέθοδος του Ηλεκτρικού Τόξου:

Μέθοδος κατάλληλη για μέταλλα Ag, Au.

2 Metal electrodes + cold water $\Rightarrow$ electric arc formed $\Rightarrow$ high heat $\Rightarrow$ metal vapourises
 $\downarrow$
Stabilize Dispersion $\Leftarrow$ KOH + colloidal particles $\Leftarrow$ condense



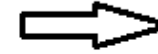
Επεξεργασία με Υπερήχους:

Μέσο
διασποράς

+ Κύματα
υπερήχων



Σπηλαίωση
και
συμπύεση



Θρυμματισμός
λόγω
ασκούμενων
δυνάμεων



Διάσπαση
χονδρόκοκκων
σωματιδίων

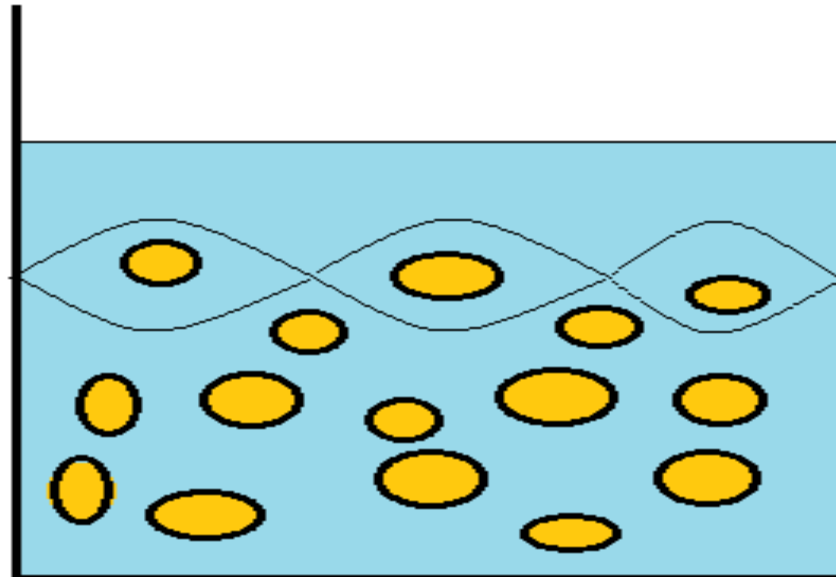


+ **τασιενεργό**

Κολλοειδή
σωματίδια

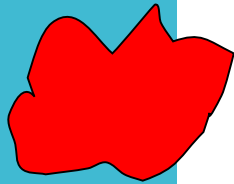


Σταθεροποιημένο
αιώρημα

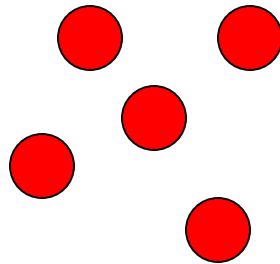


Σχηματισμός Λυοφιλικών Κολλοειδών

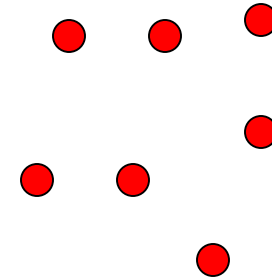
Φάση



Αιώρημα



Διάλυμα



- Αύξηση επιφάνειας (δεν ευνοείται)
- Αύξηση του αριθμού σωματιδίων (ευνοείται)

- Όταν οι συνιστώσες της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που αντιστοιχούν στην επιφανειακή τάση (ενέργεια) και στην εντροπία του σωματιδίου αντισταθμίζονται, η διασπορά παύει.
- Δεν είναι δυνατή περαιτέρω διασπορά λόγω της αύξησης της επιφανειακής ενέργειας Gibbs.
- Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων δεν ευνοείται λόγω αύξησης της συνεισφοράς του όρου της εντροπίας της ενέργειας Gibbs (μείωση εντροπίας).

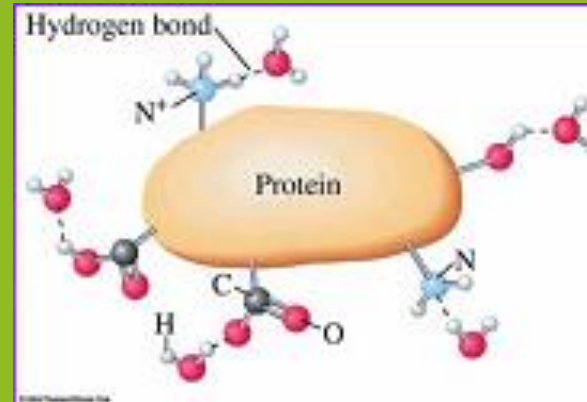
- Η συνθήκη αυθόρμητου σχηματισμού ενός συστήματος αυτού του είδους προϋποθέτει ότι, η δημιουργία κολλοειδούς σωματιδίου από μια μακροσκοπική φάση, είναι δυνατή, όταν το έργο σχηματισμού της νέας επιφάνειας αντισταθμίζεται από το ενεργειακό κέρδος λόγω της συμμετοχής του σωματιδίου στην θερμική κίνηση.

