

Ćwiczenie S3

OPRACOWANIE NOWOCZESNEGO PRODUKTU CHEMII GOSPODARSTWA DOMOWEGO TYPU CIEKŁY ODPLAMIACZ.

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
Politechnika Wroclawska

Część teoretyczna

Surfaktanty (Tabela 1) czyli związki powierzchniowo czynne są najważniejszą grupą związków wchodzących w skład formułacji środków usuwających zanieczyszczenia. Są odpowiedzialne za zmniejszanie napięcia między fazami, zwilżanie oraz sulubilizację zanieczyszczeń o ograniczonej lub całkowitym braku rozpuszczalności w wodzie, a także dyspergowanie cząsteczek brudu w roztworach wodnych. Surfaktanty stosowane w środkach czystości powinny wyznaczać się szeregiem dodatkowych cech użytkowych, tj.: odpornością na twardą wodę, akceptowalnymi właściwościami pianotwórczymi (najlepiej niskie), neutralnym zapachem oraz kolorem nie pogłębiającym zabarwienia produktu, bardzo niską toksycznością (najlepiej brakiem toksyczności), słabym stopniem oddziaływania na środowisko, dobrą stabilnością podczas magazynowania, łatwą dostępnością na rynku z poziomem ceny akceptowalnym przez konsumenta. Najpopularniejszymi surfaktantami w środkach usuwających zanieczyszczenia są:

1) Anionowe:

- liniowe alkilobenzenosulfoniany – szeroko stosowane ze względu na bezpieczeństwo środowiskowe, łatwą dostępność i niską cenę; do środków płynnych zaleca się alkilobenzenosulfoniany o niskiej masie cząsteczkowej,
- siarczany alkoholi,
- siarczany oksyetylenowanych alkoholi,
- sulfonowane alfa-olefiny,
- drugorzędowe alkanosulfoniany,
- mydła kwasów tłuszczowych; sulfonowane estry metylowe.

2) Niejonowe:

