Stalagmometrijsko određivanje napetosti površine uzoraka tenzida u ovisnosti o koncentraciji

Blažeka, Vlatka

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:398657

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

DIPLOMSKI RAD

STALAGMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKE NAPETOSTI SREDSTAVA ZA PRANJE I OPLEMENJIVANJE TEKSTILA

Vlatka Blažeka

Zagreb, rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Zavod za primijenjenu kemiju

STALAGMOMETRIJSKA ANALIZA POVRŠINSKE NAPETOSTI SREDSTAVA ZA PRANJE I OPLEMENJIVANJE TEKSTILA

DIPLOMSKI RAD

Vlatka Blažeka

izv. prof. dr. sc. Iva Rezić

Vlatka Blažeka: broj indeksa: 10968/TTI-TKME

Zagreb, rujna 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Rad je izrađen na Zavodu za primijenjenu kemiju, Sveučilišta u Zagrebu,Tekstilno-tehnološkom fakultetu.

Voditelj rada: izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

Broj stranica: 83

Broj slika: 43

Broj tablica: 8

Broj jednadžbi: 4

Broj literaturnih izvora: 59

Jezik teksta: hrvatski

Članovi povjerenstva:

1. Izv. prof. dr. sc. Maja Somogyi Škoc, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet – predsjednica povjerenstva
2. Izv. prof. dr. sc. Iva Rezić, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet – član
3. Doc. dr. sc. Karlo Lelas, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet - član
4. Prof. dr. sc. Mario Cetina, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet – zamjenik člana

Datum obrane: 10.rujna.2020. godine

Rad je pohranjen u knjižnici Tekstilno-tehnološkog fakulteta u Zagrebu, Prilaz Baruna Filipovića 28a, u tiskanom i digitalnom zapisu.

Popis simbola

$n_S(A)$	Množina tvari	[mol]
σ	Površinska napetost	[N/m]
p	Tlak	[Pa]
T	Temperatura	[K]
m	Masa	[kg]
t	Vrijeme	[s,min,h]
F	Sila	[N]
l	Dužina	[mm]
W	Rad	[J]
ρ	Gustoća	[kg/m3]
c	Koncentracija	[mol/m3]
V	Volumen	[m3]

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. DETERDŽENTI I SREDSTVA ZA OPLEMENJIVANJE TEKSTILA 2

3. TENZIDI 5

3.1. Anionski tenzidi 12

3.1.1. Sapuni 13

3.1.2. Alkilbenzensulfonati (*LAS i TPS*) 13

3.1.3. Sekundarni alkansulfonati (SAS) 15

3.1.4. α-olefinsulfonati (AOS, *α-Olefinsulfonates*) 15

3.1.5. α-sulfo esteri masnih kiselina (MES) 16

3.1.6. Alkil-sulfati (AS, *Alkyl Sulfates*) 16

3.1.7. Alkil-eter sulfati (AES, *Alkyl Ether Sulfates*) 17

3.2. Neionski tenzidi 18

3.2.1. Alkohol etoksilati (AE) 21

3.2.2. Alkil fenol etoksilati (APE) 23

3.2.3. Alkanol amidi masnih kiselina (FAA) 23

3.2.4. Alkil amin oksidi 24

3.2.5. N-metilglukamidi (NMG) 24

3.2.6. Alkil poliglikozidi (APG) 25

3.3. Kationski tenzidi 25

3.3.1. Dialkildimetilamonijevi kloridi (*Dialkyldimethylammonium Chlorides*) 26

3.3.2. Imidazolne soli 27

3.3.3. Alkildimetilbenzilamonij kloridi 27

3.3.4. Esterkvati (E*sterquats*) 27

3.4. Amfoterni tenzidi 28

4. BILDERI 29

4.1. Alkalije 32

4.2. Kompleksirajuća sredstva 32

4.3. Ionski izmjenjivači 34

5. SREDSTVA ZA BIJELJENJE 35
5.1. Kemijska bjelila 36
5.2. Optička bjelila 37
6. AKTIVNE KOMPONENTE BIJELJENJA 38
6.1. Peroksidi 38
6.2. Hipokloriti 39
7. AKTIVATORI BIJELJENJA 40
8. KATALIZATORI BIJELJENJA 41
9. STABILIZATORI BIJELJENJA 42
10. OSTALI SASTOJCI DETERDŽENATA 42
10.1. Enzimi 42
10.2. Antiredepozicijska sredstva ili nosioci nečistoća 46
10.3. Regulatori pjene 46
10.4. Inhibitori korozije 47
10.5. Fluorescentna izbjeljivačka sredstva 47
10.6. Inhibitori prijenosa bojila 48
10.7. Mirisi 49
10.8. Bojila 49
11. PUNILA 49
12. PODJELA DETERDŽENATA 50
12.1. Praškasti deterdženti 50
12.2. Tekući deterdženti 52
12.3. Deterdženti u obliku gel-kapsula, paste, sapuna i tableta 54
12.4. Deterdženti za specijalnu namjenu 55
13. POVRŠINSKA NAPETOST 57
13.1. Ovisnost površinske napetosti o temperaturi i o koncentraciji otopljene tvari 60
13.2. Primjeri površinske napetosti 62
14. STALAGMOMTERIJSKA ANALIZA 64
14.1. Metoda stalagmometra 64
15. EKSPERIMENTALNI DIO 67
15.1. Napetost površine 67
15.2. Zadatak 71

16. REZULTATI 73
17. LITERATURA 75
18. SAŽETAK 80
19. SUMMARY 82

Zahvaljujem dragom Bogu na daru života.
Veliko hvala na svemu mojim roditeljima, mami Marinki i tati Draganu.
Hvala puno mojim sestrama Katarini i Ivani i bratu Luki na podršci i ljubavi koju su mi pružali svih ovih godina.
Hvala puno mojoj predragoj kćeri Riti Emiliji koja mi je bila veliki poticaj za pisanje diplomskog rada i završetak studija.
Neizmjerno hvala ljubavi mog života, mužu mom Mateju, koji mi je otvorio nove vidike i ni u jednom trenutku nije prestao vjerovati u mene.
Hvala i svim mojim prijateljima, cimericama, kolegama i svima koji su bili uz mene i svojom prisutnošću činili moj studentski život ljepšim i boljim, ali i nezaboravnim.
Hvala svim svecima i sveticama Božjim na svim njihovim zagovorima ovih godina. Od svih njih najviše je bila angažirana moja najvjernija zagovarateljica sveta Rita, i zato joj posebno hvala.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Ivi Rezić na stručnoj i svesrdnoj pomoći.

1. UVOD

Kroz mnoga stoljeća jedino sredstvo za pranje bio je sapun. Razvoj tekstilne industrije stvorio je potrebu za sredstvima za čišćenje otpornijima na tvrdu vodu i otopine različitih kemikalija, nego što je to sapun. Tako je već tridesetih godina prošlog stoljeća de Fremy studijom o djelovanju koncentrirane sumporne kiseline na maslinovo i druga biljna ulja pokazao put za sulfonaciju ulja i masti, a Runge je 1834. godine u svojoj knjizi „Farbenchemie“ upozorio na upotrebu sulfooleata i sulfonata ulja od pamučnog sjemena pri bojadisanju broćom, ali tek se 1875. godine započelo sa tvorničkom izradom sulforicinata. Na taj je način utrt put za dobivanje novih sredstava kod kojih su djelomično ili posve uklonjeni nedostaci sapuna. Tako je među ostalima ostvarena i sinteza „Mersola“ proizvedenog od tzv. kogasinam ugljikovodika dobivenih sintezom po Fischer-Tropschu. Mersoli su tokom drugog svjetskog rata sačuvali Njemačku od katastrofe koja joj je prijetila zbog pomanjkanja sapuna za pranje. Iza drugog svjetskog rata naglo se povećala proizvodnja deterdženata jer se prešlo na iskorištavanje jeftinih derivata nafte. Frakcijom je uspješno odvojen dodekan iz nafte, a osim toga tetramerizacijom propilena je sintetiziran dodecen. Tako se sintetskim putem uspješno proizvela važna sirovina za alkilaciju benzena, tj. za proizvodnju dodecilbenzena, koji je danas temeljna sirovina za najveći broj deterdženata. Industrija deterdženata ubrzo je preplavila tržište svojim proizvodima, ali se od njih tek manji broj uspio naći u upotrebi. Uvođenje strojnog pranja u domaćinstvima naglo je povećala poražnju za deterdžentima, a izrada pogodnih deterdženata omogućila je opet potpunu automatizaciju kućanskih strojeva za pranje rublja.

Moderna sredstva za pranje ili deterdženti – naziv im dolazi od latinske riječi *detergere*, što znači očistiti, a taj naziv se nekada upotrebljavao za površinski aktivne tvari, a povremeno se uobičajio i za razna sredstva za pranje. Danas se taj izraz koristi isključivo kada se misli na sredstva za pranje, a za površinski aktivne tvari je prihvaćen naziv tenzidi, prema latinskom *tendere*, što znači napinjati, a podrazumijeva tvari koje snižavaju površinsku napetost tekućine (vode). U engleskom jeziku za površinski aktivnu tvar

postoji naziv *surfactant* (od surface, što znači površina). Sastavljeni su od velikog broja različitih komponenata, a u novije vrijeme se taj broj sastojaka sve više povećava.

Određene otopljene tvari mogu znatno smanjiti površinsku napetost tekućine. Nazivaju se tenzidima odnosno surfaktantima (kratica od eng. *SURFace ACTive AgeNT*). Tenzidi, bilo u polarnim ili u nepolarnim tekućinama, se nakupljaju na njihovoj površini kako bi netopljiv dio tenzida bio izvan otapala. „Gurajući se“ između površinskih molekula smanjuje koheziju, a time i površinsku napetost tekućine. Brzina snižavanja površinske napetosti otapala ovisi o brzini gibanja molekula tenzida prema površini.

Tenzidi kao amfipatske molekule od iznimne važnosti su za živi svijet. Naime, dvosloj tenzida je temelj stanične membrane čiji nastanak je odgovoran za fenomen kompartimentizacije odnosno stvaranja uvjeta drugačijih od okolišnih u kojima se, evolucijski gledano, život mogao razvijati zaštićen od vanjskih opasnosti.

2. DETERDŽENTI I SREDSTVA ZA OPLEMENJIVANJE TEKSTILA

Pranje u kućanstvima i praonicama troši količinski najviše deterdženata te je stoga na tržištu grupa deterdženata za te svrhe najbrojnije zastupana kako po asortimanu tako i još više po broju raznih tvorničkih marki. Sastav i svojstva ovih deterdženata određuju se prema tome da li treba oprati obično bijelo, ili šareno, ili fino rublje, rublje od sintetskog ili polusintetskog materijala, ili rublje od prirodne svile, vune, itd. Nadalje, deterdženti se međusobno razlikuju prema vrsti pranja, pa tako postoje deterdženti za ručno i strojno pranje. Za pranje bijelog rublja proizvode se deterdženti koji uz ostalo sadrže i veće količine sode te stoga u vodenoj otopini djeluju alkalno. Za pranje šarenog rublja uzimaju se deterdženti koji djeluju manje alkalno da ne bi višak alkalija djelovao na boju. Za pranje finog rublja izrađuju se deterdženti koji djeluju neutralno ili blago alkalno. Za strojno pranje proizvode se deterdženti koji stvaraju što manje pjene. Za pranje rublja u praonicama, gdje se deterdženti troše u većim količinama, mogu se za svaku fazu pranja primijeniti sredstva sa specifičnim svojstvima. Tako se proizvode sredstva za namakanje, pretpranje, glavno pranje, bijeljenje i ispiranje.

Za doradu tvorničkog tekstilnog materijala upotrebljavaju se deterdženti sa sasvim određenim svojstvima. To ovisi o procesu obrade, te vrsti i kvaliteti materijala koji se obrađuje. Tako se deterdženti primjenjuju kod kvašenja, iskuhavanja, ispiranja, bojadisanja, omekšavanja, apretiranja i ostalih procesa dorade tekstilnog materijala.

Deterdžente za različite specijalne namjene nalazimo u kozmetici kao šampone za pranje kose, kod površinske obrade metala kao sredstvo za odstranjivanje masnoće, u raznim sredstvima za čišćenje metala i lakiranih metalnih ili drvenih površina, za pranje i čišćenje ambalaže u prehrambenoj industriji, za pranje posuđa, za čišćenje linoleuma i tepiha, za pranje staklenih i porculanskih predmeta itd. [1].

Glavni sastojci nekog deterdženta su: tenzidi, bilderi, sredstva za kemijsko bijeljenje, stabilizatori bijeljenja, optička bjelila, nosioci prljavština, enzimi, inhibitori korozije, antimikrobna svojstva, regulatori pjene, omekšivači, mirisi, punila i bojila.

Zbog velikih količina deterdženata koji se nakon upotrebe ispuštaju u kanalizaciju, njihovu se djelovanju na okoliš danas poklanja velika pozornost. U mnogim je zemljama dopuštena proizvodnja samo onih deterdženata koji sadrže biorazgradive tenzide.

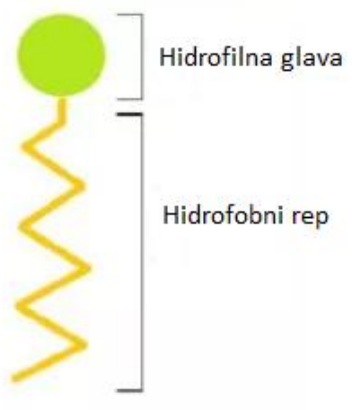
Proizvode se kao prašci ili otopine, a rjeđe kao suspenzije, gel ili tablete. Deterdženti kao takvi moraju zadovoljiti niz zahtjeva: moraju otkloniti najrazličitije vrste prljavština, biti primjenjivi za različite vrste tekstilnog materijala, otkloniti široku skalu različitih vrsta tvrdoća vode, ne ostavljati nakon pranja taloge na dijelovima stroja za pranje i inkrustacije na tekstilu, slabo pjeniti (regulirana pjena) ili da se uopće ne pjene, biti ekološki povoljni i neopasni za zdravlje, imati ugodan miris, imati besprijekoran zrnati ili praškasti oblik (ukoliko nisu tekući), imati svrsihodno pakiranje, imati dobru postojanost na odležavanje, zadovoljiti uspjeh pranja uz najveće postavljene zahtjeve. Da bi deterdženti za pranje tekstila mogli zadovoljiti tako velike zahtjeve sastavljeni su od više vrsta komponenata od kojih svaka zasebno ili u kombinaciji s drugima ima svoju zadaću u pranju. Pojedine komponente mogu sinergistički povoljno djelovati jedna na drugu. Neke komponente se mogu sastojati od više podvrsta čime se želi postići optimalni učinak. Kombinacija optičkih bjelila daje bolju bjelinu na različitim tipovima vlakana zato što se često dodaju dva optička bjelila od kojih je jedno za celulozna vlakna, a drugo, npr. za poliamid i vunu.

Deterdženti za specijalne namjene imaju manji broj komponenata. Kod njih su jače izražene one komponente koje mogu ukloniti specijalne prljavštine, ili su pak pogodne za pranje tekstilija za određenu vrstu vlakna, npr. deterdženti za vunu daju znatno nižu pH-vrijednost kupeljima za pranje, deterdženti za pranje šarenog i obojadisanog rublja tzv. color deterdženti sprečavaju ili barem smanjuju eventualni prijelaz bojila s obojenih mjesta tekstilije na neobojena [1].

Tablica 1. Komponente deterdženta i njihova funkcija [1]

TENZIDI	Imaju površinski aktivna svojstva i aktivne su komponente u procesu pranja
	Anionski, neionski, kationski i amfoterni tenzidi
BILDERI	Pojačivači i regulatori pranja. Nemaju površinski aktivna svojstva, ali imaju određenu sposobnost pranja i pojačavaju djelovanje tenzida
	Alkalije, kompleksirajuća sredstva i ionski izmjenjivači
SREDSTVA ZA BIJELJENJE	Sredstva za kemijsko bijeljenje i sredstva za optičko bijeljenje
	Aktivne komponente bijeljenja, aktivatori bijeljenja, katalizatori bijeljenja, stabilizatori bijeljenja, fluorescentna izbjeljivačka sredstva
POMOĆNA SREDSTVA (aditivi, dodaci)	Specifične funkcije
	Enzimi, antiredepozicijska sredstva (nosioci nečistoća), regulatori pjene, inhibitori korozije, inhibitori prijenosa bojila, mirisi, bojila
PUNILA	Ne sudjeluju u pranju; omogućuju sipkost, dobru topljivost i ispiranje deterdženta i sprečavaju stvaranje grudica i prašine
	Anorganske soli, najčešće natrijev sulfat

3. TENZIDI



Slika 1. Građa tenzida [2]

Naziv im dolazi od latinske riječi *tensio*=napinjem. U engleskom ih nazivaju *surfactants* od engleske riječi *surface*=površin*a.* Stariji naziv za površinsko aktivne tvari je detergenti, a potječe od latinske riječi *detergere*=razmutiti. Ovaj izraz se danas upotrebljava u engleskom, ali i u hrvatskom za cjelokupna praškasta ili tekuća sredstva za pranje sa svim njihovim sastojcima. Nijemci su zadržali izraz sredstvo za pranje *(Wacshmittel).*

Tenzidi predstavljaju najvažniju grupu sastojaka deterdženata i prisutni su u svim tipovima deterdženata. Često ih nazivaju srcem sredstva za čišćenje ili deterdženta.

Općenito, tenzidi su u vodi topive, površinski aktivne tvari, koje se sastoje od hidrofobnog dijela (općenito dugi alkilni lanac) vezanog za hidrofilne skupine koje poboljšavaju topljivost. Imaju sposobnost pranja, kvašenja, emulgiranja i dispergiranja, ali njihova osnovna osobina je sposobnost da apsorbiraju na graničnoj površini vodenih otopina. Tenzidi su spojevi čije se molekule u otapalu raspoređuju tako da je njihova koncentracija na graničnoj površini veća od koncentracije u unutrašnjosti otapala te zbog toga dolazi do promjene napetosti sustava.

Tvari koje smanjuju površinsku napetost vode prema zraku također smanjuju i površinsku napetost vode u odnosu na druge tvari kao što su masnoće, različite nečistoće itd. Na taj način se voda dovodi u stanje da puno brže i lakše moči druge tvari, a vodonetopive

emulgira. Prema električnom naboju površinski aktivnog iona ili molekule u vodenoj otopini tenzidi su grupirani u četiri skupine: anionski tenzidi, neionski tenzidi, kationski tenzidi i amfoterni tenzidi.

Tipični tenzid je amfipatska molekula. Najčešće se radi o ugljikohidratnom, a ponekad i fluorugljičnom lancu koji na jednom svom kraju nosi hidrofilnu skupinu. Ukoliko je ona na primjer sulfonska (SO_3^-), sulfatna (SO_4^{2-}), karboksilna (COO^-) ili hidroksilna (-OH) tenzid se naziva anionskim. Kationske tenzide određuju skupine poput amonijaka ($-NH^{3+}$) ili njegovih spojeva ($-N(CH_3)_3^+$). Od ionskih tenzida zanimljivo je spomenuti drugi najzastupljeniji fosfolipid među životinjskim i biljnim lipidima koji nosi fosfatidiletanolaminsku ($-PO_4^-(CH_2)_2NH^{3+}$) skupinu. Postoje i neionski tenzidi, njihov hidrofilni dio sadrži kisike koji uspostavljaju brojne vodikove veze s molekulama u vodenoj otopini. Tenzidi, bilo u polarnim ili u nepolarnim tekućinama, se nakupljaju na njihovoj površini kako bi netopiv dio tenzida bio izvan otapala. „Gurajući se“ između površinskih molekula smanjuje koheziju, a time i površinsku napetost tekućine. Pritom se smanjuje i tlak para otopine.

Brzina sniženja površinske napetosti otapala ovisi o brzini gibanja molekule tenzida prema površini. Naime, površina tekućine nije crta odvajanja tekuće i plinovite faze već tanki sloj drukčije, uglavnom veće gustoće tenzida od one u ostatku tekućine. Gibbs područje najveće koncentracije tenzida naziva površinom, a nehomogen sloj ispod nje potpovršinom. Uz pomoć ta dva pojma objasnio je pojmove difuzije i adsorpcije. Difuzijom smatra molekularno kretanje iz unutrašnjosti otopine prema potpovršini, a adsorpcijom od potpovršine prema površini. Ta gibanja različite brzine ne ovise o koncentraciji otopine, niti o temperaturi, pa su svojstvo sustava. Sporija od te dvije brzine je ključna za određivanje brzine snižavanja površinske napetosti.

Odnos koncentracije tenzida na površini tekućine i promjene njene površinske napetosti iskazao je J.W.Gibbs koristeći se površinskom koncentracijom (Γ). Ova fizička veličina izražava množinu otopljene tvari po jedinici površine:

$$\Gamma_S = \frac{n_S(A)}{A}$$

gdje je Γ_S površinska koncentracija tvari S, $n_S(A)$ množina tvari S na površini, a *A* površina.

Ponekad se otopljena tvar nakuplja na površini (Γ_S>0), a ponekad izostaje s nje (Γ_S<0), no u većini slučajeva se ne ponaša jednako kao u unutrašnjosti tekućine.

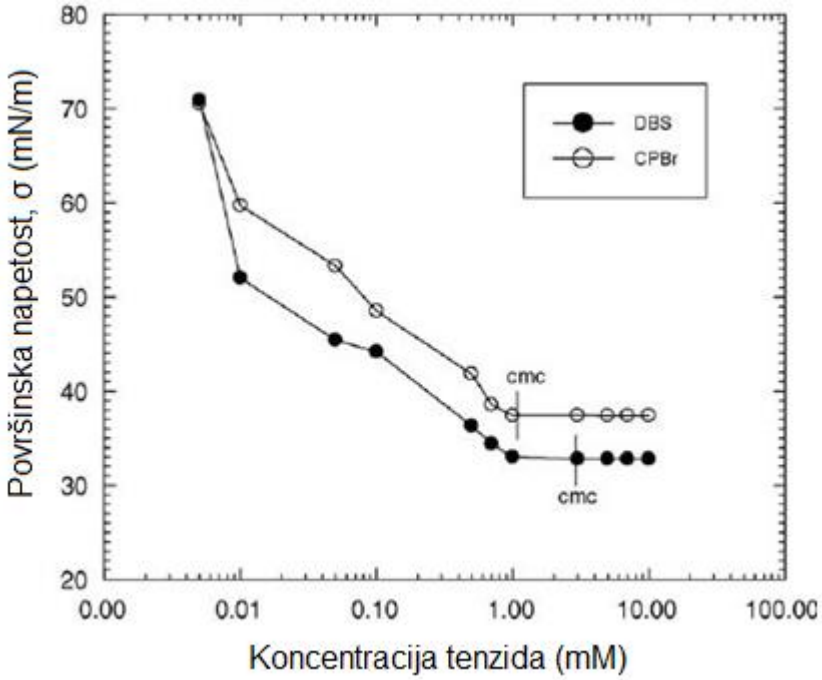
Sastav površine sustava u ravnoteži pri konstantnoj temperaturi i promjenu napetosti površine povezuje Gibbs-ova jednadžba površinske napetosti:

$$d\sigma = -\sum_{j=1}^{N} \Gamma_J d\mu_J$$

U kojoj Γ_J predstavlja površinsku koncentraciju, a μ_J kemijski potencijal J-tog od N sastojaka smjese koji se nakupljaju na površini.

Iz nje se može zaključiti da do smanjenja površinske napetosti uglavnom dolazi adsorpcijom tvari. Ipak, to nije uvijek slučaj. Ne smije se zanemariti utjecaj kemijskog potencijala. Poznavanjem površinske napetosti otopine jedne površinski aktivne otopljene tvari može se izračunati površina koju zauzima svaka molekula te tvari.

Molekule tenzida adsorbiraju dok na površini ima mjesta za njih. Iznad koncentracije tenzida koja se naziva kritičnom micelarnom koncentracijom (CMC prema eng. *critical micelle concentration*) i Krafft-ove temperature, molekule tenzida se spontano skupljaju u micele i dvoslojne mjehuriće. Tip formacije u koji će se skupiti molekula tenzida ovisi o njihovim kemijskim i fizikalnim svojstvima poput veličine i oblika ugljikohidratnog dijela, te veličine, nabijenosti i hidratacije hidrofilnog dijela. Nabijene molekule tvore gušće micele [1, 3].

