

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Sanja Papić

DETERDŽENTI

Interna skripta

Zagreb, 2015.

SADRŽAJ

	Stranica
1. UVOD	1
2. SASTOJCI DETERDŽENATA	2
3. TENZIDI	3
3.1. Anionski tenzidi.....	6
3.1.1. <i>Sapuni</i>	6
3.1.2. <i>Alkilbenzensulfonati (LAS i TPS)</i>	6
3.1.3. <i>Sekundarni alkansulfonati (SAS)</i>	7
3.1.4. <i>α-olefinsulfonati (AOS)</i>	8
3.1.5. <i>α-sulfo esteri masnih kiselina (MES)</i>	8
3.1.6. <i>Alkil sulfati (AS)</i>	9
3.1.7. <i>Alkil eter sulfati (AES)</i>	10
3.2. Neionski tenzidi.....	11
3.2.1. <i>Alkohol etoksilati (AE)</i>	11
3.2.2. <i>Alkil fenol etoksilati (APE)</i>	12
3.2.3. <i>Alkanol amidi masnih kiselina (FAA)</i>	13
3.2.4. <i>Alkil amin oksidi</i>	13
3.2.5. <i>N-metilglukamidi (NMG)</i>	14
3.2.6. <i>Alkil poliglikozidi (APG)</i>	14
3.3. Kationski tenzidi.....	15
3.3.1. <i>Dialkildimetilamonij kloridi</i>	16
3.3.2. <i>Imidazolne soli</i>	16
3.3.3. <i>Alkildimetilbenzilamonij kloridi</i>	16
3.3.4. <i>Esterkvati (EQ)</i>	17
3.4. Amfoterni tenzidi.....	17
4. BILDERI	18
4.1. Alkalijske	18
4.2. Kompleksirajuća sredstva.....	19
4.3. Ionski izmjenjivači	20
5. SREDSTVA ZA BIJELJENJE	21
5.1. Kemijska bjelila.....	22
5.2. Optička bjelila	22
6. AKTIVNE KOMPONENTE BIJELJENJA	23
6.1. Peroksidi	23
6.2. Hipokloriti	23
7. AKTIVATORI BIJELJENJA	24
8. KATALIZATORI BIJELJENJA	24
9. STABILIZATORI BIJELJENJA	25
10. OSTALI SASTOJCI DETERDŽENATA	25

10.1. Enzimi.....	26
10.2. Antiredepozicijska sredstva ili nosioci nečistoća	26
10.3. Regulatori pjene.....	27
10.4. Inhibitori korozije	28
10.5. Fluorescentna izbjeljivačka sredstva	28
10.6. Inhibitori prijenosa bojila	29
10.7. Mirisi	29
10.8. Bojila	29
11. PUNILA	30
12. VRSTE DETERDŽENATA ZA PRANJE RUBLJA	
U KUĆANSTVU	30
12.1. Univerzalni deterdženti.....	30
12.1.1. Konvencionalni praškasti univerzalni deterdženti.....	30
12.1.2. Kompaktni i superkompaktni univerzalni deterdženti	31
12.1.3. Ekstrudirani univerzalni deterdženti	31
12.1.4. Univerzalni deterdženti u obliku tableta	32
12.1.5. Univerzalni color deterdženti	32
12.1.6. Univerzalni tekući deterdženti.....	33
12.2. Specijalni deterdženti	33
12.2.1. Specijalni praškasti deterdženti.....	33
12.2.2. Specijalni tekući deterdženti	34
12.3. Pomoćna sredstva za pranje rublja	34
12.3.1. Pomoćna sredstva prije pranja	35
12.3.2. Pojačivači.....	35
12.3.3. Pomoćna sredstva nakon pranja	36
12.3.4. Ostala pomoćna sredstva	37
13. SASTAV DETERDŽENATA.....	38
14. TRENDOVI U RAZVOJU DETERDŽENTA	39
15. PROCES PRANJA	40
15.1. Primarni efekti	40
15.2. Sekundarni efekti.....	51
16. LITERATURA.....	55

1. UVOD

Naziv deterdžent dolazi od latinske riječi *detergere*, što znači očistiti, a taj se naziv 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 prihvaćen je 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). Deterdženti najčešće dolaze u obliku praška (prašak za pranje) ili u obliku tekućine. Deterdženti su sastavljeni od velikog broja različitih komponenata. Taj broj sastojaka u deterdžentima se u novije vrijeme i povećava. Glavni sastojci nekog deterdženta su: tenzidi, bilderi, sredstva za kemijsko bijeljenje, aktivatori sredstava za kemijsko bijeljenje, stabilizatori bijeljenja, optička bjelila, nosioci prljavština, enzimi, inhibitori korozije, antimikrobna sredstva, regulatori pjene, omekšivači, mirisi, punila i bojila. Najšire se primjenjuju anionski tenzidi (alkilbenzensulfonati, alkansulfonati, alkilsulfati, alkiletersulfati). Molekule tenzida, koje se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela, nakupljaju se pri pranju na granici faza koje se ne miješaju npr. vode i masnoće. Pritom se hidrofilni dio molekule orijentira prema vodenoj fazi, a hidrofobni prema nevodenoj, npr. prema masnoći, što smanjuje napetost površine i omogućuje odvajanje nečistoće od podloge. Za pranje u kućanstvima i praonicama troši se najviše deterdženata, pa je na tržištu njihov izbor po asortimanu i tvorničkim markama vrlo velik. Proizvode se kao prašci ili otopine, rjeđe kao suspenzije, gel ili tablete. Praškasti deterdženti najviše se rabe za tkanine od pamuka ili miješanih vlakana, dok su tekući deterdženti prikladni za tkanine od kemijskih i miješanih vlakana. U širem se značenju pod deterdžentom podrazumijevaju i sredstva za čišćenje metala i lakiranih metalnih (automobilskih) ili drvenih površina, za pranje i čišćenje ambalaže u prehrambenoj industriji, za pranje posuđa, čišćenje sagova, šamponi za pranje kose itd. 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.

2. SASTOJCI DETERDŽENATA

Deterdženti za kućanstvo i uporabu u ustanovama su kompleksne formulacije koje mogu sadržavati više od 25 različitih sastojaka. Oni mogu biti podijeljeni u sljedeće veće grupe:

1. Tenzidi
2. Bilderi
3. Sredstva za bijeljenje
4. Pomoćna sredstva (aditivi, dodaci)
5. Punila

Svaka zasebna komponenta deterdženta, izuzev punila i nekih aditiva, ima svoja vrlo specifična svojstva u procesu pranja. Do neke mjere oni djeluju sinergistički, pojačavajući međusobno djelovanje. Pored gore spomenutih sastojaka, neki dodaci su važni zbog zahtjeva u proizvodnji, a neki se dodaju da poboljšaju izgled proizvoda. U tablici 1 prikazani su sastojci deterdženata i njihova uloga.

Tablica 1. Komponente deterdženata i njihova funkcija

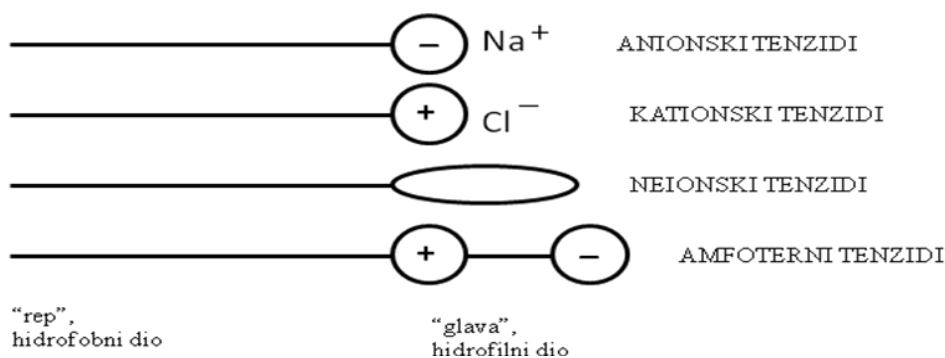
TENZIDI	Imaju površinski aktivna svojstva i aktivne su komponente u procesu pranja
	Anionski, neionski, kationski i amfotereni tenzidi
BILDERI	Pojačivači i regulatori pranja. Nemaju površinski aktivna svojstva, ali imaju određenu sposobnost pranja i pojačavaju djelovanje tenzida
	Alkalije, kompleksirajuća sredstva i ionski izmjenjivači
SREDSTVA ZA BIJELJENJE	Sredstva za <u>kemijsko</u> bijeljenje i sredstva za <u>optičko</u> 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

Tenzidi predstavljaju najvažniju grupu sastojaka deterdženata i prisutni su u svim tipovima deterdženata. Općenito, tenzidi su u vodi topljive, površinski aktivne tvari, koje se sastoje od hidrofobnog dijela (općenito dugi alkilni lanac) vezanog na hidrofilne skupine koje poboljšavaju topljivost. Shematski prikaz molekule tenzida prikazan je na slici 1. Osnovna osobina površinski aktivnih tvari 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 površinske 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, tekstilne površine. Na taj način se voda dovodi u stanje da puno brže i lakše moći druge tvari, a vodonepljive emulgira. Prema električnom naboju površinski aktivnog iona ili molekule u vodenoj otopini tenzidi su grupirani u slijedeće četiri skupine (slika 1):

1. Anionski tenzidi
2. Neionski tenzidi
3. Kationski tenzidi
4. Amfoterni tenzidi

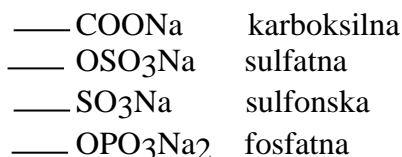
Molekule anionskih tenzida disociraju u vodenim otopinama na anion koji je površinski aktivan i kation, najčešće natrij ili kalij. Molekule kationskih tenzida također disociraju u vodi na površinski aktivan kation i anion, najčešće klorid ili bromid. Neionski tenzidi ne disociraju u vodi. Hidrofilni 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 (-CH₂-CH₂-O-). Amfoterni tenzidi ovisno o pH otopine imaju pozitivan ili negativan naboj ili su električki neutralni. U svojoj molekuli sadrže anionsku i kationsku grupu.