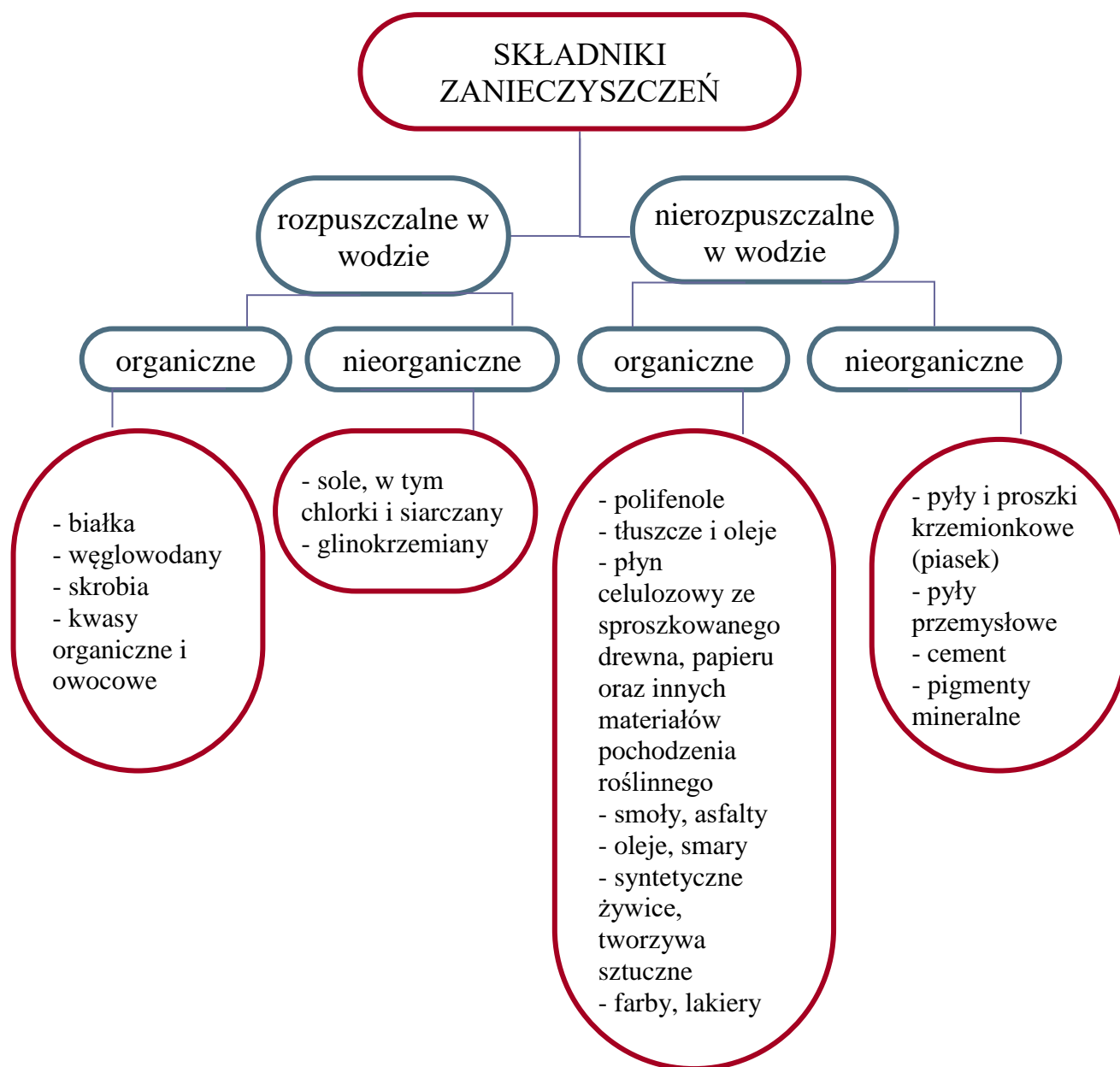
- oksyetylenowane alkohole tłuszczowe,
- oksyetylenowane alkilofenole,
- alkilopoliglukozydy.

3) Kationowe:

- pochodne imidazolinowe,
- alkilometyloamoniowe,
- alkilodimetylobenzyloamoniowe.

W skład formułacji (Tabela 1) odplamiających wchodzi również tzw. wypełniacze aktywne, które mają na celu wspomagać działanie surfaktantów. Do ich głównych funkcji należą m. in.: zmiękczenie wody poprzez usuwanie jonów wapnia i magnezu, buforowanie roztworu odplamiającego, działanie antyredpozycyjne na cząstki usuwanych zanieczyszczeń, wiązanie metali ciężkich oraz usuwanie brudu. Typowymi wypełniaczami aktywnymi są np. tripolifosforan sodu (TPP) – jednak ze względu na koszty i ochronę środowiska naturalnego oraz regulacje prawne coraz częściej odchodzi się od stosowania związków fosforu. Innymi związkami zdolnymi do kompleksowania jonów metali są: nitrylotrioctan sodu (NTA), sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas metyloglicynodiocowy (MGDA), kwasy etylenodiaminomonobursztynowy oraz

etylenodiaminodibursztynowy (EDMS, EDDS) czy glinokrzemiany (zeolitowe wypełniacze form stałych).



Rys. 1. Podział zanieczyszczeń ze względu na ich pochodzenie i właściwości fizykochemiczne.

Kolejnym składnikiem formułacji odplamiającej są środki bielące, które dzieli się na nadtlenkowe oraz podchlorynowe (Tabela 1). Przykładem związków nadtlenkowych są nadboran sodu lub nadwęglan sodu. Umożliwiają one usuwanie wrażliwych na utlenianie plam pochodzących od: herbaty, kawy, czerwonego wina, soków owocowych, warzyw, owoców. Związki nadtlenkowe uwalniają w podwyższonej temperaturze tzw. tlen atomowy (forma reaktywna, wolnorodnikowa), umożliwiając przy jego pomocy rozjaśnienie barwników obecnych w zabrudzonej tkaninie. Efektywne wybielanie związkami nadtlenkowymi zachodzi w temperaturze powyżej 70°C, a efektywniejsze w bliższej 100°C. Wiele rodzajów włókien nie powinno być czyszczone w temperaturze wyższej niż 60°C. Więc, aby stosować wybielacz