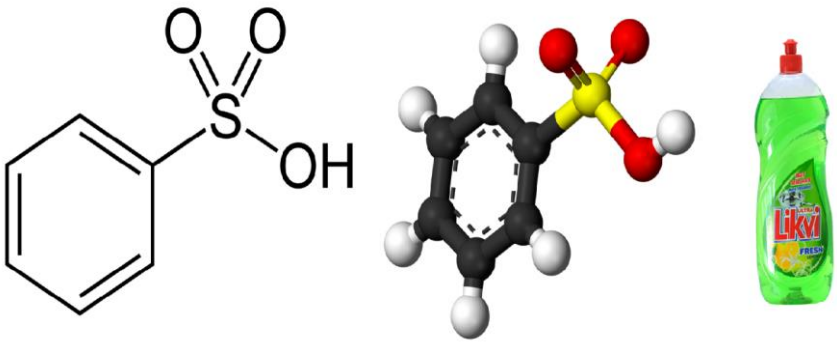


Slika 2. Mijenjanje površinske napetosti vode u ovisnosti o koncentraciji tenzida [4]

Na koeficijent aktiviteta tenzida značajno utječe priroda hidrofilne skupine i konformacije molekule. Proporcionalan je s duljinom ugljikohidratnog lanca, odnosno s veličinom i masom molekule, konstantan je pri vrlo niskim koncentracijama tenzida, a promjenom množinskog udjela tenzida u otopini nepravilno se mijenja. Ukoliko se proučavaju ionski tenzidi, utjecaj koncentracije nije toliko izražen. Neposredno prije dostizanja CMC-a zbivaju se nagle promjene koeficijenta aktiviteta tenzida [1, 3].

Tablica 2. Primjena tenzida s obzirom na tip [5]

	Anionski	**Kationski**	**Neionski**
Primjena	Najčešća osnova deterdženata za pranje posuđa i rublja	Uklanjaju statički elektricitet vežući se za negativan naboj na površini tkanina, pa se koriste u omekšivačima za rublje. Amonijevi ioni razbijaju stijenku nekih patogenih bakterija. Zbog tog baktericidnog svojstva su dio antiseptičkih sapuna i tekućina za ispiranje usne šupljine	Sastavni dio deterdženata za pranje posuđa, rublja i automobila, upotrebljavaju se i u kozmetičkoj industriji

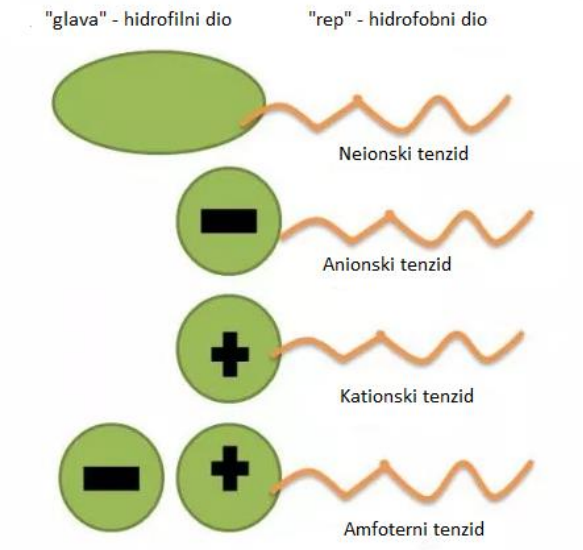


Slika 2. Tipični tenzid u deterdžentima je benzensulfonska kiselina [6, 7]

Tenzidi kako se otapaju u vodi već i u najmanjim koncentracijama znatno smanjuju površinsku napetost vode u odnosu na zrak ili na neku drugu graničnu površinu. Tako

jedan dobar tenzid snizuje površinsku napetost vode sa 70 *mN/m* na 30 *mN/m*. Oni djeluju na površinama, pa ih zovemo i površinski aktivnim sredstvima.

Tvari koje smanjuju površinsku napetost vode prema zraku također smanjuju površinsku napetost vode u odnosu na druge tvari kao što su masnoće, različite nečistoće, tekstilne površine. Na taj način se voda dovodi u stanje da puno brže i lakše moči druge tvari, a vodonetopive emulgira [1, 8].



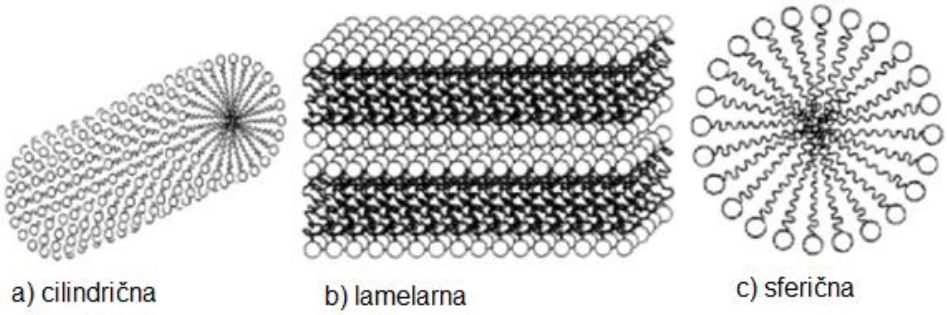
Slika 3. Vrste tenzida [9]

Molekule anionskih tenzida disociraju u vodenim otopinama na anion koji je površinski aktivan i kation, najčešće natrij ili kalij. Molekule kationskih tenzida također disociraju u vodi na površinski aktivan kation ili anion, najčešće bromid ili klorid. Neionski tenzidi ne disociraju u vodi. Hidrofilni dio molekula neionskih tenzida sastoji se od više hidrofilnih skupina koje su u određenoj ravnoteži s hidrofobnim ostatkom čime se postižu različiti stupnjevi topljivosti. Najčešće su to etoksi skupine ($-CH_2-CH_2-O-$). Amfoterni tenzidi ovisno o pH otopine imaju pozitivan ili negativan naboj ili su električki neutralni. U svojoj molekuli sadrže anionsku i kationsku grupu.

Neutralizirane kisele grupe		Neutralizirane bazne grupe		Neionske grupe	
—COONa	karboksilna	—NH_2 HCl	primarna amino	—O—	eterska
—OSO_3Na	sulfatna	=NH HCl	sekundarna	—OH	hidroksilna
—SO_3Na	sulfonska	≡N HCl	tercijarna	—CONH—	karbonamidna
—OPO_3Na_2	fosfatna	≡N^+Cl^-	kvarterna	—SO_2NH—	sulfonamidna
		$C_6H_5N^+Cl^-$	piridinska	—CH=CH—	etilenska

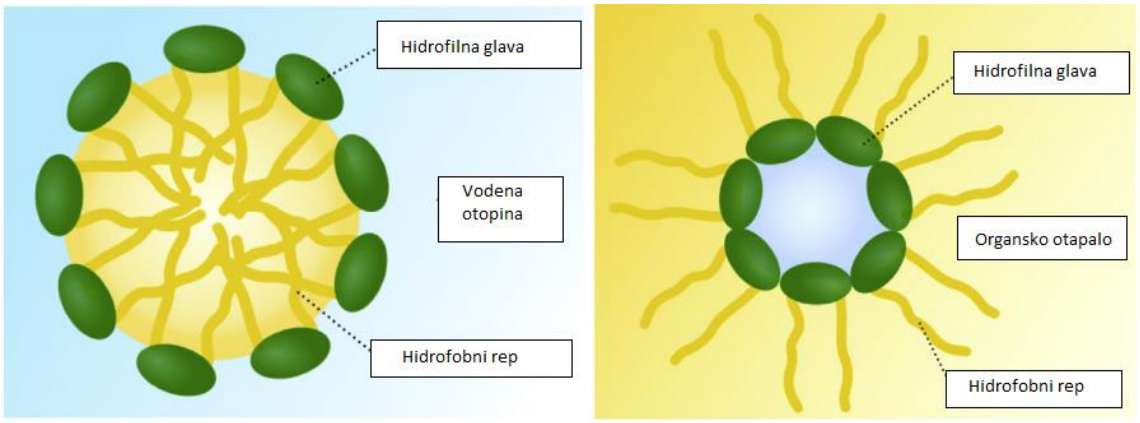
Slika 4. Prikaz različitih hidrofilnih skupina [1]

Micele imaju kuglast ili cilindričan oblik. Pojedinačne molekule su uglavnom prisutne u jako razrijeđenim otopinama tenzida dok se porastom koncentracije stvaraju micele. U procesu pranja pojedinačne molekule su aktivnije od tromih micela, ali kada se molekule udruže onda opkoljuju nečistoće koje su pojedinačne molekule otrgnule od podloge i sprečavaju redepoziciju [1].



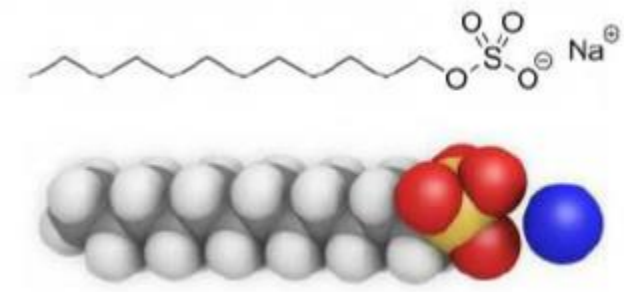
Slika 5. Tipične micelarne konfiguracije [10]

U vodenom mediju micele iznutra imaju hidrofobne lance s polarnim glavama okrenutim prema van. Međutim, ako se micele nalaze u organskom otapalu, tada su dijelovi micela drugačije okrenuti, tj. polarne glave su u unutrašnjosti, a hidrofobni lanci se nalaze izvana. Povećavanjem duljine alkilnog lanca poboljšava se adsorpcija i djelovanje deterdženta [1, 3].



Slika 6. Prikaz orijentacije tenzida u vodi i organskom otapalu [11]

3.1. ANIONSKI TENZIDI



Slika 7. Struktura natrijevog dodecil-sulfata [12]

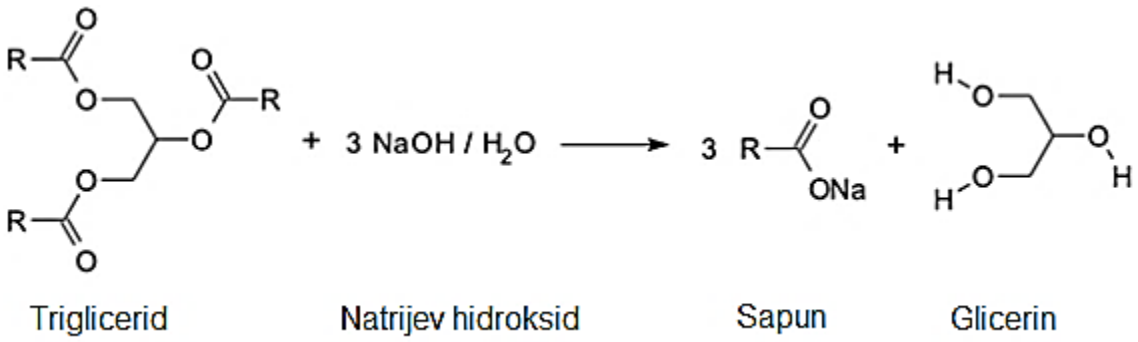
Anionski tenzidi su najstariji i najupotrebljavaniji tip tenzida. Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida za uklanjanje nečistoća s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju te zbog toga su sastavni dio praškastih deterdženata. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa se tvrdoj vodi dodaju sekvestranti, poput etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA), koja ima moć kompleksnog vezanja iona kalcija i magnezija te na taj način omekšava vodu i omogućuje bolje kvašenje.

Većina deterdženata sadrži više anionskih nego neionskih tenzida. Anionski tenzidi koji imaju pozitivna svojstva i koji su u širokoj upotrebi su: sapuni, alkilbenzensulfonati (LAS i TPS), sekundarni alkansulfonati (SAS), α-olefinsulfonati (AOS), α-sulfo esteri masnih

kiselina (MES), alkil sulfati (AS), alkil eter sulfati (AES). Za pranje tekstila najviše se upotrebljavaju ravnolančani alikilbenensulfonati [1].

3.1.1. Sapuni

Sapuni su najstariji tenzidi. To su natrijeve, kalijeve, a ponekad i amonijeve soli karboksilnih kiselina. Dobivaju se saponifikacijom biljnih i životinjskih masti i ulja lužinama, ta reakcija je poznata i pod nazivom bazična hidroliza estera [13].



Slika 8. Proces saponifikacije [14]

Sapun je natrijeva ili kalijeva sol karboksilne kiseline dugog lanca s 11-19 C atoma. Svojstva sapuna potječu iz kombinacije polarne karboksilne skupine i nepolarnog ugljikovodičnog lanca unutar iste molekule [15].

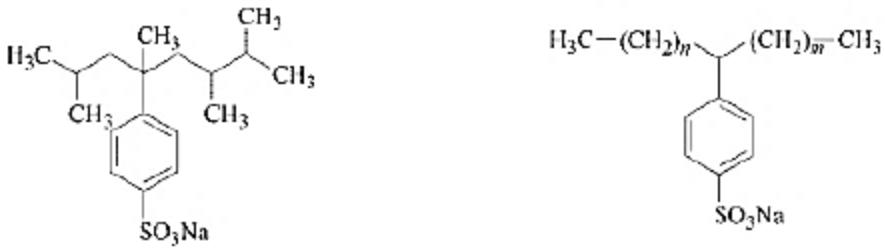
Sapuni više nemaju toliku važnost kakvu je imao prije masovne proizvodnje sintetskih tenzida zbog osjetljivosti na tvrdoću vode što se očituje kroz inaktivaciju sapuna zbog reakcije s kalcijem i magnezijem i formiranjem taloga sapuna koji se akumulira na tkanine i dijelove perilice. Time se smanjuje hidrofilnost i propusnost za zrak te se s vremenom uzrokuje diskoloracija rublja i neugodan miris. Primarna funkcija sapuna trenutno je regulacija pjene u deterdžentima za pranje rublja [1].

3.1.2. Alkilbenzensulfonati (*LAS i TPS*)

Alkilbenzensulfonati su u pedesetim godinama iz deterdženata u velikoj mjeri potisnuli sapun. Prvo se primjenjivao jeftini tetrapropilenbenzensulfonat (TPS) koji je imao vrlo razgranati lanac. Jedna od sirovina za njegovo dobivanje bio je tetrapropilen, tetramer propilena koji je nusproizvod kod krekiranja nafte. U Njemačkoj je 1959. godine

primijećeno da ovaj tenzid nije biološki razgradljiv. Tog posebno sušnog ljeta u rijekama se kod niskog vodostaja nagomilavao razgranati tetrapropilensulfonat. U prisutnosti nonilfenol-poliglikol-etera koji se također u manjim količinama nalazio u deterdžentima, na površini rijeka i potoka uzrokovao je nastajanje pjene koja se širila po obalama. Iz tog razloga je njegova upotreba zabranjena, najprije u Njemačkoj 1964. godine, a nakon toga i u Europi.

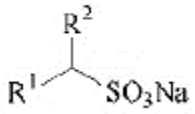
Zbog svega toga su razvijeni ravnolančani homolozi (LAS) koji su dobro biološki razgradivi.



Slika 9. Alkilbenzensulfonati TPS i LAS [1]

Od tada su povoljne ekonomske okolnosti i dobra svojstva deterdženata omogućile ravnolančanim ili linearnim alkilbenzensulfonatima (LAS) da prednjače među tenzidima u deterdžentima za pranje rublja u Europi, Americi i Aziji. Unatoč tome, ostaje nekoliko zemalja u kojima se u deterdžentima još uvijek radije upotrebljava TPS. Osim njihovog dobrog svojstva deterdžentnosti, LAS imaju zanimljiva svojstva pjenjenja na način da se jako pjeni, što je vrlo bitno za uporabu u deterdžentima. Pjena koja nastaje lako se stabilizira regulatorima pjene. Zbog njihove velike topljivosti LAS su također često korišteni u formulacijama za tekuće deterdžente. Međutim, LAS su osjetljivi na tvrdoću vode jer im se s povećanjem tvrdoće vode smanjuje učinkovitost [1].

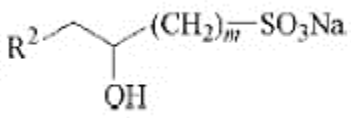
3.1.3. Sekundarni alkansulfonati (SAS)



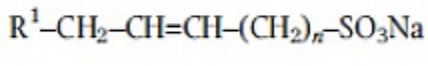
Slika 10. Sekundarni alkansulfonat [1]

Natrijevi alkansulfonati poznati su kao tenzidi na tržištu od 1940-ih godina. Njihova šira proizvodnja započela je krajem 1960-ih. Karakterizira ih visoka topivost, svojstva brzog močenja, kemijska stabilnost prema lužinama, kiselinama i jakim oksidacijskim sredstvima, uključujući klor. Natrijevi alkansulfonati su spojevi koji blisko nalikuju LAS svojstvima topljivosti, solubilizacije, močenja i deterdžentnosti. Stoga, SAS uglavnom mogu zamijeniti LAS u većini formulacija. Alkansulfonati su potpuno neosjetljivi na hidrolizu, čak i kod ekstremnih pH vrijednosti. To je rezultat prisutnosti stabilne veze ugljik-sumpor. Osjetljivost na tvrdoću vode i karakteristike pjenjenja kod SAS uvelike nalikuju na one kod LAS [1].

3.1.4. α-olefinsulfonati (AOS, *α-Olefinsulfonates*)



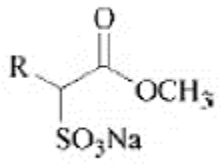
Slika 11. Hidroksialkansulfonat [1]



Slika 12. Alkansulfonat [1]

Ovi tenzidi dobivaju se tehnički iz α-olefina, a sastoje se iz smjese od približno 60% alkensulfonata i 40% hidroksialkansulfonata. Smjesa je dobivena iz α-olefina, pa se zbog toga i nazivaju α-olefinsulfonatima. Za razliku od LAS i SAS, AOS pokazuju relativno malu osjetljivost na tvrdoću vode. Ovisno o duljini lanca, AOS mogu izazvati probleme pjenjenja u perilicama što se rješava dodatkom regulatora pjene [1].

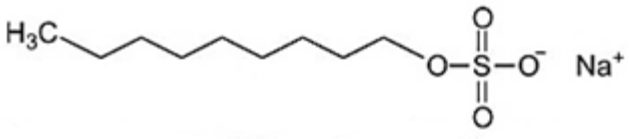
3.1.5. α-sulfo esteri masnih kiselina (MES)



Slika 13. α-sulfo metilni esteri masnih kiselina [1]

Ova grupa anionskih tenzida također se naziva i metil ester sulfonati (MES). Metil ester sulfonati potiču od različitih sirovina kao što su kokosovo, palmino i sojino ulje, te goveđi loj i svinjska mast. Dobra deterdžentna svojstva se postižu s proizvodima koji imaju duge hidrofobne dijelove npr. derivati palmitinske i stearinske kiseline. Osjetljivost MES na tvrdoću vode je mala s obzirom na LAS i SAS, u većoj mjeri nalik na AOS. Jedno od zanimljivih deterdžentnih svojstava α-sulfo metil estera masnih kiselina jest njihova iznimna moć disperzije u odnosu na sapune koji stvaraju taloge. Posebnu pozornost treba obratiti na proizvodnju sredstva za pranje rublja koji se baziraju na MES-u. Nedovoljna stabilnost pri duljem odležavanju MES je do sada otežala njihovu široku uporabu u deterdžentima; oni se koriste samo u nekoliko japanskih deterdženata [1].

3.1.6. Alkil-sulfati (AS, *Alkyl Sulfates*)

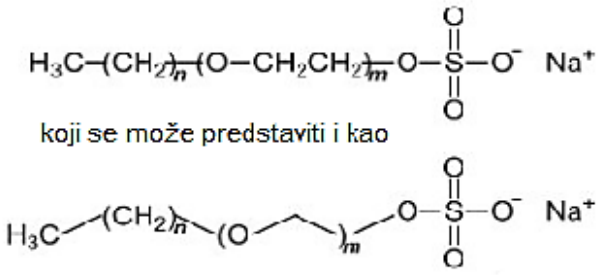


Slika 14. Alkil sulfat [16]

Alkil sulfati (AS), također poznati i kao alkohol sulfati, istaknuli su se 1930-ih godina u Njemačkoj i SAD-u kao sastojci deterdženata za osjetljive tkanine te kao tekstilna pomoćna sredstva. Tvrtka *Schrauth* razvila je metodu dobivanja primarnih masnih alkohola visokotlačnom hidrogenacijom masnih kiselina i njihovih metilnih estera. To je omogućilo veću dostupnost AS-a. Alkil sulfati su proizvedeni ili iz prirodnih masnih alkohola dobivenih iz palminog ulja ili iz kokosovog ulja ili iz sintetskih (petrokemijskih)

masnih alkohola. AS se odlikuju poželjnim deterdžentnim svojstvima, te su našli veću primjenu ne samo u specijaliziranim proizvodima, već i u univerzalnim deterdžentima (eng. *heavy-duty detergents*). Alkohol sulfati dobiveni iz prirodnih, obnovljivih sirovina igraju sve važniju ulogu kao tenzidi u deterdžentima za pranje rublja od 1980-ih godina. Njihova primjena je u porastu na štetu LAS-a [1].

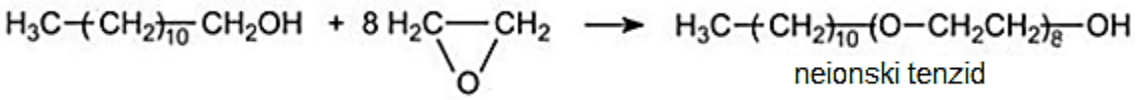
3.1.7. Alkil-eter sulfati (AES, *Alkyl Ether Sulfates*)



Slika 15. Alkil-eter sulfat [16]

Često ih nazivaju i masni alkohol-eter sulfati (FES). Primarno su se dobivali etoksiliranjem i naknadnim sulfatiranjem prirodnih viših masnih alkohola. U novije vrijeme se dobivaju iz sintetsko djelomično razgranatih okso alkohola i iz „Ziegler“-ovih alkohola. Prednost u odnosu na alkil sulfate im je neosjetljivost na tvrdoću vode, visoka topljivost i kod tekućih deterdženata stabilnost na nižim temperaturama. Primijećeno je da im se u prisustvu malih količina kalcijevih i magnezijevih iona povećava moć pranja, te za razliku od većine drugih tenzida gdje se dodatkom sekvestranata moć pranja povećava, njima se u maloj mjeri smanjuje učinak pranja. U vodenim otopinama se jako pjene, te im je teško regulirati pjenu u perilicama s bubnjem. Zbog specifičnih svojstava primjenjuju se u deterdžentima za pranje vune i svile, ručno pranje, šampone za kosu i deterdžente za ručno pranje posuđa. Kritična koncentracija za formiranje micela im je niža nego kod alkilbenzensulfonata pa su prikladni za sastojke u deterdžentima u SAD-u gdje se inače pere u kupeljima s nižim koncentracijama deterdženata [1].

3.2. Neionski tenzidi



Slika 16. Alkil eter sulfat [16]

Neionski tenzidi ne disociraju u vodi, a po proizvodnj su na drugom mjestu, odmah iza anionskih tenzida. U vodenim otopinama ne daju nikakav naboj, te pokazuju specijalna svojstva koja ih čine različitima od ionskih tenzida. Njihova površinsko aktivna supstanca je elektroneutralna molekula. Karakteristična svojstva ovih tenzida su: nemaju elektrostatska međudjelovanja, ponašanje specifično prema elektrolitima, mogućnost uspostavljanja povoljne hidrofilne/hidrofobne ravnoteže, anomalije topivosti. Procesi adsorpcije neionskih tenzida mogu se objasniti hidrofobnim međudjelovanjem i steričkim efektima. Neionski tenzidi uz dodatak viševalentnih kationa imaju sniženu sposobnost pranja, ta pojava je uzrokovana oslabljenjem negativnog zeta-potencijala na supstratu i na prljavštinama čime se dobije slabije elektrostatsko odbijanje i samim time slabije skidanje prljavština. Za dobivanje neionskih tenzida upotrebljavaju se masni alkoholi, masne kiseline i alkilfenoli koji se vežu s etilen-oksidom. Etilen-oksid je izvanredno reaktivna tvar koja pod različitim uvjetima reagira sa spojevima s aktivnim vodikovih atomom.