Συνθήκη αυθόρμητης διασποράς: $4\pi r^2 \sigma \leq 15 \div 30 kT$

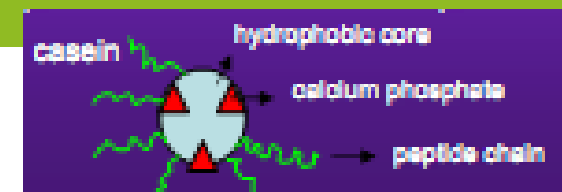
Λυοφοβικά κολλοειδή

- Σωματίδια τα οποία δεν έχουν συνάφεια με τον διαλύτη.
- Κολλοειδή σωματίδια: ανόργανα(π.χ. χρυσός, άργυρος, θείο....)
- Μέσο διασποράς: Νερό.
- - Τα κολλοειδή αυτού του είδους καθιζάνουν εύκολα με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ηλεκτρολύτη, με θέρμανση ή και με ανάδευση
- - Έχουν μικρή σταθερότητα καθώς τα σωματίδια περιβάλλονται από στιβάδα θετικού ή αρνητικού φορτίου
- - Όταν καθιζήσουν, δεν επαναδιασπείρονται με απλή προσθήκη διαλύτη. Τα αιωρήματα αυτού του είδους είναι **μη αντιστρεπτά**
- Η μεθοδολογία παρασκευής τους δεν είναι απλή και εξειδικεύεται κατά περίπτωση

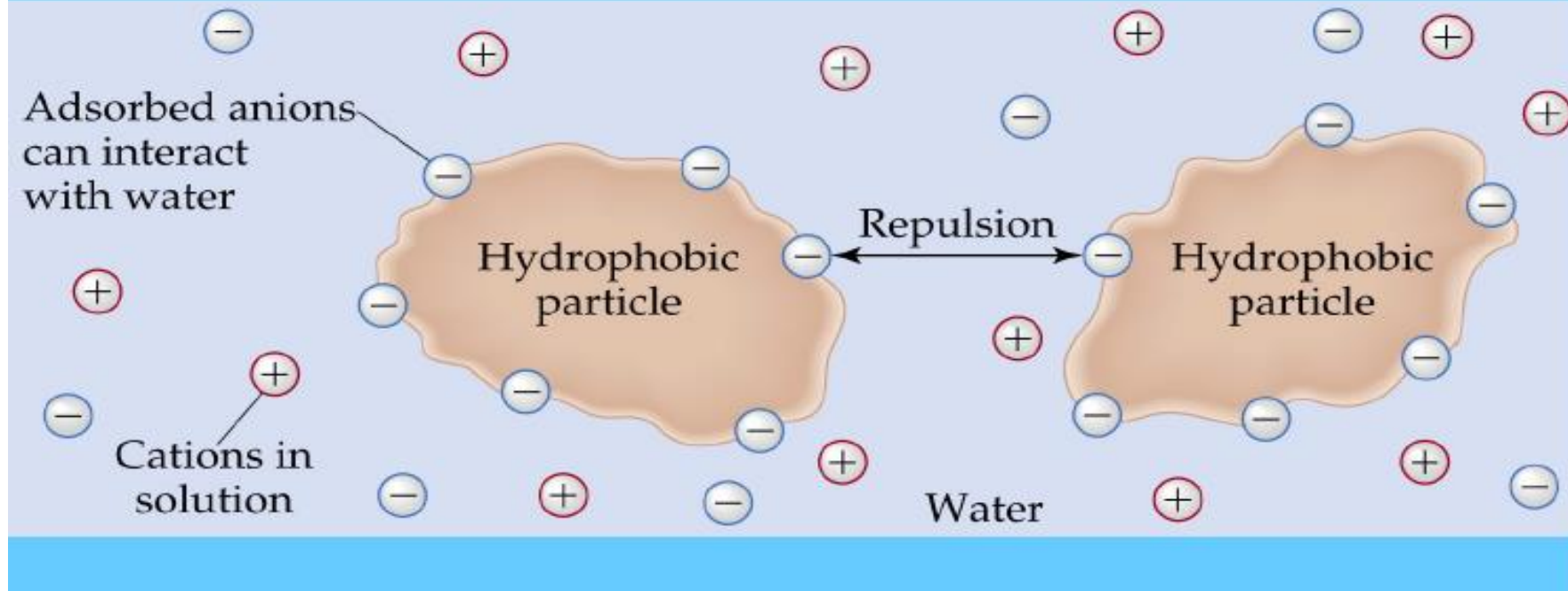
- Τα υδρόφιλα κολλοειδή είναι φιλικά στο νερό και είναι υδατοδιαλυτά (π.χ. βιολογικά μακρομόρια, πρωτεΐνες πλάσματος αίματος)



- Τα υδρόφοβα κολλοειδή δεν «αγαπούν» το νερό και είναι αδιάλυτα σε αυτό.
 - Χρειάζονται ειδικά πρόσθετα για τη σταθεροποίηση των αιωρημάτων αυτών (γαλακτοματοποιητές, σταθεροποιητές)
 - Ομογενοποιημένο γάλα (γαλάκτωμα λίπους και πρωτεϊνών σε νερό, όπου η καζεΐνη είναι ο γαλακτωματοποιητής)