nadboranowy, trzeba wprowadzić do proszku lub bezpośrednio do roztworu odplamiającego aktywator, powodujący efektywne działanie wybielacza w temperaturach $<60^{\circ}\text{C}$. Powszechnie stosowanym aktywatorem jest tetraacetyloetylenodiamina (TAED). Reaguje on z nadtlakiem wodoru, tworząc kwas nadoctowy, który jest efektywnym wybielaczem w temperaturach poniżej 60°C (Tabela 1).

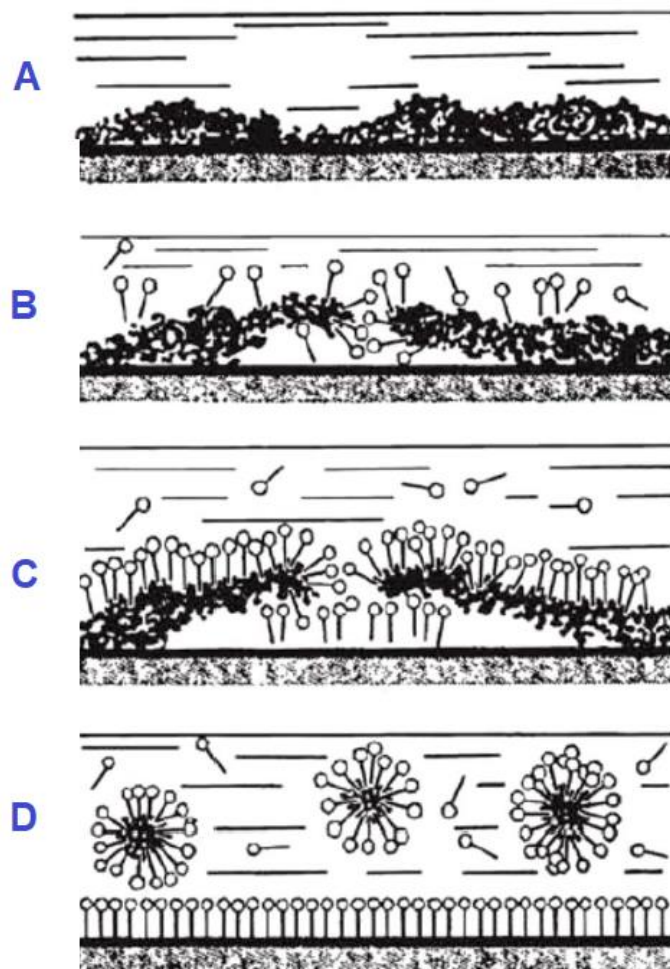
Podchloryny wykazują się działaniem bielącym, czyszczącym i dezynfekującym. Umożliwiają usuwanie plam już w niskich temperaturach i stosuje się je do utrzymania bieli tkanin szarzejących po wielokrotnym praniu. Posiadają działanie znacznie drażniące na skórę, osłabiają wytrzymałość tkanin i zgodnie zaleceniami Komisji Europejskiej powinny zostać wyłączone ze stosowania w detergentach oznaczonych mianem ekologicznych detergentów do prania. [DECYZJA KOMISJI (UE) 2017/1218 z dnia 23 czerwca 2017 r. ustanawiająca kryteria oznakowania ekologicznego UE dla detergentów przeznaczonych do prania].