Na taj način nastaje smjesa polimer-homolognih spojeva. Tehnički proizvodi zato sadrže smjesu molekula s različitim sadržajem etilen-oksida, a prema različitim istraživanjima kao rezultat te tvrdnje dobije se statistička razdioba prema Poisson-u.

Topljivost polietilen-oksidnih derivata se zasniva na sposobnosti eterskog kisika da s vodom preko vodikovih veza čini labavu vezu uz stvaranje primarnog hidrata.

Primarni hidrat veže daljnje molekule vode, tako nastaje voluminozna „hidratna“ ljuska u kojoj se na jedan kisikov atom može vezati 20-30 atoma molekula vode. S duljinom polietilen-oksidnog lanca raste i broj kisikovih atoma koji čine vodikove veze i preko njih

hidratne ljuske. Zahvaljujući kisiku u etilen-oksidnom lancu ovi su spojevi topivi u vodi, pa što je veći broj etilen-oksidnih (etoksi, EO) skupina to je bolja topljivost. Da bi molekula bila topiva, za svaku određenu duljinu hidrofobnog lanca mora biti vezan minimalni broj etilen-oksidnih molekula.

Topivost neionskih tenzida ovisi o duljini hidrofobnog lanca i lanca s etoski skupinama. S brojem etoksi jedinica u molekuli može se upravljati lipofilni i hidrofilni karakter spoja. Ako prevladava lipofilni dio onda je molekula topiva u ulju, te je lipofilna, a ako je hidrofobni i hidrofilni dio molekule u ravnoteži tada je spoj topiv i u ulju i u vodi. Ako prevladava hidrofilni dio, onda je spoj topiv u vodi.

Zagrijavanjem otopina ovih spojeva zbog jače pokretljivosti molekula vode, sekundarna ljuska se dehidratizira, a dio adukta se odijeli. U ovoj drugoj fazi nastaje adukt koji je siromašniji na vodi i može se prikazati kao dihidrat gdje su dvije molekule vode vezane na jedan kisikov atom. Etilen-oksidni lanci se u dihidratu nalaze u vijugavom obliku.

Prijelaz iz prve faze u drugu ili zamućenje se može lako uočiti zamućenjem otopine kod zagrijavanja. Topljivost se grijanjem smanjuje, a hlađenjem polieter ponovno prelazi u otopinu uz koju nastaju sekundarne hidratne ljuske. Točka topljivosti, odnosno „netopljivosti“ ovakvog adukta kod više temperature se postavlja određivanjem točke zamućenja.

Točka zamućenja je temperatura na kojoj otopina određenog tenzida pokazuje najjače zamućenje. Na ovaj način se vrlo lako može odrediti hidrofilni karakter nekog spoja. Hidrofilnost polietilenskog neionskog tenzida može se odrediti i vodenim brojem. Vodeni broj se definira kao volumen vode izražen u mililitrima koji treba biti dodan otopini jednog grama neionskog tenzida u 30 *ml* mješavine otapala dioksan-benzena (96:4) da nastane trajno zamućenje. Što je veća količina vode potrebna da bi došlo do zamućenja, to je više odnos hidrofilno-lipofilno pomaknut u korist hidrofilnosti.

Kod točke zamućenja dolazi do razdvajanja faza, onom vodom bogatom i vodom siromašnom. S rastom broja etoksi skupina točka zamućenja pomiče se prema višim temperaturama. Na temperaturama oko točke zamućenja obje faze stvaraju emulziju. Vodom siromašna, a tenzidom bogata faza emulgira se u vodom bogatoj, a tenzidom

siromašnoj fazi. Ukoliko temperatura kupelji znatno prijeđe točku zamućenja onda sposobnost pranja opada. Uzrok takve pojave je što je topljivost iz vodene faze potisnutog homolognog tenzida znatno smanjena. Najbolji učinci pranja postižu se na temperaturama neposredno ispod ili oko točke zamućenja.

Točka zamućenja se može značajno sniziti ako se dodaju elektroliti već u vrlo malim količinama, ali to vrijedi samo ako su u otopinama čisti neionski tenzidi. Ako se radi u smjesama neionskih i ionskih tenzida onda i male količine ionskih tenzida povećavaju točku zamućenja.

U cjelokupnoj proizvodnji tenzida udio neionskih tenzida stalno raste. Razlog povećanja njegove proizvodnje su vrlo povoljna svojstva pranja, i to naročito sintetskih vlakana i kod pranja na nižim temperaturama. Uzrok dobrih svojstava neionskih tenzida su: formiranje micela uslijed niske kritične koncentracije, dobar učinak pranja i inhibiranje posivljenja na sintetskim vlaknima. Na osnovu niske kritične micelarne koncentracije (CMC) neionski tenzdi imaju dobar učinak pranja već kod vrlo niskih koncentracija.

Neionski tenzidi na bazi poliglikol-etera imaju značajnu prednost u odnosu na ionske tenzide jer se njihovi hidrofobni i hidrofilni dijelovi mogu znatno bolje međusobno uskladiti. Porastom broja etoksi skupina se hidrofilni udio molekule postepeno povećava, a s time rastu i hidratiziranje i topljivost. Naprotiv, ionizirana skupina daje vrlo jaku topljivost ionskim tenzidima, tako da prekomjerno uvođenje ionske skupine narušava ravnotežu s hidrofobnim lancem. Posljedica toga je pogoršanje sposobnosti pranja. Zbog toga tenzidi s dvije jake hidrofilne ionske skupine, da mi mogli zadovoljiti dobru moć pranja, moraju imati dulje hidrofobne lance s više od 20 ugljikovih atoma. Neionski tenzidi različitih svojstava mogu se dobiti i s istim hidrofobnim lancem tako da varira broj pridodanih etoksi skupina. Vrijedi pravilo da ako hidrofobni dio jednog polietilen-oksidnog adukta sadrži *n* ugljikovih atoma, tada je za postizanje neke granične topljivosti potrebno *n/3* etoksi skupina. Takvi spojevi su omekšivači, mala im je topljivost kako bi se spriječilo njihovo ispiranje s vlakna. Dobra topljivost se postiže ako se na *n* ugljikovih atoma upotrijebi *3n/2* etoksi skupina i to su dobra sredstva za egaliziranje. Ako su masni lanci vezani dvostrukim vezama ili ako su na njih vezani amini, onda je za dobru topljivost u vodi

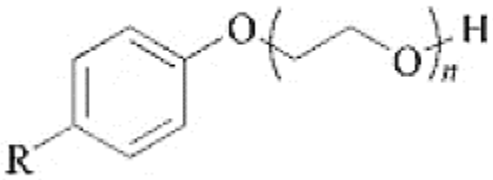
općenito potrebna manja količina etilen-oksida. Najvažniji neionski tenzidi su alkilfenol-poliglikol-eteri, allkilpoliglikol-eteri, alkanolamidi masnih kiselina i aliklilpoliglukozidi [1, 3].

3.2.1. Alkohol etoksilati (AE)

Neionski tenzidi tipa alkohol etoksilata ne disociraju u vodenim otopinama. Neka od njihovih svojstava mogu se posebno izdvojiti: odsutnost elektrostatskih interakcija, ponašanje u odnosu na elektrolite, mogućnost podešavanja povoljne hidrofilne-lipofilne ravnoteže (HLB vrijednost), anomalije u topljivosti u vodi. Pojava adsorpcije, koja uključuje neionske tenzide, može se objasniti na temelju hidrofobnih interakcija koje mogu biti povezane sa steričkim utjecajima. Elektroliti nemaju direktan utjecaj na adsorpciju s neionskim tenzidima. Prisutnost polivalentnih kationa ima negativan utjecaj na deterdžentna svojstva neionskih tenzida. Ovi kationi izazivaju redukciju negativnih ζ-potencijala površine vlakana i nečistoća koja dovodi do reduciranog odbijanja i uslijed toga slabog uklanjanja nečistoća. Važna prednost alkohol etoksilata je činjenica da odgovarajuća ravnoteža (HLB) može biti lako postignuta između hidrofobnih i hidrofilnih dijelova neionskih tenzida. Na primjer, hidrofilni dio molekule može se postepeno produžiti dodavanjem dijelova molekula etilen oksida. To dovodi do postepenog povećanja hidratacije i odgovarajućih povećanja u topljivosti. S druge strane, sa ionskim tenzidima, prisutnost čak jedne ionske skupine daje snažan doprinos hidrofilnom karakteru da daljnje uvođenje ionskih skupina u potpunosti eliminira mogućnost ravnotežnih odnosa u odnosu na hidrofobne dijelove. Time dolazi do brzog nestajanja tipičnih karakteristika tenzida. Znatno duži alkilni lanac (>C_{20}) bio bi potreban da tenzid, koji nosi dvije jake ionske hidrofilne skupine, pokaže svoju aktivnost pranja. Neionski tenzidi, s danim hidrofobnim dijelom, se mogu prilagoditi promjenom stupnja etoksilacije kako bi imali optimalna svojstva za različite podloge s obzirom na adsorpciju i deterdžentna svojstva. Djelovanje pokazuje početno povećanje s povećanjem stupnja etoksilacije, ali i značajno opadanje nakon što se dosegne određeni stupanj. Svojstvo močenja često opada pri vrlo visokim stupnjevima etoksilacije, pri čemu svojstvo močenja tvrdih hidrofobnih površina nastavlja rasti s porastom broja etoksi skupina. Alkohol etoksilati pokazuju anomalije u topljivosti: zagrijavanjem u vodenoj otopini javlja se zamućenje, obično kod relativno precizirane temperature. Takvo ponašanje uzrokuje separacija otopine alkohol etoksilata u dvije faze, od kojih je udio vode u jednoj fazi veći

nego u drugoj. Odgovarajuća karakteristična temperatura za određeni tenzid naziva se točka zamućenja. Točka zamućenja se pomiče na više temperature s porastom broja etoksi skupina. Ako točka zamućenja nije uvelike premašena, tada uglavnom vodene faze i faze tenzida tvore emulziju. Adsorpcija (točnije, deterdžentna svojstva) određenog tenzida opada kada se točka zamućenja premaši u značajnoj mjeri. Glavni razlog takvog ponašanja je smanjena topljivost alkohol etoksilata koji se odvode iz vodene faze. Međutim, neionski tenzidi s točkom zamućenja koja je nešto ispod određene temperature obično pokazuju bolje djelovanje od onih čija je točka zamućenja veća. Stoga je temperatura pranja bitan faktor kod određivanja optimalnog stupnja etoksilacije. Najbolja deterdžentna svojstva ostvaruju se kod temperature koja je bliska temperaturi točke zamućenja. Točka zamućenja se može, ovisno o tenzidu, uvelike reducirati dodatkom nekoliko grama elektrolita po litri. Međutim, sve rečeno primjenjivo je samo na sustave sastavljene od čistih neionskih tenzida. Važno je prepoznati, u slučaju binarnih mješavina neionskih i ionskih tenzida, da čak i mala količina ionskih tenzida može izazvati veći ili manji porast točke zamućenja. Mijenjanjem duljine ugljikovog lanca i stupnja etoksilacije ovi neionski tenzidi mogu se proizvesti po mjeri s obzirom na temperaturu pranja. Iz tih razloga, povećana upotreba neionskih tenzida djelomično prati trend pranja na nižim temperaturama. Razlozi za povećanu uporabu neionskih tenzida nalaze se u njihovim povoljnim deterdžentnim svojstvima, osobito za pranje sintetičkih materijala kao i za pranje pri nižim temperaturama. Povoljna deterdžentna svojstva neionskih tenzida proizlaze uglavnom iz sljedećih faktora: niske kritične micelarne koncentracije (CMC), vrlo dobre performanse deterdženta, odlične antiredepozicijske karakteristike nečistoća sa sintetičkih vlakana. Neionski tenzidi s niskim CMC vrijednostima pokazuju deterdžentna svojstva čak i pri relativno niskim koncentracijama. Udio neionskih tenzida, u sveukupnoj proizvodnji i upotrebi tenzida, u porastu je još od 1970-ih godina [1, 3].

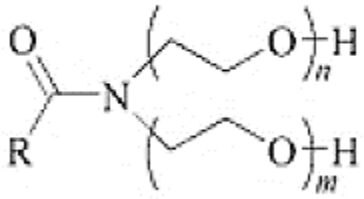
3.2.2. Alkil fenol etoksilati (APE)



Slika 17. Alkil fenol etoksilat [1]

Alkil fenol etoksilati temelje se na p-oktil-, nonil- i dodecifenol poli (etilenglikol) eterima. Postigli su rani uspjeh zbog svojih iznimnih deterdžentnih svojstava, osobito njihovih karakteristika uklanjanja ulja i masti. Međutim, njihovo korištenje se uveliko smanjilo zbog negativnih ekoloških karakteristika, osobito radi njihove loše biorazgradivosti i toksičnosti na ribe pojedinih metabolita koji su rezultat djelomične biorazgradnje [1].

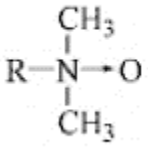
3.2.3. Alkanol amidi masnih kiselina (FAA)



Slika 18. Alkanol amid masne kiseline [1]

Alkanol amidi masnih kiselina rijetko se primjenjuju u deterdžentima za pranje rublja. Njihova najvažnija značajka je jačanje pjene, odnosno dodavanje željene stabilnosti pjene koja nastaje od deterdženata koji su podložni jačem pjenjenju. Ipak, male količine FAA tenzida mogu poboljšati svojstva uklanjanja nečistoća klasičnih komponenata deterdženta pri nižim temperaturama pranja [1].

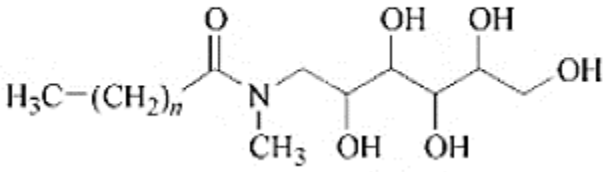
3.2.4. Alkil amin oksidi



Slika 19. Alkil amin oksid [1]

Alkil amin oksidi nastaju oksidacijom tercijarnih amina pomoću vodikovog peroksida. To su spojevi koji pokazuju kationsko ponašanje u kiselim uvjetima (pH<3), ali se ponašaju kao neionski tenzidi u neutralnim ili alkalnim uvjetima. Iz tog razloga uvršteni su u kategoriju neionskih tenzida. Kombinacije alkilbenzensulfonata i specifičnih amin oksida poznate su kao posebno nježne prema koži. Unatoč dobrim deterdžentnim svojstvima, rijetko se koriste u formulacijama deterdženata za pranje rublja. Razlog tome je visoka cijena, niska toplinska stabilnost i visoka stabilnost pjene [1].

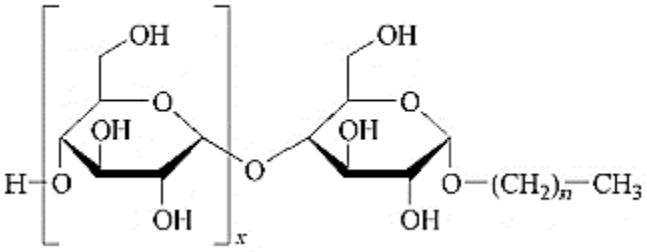
3.2.5. N-metilglukamidi (NMG)



Slika 20. N-metilglukamid [1]

N-metilglukamidi su novi tip neionskih tenzida, uvedeni su u deterdžente 1990-ih godina. Njihov hidrofilni karakter potječe od hidroksilnih skupina šećera ili dijelova glukoze škroba. Ovi tenzidi dobivaju se reakcijom šećera sa metilaminom i naknadnim aciliranjem s masnom kiselinom. Sve više se koriste kao sekundarni tenzidi (kotenzidi) u formulacijama praškastih i tekućih deterdženata [1].

3.2.6. Alkil poliglikozidi (APG)



Slika 21. Alkil poliglikozid [1]

Alkilpoliglikozidi proizvode se reakcijom dehidriranja-kondenzacije alkohola s glukozom. Alkilpoliglikozidi imaju izrazite karakteristike pjenjenja, posebno u kombinaciji s anionskim tenzidima. Zbog njihovih dobrih svojstva pjenjenja, APG se pretežno koriste u deterdžentima za ručno pranje posuđa, tekućim deterdžentima te posebno u deterdžentima za fine tkanine. Izvrsna kompatibilnost s kožom je jedna od najistaknutijih obilježja alkilpoliglikozida. Budući da su potpuno bazirani na prirodnim izvorima, lako i brzo se biološki razgrađuju na ugljikov dioksid i vodu [1, 3].

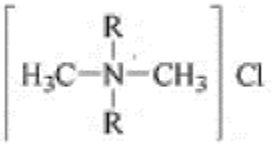
3.3. KATIONSKI TENZIDI

Dugolančani kationski tenzidi kao što su distearildimetil amonijev klorid (DSDMAC) pokazuju izuzetno visoku snagu adsorpcije s obzirom na različite površine. Oni se vrlo snažno adsorbiraju na površinu prirodnih vlakana, kao što su pamuk, vuna i lan. Adsorpcija na sintetička vlakna je manje izražena. Ovakvo ponašanje podrazumijeva kompletnu pokrivenost graničnih površina. Istovremeno, kationski tenzidi pokazuju ponašanje suprotno ponašanju anionskih tenzida što se tiče odnosa naboja na krutinama. Budući da su molekule tenzida pozitivnog naboja, njihovom adsorpcijom smanjuje se negativni ζ-potencijal krutina prisutnih u vodenoj otopini te se time reducira i međusobno odbijanje, uključujući ono između nečistoća i vlakana. Upotreba veće koncentracije tenzida uzrokuje promjenu naboja; krute čestice postaju pozitivno nabijene, rezultirajući ponovno odbijanjem. Uklanjanje nečistoća može se postići ako su prisutne odgovarajuće količine kationskih tenzida te ako su njihovi alkilni lanci donekle dulji od lanaca odgovarajućih anionskih tenzida. Ta činjenica ima mali praktični značaj, međutim, budući

da naknadno ispiranje i razrjeđivanje uzrokuju promjenu naboja u smjeru negativnih ζ-potencijala, veliki dio prethodno uklonjene nečistoće ponovo bude privučen na vlakna. Zbog toga se kationski tenzidi upotrebljavaju samo u svrhu postizanja određenih specijalnih učinaka koji uključuju primjenu u ciklusu ispiranja kao omekšivači tkanina te kao antistatička sredstva i dezinficijensi. Smjese napravljene od ekvivalentnih količina anionskih tenzida i kationskih tenzida ostaju gotovo neadsorbirane na površinama i na taj način ne pokazuju nikakve učinke pranja. Reakcije između anionskih i kationskih tenzida proizvode neutralne soli s ekstremno niskom topljivosti u vodi. S obzirom na proces pranja, ove soli se ponašaju kao dodatno opterećenje masnim nečistoćama. S druge strane, dodatak male količine određenog specifičnog kationskog tenzida anionskom tenzidu, ili čak neionskom tenzidu, može poboljšati svojstva deterdžentnosti. Neionski tenzidi su više "tolerantni" na prisutnost kationskih tenzida nego anionski tenzidi. Njihove smjese se ponekad koriste u specijalnim deterdžentima koji djeluju u ciklusu pranja i omekšavanju tkanine. U takvim slučajevima mora se uzeti u obzir da adsorpcija kationskog tenzida može biti uvelike reducirana prisutnošću neionskog tenzida, pa ovisno o njegovoj koncentraciji može doći do negativnog utjecaja na omekšavanje tkanine [1].

3.3.1. Dialkildimetilamonijevi kloridi (*Dialkyldimethylammonium Chlorides*)

Prvi tenzid razvijen u ovoj skupini bio je distearildimetilamonij klorid (DSDMAC), predstavljen 1949. kao omekšivač tkanine za pamučne pelene, a godinu kasnije kao omekšivač tkanina u ciklusu ispiranja rublja**.**

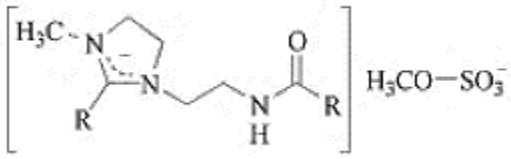


Slika 22. Dialkildimetilamonij klorid [1]

Tek sredinom 1960-ih su ovi tenzidi počeli dobivati veći utjecaj kao dodaci nakon pranja rublja [1].

3.3.2. Imidazolne soli

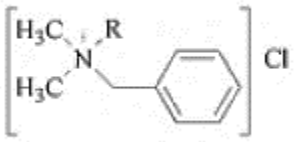
Imidazolne soli, kao što je 1-(alkilamidoetil)-2-alkil-3-metilimidazolin metil sulfat, su dobile mjesto kao omekšivači u ciklusu ispiranja, iako ni približno tako važno kao DSDMAC [1].



Slika 23. Imidazolna sol [1]

3.3.3. Alkildimetilbenzilamonij kloridi

Alkildimetilbenzilamonij kloridi imaju ograničeno svojstvo omekšavanja tkanina, ali se koriste u dezinfekcijske svrhe zbog njihove aktivnosti prema gram pozitivnim i gram negativnim bakterijama.



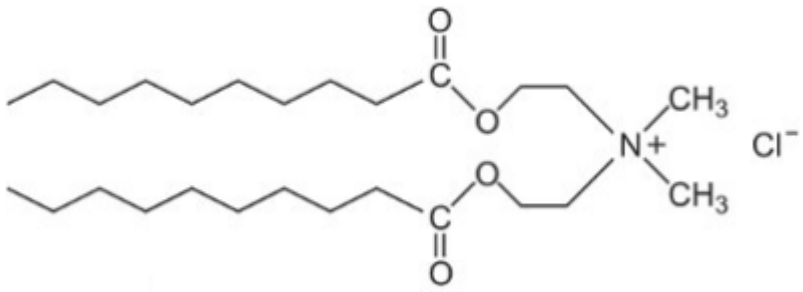
Slika 24. Alkildimetilbenzilamonij klorid [1]

Zbog visokog adsorpcijskog kapaciteta također se primjenjuju i kao antistatička sredstva u proizvodima koji se koriste nakon pranja [1].

3.3.4. Esterkvati (E*sterquats*)

Tenzidi dobiveni esterifikacijom postali su značajni u posljednje vrijeme zbog biološke razgradljivosti i mogućnosti njihove primjene kao visokokoncentrirani omekšivači što se ranije nije moglo lako postići. Zbog esterske strukture i bolje topljivosti sadrže 12-25% aktivne supstance, a super koncentrati mogu imati čak i do 50%. Stariji tipovi omekšivača sadrže od 4-8% aktivne supstance. Esterkvati se prodaju u plastičnim bocama manjeg volumena, najčešće od 1 l. a po prilici jednaku količinu aktivne supstance starijeg tipa

omekšivača trebalo je upotrijebiti posudu od 4 *l*. Time se troškovi ambalaže smanjuju i štiti se okoliš. U primjeni su najčešće EQ-Esterquat, DEQ-Diesterquat i DEEDMAC (Dietilesterdimetilamonijev klorid). Esterkvati su više biorazgradljivi od DSDMAC-a, jer su esterske skupine slaba mjesta na kojima počinje razgradnja. Nastanu manji dijelovi koje onda mikroorganizmi brže razgrade, dok sa suprotne strane molekula DSDMAC-a nema slaba mjesta i zbog toga je mogućnost biorazgradnje otežana te se ona polako razgrađuje [1].