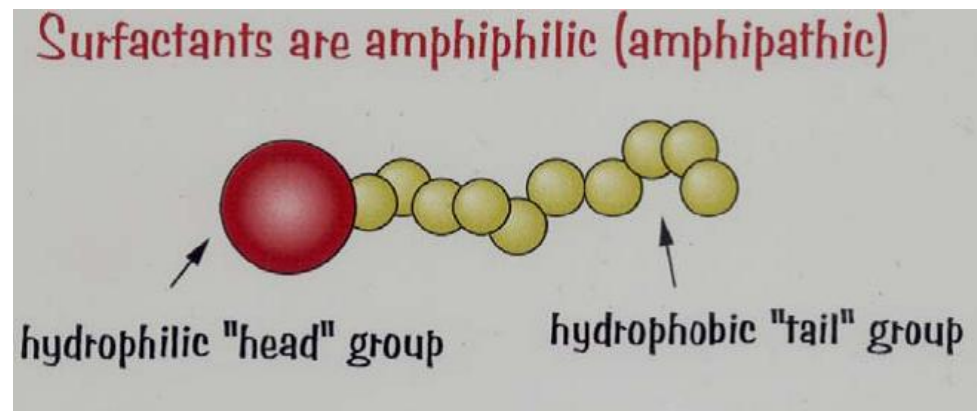


Υδρόφιλα και υδρόφοβα Κολλοειδή

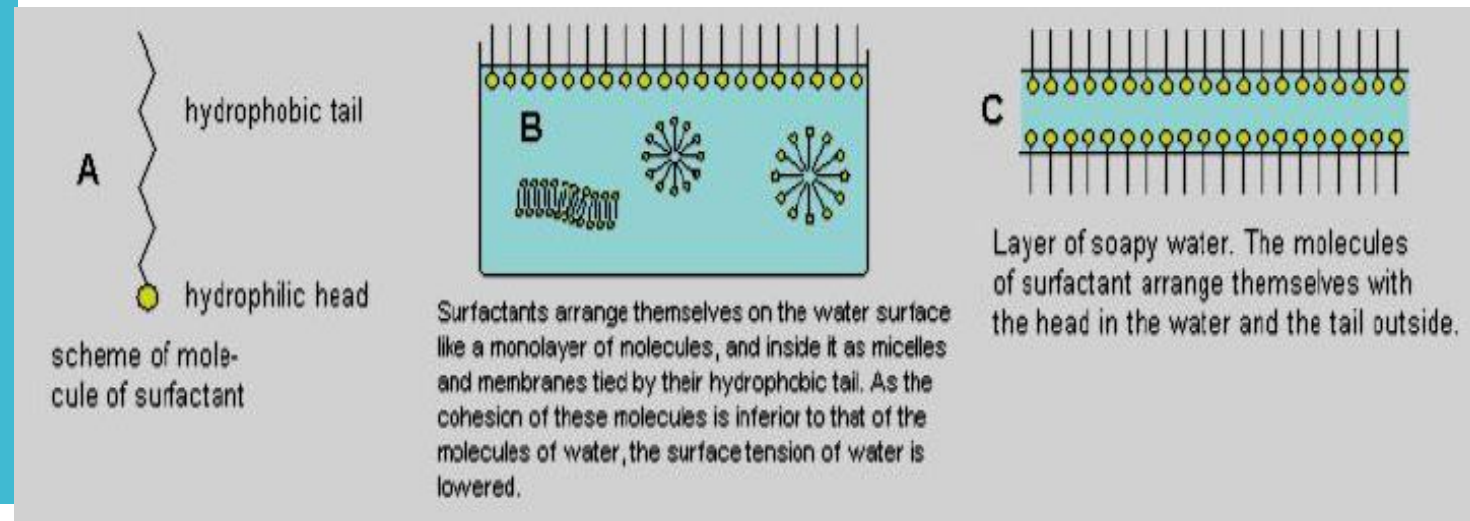


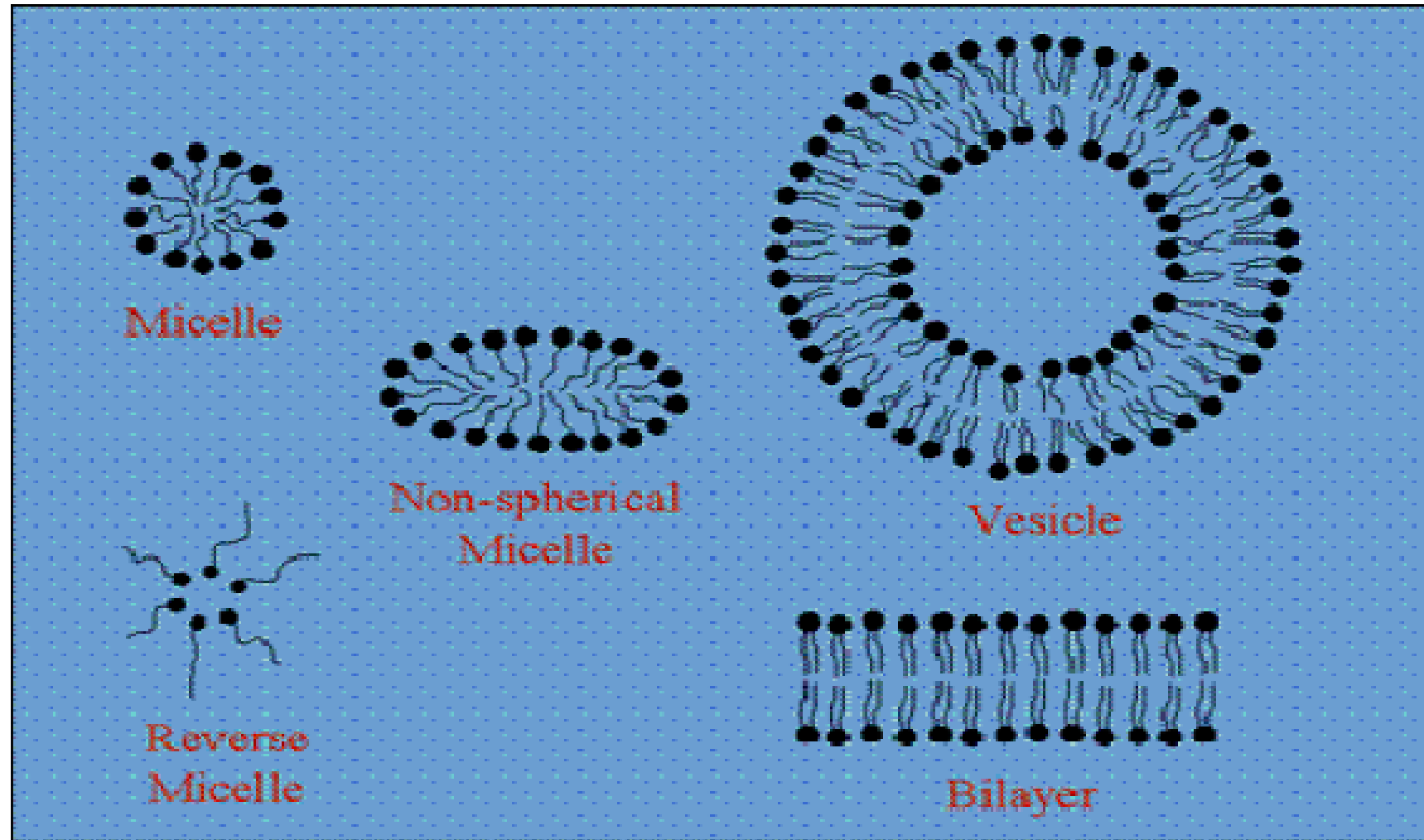
Κολλοειδή σύνδεσης- μικύλλια (Association colloids)

- Ορισμένα μόρια, τα οποία ονομάζονται **αμφίφιλα** (τασιενεργά) χαρακτηρίζονται από την παρουσία στο μόριό τους δύο διακεκριμένων περιοχών οι οποίες έχουν αντίθετη συνάφεια προς τον διαλύτη.



- - Σε μικρές συγκεντρώσεις τα αμφίφιλα υπάρχουν ως ξεχωριστές οντότητες
- (μεγέθους κάτω των κολλοειδών)
- -Σε ψηλότερες συγκεντρώσεις (οι οποίες υπερβαίνουν την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικυλλίων (cmc) σχηματίζουν συσσωματώματα ή μικύλλια (50 ή περισσότερα μονομερή) (περιοχή μεγεθών, κολλοειδή)



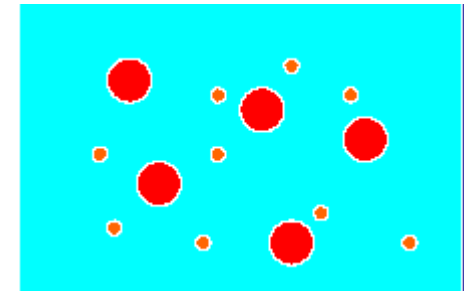


Μικύλλια

- Σχηματίζονται μόνο όταν η θερμοκρασία φτάσει μια χαρακτηριστική τιμή γνωστή ως θερμοκρασία Kraft (T_k)
- Κάτω από την θερμοκρασία αυτή δεν υπάρχει κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίωσης