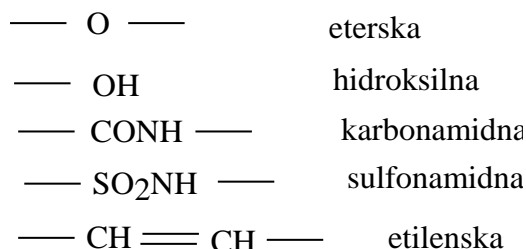
Slika 1. Shematski prikaz molekule tenzida

Dolje su prikazane različite hidrofilne skupine u molekulama tenzida, neutralizirane kisele i bazne grupe te neionske.

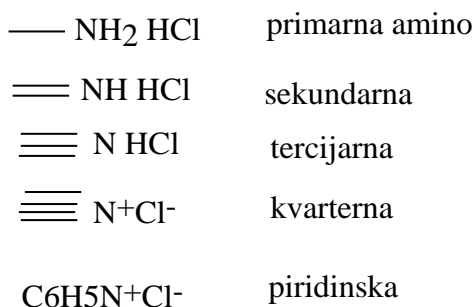
neutralizirane kisele grupe



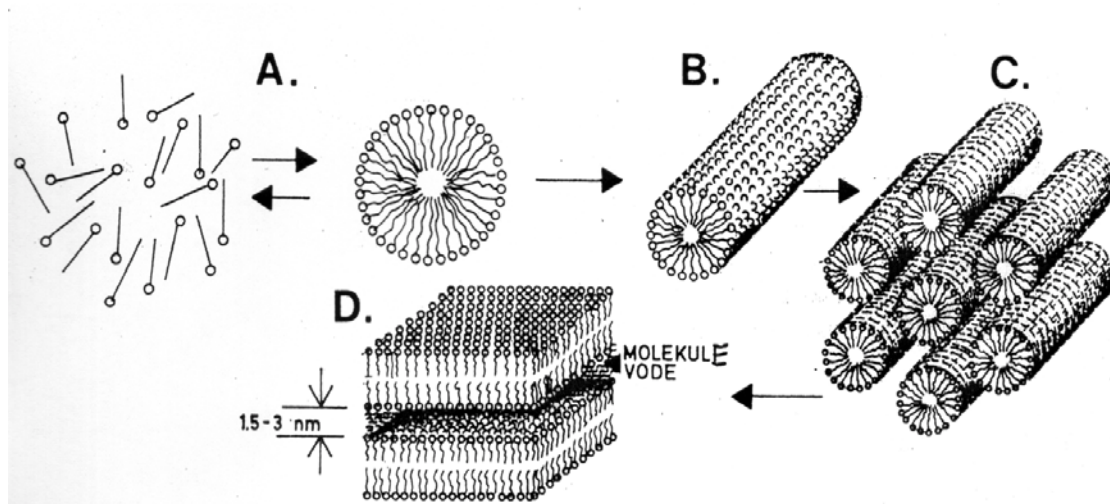
neionske grupe



neutralizirane bazne grupe



Molekule tenzida mogu se nalaziti u vodi pojedinačno ili udružene u grupe različitih oblika (slika 2). Udružene molekule tenzida nazivaju se micelle. Micelle imaju kuglast ili cilindričan oblik. Pojedinačne molekule su uglavnom prisutne u jako razrijeđenim otopinama tenzida dok se porastom koncentracije tenzida stvaraju micelle. Treba naglasiti da su u procesu pranja pojedinačne molekule aktivnije od tromih micela. Međutim, i udružene molekule imaju pozitivno djelovanje jer opkoljuju nečistoće koje su pojedinačne molekule otrgnule od podloge i sprečavaju njihovo ponovno taloženje na podlogu (redepozicija).



Slika 2. Različiti idealizirani oblici udruženih molekula tenzida (micela) u vodenim otopinama: A. Dinamička ravnoteža micela-monomeri, B. Cilindrična micela, C. Heksagonalno pakirane cilindrične micelle, D. Lamelarna micela

Općenito, adsorpcija i djelovanje deterdženata povećavaju se s povećanjem duljine alkilnog lanca. Na primjer, ionski tenzidi koji nose n-alkilne skupine pokazuju linearni odnos između broja atoma ugljika u molekuli tenzida i logaritma količine tenzida adsorbiranih na aktivnom ugljenu ili kaolinskoj glini. Struktura hidrofobnog dijela također ima značajan utjecaj na svojstva tenzida. Tenzidi s malo grananja u svojim alkilnim lancima općenito pokazuju dobar učinak čišćenja, ali relativno loše karakteristike močenja, dok su s druge strane vrlo razgranati tenzidi dobra močila, ali imaju nezadovoljavajuća svojstva kao deterdženti. Za spojeve koji sadrže jednak broj ugljikovih atoma u svojim hidrofobnim lancima, svojstvo močenja se značajno povećava kako se hidrofilne skupine premještaju u središte lanca ili s povećanjem grananja. Istovremeno dolazi do smanjenja adsorpcije i učinka deterdženta. Promjene u odnosu na adsorpciju, močenje i učinak deterdženta koje rezultiraju iz različitih stupnjeva grananja daleko su značajniji za ionske tenzide nego za neionske tenzide. U slučaju anionskih tenzida, smanjenje učinka deterdženta uzrokovano povećanim grananjem se može nadoknaditi do neke mjere, ako se povećava sveukupni broj ugljikovih atoma. Pranje tekstila u kućanstvu obično zahtjeva izrazito svojstvo močenja. Ako se pojave problemi, oni se obično mogu prevladati povećanjem duljine vremena pranja ili količine korištenog deterdženta. Najvažnija je učinkovitost „*rolling-up*“ procesa. Broj različitih tipova tenzida prikladnih za deterdžente za pranje rublja u porastu je posljednjih 50 godina. Glavni kriterij za ocjenjivanje prikladnosti tenzida, osim učinka, su toksikološke i ekološke karakteristike. Kationski i

neionski tenzidi počeli su dobivati sve važniju ulogu zajedno sa anionskim tipovima. Unatoč velikom izboru mogućnosti, samo je nekoliko tenzida našlo svoju upotrebu na tržištu što je dijelom rezultat ekonomskih čimbenika. Anionski tenzidi su najčešći sastojci u deterdžentima namijenjenim za pranje rublja, posuđa te općenito čišćenje. Neionski tenzidi, kao što su alkohol etoksilati stekli su veliku važnost tijekom posljednjih desetljeća. Zbog slabog učinka pranja kationski tenzidi se većinom upotrebljavaju kao omekšivači. Amfoternim tenzidima još uvijek nedostaje značajno mjesto na tržištu.

3.1. Anionski tenzidi

Većina deterdženata sadrži veće količine anionskih tenzida od neionskih tenzida. Anionski tenzidi koji su u širokoj upotrebi i/ili imaju povoljna svojstva su slijedeći: 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 alkilbenzensulfonati.

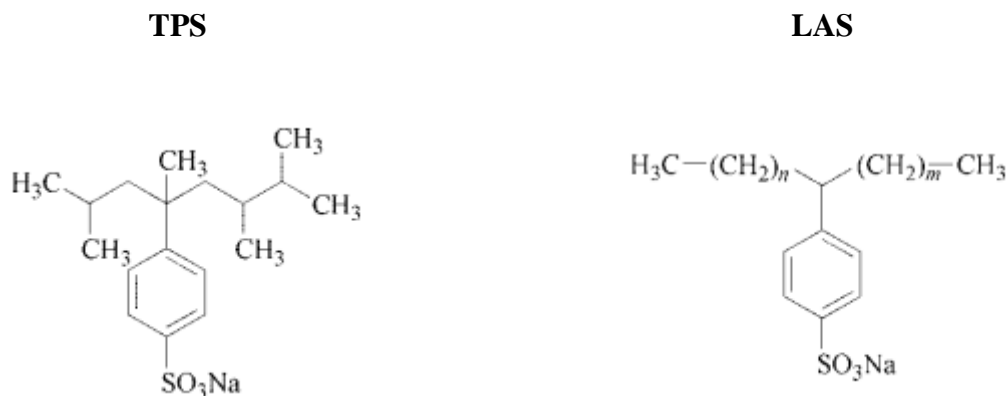
3.1.1. Sapuni

Sapun više nema toliku važnost u mnogim dijelovima svijeta kakvu je imao prije masovne proizvodnje sintetskih tenzida. Iako su sapunski prašci za pranje nekad sadržavali čak 40% sapuna kao jedine tenzide, deterdženti u prahu su od 1950-ih godina bili formulirani s mješavinom daleko učinkovitijih tenzida u znatno manjem udjelu. Daljnji razlog za opadanje korištenja sapuna u deterdžentima za pranje rublja je njegova osjetljivost na tvrdoću vode što se očituje kroz inaktivaciju sapuna zbog reakcije s kalcijem i magnezijem i formiranja taloga sapuna koji se akumulira na tkanine i dijelove perilice. Takva akumulacija smanjuje adsorpciju tkanina i njihovu propusnost zraka te s vremenom uzrokuje diskoloraciju rublja i neugodan miris. Primarna funkcija sapuna trenutno je regulacija pjene u deterdžentima za pranje rublja. Ipak, sapun ostaje „najveći tenzid po volumenu“ koji se koristi u svijetu.

3.1.2. Alkilbenzensulfonati (LAS i TPS)

Najvažniji predstavnici alkilbenzensulfonata, koji se koriste kao anionski tenzidi u deterdžentima za pranje su tetra propilenbenzen sulfonat (TPS) i linearni alkilbenzensulfonat (LAS). U 1950-ima TPS je naveliko zamijenio sapun kao aktivnu komponentu u

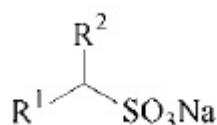
deterdžentima za rublje u Europi, SAD-u i Japanu. Međutim, kasnije je pronađeno da je razgranati bočni lanac prisutan u TPS-u uzrok slabe biodegradacije. Zbog toga su razvijeni ravnolančani homolozi (LAS) koji su dobro biološki razgradivi.