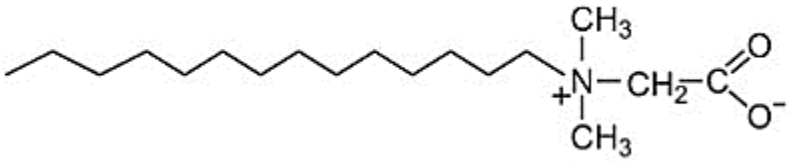
Slika 25. Esterkvat [16]

3.4. AMFOTERNI TENZIDI

Betaini su zajednički naziv za grupu amfoternih tenzida koji sadrže u molekuli elektropozitivni i elektronegativni naboj, a ovisno o pH-vrijednosti reagiraju kao kationski ili anionski tenzidi. Nemaju veće tehničko značenje, a primjenjuju se tamo gdje se želi zbog njihovih svojstava upotrijebiti kationski tenzid, ali je zbog smetnji za stabilitet kupelji njihova upotreba opasna. U jako alkalnom području pokazuju anionsku reakciju budući da je NR_4^+ skupina blokirana viškom OH^- iona, dok se u kiselom ponašaju kao kationski tenzidi.

Alkilbetaini i alkilamidobetaini, amin-oksidi, alkilamin-acetati, -glicinati i -propionati su amfoterni tenzidi koji imaju najveću primjenu u higijeni kose i tijela, ali i u drugim područjima. U nekim područjima primjene nezamjenjivi su ubog izvrsnih svojstava: blagost prema koži uz smanjenje iritabilnosti i bolje kompatibilnosti s anionskim tenzidima,

s kojima su u kombinaciji u deterdžentu, dobra pjenjivost, te stabillnost u kiselom i alkalnom mediju. Iako imaju dobra svojstva, vrlo su rijetko zastupljeni, i to u specijalnim deterdžentima, primarno zbog ekonomskih razloga. Razlog malog učešća u svjetskoj proizvodnji jest visoka cijena [1, 3].



Slika 26. Alkil betain [16]

4. BILDERI

Bilderi (eng. *Bilder*) su vrlo bitni sastojci deterdženata za dobar učinak pranja. Prema njihovim svojstvima mogli bi ih nazvati pojačivači i regulatori pranja, a istovremeno omekšavaju vodu i određuju pH kupelji za pranje.

Upotrebljavaju se od najstarijih vremena čak i prije primjene sapuna. Prvi bilderi bile su lužnate tvari. U lugu drvenog pepela tekstil se bolje prao nego u čistoj vodi. Lug najčešće sadrži kalijevu lužinu i potašu, K_2CO_3 uz nešto natrijeve lužine i sode, Na_2CO_3. Lug se dobiva tako da se drveni pepeo ostavi u vodi preko noći i kad pepeo padne na dno, dekantira se jako alkalna kupelj koja sadrži otopljene soli alkalija, dok se netopljive magnezijeve i kalcijeve soli istalože. Lug za pranje upotrebljavao se do početka 20. stoljeća, a primjenjivao se i u vrijeme dvaju svjetskih ratova kad je bila opća nestašica kemikalija. U lugu se roba namakala, iskuhavala i prala uz dodatak sapuna. Bilderi su tvari koje nemaju površinski aktivne sastojke, ali imaju određenu sposobnost pranja i sinergistički pojačavaju djelovanje tenzida. To je čitav niz alkalija. Najprije su u upotrebi bili natrijev i kalijev karbonat, a u 30-tim godinama 20. stoljeća zamjenjivani su trinatrijevim fosfatom, češće zvanim ortofosfat Na_3PO_4, a zatim tetranatrijevim difosfatom ili natrijevim pirofosfatom $Na_4P_2O_7$ i konačno pentanatrijevim trifosfatom, skraćeno trifosfatom $Na_5P_3O_{10}$.

Trifosfat u praksi često pogrešno nazivaju natrijev tripolifosfat, a primjenjuje se od šezdesetih godina 20. st. Od početka osamdesetih godina postepeno ga zamjenjuju bilderi na bazi zeolita. Moderni bilderi trebaju zadovoljiti čitav niz kriterija: omekšavanje vode, eliminiranje zemnoalkalijskih iona iz tekstila i prljavština, visoki specifični učinak pranja pri uklanjanju pigmenata i masnoća, izraziti učinak pranja različitih tekstilnih vlakana, poboljšavanje svojstava tenzida, dispergiranje prljavština u kupelji za pranje, ne smiju smetati kod reguliranja pjene u kupelji deterdženta, dobra moć zadržavanja prljavština u kupelji, smanjenje inkrustacije u tekstilu, sprečavanje nastajanje taloga na dijelovima perilice, moraju se dobro podnositi sa svim sastojcima u deterdžentu, ne smiju biti štetni za okoliš, ne smiju imati toksikološka svojstva.

Kao bilderi mogu se upotrebljavati određeni pojedinačni spojevi ili kombinacije više sredstava. Od pojedinačnih tvari najbolja svojstva pokazuje trifosfat kojemu ipak često dodaju sodu radi povećanja alkaliteta, ali i radi niže cijene. Izvrsna svojstva trifosfata temelje se na jakoj moći kompleksnog vezanja zemnoalkalijskih (kalcijevih i magnezijevih) iona i iona teških metala.

Na taj način omekšavaju vodu i uklanjaju eventualno smeđe mrlje nastale od željeza. Dobro djelovanje u pranju povezano je s povoljnim pH kupelji kojeg oni reguliraju i posebno s porastom negativnog naboja vlakna i čestice prljavštine. Pokazalo se da viševalentni anioni, pod inače jednakim uvjetima bivaju prvo adsorbirani i jače povećavaju negativan naboj nego jednovalentni i dvovalentni anioni.

Primarna adsorpcija trifosfat iona dovodi do izvjesne peptizacije to jest prijelaza hidrofilnih prljavština u koloidnu otopinu. Zbog toga trifosfat na neki način djeluje kao nosilac prljavština, ali ne u tolikoj mjeri da bi ga mogao u potpunosti zamijeniti. Pored toga, trifosfat zbog jake moći vezanja izvlači zemnoalkalijske ione iz prljavština i na taj način oslabljuje čvrstoću čestica prljavština, te se one lakše uklanjaju u pranju.

Trifosfat ima jaku moć kompleksnog vezanja iona kalcija, zahvaljujući tome izbjegavaju se inkrustacije u tekstilijama i talozi na dijelovima perilice. Deterdženti koju su umjesto trifosfata kao bildera sadržavali sodu, znalo se nakupiti 10-15% inkrustacija na tekstilu, a talozi na grijačima perilice često su uzrokovali pregrijavanja zbog lošeg odvođenja odnosno prijenosa topline iz grijača u kupelj. To je uzrokovalo povećanje utroška

toplinske energije za grijanje kupelji, a grijači su također prijevremeno pregorjeli. Dovoljno je da u kupelji bude prisutno 1 g/l trifosfata kako bi vezao 113 mg kalcija u vodotopivi kompleks. Pri doziranju je potrebno pripaziti da ne bude premala doza jer u suvišku kalcijevih iona nastaje talog. To je glavni razlog zbog kojega trifosfati nisu pogodni za primjenu u kompakt deterdžentima kod kojih se količina bildera nastoji smanjiti na minimum. U modernim deterdžentima klasičnog tipa uvijek ima dovoljno trifosfata i ako se deterdžent pravilno dozira opasnost od nastajanja taloga ne postoji. U zemljama Europske unije i nekim drugim razvijenim zemljama primjena je trifosfata u deterdžentima za pranje rublja zabranjena jer fosfor prevodi vode stajaćice iz oligotrofnog u eurotrofno ili hranom bogato stanje. To uzrokuje prekomjerni rast algi koje mogu prekriti površinu vode te spriječiti dovod kisika, posljedično tomu nestaje život u vodi. Potpunom zamjenom fosfata u deterdžentima izbjegava se samo trećina fosfata u otpadnim vodama jer ostatak potječe od fosfata gnojiva i fekalija viših organizama. Drugi bilder koji djeluju na bazi kompleksnog vezanja nisu bili pogodni da bi s uspjehom u većoj mjeri mogli zamijeniti trifosfat premda neki od njih imaju i veću moć kompleksnog vezanja od trifosfata. Uzrok toga je teško postizanje masovne proizvodnje organskih spojeva, osim toga neki spojevi ne pokazuju dobru moć pranja unatoč odličnoj sposobnosti kompleksnog vezanja. Rješenje problema se našlo u primjeni bildera na bazi ionske izmjene, posebno se istaknuo netopljivi fino razdijeljeni pravilno kristalični natrijev alumo-silikat i to specijalna modifikacija zeolit 4A. Posebna prednost mu je u pranju šarenih tekstilija jer adsorbira čestice bojila i time sprječava njihov prijelaz iz obojenih dijelova na neobojene dijelove, a osim toga pokazao se i pogodnijim od trifosfata za primjenu u kompakt deterdžentima. Njegova svojstva su: mogućnost vezanja viševalentnih kationa, alkalna reakcija, adsorpcija molekulsko dispergiranih tvari, heterokoagulacija pigmentima, stabilizacija vodik peroksida, kristalizacija podloga za teško topljive spojeve [1, 3].

U deterdžente je potrebno dodati i specijalni nosač koji kompleksno veže kalcijeve i magnezijeve ione i prenosi ih na zeolit, to je tzv. *carrier* ili nosač efekt. Danas svjetski kapaciteti proizvodnje „zeolita A“ iznose preko 1 milijun tona godišnje, ali u zadnje vrijeme su se pojavili prigovori da se u otpadnim vodama velikih gradova zbog velike potrošnje nagomilavaju talozi netopljivih alumo-silikata. Uz zeolit dodaju se i kobilderi, najčešće su to karboksilati i/ili fosfonati. Oni služe kao nosači iona, ali također inhibiraju nastajanje i

rast inkrustacija što je osobito važno u pranju i prvoj fazi ispiranja jer se tim sprečava posivljenje tekstilija [17].

Kobilderi tog tipa se dodaju u malim količinama (4-5%) u odnosu na ukupnu masu sredstava za pranje, ali ipak daju vrlo dobar dobrinos efektu pranja. Kao kobilderi pokazali su se vrlo povoljni makromolekulski polikarboksilati i niskomolekulni fosfonati. Bilderi tog tipa djeluju u nižim koncentracijama od stehiometrijskih, a djelovanje im se temelji na površinskoj adsorpciji već u indukcionom periodu nastajanja mikrokristalnih klica netopivih taloga [18].

Natrijev karbonat ili soda je bilder koji se danas najviše primjenjuje u svijetu, a može se koristiti i u kombinaciji sa zeolitom i trifosfatom. Potrošnja trifosfata je još uvijek veća nego potrošnja zeolita [17, 18].

4.1. Alkalije

Alkalije poput kalijevog i natrijevog karbonata koristili su se kako bi se poboljšala učinkovitost pranja vodom, još od davnina. Njihovo djelovanje bazira se na činjenici da nečistoće i vlakna postaju negativnije nabijeni kako se pH vrijednost povećava, rezultirajući povećanjem međusobne odbojnosti. Lužina također taloži ione koji pridonose tvrdoći vode. Početkom 20. stoljeća, glavni sastojci (osim sapuna) svih deterdženata bili su natrijev karbonat i silikati koji su često sačinjavali oko 50% formulacija praškastih deterdženata. Ove sastojke deterdženta djelomično su zamijenili natrij monofosfat i difosfat. Svi ovi bilderi su uklanjali tvrdoću vode taloženjem. Moderni bilderi više ne uklanjaju tvrdoću vode taloženjem već se tvrdoća vode uklanja kompleksiranjem (sekvestracijom) ili ionskom izmjenom [1].

4.2. Kompleksirajuća sredstva

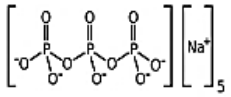
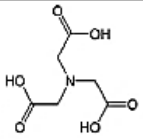
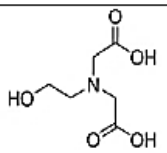
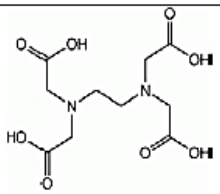
U prošlosti kao bilder se koristio trintarijev fosfat ili ortofosfat (Na_3PO_4), koji je zamijenjen tetranatrijevim difosfatom ili natrijevim pirofosfatom ($Na_4P_2O_7$), a danas je u upotrebi pentanatrijev trifosfat ($Na_5P_3O_{10}$). Izvrsna svojstva trifosfata temelje se na jakoj moći kompleksirajućeg vezanja zemnoalkalijskih (kalcijevih i magnezijevih) iona i iona teških metala. Na taj se način omekšava voda i uklanjaju eventualne smeđe mrlje nastale od željeza. Dobro djelovanje povezano je i s povoljnim pH kupelji kojeg regulira. Primarna

adsorpcija trifosfat iona dovodi do peptizacije tj. prijelaza hidrofilnih nečistoća, ali ne u tolikoj mjeri da bi ga mogao u potpunosti zamijeniti. Trifosfat također zbog jake moći vezanja izvlači zemnoalkalijske ione iz nečistoća i na taj način oslabljuje čvrstoću čestica nečistoće te se one lakše uklanjaju u pranju.

Potrebno je paziti na doziranje trifosfata u smislu da ga ne bude premalo jer će suvišak kalcija reagirati s nastalim vodotopljivim kalcijevim kompleksom i nastat će netopljvi talog. To je i glavni razlog zbog kojega trifosfati nisu pogodni za primjenu u kompakt deterdžentima gdje se nastoji količina bildera smanjiti na minimum. U modernim deterdžentima klasičnog tipa uvijek ima dovoljno trifosfata, pa ako se deterdžent pravilno dozira nema opasnosti od stvaranja taloga u kupelji za pranje.

U novije doba pokušalo se trifosfat zamijeniti s drugim bilderima. Razlog tome je što fosfor uzrokuje eutrofikaciju u vodama stajaćicama tj. uzrokuje prekomjeran rast algi koje troše kisik i prekrivaju površinu vode i sprečavaju dovod kisika. Posljedica toga je nestajanje života u vodi.

Drugi bilderi koji djeluju na bazi kompleksnog vezanja (sekvestranti) nisu bili pogodni da bi s većim uspjehom u većoj mjeri zamijenili trifosfat iako neki od njih imaju i veću moć kompleksnog vezanja od trifosfata. To je zbog toga što je teško postići masovnu proizvodnju od nekoliko tisuća tona godišnje, većinom organskih spojeva, koliko je potrebno u svijetu za proizvodnju deterdženta. Osim toga neki spojevi unatoč odličnoj sposobnosti kompleksnog vezanja, ne pokazuju dobru moć pranja [1, 3].

Sekvestrant	Kemijska struktura	Vezanje kalcija, mg CaO/g	
		20°C	90°C
Natrijev trifosfat		158	113
Nitrilotrioctena kiselina (NTA)		285	202
N-(-2-hidroksietil)iminodioctena kiselina		145	91
Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA)		219	154

Slika 27. Moć kompleksnog vezanja kalcija nekih sekvestranata [1]

4.3. Ionski izmjenjivači

Trifosfati se mogu zamijeniti bilderima koji djeluju na bazi ionske izmjene. Pogodnim se pokazao netopljiv, natrijev alumosilikat i to modifikacija zeolit 4A. Zeolit 4A ima veliku unutarnju površinu s finim zrncima prosječnog promjera 4 μm, prednost mu je u pranju šarenih tekstilija jer adsorbira bojila i time sprečava njihov prijelaz sa obojenih na neobojene dijelove i može se koristiti u kompakt deterdžentima gdje trifosfat nije prikladan. Djeluje na način da dolazi do ionske izmjene natrijevih iona u zeolitu s kalcijevim i magnezijevim ionima iz vode, a također i ionima bakra, olova, cinka i dr. Brzina izmjene iona na zeolitu ovisi o veličini iona i stupnju hidratacije iona. Izmjena magnezijevih iona ide polaganije jer su jače hidratizirani, pa teže ulaze u kristalnu rešetku, no na višoj temperaturi izmjena se ubrza jer se hidratna ljuska oko magnezijevih iona zbog pojačanog pokretanja molekula vode razgrađuje.

Ionska izmjena zeolitima odvija se u heterogenoj fazi, pa je potrebno u deterdžent dodati i specijalni nosač tzv. kobilder koji kompleksno veže kalcijeve i magnezijeve ione i prenosi ih na zeolit. Najčešće su to karboksilati i fosfonati.

Velika potrošnja detedženata sa zeolitima kao bilderima rezultirala je u posljednje vrijeme pojavom velike količine taloga netopljivih zeolita u otpadnim vodama velikih gradova. Još uvijek je natrijev karbonat bilder koji se najviše primjenjuje u svijetu, a može se koristiti i u kombinaciji sa zeolitom i trifosfatom, a potrošnja trifosfata je još uvijek veća nego potrošnja zeolita [1].

5. SREDSTVA ZA BIJELJENJE

Danas u deterdžentima prevladavaju sustavi izbjeljivača za oksidacijsko uklanjanje mrlja poput voćnog soka, crnog vina i čaja. Oksidativna bijeljenja su uglavnom povezana sa smanjenjem mikroba. Sustavi bijeljenja nalaze primjenu u pranju posuđa, sredstvima za čišćenje toaleta i uklanjanju mrlja. U sredstvima za uklanjanje mrlja, odnosno izbjeljivanje tekstila nalaze se aktivni sastojci u obliku reducirajuće tvari – natrijevog dionita i natrijevog sulfita [3].

Izraz bijeljenje koristi se u širokom smislu za uvođenje bilo koje promjene boje nekog objekta prema svjetlijoj nijansi. U fizikalnom smislu to podrazumijeva povećanje refleksije vidljivog svijetla „na račun apsorpcije“. Do učinaka izbjeljivanja može doći u mehaničkom, fizikalnom i/ili kemijskom smislu, osobito kroz uklanjanje boje i nečistoća koje prianjaju uz izbjeljivani objekt. U procesu pranja svi ti procesi odvijaju se usporedno, ali u različitim mjerama. Relativna važnost svakog procesa utvrđena je dijelom prema prirodi nečistoće i prisutne boje. Mehanički/fizikalni mehanizmi su učinkoviti primarno za uklanjanje čestica i masnih nečistoća. Kemijsko bijeljenje zaduženo je za uklanjanje obojenih ne-perivih nečistoća i mrlja koje prianjaju uz vlakna oksidacijskom ili redukcijskom razgradnjom kromofornih sustava. Samo oksidacijska bjelila se koriste u deterdžentima za pranje rublja u velikoj mjeri; mnoge nečistoće koje se redovito nađu na rublju sadrže komponente koje, ako se reduktivno izbjeljuju, postaju bezbojne ali se mogu kasnije vratiti u svoj obojani oblik kao rezultat naknadne atmosferske oksidacije. Međutim, ova generalizacija

ne isključuje upotrebu posebnih reduktivnih bjelila (npr. $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$) za tretiranje specifičnih tipova diskoloracija koje se javljaju u kućanstvima i raznim institucijama. Stupanj učinka izbjeljivanja koji se može postići ovisi o brojnim faktorima, uključujući tip bjelila, njegov oksidacijski potencijal i koncentraciju, temperaturu pranja, tip nečistoće koji se izbjeljuje te prirodu tkanine. Izbjeljivanje nečistoća koje susrećemo na rublju u kućanstvu i na rublju koje se koristi u raznim institucijama sastoji se od širokog spektra različitih tvari koje su obično biljnog podrijetla i sadrže primarno polifenolne spojeve. To uključuje antocijaninske boje, koje potječu npr. iz trešanja, borovnica, ribizla te boje od kurkume koje nalazimo u kariju i senfu. Boje komercijalnog podrijetla, one u kozmetici, u sredstvima za bojenje kose i tinti su također važne. Krv je također nečistoća koja se izbjeljuje, ali njeno uklanjanje često izaziva probleme. Dva su postupka stekla veliku važnost u oksidacijskom izbjeljivanju tijekom procesa pranja i ispiranja: izbjeljivanje peroksidom i hipokloritom. Relativni opseg njihove primjene varira gledajući navike pranja u različitim dijelovima svijeta [1, 3].

5.1. Kemijska bjelila

Postoji čitav niz prljavština koje se mogu samo djelomično ukloniti u pranju pod utjecajem tenzida i bildera. Nakon pranja one ostaju kao više ili manje uočljive mrlje. No, takve se prljavštine mogu uspješno ukloniti kemijskim oksidacijskim bijeljenjem pri čemu se razaraju obojeni kromofori. Pored oksidacijskog bijeljenja postoji i reduktivno bijeljenje koje se ne preporučuje, jer se njime kromofori prevode u neobojene spojeve koji se tijekom nošenja pod utjecajem kisika i vode u zraku, ponovno vraćaju u prvobitno obojeno stanje. Postignuti efekt bijeljenja ovisi o više faktora: o vrsti i koncentraciji bjelila, vremenu obrade, temperaturi pranja, ali i o vrsti prljavština koje treba izbijeliti [1].

Kroz gotovo cijelo 20. stoljeće na Europskom tržištu dominiraju natrijev perborat tetrahidrat i monohidrat. Međutim posljednjih godina se više koristi natrijev perkarbonat koji je ekološki mnogo povoljniji i nudi veće ekonomske i inženjerske prednosti [3].

Natrijev perborat kristalizira kao perkarbonat, a u prašcima za pranje ima izvanrednu postojanost na odležavanje. U vodi u alkalnom mediju oslobađa vodikov peroksid koji u alkalnom mediju prelazi u perhidroksil anion koji izbjeljuje. Koncentracija aktivnog perhidroksil aniona raste s pH-vrijednosti i temperaturom [1].

Opći trend snižavanja temperature pranja zahtijeva uporabu oksidacijskog bijeljenja na bazi aktivnog kisika, jer natrijev perborat i natrijev perkarbonat su djelotvorni samo iznad 60-70 ºC. Ovi izbjeljivači osim što daju zadovoljavajuće rezultate bijeljenja djeluju i antibakterijski već na temperaturi od 30 ºC, ovisno o koncentraciji i pH vrijednosti [19].

Na Dalekom istoku i Južnoj Americi, te još uvijek pretežno u SAD-u i Japanu, kao izbjeljivač se upotrebljava natrijev hipoklorit. Primjena hipoklorita je vrlo značajna u svim zemljama u kojim se pere na nižim temperaturama. Iz hipoklorita se oslobađa nepostojana hipoklorasta kiselina, HOCl koja bijeli. Hipoklorit ima viši oksidacijski potencijal od peroksida i bijeli već na sobnoj temperaturi, a osim toga ima i veću moć izbjeljivanja pa se njime bolje uklanjaju prljavštine, osobito one obojene.

Perborat ima više prednosti pred hipokloritom jer se može dodati u praške za pranje, dok se hipoklorit dodaje odvojeno u kupelj za pranje ili bijeljenje. U pravilu se bijeljenjem perboratom tekstilije ne oštećuju. Iznimno kod visokih temperatura uz prisutnost oksida ili soli teških metala (prvenstveno željeza i bakra) može doći do katalitičkog raspada peroksida i oštećenja vlakna. S druge strane, kod nepravilnog doziranja hipoklorita, zbog njegovog visokog oksidacijskog potencijala može doći do većih oštećenja vlakana, zatim do izblijeđivanja nekih obojenja, što nije opasnost kod bijeljenja perboratom.

Osim toga, hipoklorit može djelomično razoriti optička bjelila u kupelji za pranje koja nisu dovoljna stabilna na aktivni klor. Dodatni nedostatak hipoklorita je što je ekološki nepovoljan, a i nije stabilan u odležavanju, pa ako se razgradi smanji se koncentracija i izostane bijeljenje. U zadnje vrijeme radi se na uvođenju perkarbonata u upotrebu, oni su vrlo efikasni i ekološki povoljniji od perborata jer se raspadaju na vodik i kisik. Osjetljivi su na vlagu, pa granule treba presvući dodatnim zaštitnim slojem što poskupljuje proizvodnju [1].

5.2. Optička bjelila

Nakon više ciklusa pranja bijele tkanine mogu poprimiti žućkastu nijansu zbog redepozicije prljavština, npr. polimernih spojeva čija konjugirana veza u sustavu apsorbira kratki dio UV zračenja, a reflektira duži dio valnog spektra zračenja.

Od 1940-ih godina se upotrebljavaju optička bjelila koja se još nazivaju i fluorescentna izbjeljujuća sredstva (FWA). Njihova funkcija u deterdžentima je nadomjestak emisije plavoga svjetla. Danas na tržištu postoji više od 1000 optičkih bjelila koja se upotrebljavaju u industriji papira, plastike, umjetnih vlakana, polimernih materijala, lakova, voskova itd. [20].