Inną grupą dodatków są rozjaśniacze optyczne, mające na celu maskowanie lekko żółtego zabarwienia tkaniny, pozostałe po procesie odplamiania. Związki te pochłaniają promieniowanie ultrafioletowe, emitując równocześnie światło widzialne o odcieniu niebieskim, zielonym lub różowym, osiągając w ten sposób efekt wybielenia tkaniny. Mechanizm działania jest oparty o kompensowanie barwy czerwonej i żółtej, kolorem fioletowym i niebieskim powstałym w wyniku zjawisk fluorescencji. Skuteczne rozjaśniacze optyczne powinny być trwałe i działać zarówno w środowisku suchym i wilgotnym. Do grupy tych związków można zaliczyć ultramarynę (pigment niebieski), kumarynę, pochodne benzimidazolu, benzoksazol, pirazolinę.

Brudem można określić wieloskładnikową, niejednorodną mieszaniną substancji organicznych lub nieorganicznych, która gromadzi się na powierzchni lub wewnątrz struktury różnych materiałów. Jednym z kryteriów podziału zabrudzeń (plam) jest podział ze względu na właściwości fizykochemiczne (Rys. 1). Plamami pochodzenia ludzkiego lub zwierzęcego są mieszaniny potu, moczu oraz innych wydzielin. Głównymi składnikami są tłuszcze, białka, glikoproteiny, sole, składniki krwi oraz inne związki wydzielane przez żywe organizmy. Natomiast plamy pochodzące z napojów i żywności zawierają w głównej mierze duże ilości białek oraz tłuszczy zwierzęcych i roślinnych. Ponadto produkty spożywcze często zawierają barwniki i pigmenty, które trudno usunąć z zabrudzonej tkaniny. Głównym sposobem usuwania brudu i plam jest poddanie tkaniny procesowi prania w wodnych roztworach detergentów (odplamiaczy) lub czyszczenie rozpuszczalnikami organicznymi. Proces można zasadniczo podzielić na cztery etapy (Rys. 2):

- zwilżanie i penetracja tkaniny wraz z plamami roztworem detergentu, który dzięki swoim właściwościom obniża napięcie na granicy faz; surfaktanty umożliwiają dobre zwilżenie zanieczyszczeń i równomierne ich pokrycie roztworem wodnym; woda, substancje solubilizujące, rozpuszczalniki organiczne oraz zasady penetrują strukturę zanieczyszczenia, znacznie zwiększając jego objętość oraz stopień zmiękczenia, ułatwiając jego oderwanie od tkaniny;
- substancje aktywne formułacji odplamiającej mają duże powinowactwo do centrów aktywnych czyszczonej powierzchni, dzięki czemu adsorbują się silniej niż zanieczyszczenie, ułatwiając jego oderwanie;
- kolejnym etapem jest zemulgowanie oraz micelarne rozpuszczenie płynnego brudu lub dyspersja stałych zanieczyszczeń; brud zostaje dokładnie otoczony przez surfaktanty i oderwany z przylegającej powierzchni;
- powierzchnia czyszczonego materiału jest pokryta w całości przez surfaktanty, co zwiększa zarówno jej elektrostatyczny ładunek ujemny jak i usuwanych zanieczyszczeń, co powoduje ich silniejsze odpychanie; otoczka z brudem utrzymuje

się cały czas w roztworze czyszczącym i zapobiega jego powtórnemu osadzeniu się na czyszczonej powierzchni.







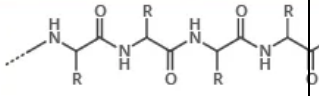
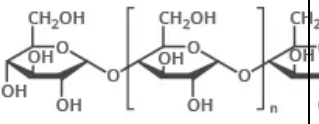
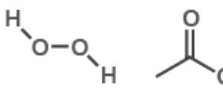
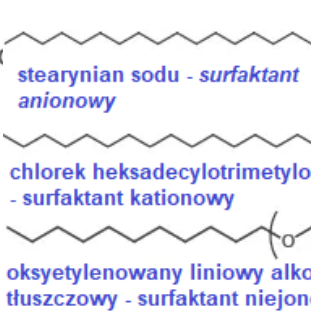
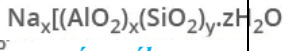
Rys. 2. Kolejne kroki oddziaływania cząsteczek surfaktantów na zanieczyszczenia. A: zwilżanie i penetracja; B: adsorpcja; C: emulgacja, solubilizacja, dyspergowanie; D: powstanie emulsji [Zoller U.(ed.), 2009, Handbook of detergents, Part E: Applications, CRC Press, Taylor&Francis Group].