Alkilbenzensulfonati TPS i LAS ($n+m=7-10$)

Od tada su povoljne ekonomske okolnosti i dobra svojstva deterdžentnosti 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 vrlo dobrog svojstva deterdžentnosti, LAS imaju zanimljiva svojstva pjenjenja, koja su od velike važnosti za uporabu u deterdžentima. Njihova moć pjenjenja je velika, a pjena koja nastaje lako se stabilizira regulatorima pjene. Kao rezultat njihove velike topljivosti, LAS su također često korišteni u formulacijama za tekuće deterdžente. Međutim, LAS su osjetljivi na tvrdoću vode, s povećanjem tvrdoće vode, smanjuje im se učinkovitost.

3.1.3. Sekundarni alkansulfonati (SAS)

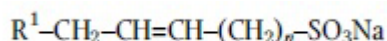


Sekundarni alkansulfonat ($\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{C}_{11-17}$)

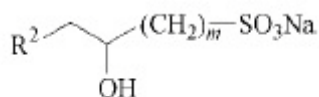
Natrijevi alkansulfonati poznati su kao tenzidi na tržištu od 1940-ih godina. Njihova šira proizvodnja započela je krajem 1960-ih. Karakterizira ih visoka topljivost, svojstva brzog

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.

3.1.4. α -olefinsulfonati (AOS)



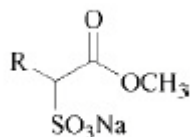
Alkansulfonat ($R_1=C_8-C_{12}$)



Hidroksialkansulfonat ($R_1^2=C_7-C_{13}$)

α -olefinsulfonati (AOS) se komercijalno proizvode počevši od α -olefina. Alkalna hidroliza cikličkog estera hidroksi sulfonske kiseline rezultira u 60-65% slučajeva nastankom alkansulfonata te u 35-40% slučajeva nastankom hidroksialkansulfonata. Zbog korištenja olefinskih prekursora, te mješavine se obično 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.

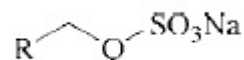
3.1.5. α -sulfo esteri masnih kiselina (MES)



α -sulfo metilni esteri masnih kiselina ($R=C_{12}-C_{16}$)

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 interesantnih deterdžentnih svojstava α -sulfo metil estera masnih kiselina je 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. Nedovoljna stabilnost pri duljem odležavanju MES je do sada otežala njihovu široku uporabu u deterdžentima; oni se koriste samo u nekoliko japanskih deterdženata.

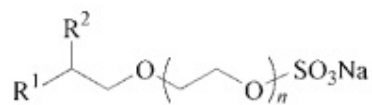
3.1.6. Alkil sulfati (AS)



Alkil sulfat (R=C₁₁-C₁₇)

Alkil sulfati (AS), također poznati i kao alkohol sulfati, istaknuli su se 1930-ih 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. Alkil sulfati su proizvedeni ili iz prirodnih masnih alkohola dobivenih iz palminog ulja (ulja palminih plodova ili ulja palminih koštica) 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 također 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.

3.1.7. Alkil eter sulfati (AES)



1. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_{10-12}$
2. $\text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{C}_{11-13}$
 $\text{R}^1 = \text{H}$, C_1 , $\text{C}_2 \dots$
 $n = 1-2$

Alkil eter sulfati

Alkil eter sulfati (AES), također poznati kao alkohol eter sulfati, dobivaju se etoksilacijom i naknadnim sulfatiranjem masnih alkohola dobivenih iz prirodnih sirovina ili sintetski. Oni pokazuju sljedeće jedinstvene karakteristike u odnosu na alkil sulfate: niska osjetljivost na tvrdoću vode, visoka topljivost, dobra stabilnost skladištenja na niskim temperaturama u tekućim formulacijama. Komercijalni AES sastoje se od alkil eter sulfata i alkil sulfata kao glavnih komponenata. Nesulfatirani alkoholi, alkohol etoksilati, anorganske soli i poli (etilenoksid) sulfati su sadržani kao nusprodukti. Alkohol eter sulfati koji su najmanje osjetljivi na tvrdoću vode, npr. natrijev C_{12-14} n-alkil dietilen glikol eter sulfati, zapravo pokazuju poboljšanje deterdžentnih svojstava, npr. na vuni, kako se tvrdoća povećava. To je rezultat djelovanja pozitivno nabijenih elektrolita koje se može pripisati kalcijevim i magnezijevim ionima. U područjima manje tvrdoće vode, dodatkom natrijevog sulfata, postiže se lagano poboljšanje deterdžentnih svojstava. Međutim, deterdžentna svojstva opadaju u prisutnosti natrij trifosfata zbog sekvenciranja kalcija i magnezija. Alkil eter sulfati su spojevi koji veoma intenzivno stvaraju pjenu te su prikladni za korištenje u deterdžentima visoke pjene. Zbog svojih specifičnih osobina, alkil eter sulfati su poželjni sastojci deterdženata za osjetljive ili vunene tkanine, za ručno pranje posuđa te pjenušave kupke i šampone za kosu. Optimalna duljina ugljikovog lanca je C_{12-14} sa oko 2 mola etilen oksida.

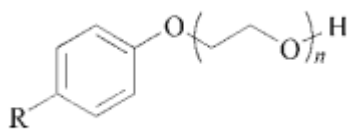
3.2. Neionski tenzidi

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 odvođe 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 uvelike reducirati dodatkom nekoliko grama elektrolita po litri, ovisno o tenzidu. 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 (KMK), vrlo dobre performanse deterdženta, odlične antiredepozicijske karakteristike nečistoća sa sintetičkih vlakana. Neionski tenzidi s niskim KMK 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.

3.2.2. Alkil fenol etoksilati (APE)

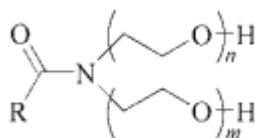


Alkil fenol etoksilat ($R=C_{8-12}$, $n=5-10$)

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.

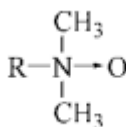
3.2.3. Alkanol amidi masnih kiselina (FAA)



Alkanol amid masne kiseline ($\text{R}=\text{C}_{11-17}$, $n=1,2$, $m=0,1$)

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.

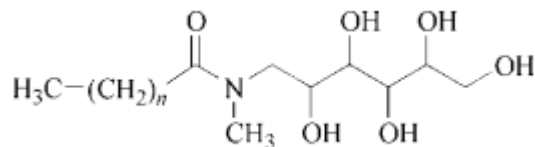
3.2.4. Alkil amin oksidi



Alkil amin oksid ($\text{R}=\text{C}_{12-16}$)

Alkil amin oksidi nastaju oksidacijom tercijarnih amina pomoću vodikovog peroksida. To su spojevi koji pokazuju kationsko ponašanje u kiselim uvjetima ($\text{pH}<3$), 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.

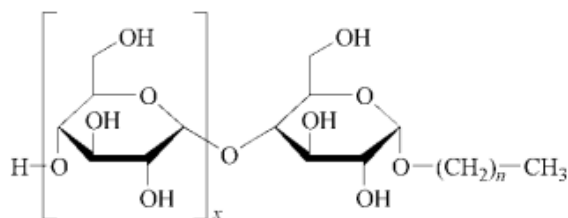
3.2.5. N-metilglukamidi (NMG)



N-metilglukamid

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.

3.2.6. Alkil poliglikozidi (APG)



Alkil poliglikozid

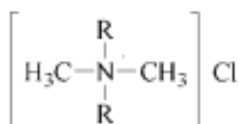
Alkilpoliglikozidi proizvode se reakcijom dehidriranja-kondenzacije alkohola s glukozom. Alkilpoliglikozidi imaju izrazite karakteristike pjenjenja, posebno u kombinaciji s anionskim tenzidima. Zbog njihovih dobrih svojstva pjenjenja, APG se pretežno koriste u deterdžentima za ručno pranje posuđa, tekućim 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.

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.

3.3.1. Dialkildimetilamonij kloridi

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.

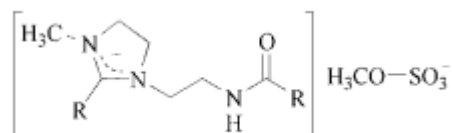


Dialkildimetilamonij klorid (R=C₁₆₋₁₈)

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

3.3.2. Imidazolne soli

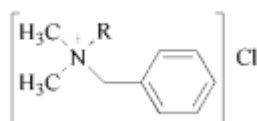
Imidazolne soli, kao što je 1-(alkilamidoetil)-2-alkil-3-metilimidazolin metil sulfat, su dobile mjesto kao omekšivači u ciklusu ispiranja, iako ni približno tako važno kao DSDMAC.



Imidazolna sol (R=C₁₆₋₁₈)

3.3.3. Alkildimetilbenzilamonij kloridi

Alkildimetilbenzilamonij kloridi pokazuju samo ograničeni karakter omekšavanja tkanina, ali se koriste u dezinfekcijske svrhe zbog njihove aktivnosti prema gram pozitivnim i gram negativnim bakterijama.

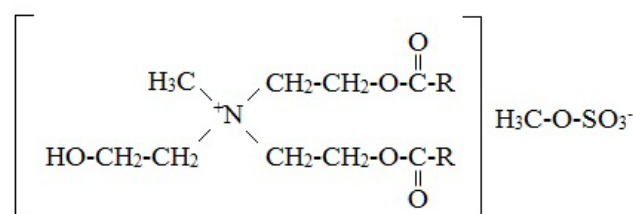


Alkildimetilbenzilamonij klorid (R=C₈₋₁₈)

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

3.3.4. Esterkvati (EQ)

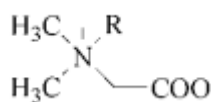
U novoj generaciji omekšivača rublja, koja se pojavila 1980-ih i 1990-ih godina, DSDMAC je zamijenjen esterkvatima. Za razliku od DSDMAC, esterkvati su lakše biorazgradivi i to svojstvo duguju svojim esterskim vezama, tj. njihovoj točki pucanja. Esterkvati su tenzidi dobiveni esterifikacijom i imaju povoljna ekotoksikološka i toksikološka svojstva. Svi dostupni podaci dokazuju da esterkvati ne predstavljaju opasnost za žive organizme. Esterkvati imaju slična fizikalno-kemijska i kemijska svojstva kao DSDMAC.