Dvije najčešće korištene vrste optičkih bjelila su sulfonirani diaminostilbenski derivati, uglavnom za pamuk, a supstituirani distririlbifenili se upotrebljavaju na poliamidnim tkaninama [3].

Optičko bijeljenje postiže se dodatkom tvari koje apsorbiraju ultraljubičasto zračenje, a istodobno emitiraju vidljivo zračenje u ljubičastom i plavom području. Optička bjelila su vrsta fluorescentnih bojila. Emisijom plavog svjetla povećava se bjelina i sjajnost, a neutralizira žućkasti ton. Kao najvažnija optička bjelila upotrebljavaju se derivati stilbena, benzidina i heterocikličkih spojeva (npr. kumarin, benzimidazol, pirazolin) [1].

6. AKTIVNE KOMPONENTE BIJELJENJA

6.1. Peroksidi

Dominantna bjelila u Europi i mnogim drugim dijelovima svijeta pripadaju skupini peroksida. Vodikov peroksid se koristi već dugi niz godina u brojnim proizvodima, kao i u tehničkim i kemijskim procesima. Glavno područje primjene su mu celuloza i bijeljenje papira u kemijskoj industriji [1, 21].

Na tržištu sve do 1997. godine nisu postojale formulacije tekućih deterdženata sa vodikovim peroksidom, to se promijenilo uvođenjem tekućih izbjeljivača koji sadrže vodikov peroksid. Stabillizacija vodikovog peroksida u tekućim izbjeljivačima se postizala sa kiselim pH, za kojega je poznato da usporava njegovu razgradnju. Stabilizacija vodikovog peroksida u formulaciji alkalnih deterdženata se može postići pažljivim metodama sekvestracije, tenzidima i hidrotropnim sustavima [22].

Vodikov peroksid se u alkalnom mediju prevodi u aktivan međuprodukt, anion vodikovog peroksida, prema sljedećoj jednadžbi:

$$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons H_2O + HO_2^-$$

Perhidroksilni anion oksidacijski izbjeljuje nečistoće i mrlje. Uobičajeni izvori vodikovog peroksida su anorganski peroksidi i peroksohidrati. Najčešći izvor je natrij perborat ($NaBO_3 \times 4H_2O$). Koncentracija izbjeljivački aktivnog aniona vodikovog peroksida povećava se s pH vrijednošću i temperaturom. Natrij perborat pokazuje znatno manju učinkovitost izbjeljivanja kod temperatura ispod 60°C. Čak i kod niskih temperatura, anioni vodikovog peroksida su prisutni u vodi za pranje, ali pokazuju slabiju moć izbjeljivanja. Učinak izbjeljivanja znatno se povećava i porastom koncentracije perborata i s vremenom [1].

Glavna područja primjene vodikovog peroksida u deterdžentima su tekuće formulacije, npr. sredstva za dezinfekciju, sredstva za čišćenje toaleta i predobrade rublja u proizvodnji. Njegova djelotvornost se smanjuje pri nižim temperaturama, i to predstavlja značajan nedostatak za uporabu u današnjim uvjetima pranja rublja [23].

1980-ih godina bilo je mnogo pokušaja poboljšavanja deterdžentnih svojstava korištenjem organskih peroksi kiselina, npr. monoperoksiftalne kiseline i soli diperoksododekandionske kiseline (DPDDA), kao komponenti bijeljenja. Na taj način je moguće održati značajno izbjeljivanje na nižoj temperaturi od 30°C. Ipak, zbog oštećenja boje i isplativosti, tehnički i komercijalni proboj ovih peroksi kiselina nije još postignut [1].

6.2. Hipokloriti

U Americi i Aziji natrijev hipoklorit predstavlja dominantno sredstvo za izbjeljivanje u deterdžentima za pranje rublja. Ostala područja njegove primjene su dezinfekcijska sredstva i sredstva za čišćenje toaleta, najčešće se koristi u alkalnim tekućim proizvodima [24].

Zahvaljujući dobroj sposobnosti bijeljenja i izraženim antibakterijskim svojstvima, natrijev hipoklorit je prihvaćen diljem svijeta, pa se tako koristi u mnogim globalnim regijama gdje je uobičajeno pranje rublja hladnom vodom. Stabilan je samo u lužnatom mediju, u kojem je hipokloritni anion aktivno oksidacijsko sredstvo:

$$HOCl + HO^- \rightleftharpoons ClO^- + H_2O$$

Prema nekim podacima, utvrđeno je da se godišnje na svjetskoj razini potroši preko 750 000 tona sredstava za bijeljenje na bazi klora [25].

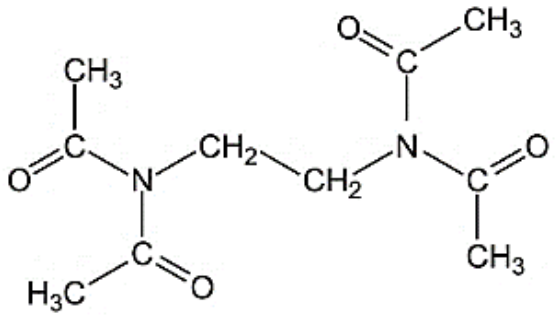
Jedna od glavnih prednosti praškastog natrij perborata nad tekućim natrij hipokloritom je činjenica da se natrij hipoklorit mora dodati odvojeno, bilo u procesu pranja ili ispiranja, dok se perborat može ugraditi direktno u prašak za pranje rublja. To rezultira blagim *"color-safe*" bijeljenjem. Nasuprot tome, lako se može dogoditi pogrešno doziranje natrij hipoklorita i to uzrokuje znatno oštećenje rublja i boje. Daljnja prednost natrijevog perborata je njegov dugi rok trajanja, dok se otopinama natrij hipoklorita narušava stabilnost prilikom skladištenja. Hipokloritna bijelila mogu se koristiti u ciklusima pranja i ispiranja, neovisno o temperaturi. Oni pružaju učinkovito izbjeljivanje i dezinfekciju i na nižim temperaturama. Međutim, zbog velike reaktivnosti i neobično visokog oksidacijskog potencijala, natrij hipoklorit (za razliku od natrijevog perborata) može uzrokovati probleme s tekstilnim bojilima i većinom fluorescentnih izbjeljivača, tj. optičkih bjelila. I bojila i optička bjelila često pokazuju slabu stabilnost u prisutnosti klora [1].

7. AKTIVATORI BIJELJENJA

Za postizanje dobre bjeline natrijevim perboratom na temperaturama pranja ispod 60 ºC primjenjuju se aktivatori bijeljenja. U deterdžentima za pranje rublja i posuđa kao aktivatori bijeljenja se nalaze reaktivni esteri, anhidridi i diamini. Dominatni i najzastupljeniji aktivator bijeljenja u Europi, Japanu i SAD-u je TAED ($C_{10}H_{16}O_4N_2$) i NOBS ($C_{15}H_{21}O_5SNa$) [3].

Aktivatori bijeljenja su sredstva za aciliranje koja u kupeljima za pranje u pH području između pH 9 i pH 12 u prisutnosti vodikovog peroksida intermedijarno tvore organske perkiseline. One u usporedbi s vodikovih peroksidom imaju viši oksidacijski potencijal i na nižim temperaturama daju dobre učinke bijeljenja. Perkiseline koje se razvijaju tijekom procesa manje su agresivne prema vlaknima i optičkim bjelilima od natrijevog hipoklorita.

Direktna primjena perkiseline u deterdžentima za sada nije moguća zbog njihove slabe postojanosti na odležavanje [1].



Slika 28. TAED (tetraacetiletilendiamin) [26]

8. KATALIZATORI BIJELJENJA

Brojni pokušaji su izvedeni da se u proizvode za pranje rublja s natrijevim perboratom i/ili perkarbonatom uvedu male količine katalizatora koje bi povećale njihovu učinkovitost izbjeljivanja, pogotovo na nižim temperaturama. U većini slučajeva korišteni su ioni teških metala u tragovima [1].

Danas se ide u smjeru upotrebe metalnih kompleksa kao katalizatora bijeljenja, baziranih na slobodnim metalnim ionima, poput kobalta, mangana i željeza. Razlog tome je što nekompleksni metalni ioni obično dovode do neproduktivnog raspada vodikovog peroksida, ta pojava smanjuje učinak izbjeljivanja, a može uzrokovati i ozbiljno oštećenja vlakana i boje. Stoga se metalni ioni prvo spajaju sa standardnim sredstvima za odvajanje, a kasnije se kombiniraju s ligandnim sustavima [27].

Fotoizbjeljivanje aluminijevim ili cinkovim ftalocijanintetrasulfonatom predstavlja još jedan oblik katalizatora bijeljenja. Kod fotoizbjeljivanja, kisik iz atmosfere je katalitički aktiviran ftalocijaninskim spojem, te aktivni kisik koji se generira izbjeljuje mrlje koje oksidiraju. Pogodni uvjeti za takve deterdžente koji sadrže fotoizbjeljivače uključuju sporo sušenje rublja u uvjetima velike vlažnosti i velikog intenziteta svjetla. Zbog toga se fotoizbjeljivački

katalizatori koriste u proizvodima za pranje rublja u regijama s intenzivnim Sunčevim zračenjem [1].

9. STABILIZATORI BIJELJENJA

Prisutnost tragova iona teških metala kao što su bakar, mangan i željezo kataliziraju oslobađanje kisika iz sustava izbjeljivača, tj. kataliziraju nekontrolirano brz raspad vodikovog peroksida. To reducira učinak izbjeljivača te u isto vrijeme uzrokuje oštećenje tkanina i boja. Dodavanjem malih količina fino raspoređenog magnezijevog silikata uvelike smanjuje katalizu zbog apsorpcije iona teških metala. Druga mogućnost uklanjanja tragova iona teških metala je dodatak selektivnih kompleksirajućih sredstava. Natrijev trifosfat ima samo mali učinak kompleksiranja s ionima teških metala i nije sposoban za postizanje dovoljne stabilizacije izbjeljivača u njihovoj prisutnosti. S druge strane, kompleksirajuća sredstva kao što su natrij hidroksietandifosfonat (HEDP) ili natrij dietilentriamin pentakis (metilenfosfonat), kao i druge fosfonske kiseline, pokazuju izražen efekt stabilizacije [1].

10. OSTALI SASTOJCI DETERDŽENATA

Tenzidi, bilderi i bjelila su kvantitativno glavne komponente modernih deterdženta. Pomoćna sredstva, ili aditivi, se dodaju u malim količinama. Danas je teško zamisliti deterdžente bez njih. Uvelike su pridonijeli multifunkcionalnosti deterdženata za rublje tijekom posljednjih 30 godina [1].

10.1. Enzimi

Prva uporaba enzima vezana je za uporabu kvasca u proizvodnji kruha i datira još od vremena prije starog Egipta. Naziv *enzyme* potječe od grčke riječi *enzumé*, koja znači u (*en*) kvascu (*zumé*). Prvi ju je upotrijebio Friedsrich Wilhelm Kuehne 1878. g. Prvi enzim pripremio je James Sumner 1926. godine u suradnji s Johnom Northropom i Wendellom Stanleyem s *Rockfeller Institute for Medical Research*.

Enzimi su proteini velike molekularne mase koji kataliziraju reakcije unutar žive stanice. Oni su prirodni polipeptidni lanci nastali spajanjem velikog broja aminokiselina preko peptidnih veza. Nastaju unutar živih stanica i kataliziraju kemijske reakcije u živom organizmu pa se zbog toga nazivaju i biokatalizatorima [28].

Molekule enzima se sastoje od velikog broja aminokiselina i imaju trodimenzionalnu strukturu. Enzimi su organski i topivi spojevi koje proizvode živi organizmi. Djeluju na specifični supstrat, ubrzavaju kemijske reakcije, ali ne sudjeluju u njima [29, 30].

Fizikalno-kemijsko djelovanje tenzida, bildera i bjelila značajno se poboljšava djelovanjem enzima na nižim temperaturama. Enzimi razgrađuju specifična zaprljanja i prljavštine na manje i više topive produkte. Prvi prijedlozi za uporabu enzima u deterdžentima došli su na temelju patenta Otta Rohma 1913. godine. Predložio je da se koriste enzimi, dobiveni iz klaoničkih ostataka žlijezde pankreasa, za uklanjanje tvrdokornih mrlja iz bjelančevina. To su npr. mrlje od kakaa, mlijeka, umaka od pečenja, krvi, trave i sl. koje se osobito teško uklanjaju nakon što dulje odstoje ili se „zapeku“ pod utjecajem topline. Iste godine tržištu je ponuđen Burnus, prvi deterdžent koji je sadržavao enzime [31].

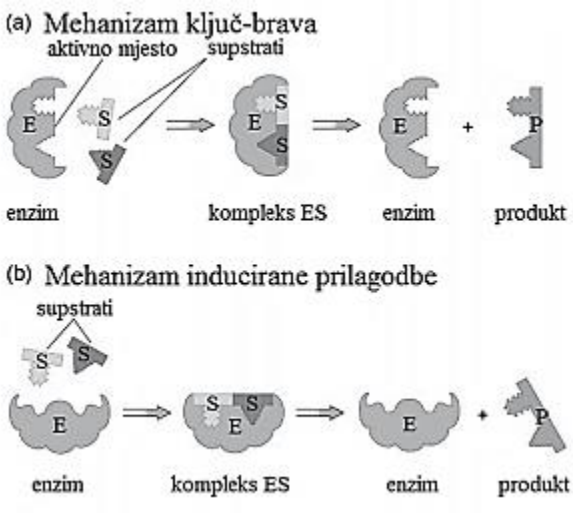
To je zapravo bilo sredstvo za namakanje i pretpranje. Rublje se namakalo nekoliko sati, te se poslije ispiralo s malom količinom sapuna. Kako se u to doba rublje pralo ručno, primjena Burnusa je iziskivala manje fizičke napore, a kako se primjenjivao u hladnoj vodi i ušteda energije. Ipak, zbog mnogih nedostataka nije zaživio u primjeni. Naime, enzimi dobiveni iz pankreasa nisu postojani pri dužem skladištenju deterdženta niti na alkalne i oksidativne komponente deterdženta. Rohmova ideja ostvarena je tek 1959. godine kada se enzime uspjelo izolirati iz bakterijskih kultura (*Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis*) te su dobivene proteaze. Bakterijski enzimi su postojaniji u skladištenju. U deterdžentima njihova puna aktivnost ostaje sačuvana i više od godinu dana. U pranju se mogu primijeniti kao sastojci svih deterdženata na temperaturama do 65 ^{o}C uz optimalni pH 8 do 11.

Enzimi kao sastojci deterdženata moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- stabilnost u pH području od 7 do 11,

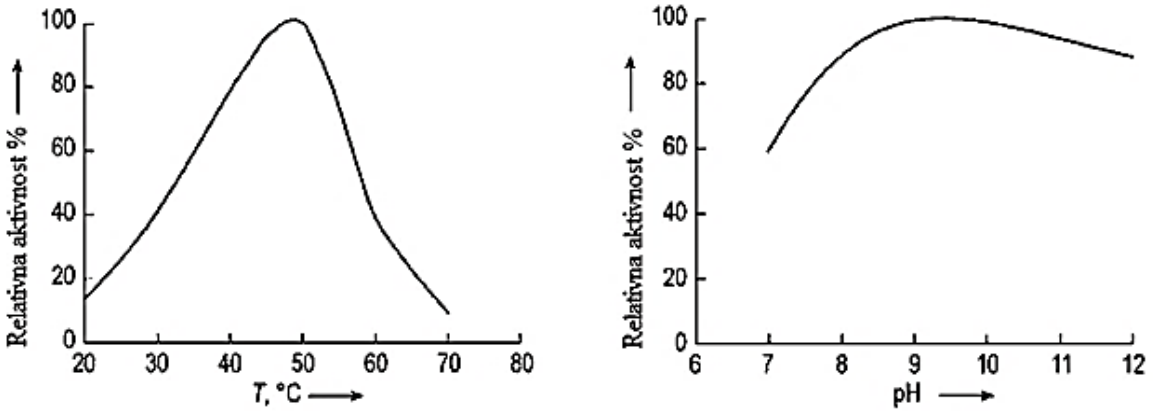
- stabilnost u temperaturnom području od 20 do 50 ºC i više,
- stabilnost na stajanje i skladištenje,
- odgovarajuća selektivnost prema raznim mrljama,
- kompatibilnost s drugim komponentama deterdženta kao što su tenzidi, bilderi, izbjeljivači na bazi kisika i aktivatori bijeljenja u uvjetima pranja i skladištenja deterdženta.

Aktivnost enzima ovisi o temperaturi i pH vrijednosti kupelji za pranje [31].



Slika 29. Modeli interakcije enzim-supstrat: (a) mehanizam ključ-brava, (b) mehanizam inducirane prilagodbe [32]

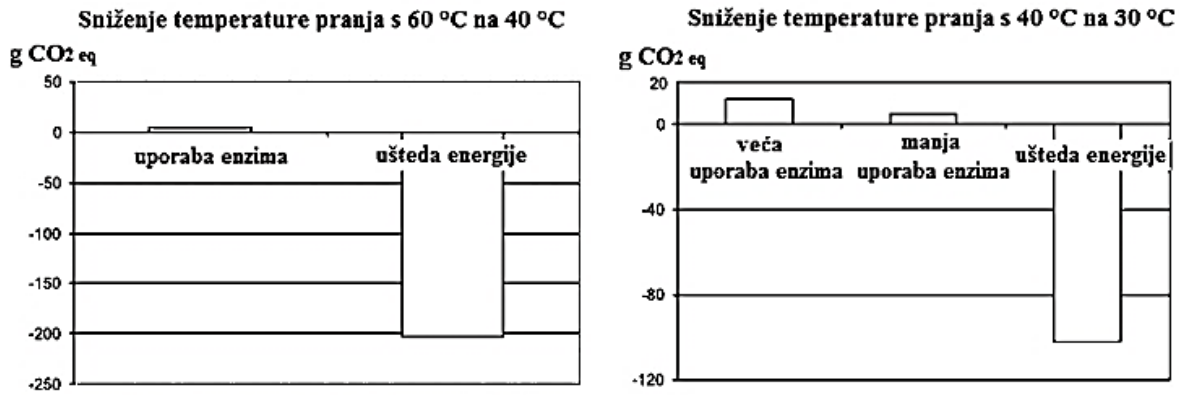
U deterdžentima se najčešće nalaze proteaze, amilaze, celulaze i lipaze. Dodatkom enzima snižava se temperatura pranja, čime se smanjuje potrošnja energije i smanjuju troškovi. Na slici su prikazane vrijednosti remisije u ovisnosti o sastavu deterdženta pri različitim temperaturama pranja. Vidljivo je da se pranjem na 40 ºC deterdžentom koji sadrži enzime (proteaze, amilaze, lipaze) postižu bolji učinci pranja nego s deterdžentom bez enzima. Dodatnim snižavanjem temperature na 30 ºC kombinacijom određenih vrsta enzima mogu se postići izvrsni učinci pranja [33, 34].



Slika 30. Utjecaj temperature i pH na relativnu aktivnost Savinasa [31]

Na slici je prikazana potrošnja energije, izražena kao ekvivalentni CO_2 pri sniženoj temperaturi pranja koji omogućuje uporabu enzima. Vidljivo je da se uporabom enzima čak i u malim količinama ostvaruje velika ušteda energije.

Naime, vrlo malo energije se troši na proizvodnju i implementaciju enzima u deterdžent. Primjenom takvog deterdženta u pranju smanjuje se potrošnja energije u usporedbi s pranjem konvencionalnim deterdžentom. Stoga je primjena enzima u deterdžentima ekonomski isplativa [34].



Slika 31. Ušteda energije snižavanjem temperature pranja [35]

Značenje enzima sadržano je u poznatom nizu od tri slova EEE, što znači da su procesi koji primjenjuju enzime ekološki, energetski i ekonomski povoljniji u usporedbi s tradicionalnim procesima [35, 36]

10.2. Antiredepozicijska sredstva ili nosioci nečistoća

Temeljna karakteristika koja se očekuje od deterdženta je uklanjanje nečistoća sa tekstilnih vlakana tijekom procesa pranja. Uklonjena nečistoća je obično sitno raspršena, a ako se upotrebljava premalo deterdženta ili ako je deterdžent slabiji, može se vratiti natrag na vlakna. Za to se kaže da kupelj za pranje pokazuje nedovoljnu sposobnost antiredepozicije nečistoća. Problem postaje uočljiv nakon višestrukog pranja, a očituje se kao sivilo rublja.

Redepozicija nečistoća može se spriječiti pažljivim odabirom različitih komponenata deterdženta (tenzidi i bilderi), također pomaže i dodatak antiredepozicijskih sredstava. Takva sredstva se nepovratno adsorbiraju, na način koji sprječava njihovo uklanjanje vodom, na tekstilnim vlaknima i česticama nečistoće. Time se sprečava prianjanje nečistoće na vlakna. Taj fenomen se naziva odbijanje nečistoća. Klasična antiredepozicijska sredstva su derivati karboksimetil celuloze (CMC). Analogni derivati karboksimetil škroba (CMS) imaju sličnu ulogu. Te tvari su učinkovite samo na celuloznim vlaknima kao što su pamuk i mješavine pamuka i sintetskih vlakna. S porastom zamjene prirodnih vlakana sintetskim, na kojima CMC nema efekta, raste potreba za razvojem drugih djelotvornih antiredepozicijskih sredstava i repelenata nečistoća. Nađeno je da su neki tenzidi prikladni za ovu svrhu. To su npr. etoksilirani masni alkoholi (5 EO, C_{16} – C_{18}), alkilamini (5 EO, C_{12} – C_{18}), alkildimetilbetaini (5 EO, C_{12} – C_{18}) i nonilfenol (3 EO). Također su anionski derivati polimera iz tereftalne kiseline i polietilenglikola djelotvorni repelenti nečistoća, posebice na poliesteru i mješavini poliester-pamuk. Oni daju hidrofilna svojstva ovim vlaknima i na taj način jako odbijaju masne nečistoće [1].

10.3. Regulatori pjene

Za sapunske deterdžente, koji su veoma popularni u siromašnijim dijelovima svijeta, pjena je razumljivo važna mjera djelotvornosti pranja. Kod deterdženata koji se baziraju na sintetskim tenzidima, sapun je izgubio svoje prijašnje značenje u industrijaliziranim zemljama. Ipak, većina potrošača očekuje da njihov deterdžent proizvodi gustu i

voluminoznu pjenu. Taj je razlog većinom psihološki. U te svrhe dodaju se u deterdžente pojačivači pjene koji najčešće spadaju u skupine amida masnih kiselina, alkanolamida masnih kiselina, betaina, sulfobetaina i amin oksida. Uslijed jakog pjenjenja na visokim temperaturama može nastati previše pjene u strojevima za pranje što je često praćeno značajnim gubitkom aktivnih sastojaka. Nadalje, velike količine pjene smanjuju mehaničko djelovanje kojem je rublje podvrgnuto u strojevima za pranje. Višak pjene također može rezultirati slabijim ispiranjem, vrtnjom i cijeđenjem rublja u perilici. S druge strane, premalo pjene se treba izbjegavati jer potrošači imaju mišljenje da je manja količina pjene znak slabijeg učinka pranja. Određena količina pjene može biti korisna za osjetljive tkanine jer na taj način može spriječiti njeno oštećenje. Iz tih razloga, regulatori pjene se često dodaju kako bi minimizirali tendencije pjenjenja deterdženta. Osiguranje efektivne regulacije pjene zahtjeva da taj regulacijski sustav bude točno usklađen s ostalim prisutnim komponentama deterdženta. Regulatori pjene pokazuju širok raspon fizikalno-kemijskih svojstava, ali se njihov mehanizam djelovanja obično opisuje pretpostavkom da oni ili prisilno udaljavaju molekule tenzida od granice faza ili ulaze u granice faze koje su već zauzeli tenzidi i time stvaraju nedostatke, pukotine. Te pukotine slabe mehaničku čvrstoću lamela pjena i uzrokuju njihovo puknuće [1].