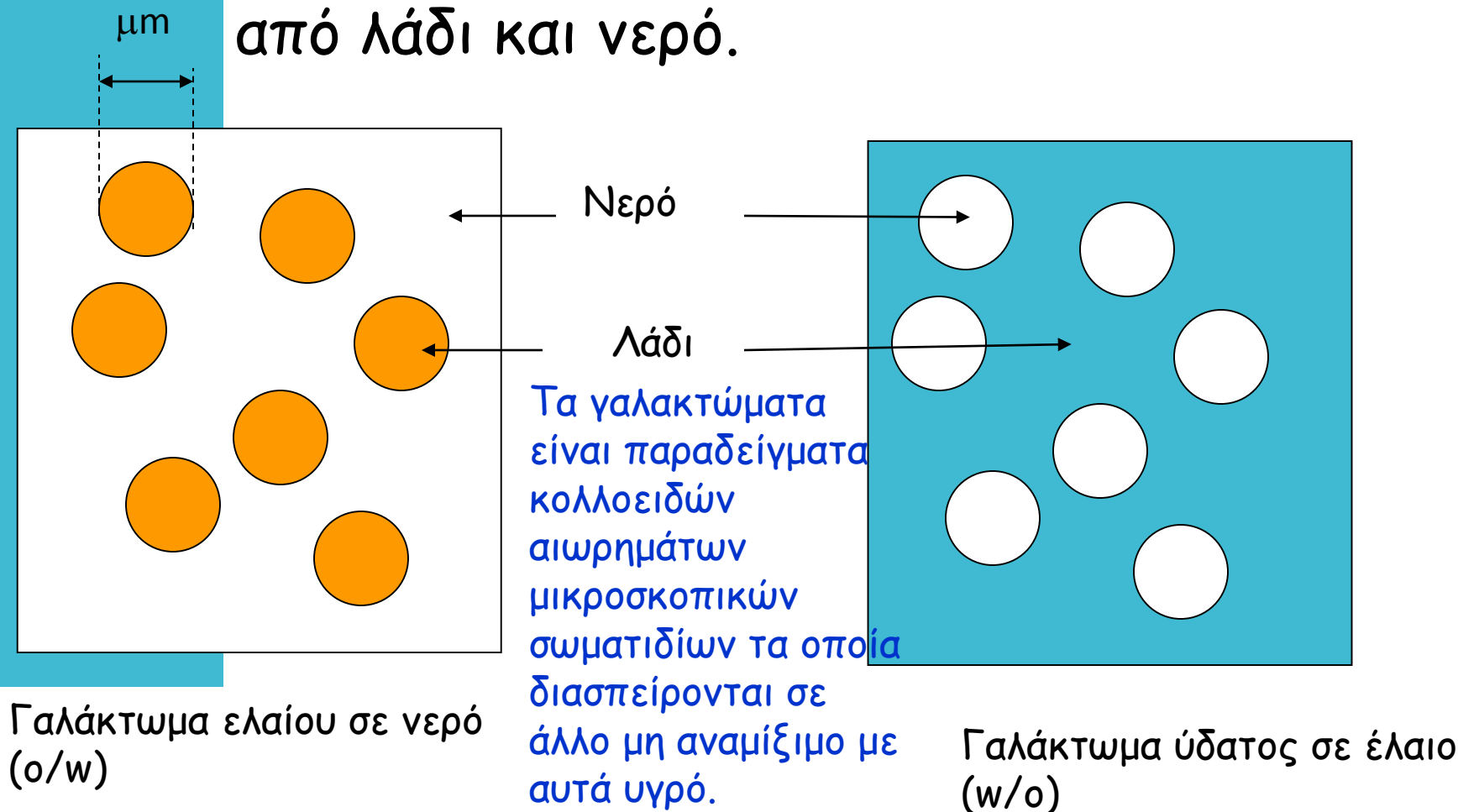
Γαλακτώματα

- Ετερογενή συστήματα ενός υγρού το οποίο διασπείρεται σε ένα άλλο με την μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων διαμέτρου $> 0.1 \mu\text{m}$



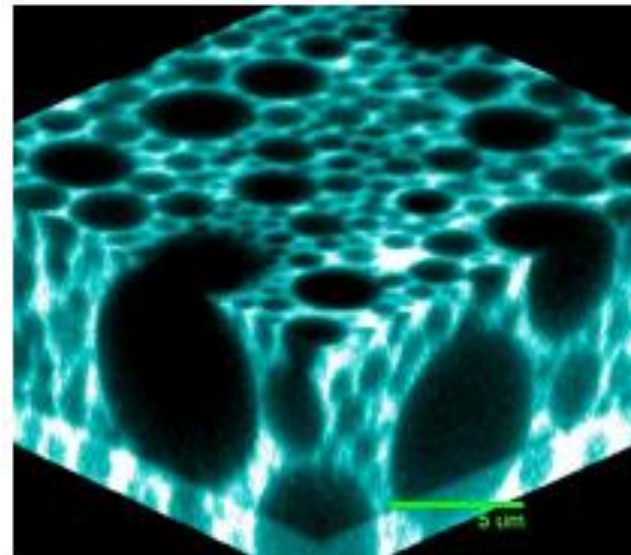
Είδη γαλακτωμάτων

Διασπορά ενός υγρού σε άλλο στο οποίο είναι αδιάλυτο. Στην περίπτωση των τροφίμων τα συστήματα αυτά αποτελούνται από λάδι και νερό.



Ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από ένα μη αναμείξιμο ή μερικώς αναμείξιμο υγρό διασπαρμένο σε ένα άλλο υπό μορφή σταγόνων (με μέγεθος 0.1 με 100μm). Η ανάμειξη μπορεί να γίνει με επιβολή μηχανικής διαταραχής ή υπέρηχων. Το σύστημα που προκύπτει δεν είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία. Τελικά με την πάροδο χρόνου θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.

Π.χ. : Λαδι σε νερό (O/W) ή νερό σε λάδι (W/O)
ή πολλαπλά γαλακτώματα (W/O/W)
Μείγματα δύο πολυμερών



Μικρογαλακτώματα (λυοφιλικά κολλοειδή)

Μικρογαλακτώματα είναι συστήματα σε θερμοδυναμική ισορροπία.

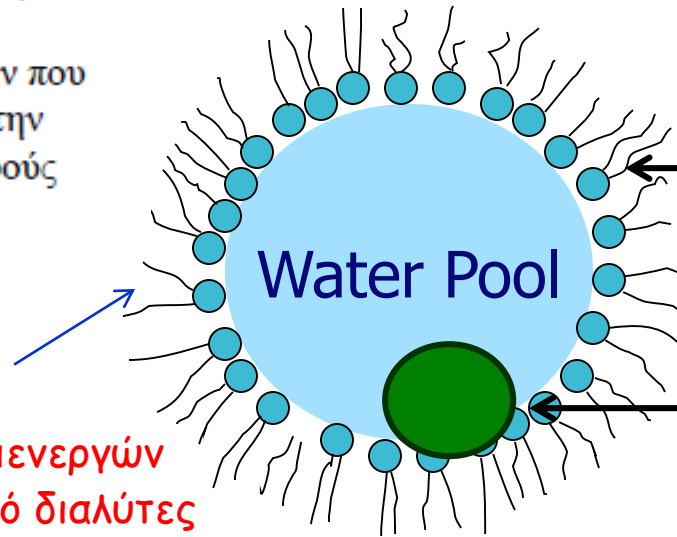
Τα σταγονίδια της μιας ουσίας σταθεροποιούνται μέσα στο μέσο της άλλης με την προσθήκη τασιενεργών μορίων