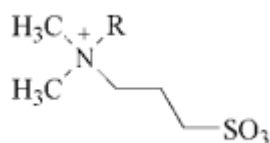
Esterkvat (EQ)

3.4. Amfoterni tenzidi

Spojevi tipa alkilbetaina ili alkilsulfobetaina, sadrže i anionske i kationske skupine u istoj molekuli čak i u vodenoj otopini. Unatoč tome što imaju izvrsna deterdžentna svojstva, ovi tenzidi se rijetko nalaze u deterdžentima za rublje, prvenstveno zbog cijene. Najčešće se koriste u deterdžentima za ručno pranje posuđa.



Alkilbetaini (R=C₁₂₋₁₈)



Alkilsulfobetaini (R=C₁₂₋₁₈)

Amfoterni tenzidi su u nekim područjima primjene nezamjenjivi zbog izvrsnih svojstava: neiritacijski su prema koži, kompatibilni s anionskim tenzidima, stvaraju obilnu pjenu i stabilni su u alkalnom i kiselom mediju.

4. BILDERI

Bilderi u deterdžentima imaju važnu ulogu tijekom procesa pranja. Njihova uloga je poboljšanje deterdžentnog djelovanja i omekšavanje vode, tj. uklanjanje kalcijevih i magnezijevih iona koji proizlaze iz vode i iz nečistoća. Spojevi koji se koriste kao bilderi podijeljeni su prema načinu djelovanja u sljedeće skupine: a) alkalna sredstva za taloženje kao što je natrijev karbonat, b) sredstva za tvorbu kompleksa kao što su natrijev trifosfat ili nitriloctena kiselina (NTA) i c) ionski izmjenjivači kao što su, u vodi topljive polikarboksilne kiseline i zeoliti (npr. zeolit A).

Bilderi moraju zadovoljiti sljedeće kriterije:

1. Omekšavanje vode, tj. eliminacija zemnoalkalijskih iona koji potječu iz vode, tekstila, nečistoća
2. Visok učinak uklanjanja nečistoća i mrlja; poboljšanje djelovanja tenzida
3. Dispergiranje nečistoća u kupelji za pranje, tj. dobra moć zadržavanja nečistoća u kupelji
4. Ne smiju smetati kod reguliranja pjene
5. Sprečavanje nastanka taloga u perilici
6. Moraju biti kemijski stabilni i kompatibilni s ostalim sastojcima deterdženata;
7. Ne smiju biti štetni za okoliš
8. Ne smiju biti toksični
9. Moraju biti ekonomski isplativi.

4.1. Alkalijske

Alkalijske poput potaše (kalijev karbonat) i sode (natrijev karbonat) 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.

4.2. Kompleksirajuća sredstva

Nekada se je kao bilderi koristio trinatrijev fosfat ili ortofosfat (Na_3PO_4), koji je zamijenjen tetranatrijevim difosfatom ili natrijevim pirofosfatom ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), a danas je u upotrebi pentanatrijev trifosfat ili trifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Izvrsna svojstva trifosfata temelje se na jakoj moći kompleksnog vezanja zemnoalkalijskih (kalcijevih i magnezijevih) iona i iona teških metala. Na taj se način omekšava voda i uklanjaju se 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 u koloidnu otopinu. Zbog toga trifosfat na neki način djeluje i kao nosilac 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 (prljavštine) te se one lakše uklanjaju u pranju.

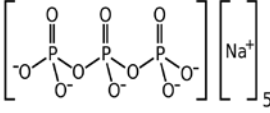
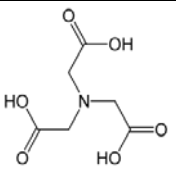
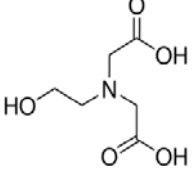
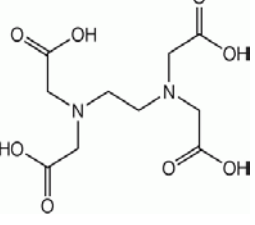
Potrebno je paziti da doziranje trifosfata ne bude premalo jer će suvišak kalcija reagirati s nastalim vodotopljivim kalcijevim kompleksom i nastati će netopljivi talog. To je i glavni razlog da trifosfati nisu pogodni za primjenu u kompaktnim deterdžentima gdje se nastoji količina bildera smanjiti na što manji iznos. 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 prekomjeren rast algi koje troše kisik i prekrivaju površinu vode i sprečavaju dovoz kisika. Posljedica toga je nestajanje života u vodi.

Drugi bilderi koji djeluju na bazi kompleksnog vezanja (sekvestranti) nisu bili pogodni da bi s 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 deterdženata. Osim toga neki spojevi unatoč odličnom kompleksnom vezanju, ne pokazuju

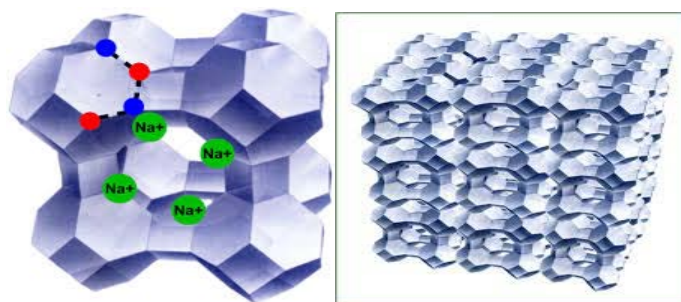
dobru moć pranja. U tablici 2 prikazani su neki sekvestranti i njihova moć kompleksnog vezanja kalcija.

Tablica 2. Moć kompleksnog vezanja kalcija nekih sekvestranata

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

4.3. Ionski izmjenjivači

Trifosfati se mogu zamijeniti bilderima koji djeluju na bazi ionske izmjene. Pogodnim se je pokazao netopljiv, natrijev alumosilikat i to modifikacija zeolit 4A (slika 3).



Slika 3. Zeolit 4A

Zeolit 4A ima veliku unutarnju površinu s finim zrnima prosječnog promjera 4 μm , prednost mu je u pranju šarenih tekstilija jer adsorbira bojila i time sprečava njihov prijelaz iz obojenih na neobojene dijelove i može se koristiti u kompaktnim 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 deterdženata sa zeolitima kao bilderima rezultirala je u posljednje vrijeme pojavom velike količine taloga netopljivih zeolita u otpadnim vodama velikih gradova. Još uvijek je soda (Na_2CO_3) 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.

5. SREDSTVA ZA BIJELJENJE

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 svjetla „na račun apsorpcije“. Do učinaka izbjeljivanja može doći u mehaničkom, fizikalnom i/ili kemijskom smislu, osobito kroz uklanjanje boje i nečistoća koje prijanjaju uz izbjeljivani objekt. U procesu pranja, svi ti procesi odvijaju se usporedno, ali u različitim mjerama. Relativna važnost svakog je utvrđena 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 prijanjaju 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 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 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. Izbjeljive nečistoće 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 antocianinske boje, koje potječu npr. iz trešanja, borovnica, ribizla te boje od kurkume koje nalazimo u curry-ju i senfu. Boje komercijalnog podrijetla, kao što su 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 postupka su stekla veliku važnost u oksidacijskom izbjeljivanju tijekom procesa pranja i ispiranja: izbjeljivanje peroksidom i hipokloritom. Relativni opseg njihove primjene varira, oslanjajući se na navike pranja u različitim globalnim regijama.

5.1. Kemijska bjelila

Sredstva za kemijsko bijeljenje su vrlo važni sastojci deterdženata. Prvotna im je svrha da uklanjaju obojene prljavštine koje se ne mogu potpuno ukloniti u pranju djelovanjem tenzida i bildera. To su oksidacijska sredstva koja u postupku pranja razaraju kromofore obojenih spojeva. Od njih su najpoznatiji natrijev hipoklorit, koji bijeli već u hladnoj kupelji, te natrijev perborat iz kojeg se postupno razvija vodikov peroksid. On oksidativno djeluje na višim temperaturama, počinje bijeliti na 60°C , a optimalno bijeljenje mu je tek na 90°C . Primjena hipoklorita u oplemenjivanju tekstila je zbog ekoloških razloga u Europi zabranjena jer aktivni klor stvara s aminokiselinama u otpadnim vodama toksične spojeve. U industrijskim praonicama se ipak primjenjuje zbog nužnosti dezinficiranja rublja.

5.2. Optička bjelila

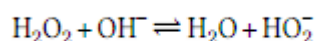
Optičko bijeljenje postiže se dodatkom tvari koje apsorbiraju ultraljubičasto zračenje, a istodobno emitiraju vidljivo zračenje u ljubičastom i plavom području. Optička bjelila su vrsta fluorescentnih bojila. Emisijom plavog svjetla povećava se bjelina i sjajnost, a neutralizira žućkasti ton. Kao najvažnija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

se u kupelj za bijeljenje, a osim za bijeljenje tekstila služe i za bijeljenje papira, deterdženata, polimernih materijala, lakova, voskova i dr.