10.4. Inhibitori korozije

Strojevi za pranje rublja koji su trenutno na tržištu većinom su sastavljeni od dijelova koji su izrađeni od nehrđajućeg čelika koji je inertan prema alkalnim tekućinama za pranje. Ipak, razni dijelovi perilice su sastavljeni od manje otpornih metala ili slitina. Kako bi se spriječila korozija tih dijelova, moderni deterdženti sadrže inhibitore korozije, najčešće natrijev silikat ili vodeno staklo. Taj koloidni silikat stvara tanki inertni sloj na metalnim površinama i tako ih štiti od nagrizanja lužine [1].

10.5. Fluorescentna izbjeljivačka sredstva

Pravilno oprano i izbijeljeno bijelo rublje, čak i kada je čisto, zapravo ima blagi žućkasti odsjaj. Iz tog razloga, sredinom 19. stoljeća, ljudi su počeli tretirati rublje s tračkom plave boje kako bi se boja lagano promijenila i kako bi se postiglo vizualno poboljšanje bjeline. Sredstva za plavljenje (plavila) su još uvijek popularna u nekim dijelovima svijeta. Moderni deterdženti sadrže fluorescentna izbjeljivačka sredstva (FWA), također poznata i kao

optička bjelila, kako bi ostvarili istu svrhu. Fluorescentna izbjeljivačka sredstva su organski spojevi koji pretvaraju dio nevidljivog ultraljubičastog svjetla u vidljivu plavu svjetlost većih valnih duljina. Optička bjelila su specijalna vrsta fluorescentnih bojila. Nanesena na bijeli tekstilni materijal, papir i sl. apsorbiraju za ljudsko oko nevidljivo ultraljubičasto svjetlo valnih duljina 300-400 nm i gotovo istodobno emitiraju vidljivo svjetlo valnih duljina 400-500 nm u plavom dijelu spektra. Emisijom plavog svjetla stvara se čisto optičkim učinkom dojam idealne bjeline i briljantnosti. Optička bjelila se u pravilu dodaju u univerzalne deterdžente u količinama od 0,015 do 0,2%. Dodatak prevelikih količina optičkih bjelila u deterdžent može u kasnijim pranjima, zbog akumulacije, uzrokovati smanjivanje stupnja bjeline. U deterdžentima se najviše primjenjuju optička bjelila za celulozna vlakna što je i najvažnije, jer je više od 50% tekstilija koje se peru od celuloznih vlakana. Najčešće su to derivati stilbena koji mogu istovremeno optički bijeliti poliamid, vunu i svilu. U kombinaciji sa stilbenskim derivatima vrlo su povoljni derivati bifenila, koji se dobro vežu na vlakno već na nižim temperaturama. U kombinaciji se mogu dodati i optička bjelila za poliamid (pirazolonski derivati) koja istovremeno imaju efekte na vuni, svili, acetatnim vlaknima i akrilu. Za poliesterska i polipropilenska vlakna, zbog njihove hidrofobnosti i zatvorene strukture, teško je naći odgovarajuća optička bjelila koja bi efektivno prelazila na vlakna na temperaturi pranja. No, srećom su optička bjelila koja se primjenjuju za poliester u procesu oplemenjivanja tekstila, visokih postojanosti na svjetlo i pranje, pa su djelotvorna na vlaknu i nakon dulje upotrebe [1].

10.6. Inhibitori prijenosa bojila

Često korišteni inhibitori prijenosa bojila su poli(N-vinilpirolidon) i poli(vinilpiridin N-oksid). Ti inhibitori formiraju stabilne komplekse s molekulama bojila koje se odvajaju od obojenog tekstila i raspršuju u kupelji za pranje. Inhibitori prijenosa bojila sprječavaju ponovnu adsorpciju ili redepoziciju bojila na druge tekstilije. Kao rezultat, bijela i obojena odjeća izgleda i dalje nova čak i nakon više pranja. Ispran i prljav izgled tekstila na taj je način izbjegnut [1].

10.7. Mirisi

Mirisi su se počeli dodavati u deterdžente 1950-ih godina. Osim njihove uloge pružanja ugodnog mirisa deterdžentima, važna funkcija mirisa je i da maskiraju određene specifične mirise koji se pojavljuju tijekom procesa pranja. Mirisi u deterdžentu su općenito prisutni samo u vrlo niskim koncentracijama, manje od 1% u praškastim proizvodima. Osim karakteristike mirisa i cijene mirisne komponente, nekoliko je faktora uključeno prilikom izbora. Pažljivo se mora uzeti u obzir formulacija deterdženta, isto kao i svojstva tkanine koja se pere. Kemijska stabilnost u odnosu na druge sastojke deterdženta posebno je važna, kao i ograničena nestabilnost individualnih mirisa. Temperature kojima se deterdžent izlaže tijekom skladištenja moraju se također uzeti u obzir [1].

10.8. Bojila

Sve do 1950-ih godina deterdženti u prahu bili su više ili manje bijele boje, u skladu s bojom njihovih komponenata. Nakon toga, u proizvodima se često nailazilo na obojene granule zajedno s osnovnim bijelim praškom. Zbog istog obojenja različitih deterdženata na tržištu ideja o uvođenju sredstava za bojanje postajala poprilično česta. Preferirane boje za praškaste i tekuće deterdžente su plava, zelena i ružičasta. Dva su važna kriterija za odabir bojila: a) dobra stabilnost pri skladištenju s obzirom na druge sastojke deterdženta, svijetlo i temperaturu i b) da nema značajne tendencije za negativan utjecaj na tekstilna vlakna tijekom adsorpcije nakon višestrukog pranja [1].

11. PUNILA

Uobičajena punila za praškaste deterdžente su anorganske soli, posebno natrijev sulfat. Njihova uloga je dati sljedeća svojstva u deterdžentu:

- sipkost
- ne stvaranje prašine
- dobra svojstva ispiranja
- visoku topljivost
- otpornost prema zgrudnjavanju praška čak i u vrlo vlažnim uvjetima.

Kompaktni deterdženti obično ne sadrže punila [1].

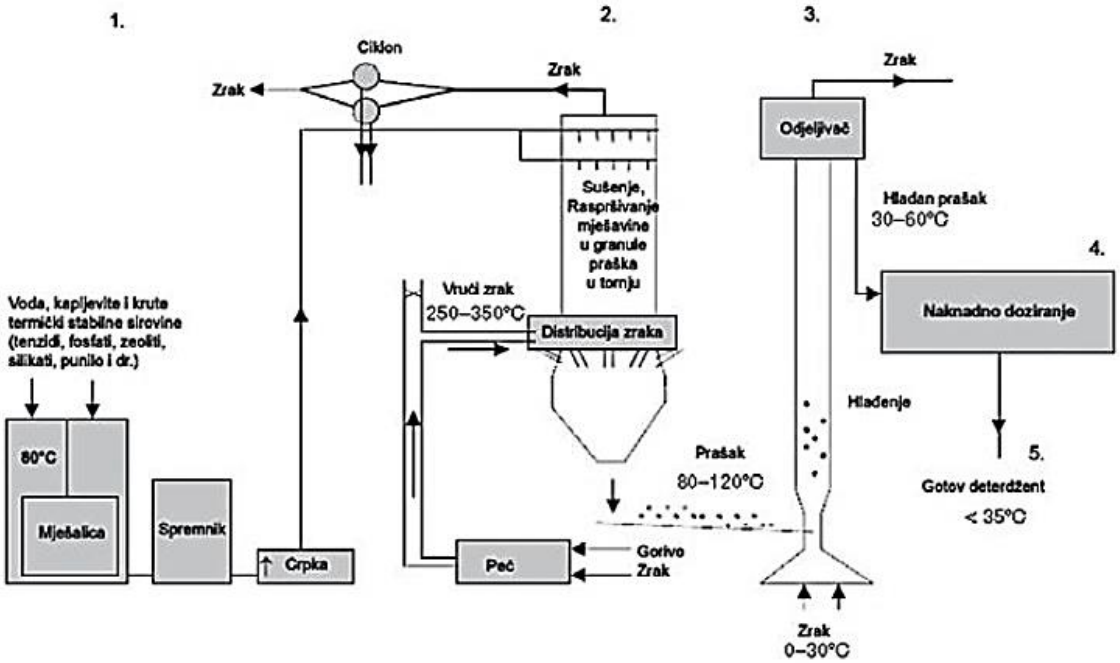
12. PODJELA DETERDŽENATA

Deterdženti se na tržištu pojavljuju kao deterdženti za ručno pranje, za pranje u perilicama i za praonice. Te tri skupine deterdženata proizvode se u praškastom i tekućem obliku, a dijele se na tri glavne grupe:

- Deterdžent za univerzalno pranje,
- Deterdžent sa specijalnom namjenom,
- Pomoćna sredstva za pranje [1]

12.1. Praškasti deterdženti

Praškasti deterdženti mogu biti univerzalni i specijalni (za obojeno rublje, za vunu i dr.). Proizvodnja praškastih deterdženata se odvija po nekoliko postupaka: klasični postupak raspršivanja vrućim zrakom (*spray drying*), postupak raspršivanja pregrijanom vodenom parom (*super- heated steam drying*), postupkom bez tornja (*nontower*), ekstruzijom granula praška i dr. [37].



Slika 32. Shematski prikaz proizvodnje deterdženta postupkom raspršivanja vrućim zrakom [37]:

- Dobivanje smjese za raspršivanje;
- Raspršivanje smjese u granule praška (osnovni prašak ili raspršena smjesa);
- Ujednačavanje čestica osnovnog praška;
- Naknadno doziranje sirovina;
- Pakiranje

Postupkom raspršivanja vrućim zrakom proizvode se praškasti deterdženti, sl. 32. Raspršena smjesa (*slurry*) je mješavina kapljevitih i praškastih sirovina (tenzida, enzima, zeolita, polimera, fosfata, bjelila i dr.) koje se dovode iz silosa ili spremnika određenim redoslijedom u točno zadanom omjeru kako bi se zadržala konstantna kvaliteta deterdženta. Voda se dodaje u količini koja je potrebna za zadržavanje definirane viskoznosti. Smjesa sadrži kemijski i termički stabilne sirovine poput enzima, bjelila i mirisa. Po završetku miješanja smjesa se odvodi u spremnik odakle se može kontinuirano odvijati daljnji proces proizvodnje deterdženta.

Postupkom raspršivanja nastaju granule praška, tj. osnovni prašak ili raspršena smjesa. U ovoj fazi procesa potrebno je ukloniti suvišnu vodu pomoću različitih postupaka sušenja. Otparavanje se odvija raspršivanjem u tornju, a smjesa za raspršivanje se provodi kroz sita, magnetske odjeljivače i mlinove za homogeniziranje. Pomoću crpke uz slabi pritisak, maksimalno 8·106 Pa (80 bar), transportira se na vrh tornja te se pod pritiskom protiskuje kroz mlaznice u toranj. Vrući zrak zagrijan na 250 do 350 °C upuhuje se u toranj. S obzirom na smjer upuhivanja vrućeg zraka razlikuje se istosmjerni i protusmjerni postupak, koji je češći. Kapljice padaju prema dolje i u kontaktu s vrućim zrakom gube vodu. Proces otparavanja započinje na površini kapljice i odvija se velikom brzinom, što uvjetuje stvaranje granula u obliku šupljih kuglica. Otparena vlaga, para i zrak se odvode ventilacijom iz tornja. Male, suhe, šuplje kuglice praška padaju na dno tornja pri temperaturi 80 do 120 °C. Ovakav praškasti proizvod se ne može dobiti niti jednim drugim postupkom.

Ujednačavanje čestica praška provodi se protugravitacijskim upuhivanjem zraka, pri čemu finije čestice prolaze kroz odjeljivač, a grublje zaostaju na dnu. Suhe čestice skupljene na dnu tornja se skeniraju radi utvrđivanja veličine. Veće čestice se melju radi jednoličnosti na dimenziju 0,2 mm do 0,8 mm.

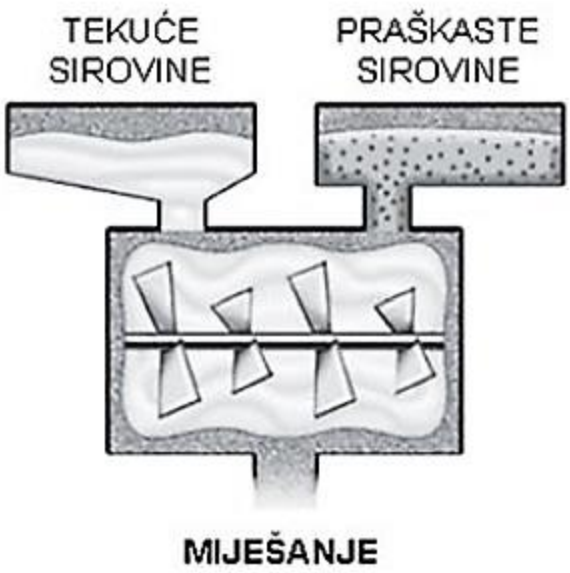
U fazi naknadnog doziranja dodaju se termički osjetljive sirovine kao što su enzimi, izbjeljivači, aktivatori bijeljenja, mirisi, sastojci posebnih svojstava (soil-release, čuvanje boje, mekšanje rublja i dr.). Osim toga može se dodati i dio tenzida (kapljeviti, praškasti), dio bildera (fosfata, zeolita, silikata), kobildera i dr. Kapljeviti sirovine se naprskaju na granule, a praškaste se dodaju kao homogena smjesa ili pojedinačno pa potom slijedi homogeniziranje miješanjem. Na taj način, dodatkom tenzida, bildera, kobildera u toj fazi, mogu se proizvesti deterdženti kao koncentrirani (više tenzida) i kompaktni (veća nasipna masa), koje je nemoguće proizvesti samo raspršivanjem.

Tako dobiveni gotovi deterdžent se prosijava i vodi do stroja za pakiranje. Doziranje u pakete prema masi je problematično zbog velike brzine punjenja, pa se dozira volumetrijski pomoću fotoćelija. Volumetrijsko doziranje zahtijeva od praška besprijekornu konstantnu nasipnu masu. Nakon prolaska kroz niz kontrolnih uređaja, paketi se zatvaraju zavarivanjem. Automati za pakiranje omogućuju punjenje do 350 paketa u minuti [37].

Prednosti praškastih deterdženata su manja cijena i ambalaža je ekološki prihvatljivija, a nedostaci su što natrijev sulfat može nanjeti štetu na septički sustav, u praškastim deterdžentima potrebna su punila za razliku od tekućih. Što se tiče tekućih deterdženata, oni su već djelomično otopljeni (ušteda energije i vode), moguće ga je nanjeti na mrlju prije pranja u uređaju za pranje rublja, obično su skuplji od praškastih deterdženata i imaju ekološki manje prihvatljiviju ambalažu [38].

12.2. Tekući deterdženti

Proizvodnja tekućih deterdženata je znatno jednostavnija i ima manje tehničkih zahtjeva nego proizvodnja praškastih deterdženata. U mješalicu se dodaju sirovine određenim tempom i redoslijedom uz određenu količinu vode uz zagrijavanje i hlađenje prema potrebi.



Slika 33. Proizvodnja tekućeg deterdženta [37]

Izbor sirovina provodi se ovisno o željenim svojstvima gotovog deterdženta te o njihovoj međusobnoj kompatibilnosti i topljivosti u vodi. Recepture tekućih deterdženata moraju osigurati kvalitetan učinak, stabilnost proizvoda u pogledu nerazdvajanja, taloženja, gubitka ili promjene boje te mikrobiološke čistoće. U tu se svrhu dodaju sirovine koje se ne stavljaju u praškaste deterdžente, kao što su konzervansi, stabilizatori boje, hidrotropne tvari. Uloga konzervansa je očuvanje proizvoda od napada mikroorganizama. Stabilizatori boje sprječavaju promjenu boje uslijed djelovanja svjetla ili ostalih sirovina., a hidrotropne tvari, kao etanol, izopropanol, urea, toluen sulfat i sl. povećavaju topljivost tenzida i sprječavaju neželjeno taloženje, razdvajanje ili neželjeni porast viskoznosti. Tekući deterdženti ne sadrže izbjeljivače kao univerzalni praškasti deterdženti, pa se najčešće koriste za specijalne namjene, primjerice pranje obojenog ili osjetljivog rublja od vune ili svile. U novije vrijeme postoje i univerzalni tekući deterdženti koji su bogati novim sastojcima, enzimima, koji omogućavaju uspješno pranje i bijelog rublja. Tekući deterdženti se lakše doziraju bez prašenja i brže djeluju u kupelji za pranje. Pakiraju se u neprozirne boce, a poklopac na pakiranju im najčešće služi kao mjerica za doziranje [37].

Uloga tekućih deterdženata do 1987. godine gotovo da je bila beznačajna na europskom tržištu. Njihova potrošnja u SAD-u početkom sedamdesetih godina iznosila je 4%, a

krajem devedesetih oko 50%. Tekući deterdženti se danas upotrebljavaju za univerzalno i specijalno pranje, a mogu biti strukturirani i nestruktururani.

Nestrukturirani tekući deterdženti imaju visoki udio neionskih tenzida i sapuna, a manji udio anionskih tenzida i bildera. Strukturirani tekući deterdženti sadrže veći udio anionskih tenzida i bildera, manji udio neionskih i sapuna. Veća je zastupljenost nestruktruriranih tekućih deterdženata na tržištu od strukturiranih. Udio aktivne tvari prelazi 60%, a čine ju tenzidi, visoki udio sapuna s točno definiranom duljinom lanca i pomoćnih sredstava [a] Komponente u tekućim deterdžentima moraju biti dobro topljive u vodi i stabilne tijekom skladištenja te iz tih razloga ne sadrže perborat koji nije postojan u alkalnim vodenim otopinama. Moć pranja i tekućih i praškastih deterdženata je poboljšana prisustvom enzima, najčešće proteaza i amilaza [37, 39].

12.3. Deterdženti u obliku gel-kapsula, paste, sapuna i tableta

Danas se proizvodi više tipova deterdženata, poput prašaka, tableta, tekućih deterdženata, gel-kapsula, pastoznih deterdženata, krutine-sapuna, pjene te listića, pa se ovisno o tipu i razlikuju procesi proizvodnje. Svaki oblik deterdženta, bilo pasta ili prašak, ima svojevrstan sastav, način proizvodnje i doziranje.

Distribucija deterdženata u obliku gela počela je 1997. godine. Reološka svojstva gela olakšavaju uklanjanje prljavština u pretpranju i pranju na nižim temperaturama. Gel-kapsule pojavile su se kao nova forma, odnosno varijacija razvoja tekućeg deterdženta s mogućnošću jednokratnog doziranja. Točno određena količina gela se dozira u PVA vrećice koje imaju svojstvo topljivosti u vodi. Koncentrirani deterdženti koji se nalaze u vrećicama su u obliku gela, tj. ili bezvodni ili sadrže vrlo malo vode, tako da ne dođe do otapanja PVA vrećice. Mogući problemi tijekom proizvodnje gel-kapsula predstavlja bušenje ili primjerice nepravilno zatvaranje vrećice, u tom slučaju dolazi do curenja deterdženta. Kapsule pomažu potrošačima da koriste pravu količinu deterdženta za svoje potrebe pranja. Iako su sigurni kada se koriste i pohranjuju prema uputama na pakovanju proizvoda, važno je čuvati ih na sigurnom mjestu prije i nakon upotrebe te ih uvijek čuvati izvan dohvata djece. Čak i samo oglašavanje takvih proizvoda je umanjeno i kontrolirano zbog utjecaja na djecu mlađu od pet godina.

Pastozni deterdženti su viskozne paste koje na tržište dolaze kao pomoćna sredstva za pranje, u obliku koncentrata tenzida. Kod ovakvog oblika deterdženta važno je da pasta ostane dulje vrijeme homogena da ne dođe do razdvajanja komponenata. Pakiraju se u tube ili u kante s poklopcima. Prilikom pakiranja paste u tubu važno je da se pasta može istisnuti u neprekinutom tragu. Na tržištu se mogu naći paste koje su čisti anionski deterdžent s neutralnim pH, te ne sadrže izbjeljivače, enzime, sulfate, punila i druge kemikalije koje mogu utjecati na tekstil.

Deterdžent kao krutina – sapun, su kruta mješavina koncentriranih sastojaka deterdženta. Mogu se uliti u kalupe i sušiti ili ekstrudirati i rezati, čime se mogu dobiti, primjerice sredstva za lokalno uklanjanje mrlja. Primjenjuju se direktnim utrljavanjem samo na mjesto zaprljanja na rublju te služe kao pojačivači u pranju zbog odabrane kombinacije anionskih tenzida i fosfatnih bildera. Udio površinski aktivnih tvari u sapunima varira od 10-15% (jeftiniji) pa sve do 20-30% (skuplji sapuni).

Deterdžent u obliku tableta odlikuje jednostavno doziranje, no postupak proizvodnje je skup. Tablete moraju biti dovoljno čvrste kako se ne bi raspale prilikom postupaka zbijanja te u transportu, a s druge strane dovoljno rahle kako bi se prilikom pranja brzo otopile u vodi i na nižim temperaturama. Najčešće se na njih nanosi dodatni sloj topljiv u vodi koji ujedno i pomaže pri transportu. Unatoč navedenim prednostima i prihvatljivosti za automatske perilice rublja, njihova primjena nije zaživjela na širem tržištu [37-39, 40, 41].

12.4. Deterdženti za specijalnu namjenu

Današnjim potrošačima dostupan je veliki broj tekućih deterdženata za rublje. Iako mnogi deterdženti na odgovarajući način uklanjaju prljavštinu, zemlju i neugodne mirise, učinkovito čisteći tekstil u tradicionalnim strojevima za pranje s vodoravnom osi i/ili vertikalnom pristupu. Proizvođačima je želja da potrošačima pruže dodatne prednosti njege tkanina koja proizlazi iz njihovog deterdženta za pranje rublja i kroz više ciklusa pranja. Primjerice to su omekšavanje, zaštita boja, zaštita od trošenja tkanina i nježni tretman osjetljivog tekstila, poput vune i svile.

Kationski polimeri, kao što su kationski hidroksietil celulozni polimeri, komercijalno su dostupni za uključenje u sastav deterdženata, posebno proizvoda za kosu, poput

šampona. U novije vrijeme se s takvim kationskim polimerima eksperimentira i istražuje. Otkriveno je da takvi kationski polimeri mogu u kombinaciji s tenzidom i masnom kiselinom u vodenoj tekućoj kompoziciji deterdženta za rublje dati pozitivna svojstva tkanini [42].

Deterdženti namijenjeni pranju vrlo osjetljivih vlakana od vune ili svile općenito pokazuju neutralnu do blago alkalnu reakciju, a osim anionskih površinski aktivnih tvari kao što je alkilbenzen sulfonat, masni alkohol-sulfat ili alkil-glikol-eter-sulfat, često sadrže neionske ili kationske spojeve. Neionska površinska aktivnih sredstava namijenjena su povećanju moći uklanjanja nečistoća, dok su kationski spojevi namijenjeni poboljšanju mekoće oprane odjeće. Međutim, ustanovljeno je da određeni broj anionskih površinski aktivnih tvari, kao što su na primjer alkilbenzen sulfonati, prilikom opetovane uporabe oštećuju strukturu vlakana osjetljivih materijala poput vune, posebno merino i angora, budući da se masni alkoholni sulfati ne ispuštaju na zadovoljavajuće niskim temperaturama pranja. Neionski tenzidi također su se pokazali nezadovoljavajućim u takvim slučajevima, jer su osjetljivi vuneni materijali isprani njima relativno tvrdi i krhki. Ti se efekti mogu znatno pooštriti strojnim pranjem [43].

Općenito, pri pranju osjetljivih tkanina potrebno je izbjegavati uporabu standardnog deterdženata, deterdženata koji sadrže enzime ili bilo kakve deterdžente koji sadrže izbjeljivače. Deterdženti za osjetljive tkanine nježniji su od standardnih deterdženata, prikladniji za osjetljive tkanine poput svile i vune [44].

Tehnički razvoj tekućeg deterdženta zahtijeva poznavanje vrsta sastojaka koji se mogu koristiti i njihove funkcije, kao i razumijevanje tehnika koje se koriste za ocjenu karakteristika svojstava. To uključuje odabir ili optimizaciju sustava aktivnih sastojaka, prilagođavanje fizičkih svojstava proizvoda, ugradnju odgovarajućeg bojila i parfema, provođenje odgovarajućih ispitivanja starenja i ispitivanje otpornosti na mikrobiološka onečišćenja kako bi se osigurala odgovarajuća kvaliteta u trenutku kupnje i procjena sigurnosti za ljude [45].