Ciekłe detergenty odplamiające podlegają ocenie przy pomocy wielu wyznaczników jakości, m. in. zawartość surfaktantów, pH roztworu wodnego, lepkość, napięcie powierzchniowe, zawartość aktywnego tlenu oraz zdolność pianotwórcza. Stąd określenie wpływu właściwości powierzchniowych na zdolność usuwania zanieczyszczeń jest niezwykle istotna.

Inne właściwości użytkowe, jakimi powinien cechować się dobry detergent odplamiający to:

- pH roztworu formułacji powinno być alkaliczne i nie przekraczać wartości 11,
- zawartość fosforanów nie może przekraczać 6% w przeliczeniu na fosfor [Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 23 lipca 2004], a według norm Unii Europejskiej, całkowita zawartość fosforu nie może być równa lub większa niż 0.005 g/kg prania w zalecanej ilości detergentu przeznaczony na jeden cykl odplamiania [DECYZJA KOMISJI (UE) 2017/1218 z dnia 23 czerwca 2017 r. ustanawiająca kryteria oznakowania ekologicznego UE dla detergentów przeznaczonych do prania],
- odpowiednia zawartość procentowa (%) dodatków, m. in. rozjaśniaczy optycznych.

Tabela nr 1: Rodzaje plam i stosowane odplamiacze.

			
plamy biologiczne (enzymatyczne)	plamy możliwe do utlenienia	tłuste plamy	plamy z cząstek stałych
krew, trawa, czekolada	kawa, herbata, czerwone wino	oleje, tłuszcze (masło), plamy na kołnierzu	bloto, gleba, kurz i pył
<i>enzymy</i>	<i>wybielacze</i>	<i>Surfaktanty</i>	<i>wypełniacze aktywne</i>
<p> <i>fragment struktury ogólnej białka</i></p> <p> <i>cząsteczka skrobi</i></p> <p>Czynniki odplamiające oparte na enzymach wspomagają usuwanie białek, skrobi oraz tłuszczu poprzez rozkład ich cząsteczek w mniejsze, lepiej rozpuszczalne fragmenty. Stosowane enzymy to: proteazy (rozkład białek), amylazy (rozkład skrobi) oraz lipazy (rozkład tłuszczu).</p>	<p> <i>nadtlenek wodoru oraz kwas nadoctowy</i></p> <p>Wybielacze utleniają barwne substancje do bezbarwnych, poprzez rozkład ugrupowań chromoforowych, fragmentów cząstek odpowiedzialnych za obecność barwy (koloru). Wyróżnia się wybielacze tlenowe oraz chlorowe.</p> <p>Czynnik utleniający w tlenowych wybielaczach to nadtlenek wodoru. Jego skuteczność spada w temperaturze poniżej 40°C, dlatego stosuje się go wraz z dodatkiem tetraacetyloetylenodiaminy (TAED), odpowiedzialnej za wytwarzanie kwasu nadoctowego, który jest skuteczniejszy.</p>	<p> <i>stearynian sodu - surfaktant anionowy</i> <i>chlork heksadecylotrimetyloamoniowy - surfaktant kationowy</i> <i>oksyetylenowany liniowy alkohol tłuszczowy - surfaktant niejonowy</i></p> <p>Surfaktanty ułatwiają rozpuszczenie tłuszczu i olei w wodzie. Są to cząsteczki złożone z hydrofilowej „głowy” oraz hydrofobowego „ogona”. Organizują się w sferyczne struktury zwane micelami wokół kropelek tłuszczu, co ułatwia jego rozpuszczenie w wodzie.</p>	<p> <i>wzór ogólny zeolitowego wypełniacza</i></p> <p>Wypełniacze pełnią rolę związków zmiękczających wodę poprzez kompleksowanie jonów wapnia i magnezu. Ułatwia to usuwanie cząstek gleby, które bardzo często łączą się z tekstyliami przy pomocy mostków Ca²⁺. Ponadto zwiększają zdolności usuwania plam surfaktantów.</p>