6. AKTIVNE KOMPONENTE BIJELJENJA

6.1. Peroksidi

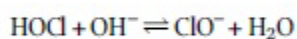
Dominantna bjelila u Europi i mnogim drugim regijama svijeta pripadaju skupini peroksida. Vodikov peroksid se u alkalnom mediju prevodi u aktivan međuprodukt, anion vodikovog peroksida, prema sljedećoj jednadžbi:



Perhidroksilni anion oksidacijski izbjeljuje nečistoće i mrlje. Uobičajeni izvori vodikovog peroksida su anorganski peroksidi i peroksohidrati. Najčešći izvor je natrij perborat ($\text{NaBO}_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$). 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. 1980-ih godina bilo je mnogo pokušaja poboljšavanja deterdžentnih svojstava korištenjem organskih peroksi kiselina, npr. monoperoksiftalne kiseline i soli diperoksododekandionske kiseline (DPDDA), kao komponenti bjeljenja. 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.

6.2. Hipokloriti

Hipokloriti se koriste za izbjeljivanje u mnogim globalnim regijama gdje je uobičajeno pranje rublja hladnom vodom, uzrokuje manju učinkovitost natrij perborata. U lužnatom mediju, hipokloritna bjelila se prevode u hipokloritni anion prema jednadžbi:



Vodena otopina natrijeva hipoklorita (NaOCl) se koristi kao izvor aktivnog klora.

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, pogrešno doziranje natrij hipoklorita može se lako dogoditi i time uzrokovati znatno oštećenje rublja i boje. Daljnja prednost natrijevog perborata je njegov dugi rok trajanja, dok je otopinama natrij hipoklorita ograničena 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.

7. AKTIVATORI BIJELJENJA

Da bi se postiglo zadovoljavajuće izbjeljivanje natrijevim perboratom i natrijevim perkarbonatom na temperaturama ≤ 60 °C, koriste se takozvani aktivatori bijeljenja. To su uglavnom sredstva za aciliranje ugrađena u proizvode za rublje. Ona u kupeljima za pranje u pH području pH 9 do pH 12 u prisutnosti vodikovog peroksida tvore organske perkiseline. Organske perkiseline imaju visok oksidacijski potencijal, u odnosu na vodikov peroksid, pa pokazuju učinkovita izbjeljivačka svojstva na niskim temperaturama. Zbog „*in situ*“ stvaranja niskih koncentracija peroksi kiselina one su mnogo manje agresivne prema tekstilnim bojilima i fluorescentnim izbjeljivačima nego što je to natrij hipoklorit. Među raznim aktivatorima bijeljenja, najpoznatiji su tetraacetilendiamin (TAED) i natrij p-nonanoiloksibenzensulfonat (NOBS). Osim svojih učinkovitosti, što se tiče izbjeljivanja na niskim temperaturama, ovi aktivatori bijeljenja znatno su pridonijeli poboljšanju higijene rublja koje duguju biocidnom učinku perkiselina stvorenim 'in situ'.³

8. KATALIZATORI BIJELJENJA

Izvedeni su brojni pokušaji 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. Dodatak iona teških metala može uzrokovati raspad natrijevog perborata, ali ne dovodi do boljeg izbjeljivanja. Zapravo se učinak izbjeljivanja još i smanjuje i može dovesti do ozbiljnog oštećenja vlakana i boje. 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.

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.

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 pridonjeli multifunkcionalnosti deterdženata za rublje tijekom posljednjih 30 godina.

10.1. Enzimi

Tvrdochodne mrlje proteinskog podrijetla kao što su mlijeko, kakao, krv, žumanjak i trava otporni su na uklanjanje s vlakna upotrebom deterdženata bez enzima, posebice kada se mrlje zasuše. Također je ista situacija s mrljama od čokolade i mrljama na bazi škroba, pogotovo ako se peru na nižim temperaturama. Proteolitički, amilolitički i lipolitički enzimi su obično u stanju ukloniti takve naslage bez većih problema tijekom procesa pranja. Učinkovitost proteolitičkih, amilolitičkih i lipolitičkih enzima temelji se na enzimskoj hidrolizi peptidnih, glikozidnih ili esterskih veza. Aktivnost enzima ovisi o temperaturi i pH vrijednosti kupelji za pranje. Kako bi bili pogodni za korištenje u deterdžentima, enzimi moraju pokazivati sljedeća svojstva:

- 1) Optimalno djelovanje kod alkalne pH vrijednosti,
- 2) Učinkovitost pri nižim temperaturama od 20°C do 40°C
- 3) Stabilnost pri temperaturama pranja do 60°C
- 4) Stabilnost u prisutnosti drugih sastojaka deterdženta kao što su tenzidi, bilderi i aktivatori bijeljenja
- 5) Stabilnost tijekom skladištenja i upotrebe
- 6) Dovoljno široku specifičnost da omogućuje degradaciju velike količine proteina, škroba i triglicerida.

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, očituje se kao sivilo rublja. Redepozicija nečistoća može se spriječiti pažljivim odabirom različitih komponenata deterdženta (tenzidi i bilderi). Dodatak posebnih antiredepozicijskih sredstava također pomaže. Takva sredstva se nepovratno adsorbiraju, na način koji sprječava njihovo uklanjanje vodom, na tekstilnim vlaknima i česticama nečistoće. Pranje nečistoće na vlakna time je spriječeno. 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, C₁₆ – C₁₈), alkilamini (5 EO, C₁₂ – C₁₈), alkildimetilbetaini (5 EO, C₁₂ – C₁₈) 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.

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 cijedenjem 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.

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.

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 poliestere u procesu

oplemenjivanja tekstila, visokih postojanosti na svjetlo i pranje, pa su djelotvorna na vlaknu i nakon dulje upotrebe.

10.6. Inhibitori prijenosa bojila

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

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.

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, svjetlo i temperaturu i b) da nema značajne tendencije za negativan utjecaj na tekstilna vlakna tijekom adsorpcije nakon višestrukog pranja.

11. PUNILA

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

1. sipkost
2. ne stvaranje prašine
3. dobra svojstva ispiranja
4. visoku topljivost
5. otpornost prema zgrudnjavanju praška čak i u vrlo vlažnim uvjetima.

Kompaktni deterdženti obično ne sadrže punila.

12. VRSTE DETERDŽENATA ZA PRANJE RUBLJA U KUĆANSTVU

Proizvodi za pranje rublja, koji se trenutno nalaze na tržištu diljem svijeta, mogu se podijeliti u sljedeće skupine:

1. Univerzalni deterdženti („*heavy-duty detergents*“)
2. Specijalni deterdženti
3. Pomoćna sredstva za pranje rublja.

12.1. Univerzalni deterdženti

Deterdženti za univerzalno pranje prilagođeni su za sve vrste rublja i sve temperature pranja. Oni mogu biti u obliku konvencionalnih praškova, ekstrudata, tableta, pločica, tekućina i pasta. Ovisno o kvaliteti, konceptu proizvoda, procesu proizvodnje, lokalnim standardima, lokalnim propisima i dobrovoljnim sporazumima, velike su razlike nalaze od formulacije do formulacije.

12.1.1. Konvencionalni praškasti univerzalni deterdženti

Između praškastih univerzalnih deterdženata diljem svijeta postoje značajne razlike u sastavu. Zadnjih 30 godina, porast u popularnosti obojanih tkanina, tkanina lakih za održavanje te trenda uštede energije, rezultirao je velikim padom nekad uobičajenog europskog načina

pranja na 95°C i porastom pranja na 30°C-60°C. Proizvođači deterdženata su odgovorili na te promjene pranja na nižim temperaturama povećanjem sadržaja tenzida koji su učinkoviti u pranju na temperaturama 30°C-60°C, kao i dodavanjem različitih enzima, aktivatora bijeljenja, repelenta nečistoća i fosfonata. Deterdženti su postali u sve većoj mjeri višenamjenski tijekom posljednjih desetljeća, posebno oni za upotrebu na nižim temperaturama.

12.1.2. Kompaktni i superkompaktni univerzalni deterdženti

Ova kategorija deterdženata predstavljena je prvi puta 1987. godine u Japanu. Unutar nekoliko godina gotovo su u potpunosti zamijenili konvencionalne praške. Kompaktni deterdženti imaju izrazito veći sadržaj tenzida, aktivnog kisika za izbjeljivanje, aktivatora bijeljenja i enzima od konvencionalnih deterdženta. Najveća prividna gustoća kompaktnih deterdženata je iznad 0.75 kg/L. Prividna gustoća definira se kao omjer mase i volumena (uključujući i pore). Prva generacija kompaktnih deterdženata bila je proizvedena metodom nizvodnog kompaktiranja praška. Deterdženti čija se nasipna gustoća kreće u vrijednostima od 0.8 do 1.0 kg/L nazivaju se superkompaktnim deterdžentima ili drugom generacijom kompaktnih deterdženata. Prevladavajuće metode proizvodnje koje se koriste su mokra granulacija i ekstruzija. Općenito, upotreba (super)kompaktnih deterdženata pridonijela je smanjivanju njihovih priliva u otpadne vode, što svakako pridonosi očuvanju okoliša.

12.1.3. Ekstrudirani univerzalni deterdženti

Ekstrudirani deterdženti inovativni su i nekonvencionalni oblik druge generacije kompaktnih deterdženata. Ekstrudirani deterdženti se prodaju po cijeloj Europi pod registriranim zaštitnim znakom Megaperls® tvrtke Henkel. Takvi deterdženti sadrže kuglaste čestice jednolike veličine dok su uobičajeni deterdžentni prašci i granulirani superkompaktni deterdženti karakterizirani širokom raspodjelom veličine čestica. Gustoća ekstrudirane čestice je 1.4 kg/L. Ekstrudirani deterdženti imaju jednu od najvećih gustoća postignutih u proizvodnji deterdženta. Osim toga što su izuzetan temelj za proizvodnju superkompaktnih proizvoda, ekstrudirani deterdženti imaju dodatne prednosti kao što su potpuna odsutnost čestica prašine, vrlo visoka homogenost, nema segregacije (odvajanja) čestica i imaju izvrsne slobodno-protočne karakteristike. Ekstrudirani deterdženti dozvoljavaju sadržaj anionskog tenzida više od 20%.