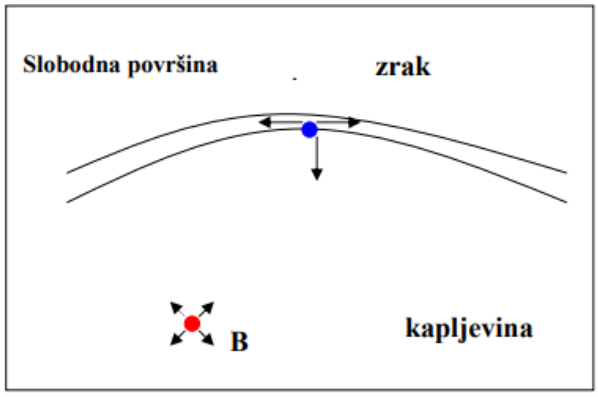
U tablici 3. prikazana je usporedba količine tenzida u deterdžentu za pranje osjetljivog rublja i konvencionalnom deterdžentu [46].

Tablica 3. Količina tenzida u konvencionalnom deterdžentu i deterdžentu za pranje osjetljivog rublja [46]

Vrsta proizvoda	Tenzidi [%]	
	Min.	Max.
Deterdžent za pranje osjetljivog rublja	7	30
Konvencionalni deterdženti za pranje rublja	10	15

13. POVRŠINSKA NAPETOST

Poznato je da Gibbsov-a energija utječe na energetsko stanje sustava, ali ona nije jedina varijabla koja može utjecati na neki sustav. Površinska energija također doprinosi ukupnom sadržaju energije sustava na način da djeluje na čestice na površini neke fate tj. to je razlika energije koju doživljavaju čestice na površini u odnosu na one koje nisu na površini.



Slika 34. Granica faza kapljevina-plin [53]

Svaka čestica u unutrašnjosti (B) okružena je sa susjednim molekulama (različitog koordinacijskog broja) i između njih djeluju privlačne sile, međusobne interakcije. Sile kohezije. Te sile se još nazivaju i sile kohezije, one su zaslužne za privlačenje između istovrsnih čestica, npr. molekule vode su povezane vodikovim vezama. Na slici vidimo kako molekula B u unutrašnjosti kapljevine npr. vode je energetski u pravilu uravnotežena, dok je s druge strane energetsko stanje molekule A drukčije od energetskog stasnja molekule B jer se nalazi na površinskom sloju kapljevine, tj. na granici faza kapljevina-plin i kao takva okružena je djelomično zrakom i djelomično vodom.

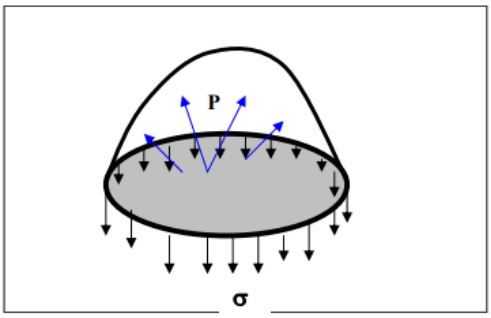
Većinu vremena čestice na površini (u površinskom sloju) nisu uravnotežene, odnosno imaju drukčija energetska svojstva – stoga je i ukupna energija sustava drukčija. Prema tome, čestice u površinskom sloju su u stanju povišene energije i da bi se uravnotežile tj. došle u ravnotežno stanje težit će pomaknuti se u unutrašnjost. Stoga voda nastoji zauzeti najmanju moguću površinu – ona ima visoku površinsku napetost da bi postigla najniže energetsko stanje. [53]

Površinska napetost može se određivati raznim metodama (izravnim i neizravnim, npr. otkidanje prstena, podizanje razine u kapilari, povećanje površine opne), među kojima su najčešće metoda stalagmometra i metoda mjerenja težine kapi [8].

Površinska napetost jest sila koja nastoji smanjiti volumen tj. površinu sustava, kao da ga želi stisnuti. Površinska napetost je tipično svojstvo faznih granica i to kapljevina-plin i kapljevina-kapljevina, dok je adsorpcija pojava nagomilavanja molekula na površini krute faze pri čemu se uspostavlja adsorpcijska ravnoteža. Adsorpcija je tipična za pojave na granici faza: čvrsto-plin i čvrsto-kapljevina.

Površinska napetost, σ je kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos. Mjeri se u $Nm\ /\ m^2 = Nm^{-1}$.

Površinska napetost je prirodno nastojanje kapljevina da zauzmu minimalnu površinu kapljice, dakle kapljevine nastoje zauzeti sferičan oblik da bi minimalizirale površinu. Za ovakvu malu (slika) površinska napetost će uzrokovati povećanje unutarnjeg tlaka da bi se izbalansirale površinske sile.



Slika 35. Sile unutar kapljice oblika polukugle radijusa r [53]

Iznos Δ (Δp) kojim tlak u unutrašnjosti kapljice kapljevine radijusa r premašuje tlak u okruženju zraka dobije se izjednačavanjem sila na kapljici oblika polukugle.

$$\Delta_P = 2\sigma \,/\, r$$

Za čiste kapljevine (npr. H_2O, Hg, C_6H_6) vrijedi:

$$dG_m = v\,dp - S\,dT + \sigma\,dA$$

ovaj izraz označava površinsku energiju odnosno silu koja nastoji smanjiti površinu za jedinični iznos. Za smjesu vrijedi:

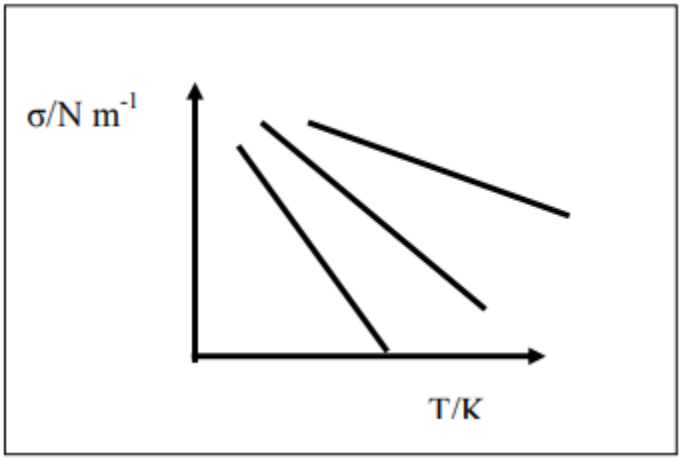
$$d\bar{G}_{m,i} = \bar{v}_i d_P - S_i\,dT + RT\,d\ln a_i + \frac{\partial\sigma}{\partial n_i}dA$$

Ako se radi o čistoj kapljevini tlak p nije važan, već je važna samo temperatura T [53].

Voda ima veliku površinsku napetost zbog jakih vodikovih veza. Dodatkom tenzida, površinska napetost se naglo smanjuje jer se monomeri počinju adsorbirati na površinu. S povećanjem koncentracije otopine tenzida počinje se smanjivati sve dok se ne dostigne kritična micelarna koncentracija (CMC).

Iznad CMC površinska napetost ostaje gotovo konstantna budući da se koncentracija monomera u otopini gotovo ne mijenja, odnosno, sav viša monomera povezuje se u micele [54].

13.1. Ovisnost površinske napetosti o temperaturi i o koncentraciji otopljene tvari



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti površinske napetosti o temperaturi [53]

Pri kritičnoj temperaturi nema razlike između kapljevine i plina, nema fazne granice pa nema ni površinske napetosti koja je svojstvo faznih granica. Dakle u kritičnoj točki T_k kapljevina nema površinsku napetost, tj. $\sigma = 0$

Neke matematičke relacije koje opisuju površinske napetosti o temperaturi:

- EÖTVÖS

Diferencijalni oblik-nagib pravca $\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2{,}12}{v^{2/3}}$

Integralni oblik s fiksnom temperaturom T_k $\sigma = -\frac{2{,}12}{v^{2/3}}(T - T_k)$

- RAMSAY-SHIELDS

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6)$$

- KATAYAMA

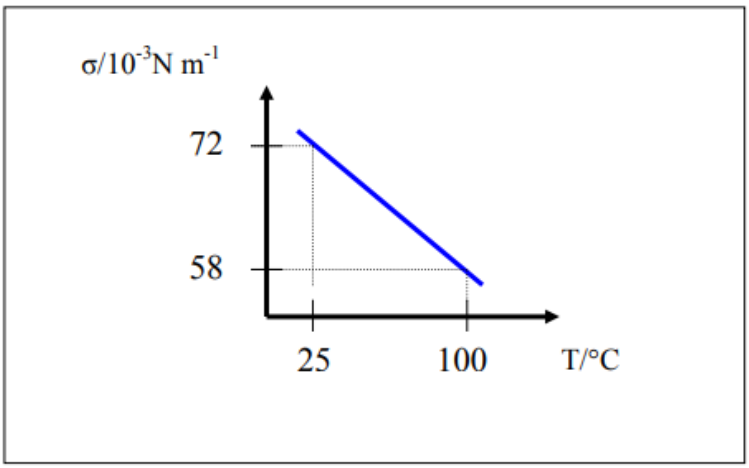
$$\sigma \cdot \left(\frac{M}{\rho_L - \rho_v}\right)^{2/3} = K' \cdot (T_k - T)$$

Tablica 4. Vrijednosti površinske napetosti nekih kapljevina [53]

$\sigma 10^3 \ / \ Nm^{-1} \ pri \ \mathrm{T} = 273 \ \mathrm{K}$	
izopentan	13,72
heksan	18,4
etanol	22,75
metanol	22,61
aceton	23,71
benzen	28,86
glicerol	63,40
H_2O	72,75
	72,0 pri 25 ºC
	58,0 pri 100 ºC
živa	472 → 6,5 x > H_2O

Polarne kapljevine u koje spada voda imaju visoke vrijednosti površinske napetosti, jake privlačne sile nastoje molekule vode u površinskom sloju povući u unutrašnjost gdje vladaju sile kohezije (H-veze povezuju molekule vode). Npr. ako vodu nanesemo na prašnu površinu ona će se po takvoj površini raspršiti u obliku kapi.

S povećanjem temperature površinska napetost vode značajno pada, to je razlog zbog kojega je vruća voda bolje sredstvo za pranje od hladne vode jer niža vrijednost površinske napetosti znači bolje močenje pa voda lakše ulazi u pore i pukotine. Pri višim temperaturama voda ima manju tendenciju asocijacije (manje su sile kohezije). [53]

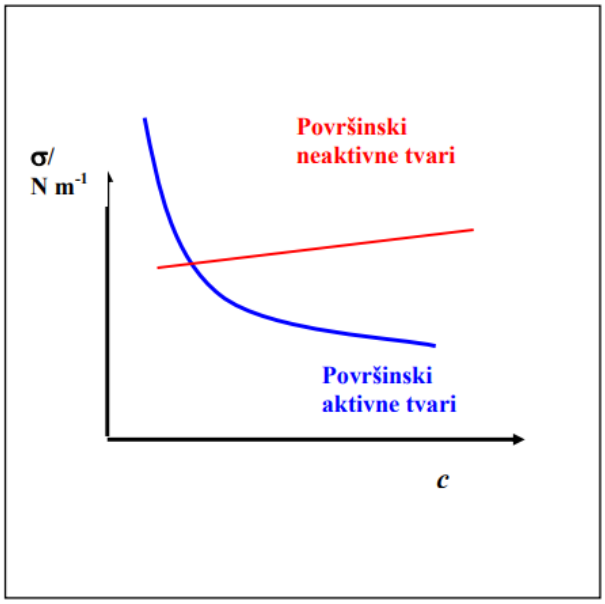


Slika 37. Ovisnost površinske napetosti o temperaturi (voda) [53]

Daljnje smanjenje površinske napetosti omogućavaju deterdženti i sapuni pa čak nije potrebno ići na visoke temperature. Spojevi koji nemaju veliku površinsku napetost rašire se po cijeloj površini i imaju dobru sposobnost močenja, takvi su izopentan, alkoholi i benzen. Živa ima posebno svojstvo rasipanja u kapi i na taj način zauzima minimalnu površinu [53].

Tablica 5. Vrijednosti međupovršinskih napetosti - na granicidviju kapljevina [53]

$\sigma 10^3 \ / \ Nm^{-1}$	
Etileter- H_2O	10,70
H_2O-C_6H_6	35,00
Heksan-H_2O	51,10
Benzen-živa	357,2



Slika 38. Ovisnost površinske napetosti o koncetraciji tvari [53]

13.2. Primjeri površinske napetosti

*Kukc*i - zahvaljujući pojavi površinske napetosti vode kukci mogu hodati po vodi jer je njihova masa mala pa ne mogu razoriti površinsku napetost, tj. prodrijeti u njenu površinu.

Plutanje igle na vodenoj površini - ako iglu pažljivo stavimo na površinu vode ona će plutati unatoč tome što ima znatno veću gustoću, no ako razorimo površinsku napetost, igla će istog trena potonuti.

Šator za kampiranje – materijali za šatore donekle su nepropusni za vodu jer površinska napetost premošćuje pore istkanog materijala, no ako s prstom dodirnemo materijal, uništit ćemo površinsku napetost i kiša će prodrijeti kroz šator.

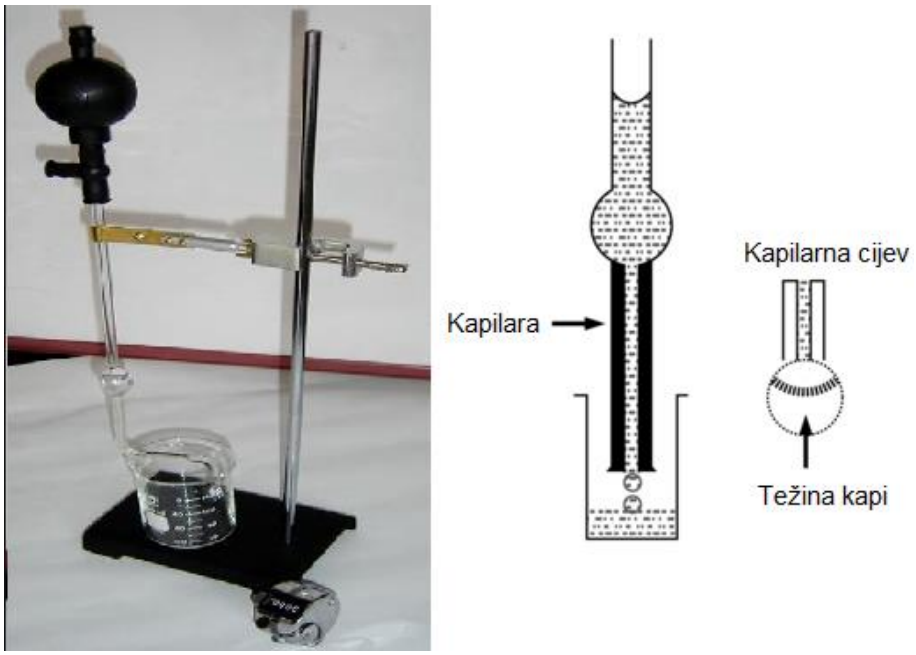
Klinički test za žuć – normalni urin ima površinsku napetost oko 66 mNm^{-1}, no ako je prisutna žuć u urinu površinska napetost će pasti na vrijednost od 55 mNm^{-1}. U tzv. Hay testu, praškasti sumpor se raspršiti po površini urina te pluta ako se radi o normalnom urinu ili tone ako je površinska napetost niža zbog prisutnosti žući [53].



Slika 39. Primjeri površinske napetosti, kukac i igla plutaju na površini vode [57, 58]

14. STALAGMOMTERIJSKA ANALIZA

14.1. Metoda stalagmometra



Slika 40. Stalagmometar [55, 56]

Stalagmometar je jednostavan ručni instrument za mjerenje površinske napetosti (SFT) tekućina, i rjeđe, međufazne napetosti (IFT) između dvije tekućine. Još se naziva i staktometrom i stalogometrom. Sastoji se od kapilarne staklene cijevi čiji je srednji dio proširen. Mjerenje uključuje određivanje mase ili volumena kapi tekućine koje prolaze kroz vertikalnu kapilaru, a zatim padaju iz nje. Stalagmometar je raniji oblik tenziometra, koji mjeri dinamički IFT ili SFT uz pomoć elektronički kontroliranog uvlačenja tekućine i optičke detekcije kapi [48].

Metoda stalagmometra je jednostavna metoda koja se temelji na mjerenju volumena kapi koja pada iz kapilare stalagmometra. Metoda je usporedna, tj. broj isteklih kapi ispitivane tekućine uspoređuje se s onim tekućinama čija je površinska napetost poznata (najčešće voda). Na taj način se izbjegava pogreška koja nastaje uslijed otjecanja kapi prije postizanja ravnoteže. Uz uvjet da se kap što sporije formira, u trenutku otkidanja kapi, sila teže uravnotežena je silom površinske napetosti σ, na obodu kapilare [49].

Površinska napetost referentne tvari se može odrediti na sljedeći način: Tekućina kojoj se određuje površinska napetost (destilirana voda) ulije se u čašicu ispod stalagmometra. Podmetne se pod kljun stalagmometra i usisa propipetom, sve dok njena razina ne prijeđe gornju oznaku. Tekućina se pusti da slobodno istječe i broje se kapi sve dok razina ne dođe do donje oznake.

Kapi koje vise na dnu kapilare počinju padati kada volumen kapi dostigne maksimalnu vrijednost koja je ovisna o karakteristikama tekućine. Na slici je prikazano kako je kapljica u ravnotežnom stanju s površinskom napetošću, na temelju Tateova zakona [50].

$$m\,g = 2\,\pi\,r\,\sigma$$

Kapljica tekućine pada kada je masa (mg) jednaka opsegu $(2\pi r)$ pomnoženom s površinskom napetošću (σ). Površinska napetost može se izračunati ako se poznati polumjer cijevi (r) i masa kapljice otopine (m). Budući da je površinska napetost proporcionalna težini kapljice, ispitivana tekućina se može usporediti s referentnom tekućinom poznate površine napetosti (uglavnom s vodom).

$$\frac{m_1}{\sigma_1} = \frac{m_2}{\sigma_2}$$

U jednadžbi, m_1 i σ_1 predstavljaju masu i površinsku napetost referentne tekućine, a m_1 i m_2 predstavljaju masu i površinsku napetost ispitivane tekućine.

$$\sigma = \sigma H_2O\,\frac{m}{mH_2o}$$

Površinska napetost vode je poznata i ona iznosi 72 dyne/cm, onda iz jednadžbe možemo izračunati površinsku napetost specifične tekućine. Što se ispituje veći broj kapi, točnije se može izračunati površinska napetost iz navedene jednadžbe [51].

Da bi ispitivanje bilo točno i uredno vrlo je bitno da stalagmometar bude čist. Postoje komercijalne epruvete za stalagmometrijsku metodu u tri veličine; 2,5, 3,5 i 5,0 (ml). Veličina epruvete 2,5 ml prikladna je za male količine i nisku viskoznost, veličina 3,5 (*m*l) je namijenjena za relativno viskozne tekućine, a veličina od 5,0 (ml) je prikladna za velike količine i visoku viskoznost. Veličina 2,5 ml je prikladna za većinu tekućina.

Stalagmometrijsku metodu poboljšali su odnosno modificirali S. V. Chichkanov i njegovi kolege koji su mjerili težinu određenog broja kapi, a ne broj kapi. Ovakva metoda određivanja površinske napetosti može biti preciznija od izvorne metode, posebno za tekućine čija je površina vrlo aktivna [48].

Prema Kolthoffu i Stenger, stalagmometrijsku metodu određivanja krajnje točke je primijenio Clark 1841. godine za određivanje tvrdoće vode sa otopinom sapuna kao titrantom. Tada je otkrivena krajnja točka promatranjem izgleda pjenjenja otopine, zatim je Traube 1914. godine uveo stalagmometar u upotrebu. Također, kasnije su se počele upotrebljavati kapilarno - manometrijske i prstenaste metode za mjerenje površinske napetosti, te za neka istraživanja titracija kiselina i baza s dugolančanim masnim kiselinama ili određenim alkaloidima.

U posljednje vrijeme je malo toga napravljeno u ovom području, vjerojatno zbog nedostatka prikladnih metoda za mjerenje površinske napetosti. Znanstvenici su razvili metodu interferencijalne tenziometrijske titracije koja se temelji na mjerenju DME.

DME je radna elektroda za polarografiju, u kojoj živa kontinuirano kaplje iz rezervoara kroz kapilarnu cijev u otopinu. Optimalan interval između otkidanja kapi za većinu analiza je između 2 i 5 *s*. Vrijeme kapanja daje približnu vrijednost površinske napetosti između žive i tekućine u skladu s Tateovim zakonom [52].

15. EKSPERIMENTALNI DIO

15.1. Napetost površine

Napetost površine karakteristično je svojstvo tekućine. Nastaje kao posljedica djelovanja kohezijskih sila između molekula i tekućina. Stoga tekućine kod kojih postoje snažna međudjelovanja među molekulama imaju i veliku površinsku napetost. Primjer takve tekućine je voda koja je vrlo polarna. Površinsku napetost vode drastično smanjuje dodatak površinski aktivnih tvari, ponekad čak i do 90%.



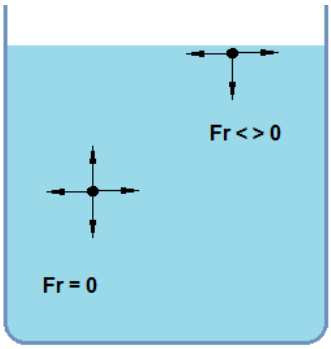
Slika 41. Napetost površine – kap na tekstilnom materijalu [59]

Površinski aktivne tvari snižavaju napetost površine pa se koriste u formulaciji deterdženata, sapuna, emulzija, šampona i mnogih drugih proizvoda iz industrije i domaćinstva. Površinski aktivne tvari se dijele na četiri osnovne skupine prema polarnosti funkcionalne skupine na kraju molekule: na anionske, kationske, neionske i amfoterne tvari. Do promjene u napetosti površine dolazi zato što se jedan dio molekule rasporedi tako da hidrofilni dijelovi molekule budu okrenuti prema vodi, a hidrofobni dijelovi strše prema zraku. Kada se molekule površinski aktivnih tvari otopljene u vodi nađu u kontaktu s mastima ili uljima, hidrofobni dijelovi molekula prodiru u česticu masti pa njezina površina postane hidrofilna i negativno nabijena. Veće čestice masti razbijaju se na manje čestice, koje su topljive u vodi zbog polarnih skupina na njihovoj površini. Mehaničkim se putem (miješanjem u stroju za pranje rublja) potpomaže razbijanje većih čestica masti u manje koloidne čestice, a na kraju se ispiranjem uklanjaju dispergirane čestice i višak površinski aktivnih tvari.

Napetost površine tekućina definira se kao energija koju je potrebno svladati kako bi se razorile veze između molekula na površini. Odnosno, to je sila koja djeluje na neku površinu po duljini ruba površine.

$$\gamma = F/l \text{ ili } \gamma = W/A$$

gdje je γ napetost površine, F sila na neku površinu po duljini ruba površine, l duljina ruba površine, W rad i A površina. Interakcije međunolekulskih sila unutar tekućine različite su od onih na granici faza tekuće – plinovito. Kada se dvije različite faze nalaze u kontaktu, na mjestu dodira nastaje granični sloj u kojemu tvar ima drugačija svojstva nego u ostalom dijelu homogene faze. Razlog tome je različito djelovanje privlačnih sila u graničnom sloju



Slika 42. Djelovanje privlačnih sila na molekule u otopini (rezultantna privlačna sila, tj. njihov vektorski zbroj = 0) i u graničnom sloju (rezultantna sila < > 0) [59]

Na sve molekule u tekućini djeluju privlačne kohezijske sile. Vektorski zbroj privlačnih sila za molekule koje se nalaze u sredini posude jednaka je nuli, dok je za molekule na površini rezultanta sile veća od nule, usmjerena je prema tekućini i okomita je na površinu tekućine. Molekule na površini imaju veću potencijalnu energiju od onih u unutrašnjosti, pa sustav ima težnju smanjenja te energije, a tekućina teži smanjenju svoje slobodne površine (uz konstantni volumen). Rezultat toga je činjenica da svaka tekućina nastoji imati što manje molekula na površini i poprimiti oblik kugle. Tendencija smanjenja površine tekućine naziva se površinska napetost koja se izražava jedinicom N/m.