Μείγματα δύο πολυμερών που σταθεροποιούνται με την προσθήκη συμπολυμερούς

Αντίστροφα

μικύλια (δομές τασιενεργών σε αδιάλυτους στο νερό διαλύτες στους οποίους οι υδρόφιλες κεφαλές στρέφονται προς τα μέσα, διαλυτοποιώντας το νερό σε σταγονίδια (2-10 nm)-μικρογαλακτώματα

Εφαρμογές – Παραδείγματα:
Καθαρισμός με την χρήση απορρυπαντικών ή σαπουνιών,
Τρόφιμα: Μαγιονέζα, Μαργαρίνες
Καλλυντικά



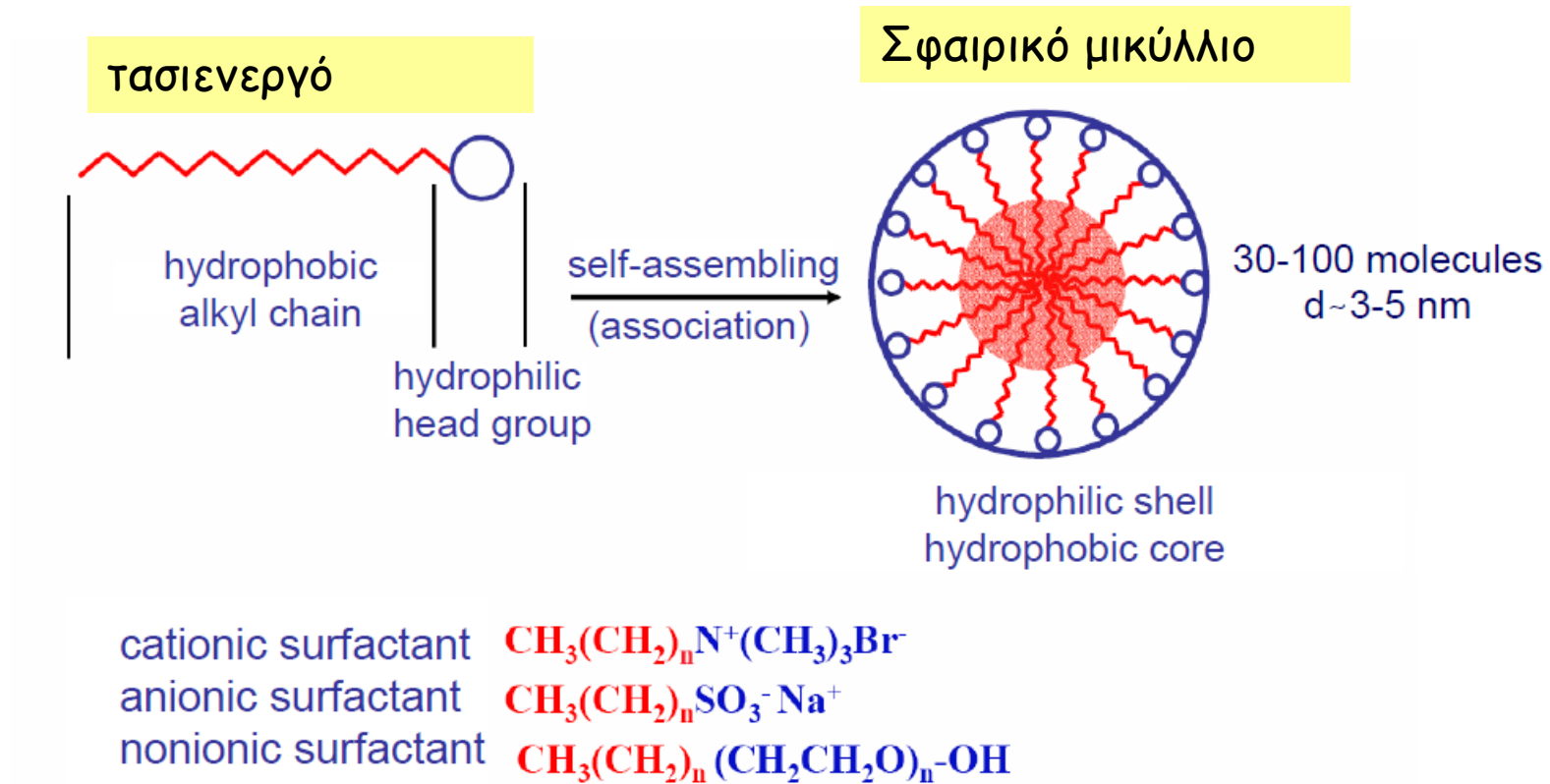
Τασιενεργό

Οργανικός
διαλύτης

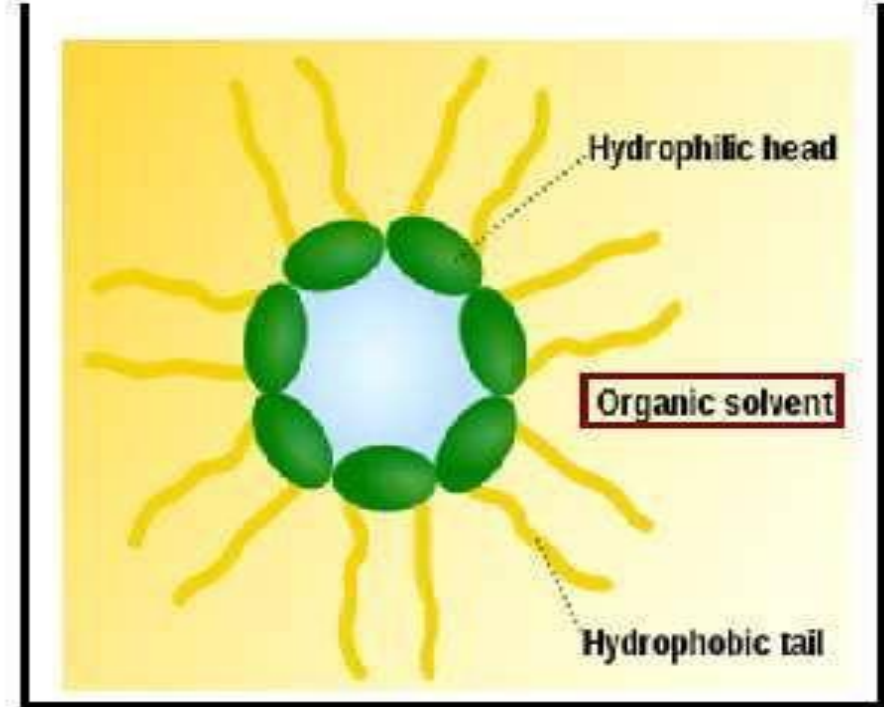
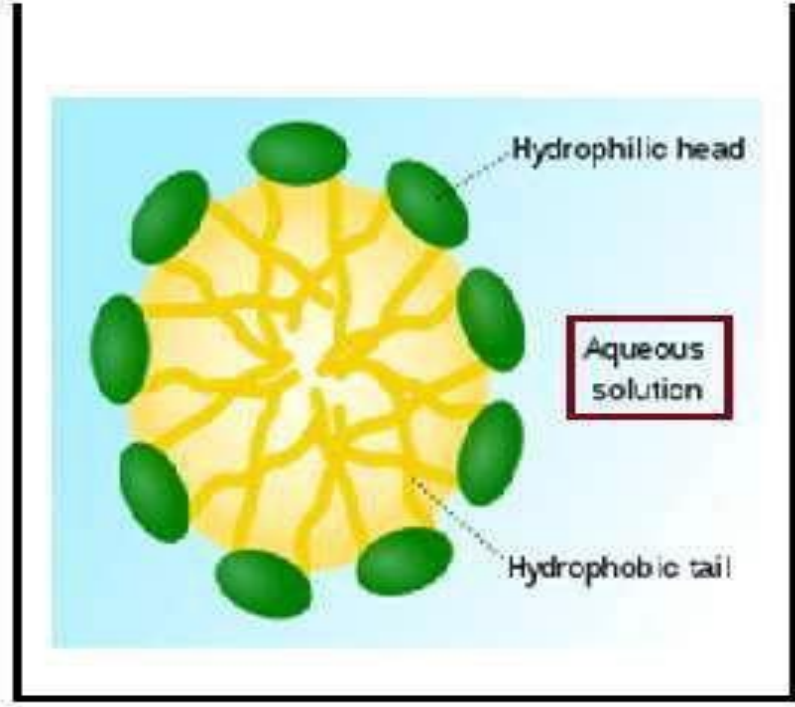
Πρωτεΐνες, DNA,
βιοπολυμερή
Εφαρμογές: ενζυμολογία
μεμβρανών, βιοκατάλυση,
βιοανάλυση, ιατρική)

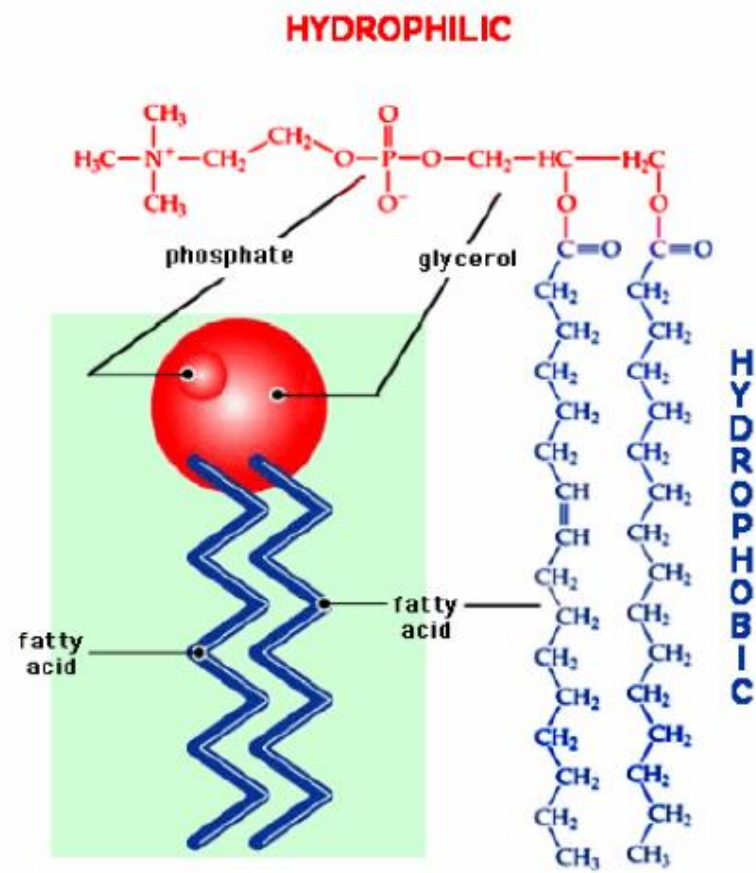
K. Martinek, et al. *Biochim Biophys Acta*
981: 161-172, 1989