12.1.4. Univerzalni deterdženti u obliku tableta

Zaposleniji potrošački način života povećao je potražnju proizvoda za pranje rublja koji se ističu praktičnošću i lakoćom uporabe, kao što su npr., deterdženti u obliku tableta. Tablete su prvi put u Europi predstavljene krajem 1997. U širokom području proizvoda za pranje rublja, tablete su u međuvremenu također pokrile kategorije pojačivača bijeljenja i omekšivača vode u Europi. Karakteristike koje potrošači smatraju važnima su jednostavnost raspršivanja i praktičnost rukovanja, tj. nije ih potrebno dozirati niti dodavati pomoćna sredstva za dispergiranje. Ostale prednosti uključuju precizno doziranje, manje pakiranje (zbog veće koncentracije), bolju prenosivost te precizniji osjećaj o tome za koliko pranja je još preostalo deterdženta u kutiji. Tablete su najkompaktniji oblik ne-tekućih deterdženata. Gustoće su od 1 do 1.3 kg/L. To je prednost u smislu manjeg volumena pakiranja, lakšeg transporta i skladištenja te to što zauzimaju manje mjesta na policama. Prema tome, deterdženti u tabletama spadaju u superkompaktnu kategoriju deterdženata. Jedan od glavnih zahtjeva za deterdžente u tabletama je njihovo brzo raspadanje. Tablete se moraju raspasti u roku od sekunde ili barem minute nakon što su stupile u kontakt s vodom. Kako bi se omogućio brz raspad, deterdženti u tabletama općenito sadrže posebna sredstva koja se mogu svrstati u četiri skupine:

1. Efervescenti (sredstva koja stvaraju mjehuriće) poput karbonata, hidrogenkarbonata i limunske kiseline
2. Sredstva za bubrenje kao što je celuloza, karboksimetil celuloza te umreženi poli(N-vinil pirolidon)
3. Tvari koje se brzo otapaju kao što su Na (K) acetat ili Na (K) citrat
4. Brzo otapajuće u vodi topljive krute premaze kao što su dikarboksilne kiseline.

Uobičajena težina tableta je 35 do 45 g, a raspon promjera od 40 do 45 mm. Preporučeno doziranje u Europi su dvije tablete po ciklusu pranja.

12.1.5. Univerzalni color deterdženti

Color deterdženti razlikuju se od uobičajenih deterdženata u tome što ne sadrže optička i kemijska bjelila, ali sadrže specifične inhibitore prijenosa bojila kao što je poli(N-vinil

pirolidon) ili poli(vinilpiridin N-oksidi). Color deterdženti preporučuju se i koriste za pranje obojenog rublja, budući da štite boje i osiguravaju njihovu postojanost.

12.1.6. Univerzalni tekući deterdženti

Tekući deterdženti su prepoznatljivi zbog svojeg uobičajeno visokog udjela tenzida, do oko 50%. Rijetko sadrže bildere kao što su zeoliti ili trifosfati i općenito ne sadrže sredstva za bijeljenje zbog gubitka aktivnog kisika i nekompatibilnosti s enzimima tijekom skladištenja. Najučinkovitiji su za uklanjanje masnih i uljnih nečistoća, posebno na temperaturama pranja ispod 60°C. Osim što imaju visoki udio tenzida, također sadrže i velik udio sapuna sa definiranim duljinom ugljikovodičnog lanca kao komponente za omekšavanje vode te sadrže i pomoćna sredstva. Ukupni sadržaj aktivnih komponenta za pranje može biti do 60%.

12.2. Specijalni deterdženti

Specijalni, namjenski, deterdženti su proizvodi razvijeni za pranje specifične vrste rublja. Takvi deterdženti se obično koriste u strojevima za pranje rublja, ali i za ručno pranje. Obično zahtijevaju korištenje posebnih programa za pranje, npr. za vunu da se spriječi filcanje ili za osjetljivo rublje da se spriječi gužvanje. Mogu se opisati činjenicom da je njega tkanine visoko rangirana i mnogo je važnija značajka nego kod univerzalnih deterdženata za koje je ključna karakteristika uklanjanje nečistoća i mrlja.

12.2.1. Specijalni praškasti deterdženti

Specijalni praškasti deterdženti dijele se na slijedeće tipove:

1. Deterdženti za osjetljivo i obojeno rublje
2. Deterdženti za vunu
3. Deterdženti za zavjese
4. Deterdženti za ručno pranje

Mnogo tih proizvoda pogodno je za strojno ili ručno pranje. Većina njih se stavlja na tržište s prosječnom nasipnom gustoćom od 0.4 do 0.5 kg/L. Nasipna gustoća definira se kao omjer mase i volumena praška nasipanog pod određenim uvjetima, a određuje se mjerenjem visine i mase nasutog sloja.

Deterdženti za osjetljivo i obojeno rublje ne sadrže kemijska ili optička bijelila jer bi ona mogla štetno utjecati na osjetljive boje koje se koriste na nekim materijalima. Ovi deterdženti su naročito prikladni za rublje obojeno bojama osjetljivim na oksidaciju ili za pastelno obojane tkanine koje bi, u slučaju korištenja fluorescentnih izbjeljivačkih sredstava, mogle promijeniti boju. Deterdženti za vunu su primarno namijenjeni za uporabu u strojevima za pranje rublja. Vunena tkanina zahtjeva posebnu njegu kako bi se izbjeglo oštećenje osjetljivih vlakana koja čine prirodnu vunu. Ta posebna njega uključuje pranje pri niskim temperaturama, kratko vrijeme pranja, te izbjegavanje intenzivnog mehaničkog djelovanja. Deterdženti koji se jako pjene koriste se za ručno pranje malih količina rublja.

12.2.2. Specijalni tekući deterdženti

Tekući specijalni deterdženti su na europskom tržištu već dulje vrijeme. Neki su namijenjeni za ručno pranje, no većina se ipak koristi za strojno pranje rublja (npr. za vunu). Oni ne sadrže anionske tenzide, već obično sadrže mješavinu kationskih i neionskih tenzida. Kationski tenzidi djeluju kao omekšivači tkanina i pomažu da vuna ostane meka i pahuljasta.

12.3. Pomoćna sredstva za pranje rublja

Pomoćna sredstva su proizvodi razvijeni kako bi se zadovoljile različite potrebe često različitih navika pranja, u različitim dijelovima svijeta.

Ovisno o njihovoj upotrebi, pomoćna sredstva mogu se podijeliti u sljedeće kategorije:

1. Pomoćna sredstva prije pranja
 - sredstva za uklanjanje nečistoća i mrlja
 - omekšivači vode
2. Pojačivači deterdženta („*detergent boosters*“)
 - sredstva za bijeljenje
 - pojačivači pranja
3. Pomoćna sredstva nakon pranja
 - omekšivači tkanina
 - učvršćivači tkanina
 - pomoćna sredstva za sušilice
4. Ostala pomoćna sredstva za pranje

- osvježivači za sušilice
- uklanjivači neugodnih mirisa u pranju.

12.3.1. Pomoćna sredstva prije pranja

Najvažnija pomoćna sredstva za predpranje su ona za uklanjanje nečistoća i mrlja te omekšivači vode. Posebna sredstva za namakanje, koja su se nekad često koristila, izgubila su svoju važnost na tržištu industrijaliziranih zemalja.

Sredstva za uklanjanje nečistoća i mrlja

Često sadrže visoke udjele tenzida. Njihovo direktno nanošenje pomaže uklanjanju masnih i/ili izbijeljenih mrlja. Nanose se na zaprljane dijelove prije pranja. Proizvode se u obliku pasta, štapića, aerosola ili u bočicama s raspršivačem. Uglavnom se koriste za tkanine koje se peru pri niskim temperaturama.

Omekšivači vode

Koriste se u SAD-u i Europi. Europski proizvođači preporučuju korištenje ovih omekšivača u kombinaciji s deterdžentima koji se koriste u vodi srednje ili visoke tvrdoće. Međutim, velika većina univerzalnih deterdženta za pranje rublja sadrži dovoljno bildera da se spriječi nagomilavanje kamenca tijekom više ciklusa pranja čak i u tvrdoj vodi.

12.3.2. Pojačivači

Pojačivači (*boosters*) su proizvodi koji se mogu dodati deterdžentima odvojeno kako bi se postigao specifičan utjecaj na proces pranja i time poboljšala njegova učinkovitost. Glavne vrste pojačivača su pojačivači pranja i sredstva za bijeljenje. Postoje različite formulacije pojačivača pranja. Oni sadrže natrijev silikat, natrijev citrat, natrijev borat ili natrijev karbonat u kombinaciji s tenzidima. Enzimi mogu također biti prisutni. Sredstva za bijeljenje dostupna su u obliku praška i u tekućem obliku. Ona u obliku praška obično sadrže natrij perborat ili natrij perkarbonat, dok su tekuća sredstva za bijeljenje razrijeđene otopine natrij hipoklorita ili vodikovog peroksida.

12.3.3. Pomoćna sredstva nakon pranja

Nakon što proces pranja završi i uklone se nečistoće, tkanine se ponekad naknadno tretiraju. Cilj je povećati korisnost rublja vraćanjem tekstilnih karakteristika tkaninama koje su pretrpjele neko oštećenje tijekom procesa pranja. Da bi se postigli željeni efekti koriste se slijedeći proizvodi:

1. Omekšivači
2. Učvršćivači
3. Pomoćna sredstva za sušilice.

Omekšivači

Tekstil opran u stroju za pranje podvrgnut je većem mehaničkom stresu od onog koji je opran ručno. Tijekom naknadnog sušenja na statičnom zraku (kada se rublje suši u zatvorenom prostoru), rublje postaje oštro na dodir. Dodatkom tekućeg omekšivača pri zadnjem ispiranju, tkanine postaju meke na dodir. Glavni aktivni sastojci su obično kationski tenzidi tipa kvaternih amonijevih spojeva. Kada se primjenjuju u odgovarajućim koncentracijama, kationski tenzidi se adsorbiraju gotovo kvantitativno na prirodna vlakna, za razliku od njihova ponašanja sa sintetičkim vlaknima. Kako bi se spriječile neželjene interakcije između anionskih tenzida deterdženta i kationskih tenzida omekšivača, zadnji se uvode u posljednjem ciklusu ispiranja. Prekomjernu upotrebu omekšivača potrebno je izbjegavati, u suprotnom se adsorpcijske karakteristike tekstila smanjuju što pak negativno utječe na funkciju ručnika. Uobičajeni omekšivači, koji u prosjeku sadrže od 4 do 8% aktivne tvari, u mnogim su zemljama djelomično zamijenjeni s omekšivačima koji imaju od 12 do 30% aktivne tvari. Pogodnosti omekšivača su pružanje dobrih antistatičkih svojstava na tkaninama. Oni sprječavaju nakupljanje elektrostatičkog naboja na sintetičkim vlaknima, olakšavaju glačanje tkanina, smanjuju vrijeme sušenja i daju rublju ugodan miris.