Površinska napetost javlja se na granici sustava tekućina – plin, a međupovršinska napetost kod sustava tekućina – tekućina ili tekućina – krutina.

Tablica 6. Vrijednosti površinske napetosti nekih čistih tekućina i smjesa [59]

Tekućina	T, °C	γ, mN/m
Voda	20	72,80
Benzen	20	28,88
Toluen	20	28,43
Etileter	20	17,01
Dietileter	20	16,90
Kloroform	20	27,10
Etanol	20	22,03
Metanol	20	23,02
n-heksan/voda	20	51,00
Ugljik tetraklorid/voda	20	45,00
Benzen/voda	20	35,00
Etileter/voda	20	10,70
Tekućina	T, °C	γ, mN/m
Voda	20	72,00
Benzen	20	28,22
Aceton	20	22,50
Benzen/voda	20	34,71

Površinska napetost opada porastom temperature ili dodatkom površinski aktivnih tvari. Povećava se uglavnom dodatkom raznih elektrolita kao posljedica elektrostatskih privlačenja između iona. Tvari koje ne mijenjaju napetost površine zovemo površinski inaktivne tvari.

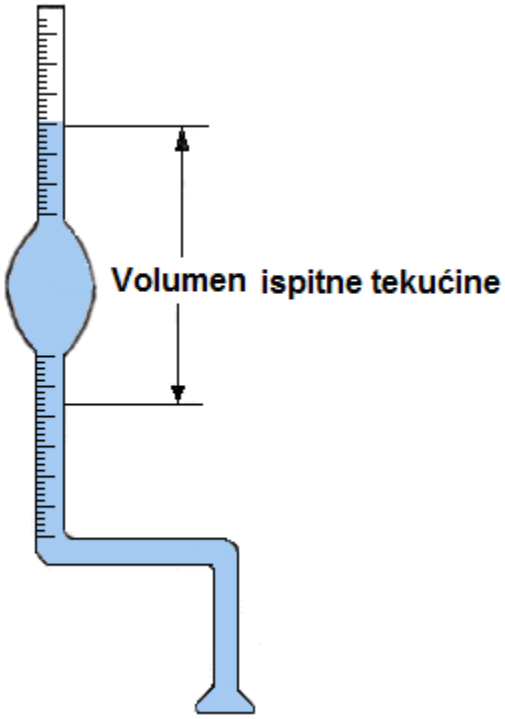
Primjer 1: Koristeći podatke iz tablice izračunali smo smanjenje površinske napetosti vode i benzena te njihove smjese pri povišenju temperature za 5 °C.

Rješenje: razlika γ (vode) = 0,80 mN/m

razlika γ (benzen) = 0,66 mN/m

razlika γ (benzena/vode) = 0,29 mN/m

Površinska napetost može se određivati raznim metodama (izravnim i neizravnim, npr. otkidanje prstena, podizanje razine u kapilari, povećanje površine opne), među kojima su najčešće metoda stalagmometra i metoda mjerenja težine kapi. Metoda stalagmometra je jednostavna metoda koja se temelji na usporednim podacima mjerenja broja kapi tekućine poznate napetosti površine i broja kapi tekućine kojoj određujemo napetost površine.



Slika 43. Stalagmometar [59]

Stalagmometar je pipeta određenog volumena iz koje tekućina istječe kroz kapilaru, a tokom mjerenja broje se kapi tekućine u volumenu stalagmometra V_s.

Kada se u volumenu stalagmometra nalazi b kapi tekućine, tada vrijedi jednadžba:

$$m\ g\ b = V_s\ \rho = 2\ r\ \pi\ \gamma\ b$$

gdje je ρ gustoća ispitivane tekućine (k_g/m^3).

Mjerenjem je potrebno odrediti broj kapi poznate (b_1) i ispitivane (b_2) tekućine. Nakon toga se napetost površine može izračunati pomoću izraza:

$$V_s\ \rho_1 = 2\ r\ \pi\ \gamma_1\ b_1$$

$$V_s\ \rho_2 = 2\ r\ \pi\ \gamma_2\ b_2$$

Dijeljenjem ovih jednadžbi te njihovim uređenjem dobije se konačni izraz:

$$\gamma_1 = \gamma_2(\rho_1/\rho_2)\ (b_2/b_1)$$

Često se ovisnost površinske napetosti o koncentraciji otopine prikazuje grafički.

15.2. Zadatak

Potrebno je odrediti napetost površine deterdženta zadanih koncentracija (0,4 g/L, 0,8 g/L, 1,2 g/L i 1,6 g/L) te nacrtati graf ovisnosti površinske napetosti (γ, N/m) o koncentraciji otopine (c, $m_o l/L$).

A) Priprema radnih standardnih otopina deterdženta

Pripremite otopine koristeći slijedeću formulu:

$$c_1\ V_1 = c_2\ V_2$$

gdje je c_1 početna koncentracija otopine deterdženta (2 g/L), V_1 volumen kojega treba odrediti (x, ml), c_2 koncentracija deterdženta koju želimo dobiti (primjerice 0,4 g/L), a V_2 volumen odmjerne tikvice u kojoj otopinu razređujemo (primjerice 50 ml).

Račun:

Otopina 1: $V_1 = c_2\ V_2/c_1$; V_1= 10 ml

Otopina 2: $V_1 = c_2\ V_2/c_1$; V_1= 20 ml

Otopina 3: $V_1 = c_2\ V_2/c_1$; V_1= 30 ml

Otopina 4: $V_1 = c_2\, V_2/c_1$; V_1= 40 ml

B) Korekcija mjerenja

Mjerenje počinje tako da se odredi koliko podioka na skali stalagmometra odgovara jednoj kapi ispitivane tekućine. Treba uliti tekućinu kojoj se određuje površinska napetost (destiliranu vodu) u čašicu ispod stalagmometra, podmetnuti je pod kljun stalagmometra i usisati propipetom ispitivanu tekućinu sve dok njena razina ne pređe gornju oznaku. Nakon toga treba pustiti tekućinu da istekne 1 kap pa prebrojati koliko podioka na skali stalagmometra odgovara toj kapi.

C) Određivanje površinske napetosti referentne tvari (vode)

Uliti tekućinu kojoj se određuje povšrinska napetost (destiliranu vodu) u čašicu ispod stalagmometra. Podmetnut je kljun stalagmometra i usisati propipetom ispitivanu tekućinu, sve dok njena razina ne pređe gornju oznaku. Pustiti tekućinu da slobodno istječe i brojati kapi sve dok razina ne dođe do donje oznake.

D) Određivanje površinske napetosti otopine deterdženta

Ponoviti postupak tri puta s prvom otopinom deterdženta (otopinom koncentracije 0,4 g/L). Na isti način obaviti mjerenja za iduće tri koncentracije deterdženta.

E) Izračunati rezultate mjerenja te nacrtati grafički prikaz pomoću

$$\gamma_1 = \gamma_2\ (\rho_1/\rho_2)\ (\ b_2/b_1)$$

koristeći podatke o gustoći (ρ voda= 1 g/L, ρ Det= 1,0008 g/L) [59].

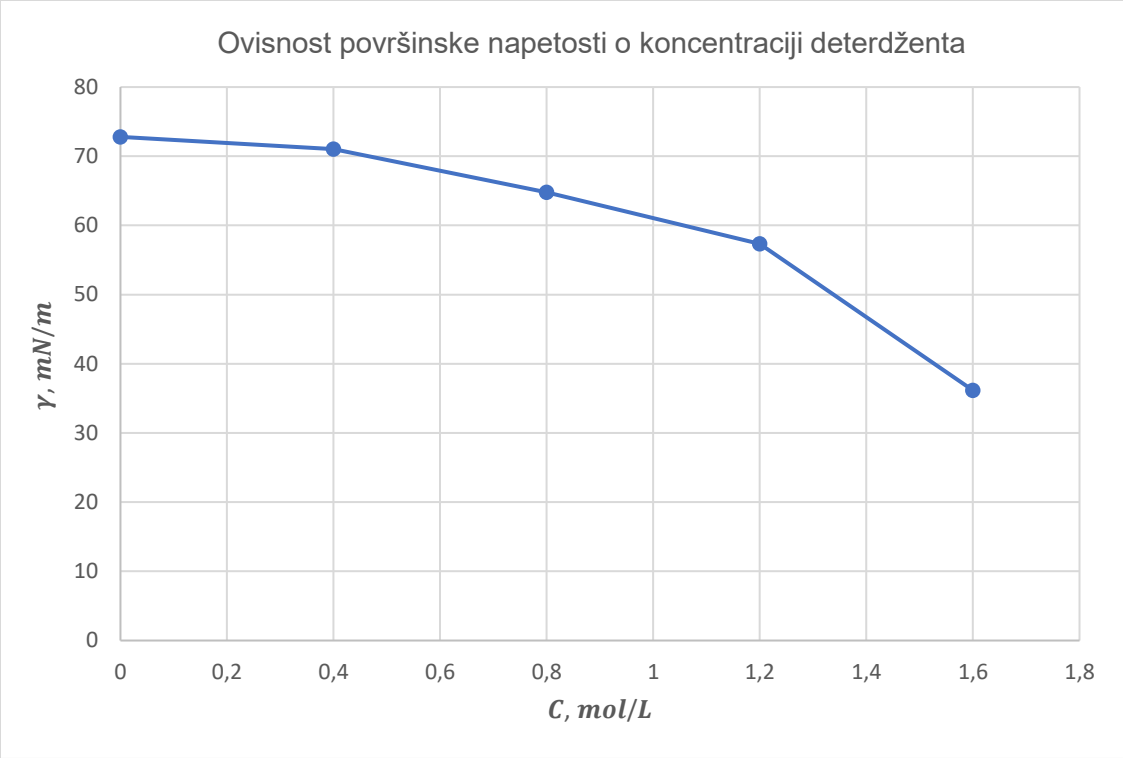
16. REZULTATI

Tablica 7: Određivanje broja podioka i broja kapi pomoću stalagmometra

Otopina	Broj podioka za 1 kap			Srednja vrijednost	Ukupan broj kapi			Srednja vrijednost
voda	30	30	30	30	27	28	27	27,3
1	23	23	23	23	28	28	28	28
2	10	10	10	10	30	31	31	30,7
3	5	6	6	5,7	35	34	35	34,7
4	7	7	7	7	55	55	55	55

Tablica 8: Određivanje površinske napetosti deterdženta

Otopina	$C, m_o l/L$	Račun	$\gamma, mN/m$
voda	0	**voda je referentna tvar**	**72,80**
1	0,4	γ_1= 72,80 (1,008) (27,3/28)	71,04
2	0,8	γ_2=72,80 (1,008) (27,3/30,7)	64,79
3	1,2	γ_3=72,80 (1,008) (27,3/34,7)	57,32
4	1,6	γ_4= 72,80 (1,008) (27,3/55)	36,16



Graf 1. Prikaz ovisnosti površinske napetosti o koncentraciji deterdženta

Iz rezultata je vidljivo da površinska napetost vodenih otopina deterdženta opada sa porastom koncentracije tenzida.

17. LITERATURA

1] Soljačić, I., Pušić, T.: Njega tekstila – I dio, Čišćenje u vodenim medijima, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, ISBN 953-7105-09-1, Zagreb 2005.

[2] https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/, Pristupljeno: [05.05.2020]

[3] Waldhoff, H., Spilker, R.: Analysis of Detergent Formulations—General Procedure, Handbook Of Detergents, Part C: Analysis, Handbook Of Detergents, Part C: Analysis, ISBN 1420030337, CRC Press, 2016., 101-149

[4] https://www.researchgate.net/publication/288570582_Adsorption_of_Different_Surfactants_on_Kaolinite/figures?lo=1, pristupljeno: [05.05.2020]

[5] Radošević J.: Napetost površine vodenih otopina: utjecaj pH i suprotno nabijenih polielektrolita, Rad za rektorovu nagradu (2009.), Sveučilište u Zagrebu

[6] https://www.wikiwand.com/sh/Benzensulfonska_kiselina, pristupljeno: [07.05.2020]

[7] https://www.konzum.hr/web/products/likvi-ultra-fresh-deterdzent-za-rucno-pranje-suda-900ml, pristupljeno: [09.05.2020]

[8] Numeričke metode temeljene na interpolacijskim formulama: Sveučilište u Zagrebu: Interna skripta kolegija „Fizikalna kemija“, „Napetost površine“, 2. vježba

[9] https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/, pristupljeno: [13.05.2020]

[10] Richard J. Farn: Chemistry and technology of surfactants, Wiley-Blackwečč, ISBN-13: 978-14051-2696-0, 2006.

[11] Kenneth S.Schmitz: Chapter 4 Life Science, Physical Chemistry, Elsevier Science Publishing Co Inc, ISBN 9780128005132, United States, 2018, 784-785

[12] Gabud M.: Stalagmometrijsko određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama tekstilne industrije, Završni rad (2018.), Sveučilište u Zagrebu

[13] Stanley. H. Pine, Organic Chemistry, Zagreb, Školska knjiga, 1994.

[14] https://socratic.org/questions/how-i-can-find-the-saponification-of-herb-i-need-your-valuable-advises, pristupljeno: [15.05.2020]

[15] Križanović V.: Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna, Završni rad (2017.), Sveučilište u Zagrebu

[16] https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html, pristupljeno: [18.05.2020]

[17] https://www.vuka.hr/fileadmin/user_upload/lovstvo/korisni_sadrzaj/Organska_kemija_biokemija/4._spojevi_sa_kisikom_i_derivati_01.pdf, pristupljeno: [20.05.2020]

[18] https://hr.wikipedia.org/wiki/Voda, pristupljeno: [22.05.2020]

[19] Winter, E.O. Seifen, O¨ le, Fette, Wachse 1965, 91, 189–192.

[20] Blum, H.; Breuer, W.; Dolhaine. H. DE4421851, Henkel

[21] Hunt, B.J.; Holding, S.R., Eds. Size Exclusion Chromatography; Chapman and Hall: New York, 1989.

[22] . Hummel, D.O. Analysis of Surfactants—Atlas of FTIR Spectra with Interpretations; Hanser Verlag: Mu¨ nchen, 1996.

[23] Ossadnik, S.; Schwedt, G. Comparative study of the determination of peroxomonosulfate, in the presence of other oxidants, by capillary zone electrophoresis, ion chromatography, and photometry. Fresenius J. Anal. Chem. 2001, 371, 420–428

[24] Ruzicka, J.; Hansen, E.H. Flow Injection Analysis, 2nd Ed.; Wiley: New York, 1988.

[25] Reinhardt, G. Proc. 5th World Conf. Exh. Det. Montreux, 2002, AOCS Press: Champaign, IL/USA, 2003; 69–74

[26]https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html, pristupljeno: [23.05.2020]

[27] Milne, N.J. J. Surfactants Deterg. 1998, 1, 253–261.

[28] Upadek H., B. Kottwitz: Einsatz und Nutzen von Enzymen in Waschmitteln, Journal Seifen, Öle, Fette, Wachse 120 (1994) 13, 794-800

[29] J. PERAN, T. PUŠIĆ: Enzimi – bioinovatori u pranju rublja, Tekstil, 62 (2013), (7-8); 329-337

[30] Cavaco-Paulo A., G.M. Gübitz: Textile processing with enzymes, Woodhead Publishing Ltd., 2003, Rai I.: Biotechnology and textiles, Colourage 51 (2004.) 25-40

[31] Smulders E.: Laundry Detergents, Wiley-VCH Verlag GMBh, Weinheim, 2002

[32] http://academic.brooklyn.cuny. edu/biology/eckhardt/chap4.html, pristupljeno: [27.05.2020]

[33] Upadek, H. Kottwitz, B.: Environmental Aspects of Detergent Enzymes, Henkel Referate 33 (1997) 64-68

[34] Ulber R., D. Sell: White Biotechnology (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology), Springer, 2007

[35] Zulić D., A.M. Grancarić: Alkalne pektinaze za iskuhavanje pamuka, Tekstil 51 (2002.) 3, 128-135

[36] Grancarić A.M. i sur.: Utjecaj obrade pamuka alkalnim pektinazama na prošivljivost pamučnog pletiva, Tekstil 50 (2001.) 2, 55- 62

[37] Tarbuk, A., Pušić, T., Dekanić, T.: Postupci proizvodnje, uzorkovanja i analize deterdženata; Sveučilište u Zagrebu , Tekstil, Vol. 62, Br. 7-8, 2013.

[38] Frydendall, E., HowStuffWorks, How Laundry Detergent Works, Dostupno na: https://home. howstuffworks.com/laundry-detergent3.htm, pristupljeno [28.05.2020]

[39] Pušić, T., Šostar-Turk, S., Soljačić, I. i sr.: Primarni učinak praškastog i tekućeg deterdženta u pranju; stručni rad; Tekstil, Vol. 1; str.11-18

[40] https://www.aise.eu/our-activities/product-stewardshipprogrammes/liquid-detergent-capsules.aspx, pristupljeno: [29.05.2020]

[41] http://www.french-handlaundry.com/orvus_vs_soap.htm, pristupljeno: [29.05.2020]

[42] Grey, P. G., Depoot, K. J. M., Lievens, L. M. W., Vanneste, F. E., I sr.: LIQUID LAUNDRY DETERGENTS CONTAINING CATIONIC HYDROXYETHYL CELLULOSE POLYMER; United States Patent, Patent No.: US 7,576,048 B2; 18.8.2009

[43] Wilsberg, H.-M.: Washing process for sensitive fabrics; United States Patent, Patent No.: 4,714,479; 22.12.1987.

[44] https://www.goodhousekeeping.com/uk/house-and-home/householdadvice/a657039/which-is-the-right-detergent-for-you/, pristupljeno: [30.05.2020]

[45] Chirash, W., Liquid light-duty detergents, Springer, Vol. 58, Br. 4 (1981.)

[46] Revizija šest europskih kriterija za ekološku oznaku deterdženata i sredstava za čišćenje; Tehničko izvješće 3.0; (2016), pristupljeno: [30.05.2020]

[47] Maroto J A, de las Nieves F J and Quesada-P´erez M 2004 Eur. J. Phys. 25; 297–301

[48] Sergey V. Chichkanov, Victoriya E. Proskurina, Vitaly A. Myagchenkov: Estimation of micelloformation critical concentration for ionogenic and non-ionogenic surfactants on the data of modified stalagmometric method, Buttlerov Comunications, (2002), 3 (9): 33-35

[49] Richard J. Farn: Chemistry and technology of surfactants, Wiley-Blackwečč, ISBN-13: 978-14051-2696-0, 2006.

[50] T. Tate, Phil. Mag. 22, 176 (1864)

[51] https://www.scribd.com/document/459629347/The-surface-tension-of-liquids-measured-with-the-stalagmometer-pdf, pristupljeno: [30.05.2020]

[52] Tomihito Kambara, Tomoe Kiba: Stalagmometric titrations, Pergamon Press, (1972), 19; 399 – 406

[53] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/FIZIKALNA_KEMIJA_II_nastavni_tekstoviKK%5B6%5D.pdf, pristupljeno: [31.05.2020]

[54] J. W. Moncrief, W. H. Jones, Elements of Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Philippines, 1977

[55] https://twitter.com/chilkathaiku/status/567480754280865792/photo/1, pristupljeno: [31.05.2020]

[56] https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/stalagmometer/, pristupljeno: [31.05.2020]

[57] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/b657b5d5-0970-476c-a890-83df2e8bb8a5/biologija-1/m02/kazalo-multimedije/index.html, pristupljeno: [31.05.2020]

[58]https://indianapublicmedia.org/amomentofscience/the-floating-needle.php, pristupljeno: [31.05.2020]

[59] Interna skripta vježbi kolegija Fizikalna kemija, autor Iva Rezić

18. SAŽETAK

Površinska napetost je prirodno nastojanje kapljevina da zauzmu minimalnu površinu kapljice, dakle kapljevine nastoje zauzeti sferičan oblik da bi minimalizirale površinu. Nastaje kao posljedica djelovanja kohezijskih sila između molekula i tekućina.

Voda ima veliku površinsku napetost zbog jakih vodikovih veza. Dodatkom tenzida, površinska napetost se naglo smanjuje jer se monomeri počinju adsorbirati na površinu.

Površinska napetost može se određivati raznim metodama (izravnim i neizravnim, npr. otkidanje prstena, podizanje razine u kapilari, povećanje površine opne), među kojima su najčešće metoda stalagmometra i metoda mjerenja težine kapi.

Metoda stalagmometra je jednostavna metoda koja se temelji na usporednim podacima mjerenja broja kapi tekućine poznate napetosti površine i broja kapi tekućine kojoj određujemo napetost površine.

Površinski aktivne tvari snižavaju površinsku napetost pa se koriste u formulaciji deterdženata, sapuna, emulzija, šampona i mnogih drugih proizvoda iz industrije i domaćinstva.

Prema električnom naboju površinski aktivnog iona ili molekule u vodenoj otopini tenzidi su grupirani u četiri skupine: anionski, neionski, kationski i amfoterni tenzidi.

Do promjene u napetosti površine dolazi zato što se jedan dio molekule rasporedi tako da hidrofilni dijelovi molekule budu okrenuti prema vodi, a hidrofobni dijelovi strše prema zraku. Tenzidi predstavljaju najvažniju grupu sastojaka deterdženata i prisutni su u svim tipovima deterdženata

Da bi deterdženti mogli zadovoljiti tako velike zahtjeve, sastavljeni su od više vrsta komponenata od kojih svaka zasebno ili u kombinaciji s drugima ima svoju zadaću u pranju.

Glavni sastojci nekog deterdženta su: tenzidi, bilderi, sredstva za kemijsko bijeljenje, stabilizatori bijeljenja, optička bjelila, nosioci prljavština, enzimi, inhibitori korozije, antimikrobna svojstva, regulatori pjene, omekšivači, mirisi, punila i bojila.

Zbog velikih količina deterdženata koji se nakon upotrebe ispuštaju u kanalizaciju, njihovo se djelovanje na okoliš danas puno više proučava.

Ključne riječi: deterdžent, tenzidi, površinska napetost, stalagmometar, metoda stalagmometra.

19. SUMMARY

Surface tension is the natural effort of liquids to occupy a minimal surface area. It arises as a consequence of the action of cohesive forces between molecules and liquid.

Water has a high surface tension due to strong hydrogen bonds. With the addition of surfactants, the surface tension decreases sharply as the monomers begin to adsorb to the surface.

Surface tension can be determined by various methods (direct and indirect, for example tearing off the ring, raising the level in the capillaries, increasing the surface area of the membrane), among which the stalagmometer methods and the method of measuring the weight of the drops are the most common.

The stalagmometer method is a simple method based on comparative data measuring the number of drops of liquid of known surface tension and the number of drops of liquid by which we determine the surface tension.

Surfactants lower the surface tension and are therefore used in detergent formulations, soaps, emulsions, shampoos and many other products from inustry and household.

According to the electric charge of the surface-active ion or molecules in aqueous surfactant solution are grouped into four main groups: anionic, neionic, cationic and amphoteric surfactants.

The change in surface tension occurs because one part of the molecule is arranged so that the hydrophilic parts of the molecule face the water, and the hydrophobic parts protrude towards the air. Surfactants are the most important group of detergent ingredient and are present in all types of detergent.

In order for detergents to meet such high requirements, they are composed of several types of components, each of which individually or in combination with the others has its own task in washing.

The main ingredients of detergent are: surfactants, builders, chemical bleach agents, bleach stabilizers, dirt carriers, enzymes, corrosion inhibitiors, antimicrobial properties, foam regulators, softeners, fragrances, fillers and dyes.

Due to the large amounts of detergents that are discharges into the sewer after use, their impact on the enviroment is now a lot more being studied.

Keywords: detergent, surfactants, surface tension, stalagmometer method.