Ćwiczenie S3

OPRACOWANIE NOWOCZESNEGO PRODUKTU CHEMII GOSPODARSTWA
DOMOWEGO TYPU CIEKŁY ODPLAMIACZ

Aparatura i szkło

- Zlewka (2 x 150 mL, 2 x 25 mL)
- Mieszadło
- Wiskozymetr Höpplera
- pH metr

Odczynniki

Składniki	% wagowy	
	Receptura 1	Receptura 2
Woda dejonizowana	84,30	83,75
Carbopol® ETD™ 2623	0,05	0,20
Oksyetylenowany (3 OE) liniowy alkohol C ₁₂₋₁₅	10,00	10,00
Oksyetylenowany (6.5 OE) liniowy alkohol C ₁₂₋₁₅	5,00	5,00
EDTA (sól czterosodowa)	0,50	0,50
Wodorotlenek sodu (18%)	0,15	0,15
RAZEM	100,00	100,00

Wytwarzanie formulacji

1. Obliczyć i odmierzyć ilości poszczególnych składników, potrzebne do sporządzenia zadanej przez prowadzącego ilości formulacji wg receptury 1 lub 2
2. Przesiać Carbopol do wody dejonizowanej, a następnie mieszać przez około 15 min (~800 rpm) do uzyskania jednorodnej zawiesiny.
3. Kontynuując mieszanie dodać oksyetylenowane alkohole (po wymieszaniu mieszanina powinna być jednorodna)
4. Dodać EDTA, a następnie dodawać r-r NaOH do uzyskania właściwego pH (7-8) – kontrola przy użyciu papierka wskaźnikowego.

Badanie właściwości fizycznych kompozycji

1. Ocena organoleptyczna – określenie transparentności otrzymanej formulacji
 - Umieścić niewielką ilość (około 3-4 cm³) formulacji w próbówce.
 - Ocenic wygląd próbki formulacji przy pomocy nieuzbrojonego oka. Sprawdzić: klarowność, jednorodność, obecność zanieczyszczeń oraz konsystencję
2. Pomiar pH przy użyciu pH-metru
 - W zlewce odważyć 1g formulacji z dokładnością do 0,01g, uzupełnić wodą destylowaną do 100g roztworu.
 - Przygotowany roztwór podzielić na dwie porcje (w zlewkach 25 mL) umożliwiające powtórzenie oznaczenia.
 - Elektrode pH-metru przemyć wodą destylowaną, a następnie niewielką ilością badanego roztworu.
 - Zanurzyć elektrodę w pierwszej porcji badanej formulacji i ostrożnie zamieszać.
 - Wynik odczytać po ustabilizowaniu się wskazania pH-metru.
 - Powtórzyć pomiar dla drugiej próbki.

- Za wynik przyjąć średnią z otrzymanych wyników.
3. Pomiar lepkości przy użyciu wiskozymetru Höpplera
- Umieścić w cylindrze 40 mL formułacji w komorze Hopplera (około 25 mm poniżej kreski)
 - Umieścić kulkę w cylindrze, a gdy opadnie dopełnić badaną formułacją do kreski.
 - Zakręcić oba korki.
 - Przygotować stoper, a następnie obrócić wiskozymetr o 180°.
 - Zmierzyć czas opadania kulki pomiędzy kreskami.
 - Powtórzyć pomiar co najmniej trzykrotnie (punkty 4 i 5).
 - Za wynik przyjąć średnią z otrzymanych wyników.

Instrukcję sporządził: dr inż. Łukasz Lamch, K-24/W-3

Współpraca: dr inż. Sebastian Balicki, K-24/W-3