Učvršćivači

Učvršćivači se dodaju kod naknadne obrade ako se želi postići krutost i oblik rublja. Uobičajene tvari za ovu namjenu uključuju prirodni škrob koji je dobiven iz riže, kukuruza ili krumpira koji se koristi za dobivanje ekstremne čvrstoće tkanine. Sintetički polimerni učvršćivači su također dobra alternativa. Oni daju skromniji stupanj učvršćivanja nego

prirodni škrob, što je u skladu sa suvremenim ukusom. Proizvodi koji sadrže sintetičke učvršćivače su najčešće tekući i lakši za nanošenje od prirodnog škroba. Učvršćivači su disperzije i sadrže, pored male količine škroba, supstance kao što je poli(vinil acetat), koji djelomično hidrolizira do poli(vinil alkohola). Sintetički učvršćivači se nazivaju trajnima jer, za razliku od prirodnog škroba, njihova učinkovitost traje kroz nekoliko ciklusa pranja. Ovo svojstvo također ima negativni aspekt, jer poli(vinil acetat) stvara film na vlaknima, koji može privlačiti nečistoće i bojila.

Pomoćna sredstva za sušenje

Pomoćna sredstva za sušenje, tijekom procesa sušenja, daju rublju mekoću i ugodan miris, a najvažnije je da sprječavaju stvaranje statičkog elektriciteta na tkanini što je posebno važno za sintetiku. Pomoćna sredstva za sušenje se gotovo isključivo koriste kao listovi, koji služe kao nosači. Listovi su izrađeni od netkanog materijala i impregnirani su s omekšivačima i temperaturno otpornim mirisnim uljima. Tijekom sušenja se aktivni sastojci iz listova prenose na rublje pomoću trenja. Materijali listova namijenjeni su za jednokratnu upotrebu i bacaju se po završetku sušenja.

12.3.4. Ostala pomoćna sredstva

Osvježivači za primjenu u sušilicama

Ovi proizvodi koriste se za suho čišćenje (kemijsko čišćenje) i kod ručnog pranja rublja. Ne zamjenjuju profesionalno kemijsko čišćenje, ali omogućavaju potrošačima da osvježe svoje rublje kod kuće. Imaju dvije glavne karakteristike: osvježavanje i čišćenje mrlja. Osvježavanje se postiže u sušilici korištenjem vlažnog impregniranog listića zajedno s predmetom koji se tretira. Neki sustavi koriste plastičnu vrećicu proizvodeći tako vlažnu mikroklimu u sušilici, dok drugi sustavi rade bez vrećice. U oba slučaja, vodena para uklanja neugodne mirise iz odjeće.

Uklanjivači mirisa za primjenu u pranju

Uklanjivači mirisa su tekući proizvodi. Njihova formulacija omogućuje uklanjanje neugodnih mirisa iz rublja. Proizvod se raspršuje direktno u perilicu, uz deterdžent, na početku ciklusa pranja. Njihova glavna aktivna komponenta je bazirana na ciklodekstrinima.

13. SASTAV DETERDŽENATA

U prethodnim poglavljima navedene su i klasificirane sve komponente deterdženata, raspravljene njihove kemijske karakteristike i svojstva te objašnjena njihova uloga u procesu pranja. Također je dan pregled različitih vrsta deterdženata za pranje rublja u kućanstvu, kao i pomoćnih sredstava, njihove karakteristike i primjena. Ovdje je u tablici 3 prikazan sastav tipičnog univerzalnog deterdženta i tipičnog deterdženta za pranje obojenog rublja na temperaturama do 60°C.

Tablica 3. Sastav tipičnog univerzalnog deterdženta i deterdženta za pranje obojenog rublja

Sastojak	Maseni udio, %	
	univerzalni deterdžent	deterdžent za pranje obojenog rublja
Anionski tenzid (LAS)	5 - 10	5 - 8
Neionski tenzid (alkilpoliglikol eter)	0 - 6	3 - 6
Sapun	0 - 8	0 - 5
Bilder (natrijev trifosfat)	30 - 50	20 - 30
Kemijsko bjelilo	10 - 25	-
Aktivator bijeljenja	0 - 3	-
Stabilizator bijeljenja	0 - 5	-
Inhibitor korozije	5 - 10	-
Optičko bjelilo	0,1 - 0,5	0 - 0,2
Antiredepozicijsko sredstvo (CMC)	1 - 3	1 - 3
Enzimi	0 - 2	1 - 3
Punila (natrijev sulfat)	5 - 25	20 - 40
Ostali dodaci: regulator pjene, miris, bojilo, voda	3 - 12	3 - 10

Univerzalni deterdženti su najčešće korišteni za pranje bijelih i obojenih tekstilija, a djelotvorni su na temperaturama od 30°C do 95°C. To su jaki deterdženti i dobro peru zahvaljujući relativno visokom sadržaju tenzida i bildera, bijele zbog sadržaja perborata, a povisuju bjelinu zbog prisutnih optičkih bjelila. Zbog prisustva enzima, koji se počinju dodavati od 1970-tih godina, moguće je sniziti temperaturu za pranje jako zaprljanih tkanina na 60°C. U praksi se primjenjuju u koncentraciji od 6 – 10 g/L. Kod deterdženata za pranje obojenih tkanina, relativno visok udio neionskog tenzida osigurava dobro uklanjanje masnih prljavština. Izbor tenzida je takav da omogućava što bolju solubilizaciju molekula bojila čime se povećava djelotvornost zadržavanja bojila u kupelji za pranje. Optička bjelila nisu nužno potrebna u ovakvim deterdžentima, a ponekad su i nepoželjna jer mogu izazvati promjene nijansi .

14. TRENDOVI U RAZVOJU DETERDŽENTA

Kod odabira deterdženta, sastojci se odabiru tako da im je aktivnost i izdašnost čim veća, a dio neutralnih i balastnih komponenta svodi se na minimum. U kategoriji deterdženta za pranje tekstila, sve se više na tržište probijaju kompaktni i superkompaktni deterdženti. Što se pak deterdženata za kućanstvo tiče, najviše obećavaju alkilpoliglikozidi koji se u kućanstvu koriste za pranje rublja, pranje posuđa i sredstvima za osobnu njegu. Još blagotvornije djelovanje pokazuju kondenzati viših masnih kiselina i bjelančevina. Praškasti deterdženti za pranje rublja koji sadrže neionske tenzide manje su osjetljivi na tvrdoću vode, bolje topljivi i djelotvorni kod nižih temperatura. Na taj se način štedi vrijeme i energija za pranje rublja u procesu pranja. Deterdženti koji sadrže kombinacije više enzima pokazali su velik napredak i pridaje im se sve veća važnost. Značajne inovacije primjećuju se i na području kationskih tenzida za omekšavanje rublja, novih multifunkcionalnih bildera te optimiziranih sustava bijeljenja koji su djelotvorni i u niskim koncentracijama. Kod proizvodnje deterdženata, velika pažnja posvećuje se usklađenju aktivnih tvari deterdženta s ekološkim zahtjevima i propisima.

15. PROCES PRANJA

Pranje u vodenim kupeljima je vrlo složen proces u kojem međusobno djeluje čitav niz fizikalnih i kemijskih utjecaja. Vodotopljive nečistoće skidaju se otapanjem, masnoće se emulgiraju, krute netopljive nečistoće se dispergiraju. Obojeni pigmenti koji se čvrsto drže uz vlakna razgrađuju se oksidacijskim putem i prelaze u nebojene ili topljive spojeve i ne mogu se u potpunosti drugačije ukloniti. Bjelančevine i neki drugi spojevi hidrolitički se razgrađuju i prelaze u topljive produkte pod utjecajem enzima kao biokatalizatora. Sve su to primarni procesi u pranju.

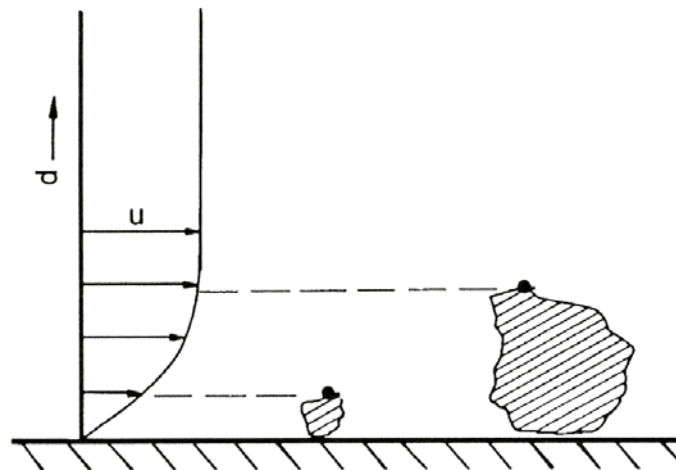
Istovremeno postoji mogućnost da se jedan dio uklonjenih nečistoća ponovno veže na druga mjesta na tekstilnom materijalu čime bi se dobilo određeno posivljenje. Zadatak je deterdženta da nečistoće zadrži emulgirane ili dispergirane u kupelji što se postiže uz tenzide, bildere i druge sastojke. Ovo su sekundarni procesi koji se, isto kao i primarni, moraju dobro provesti, da uspjeh pranja bude zadovoljavajući.