Σχηματισμός μικυλλίων



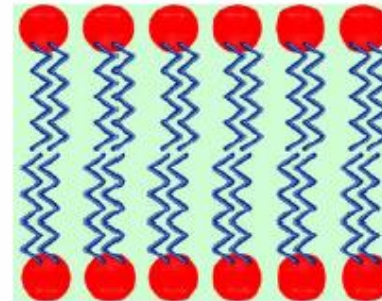
orientation → energy minimum
Hardy-Harkins principle

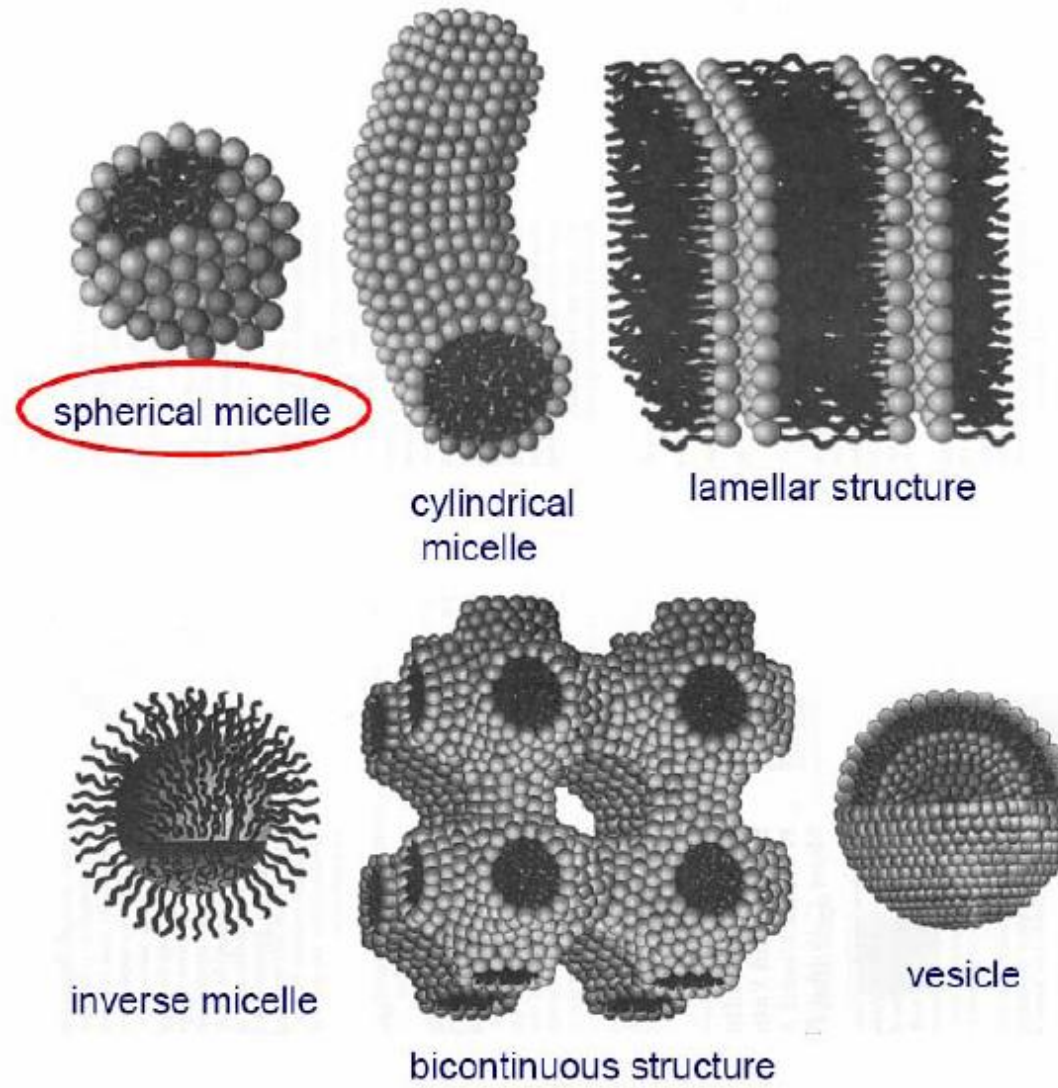




Phosphatidylcholin (Lecithin)

Phospholipids are the building block of biological membranes





Σύσταση των γαλακτωμάτων

- Φάση που βρίσκεται σε διασπορά (ασυνεχής, εσωτερική)
 - Συνεχής φάση (εξωτερική)
 - Γαλακτωματοποιητής
- Μορφή
 - Υγρή
 - ημιστερεά