Pranje se regulira s četiri faktora a to su: kemija, mehanika, temperatura i vrijeme. U najnovije vrijeme nastoji se prati na što nižim temperaturama ponajviše radi toga jer se sve više peru tekstilni materijali iz sintetskih vlakana i njihovih mješavina s prirodnim vlaknima pa se pranjem na nižoj temperaturi izbjegava nastajanje nabora na materijalu. Osim toga pranjem na nižim temperaturama štedi se na vremenu i energiji. Kod pranja na 30°C potroši se oko 0,2 kWh električne energije, 1,0 kWh na 60°C, a na 90°C potrošak iznosi 1,9 kWh. Nagli skok potrošnje energije uzrokovan je visokim toplinskim kapacitetom vode. U idealnim uvjetima potrošnja električne energije za zagrijavanje 10 litara vode od 20°C do 90°C je 0,8 kWh. Učinkovitost pranja na nižim temperaturama postiže se povećanim udjelom neionskih tenzida, dodavanjem dvije do tri vrste enzima u deterdžent i primjenom aktivatora bijeljenja. Na taj način postižu se dobri učinci pranja na temperaturama od 30-40°C.

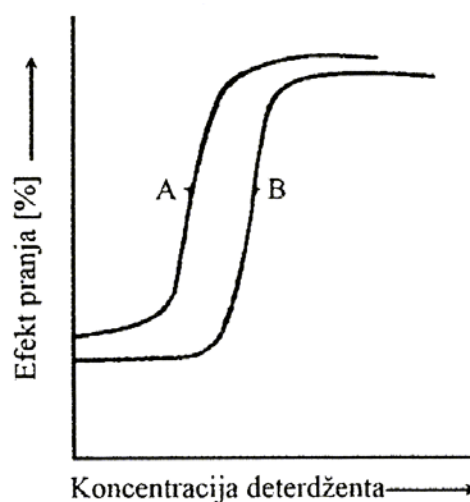
15.1. Primarni efekti

U pranju najvažnija uloga pripada vodi jer je ona medij u kome se pere. Voda istovremeno služi kao otapalo za vodotopljive nečistoće i najveći dio sastojaka deterdženata. Netopljivi sastojci deterdženata i netopljive nečistoće su u vodi fino dispergirane. Voda prenosi toplinsku energiju. Voskovi i masti na povišenoj temperaturi prelaze u tekuću fazu pa ih je lakše ukloniti. Osim toga, voda služi i kao prenosilac kinetičke energije (miješanje, cirkulacija, zagrijavanje). Zbog pokretanja vode, uzrokovanog mehaničkim i toplinskim

utjecajem, čestica nečistoće se otkine s vlakna i otplavi u kupelj. To prvenstveno vrijedi samo onda ako je čestica dovoljno velika da je može zahvatiti strujanje vode. Naime, s udaljenošću od površine vlakna raste jačina strujanja i neposredno uz površinu gotovo da nema strujanja i ako je čestica nečistoće manja od neke granične vrijednosti, strujanje je neće zahvatiti i ona će ostati vezana na površini (slika 4). Učinak djelovanja kinetičke energije (miješanje) prikazano je na slici 5. Vidljivo je da je uz jako miješanje u određenom području koncentracije potrebno mnogo manje deterdženata nego uz slabo miješanje.

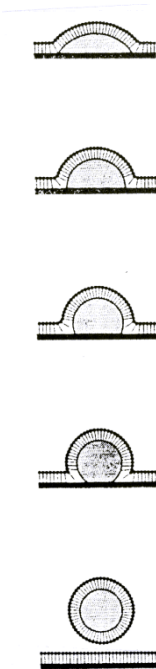


Slika 4. Pokretanje čestica nečistoće ovisno o njihovoj veličini i jakosti strujanja koja ovisi o udaljenosti od površine vlakna (d = udaljenost od površine vlakna; u = jakost strujanja)



Slika 5. Utjecaj miješanja na učinak pranja (A = jako miješanje; B = blago miješanje)

Fizikalno odvajanje hidrofobnih nečistoća s vlakna zbiva se zbog nespecifične adsorpcije tenzida na različitim graničnim površinama. Ako se uroni nauljeno vlakno u čistu vodu ništa se neće zbivati, no ako se uroni u otopinu tenzida onda se na jednakomjerno nauljenoj površini vlakna počnu formirati kapljice ulja. S vremenom te kapi poprimaju sve kuglastiji oblik. Dodirna površina ulja i vlakna se smanjuje i konačno se uz pomicanje vlakna kapi ulja otkinu s površine. Dolazi do adsorpcije molekula tenzida koje su orijentirane svojim hidrofobnim dijelom na vlakno i ulje tvoreći na njihovim površinama tanki film. Adhezija između vlakna i ulja se prekida i kapljice ulja se otkidaju s površine vlakna. Shematski prikaz močenja i otkidanja uljne nečistoće s vlakna prikazan je na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz močenja i otkidanja uljne nečistoće s vlakna

Uloga tenzida u ovom procesu je da otkine uljnu nečistoću s površine materijala, zatim da ju emulgira u kupelji i konačno da ju zadrži u kupelji tj. stabilizira nastalu emulziju. Zajedno s masnoćama uklanjaju se krute nečistoće koje su na njih vezane. Termoanalitička ispitivanja pokazuju da također i masti znatnim dijelom sadrže tekuće sastojke, a iznad 40°C većinom prelaze u tekuću fazu i za njihovo uklanjanje načelno vrijedi isti mehanizam kao i za ulja.

Proces močenja može se opisati Young-ovom jednažbom:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (1)$$

γ_{SA} - granična površinska napetost kruto/zrak [mN/m]

γ_{SL} - granična površinska napetost kruto/tekuće [mN/m]

γ_{LA} - granična površinska napetost tekuće/zrak [mN/m]

θ - kontaktni kut

Napetost močenja j definira se slijedećom jednažbom:

$$j = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos \theta \quad (2)$$

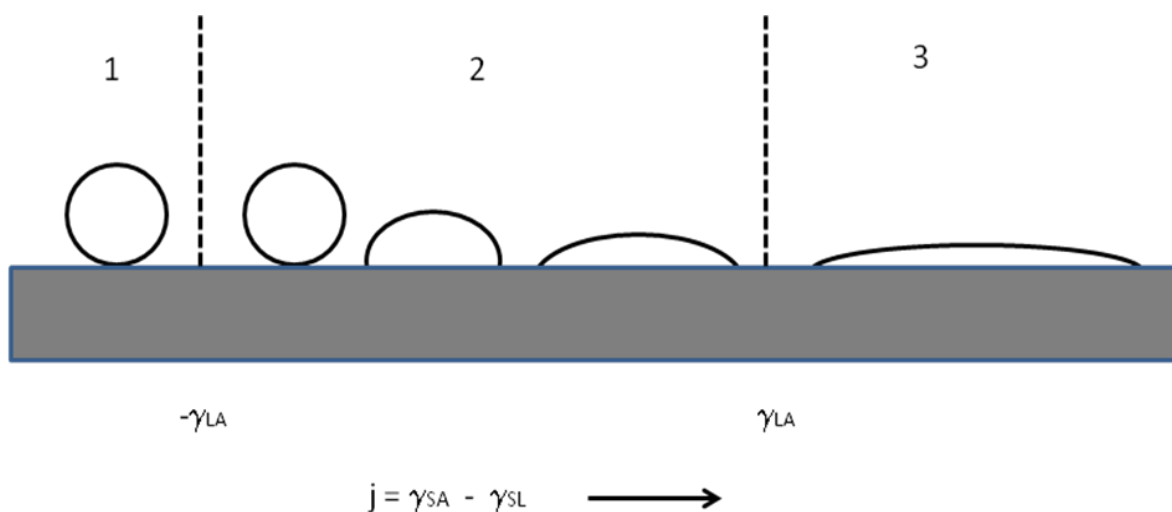
j - napetost močenja [mN/m]

Potpuno močenje krute tvari zbiva se samo kod spontanog širenja tekućine preko krute površine tj. za $\theta = 0$ odnosno $\cos \theta = 1$.

Jednažba (2) može se napisati i u transformiranom obliku

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (3)$$

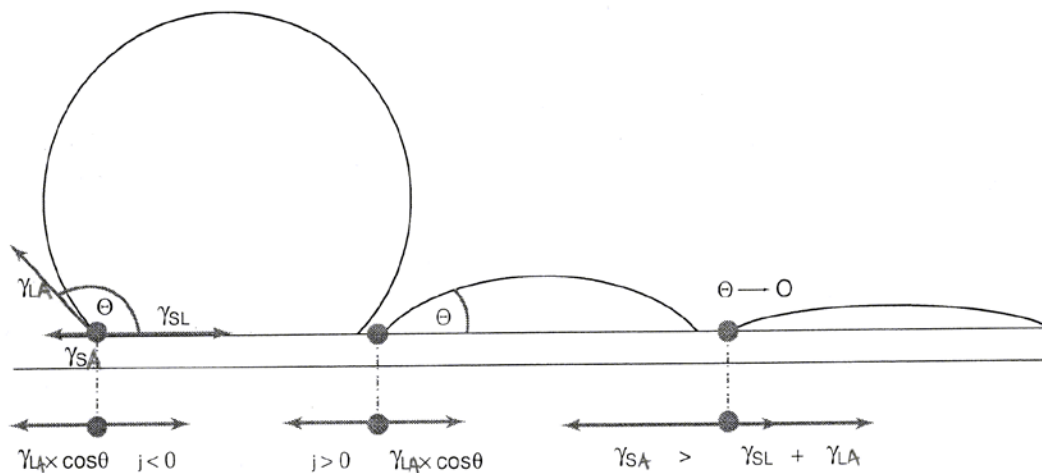
Proizlazi da je $\cos \theta = 1$ kad je $\gamma_{LA} = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$. U tom slučaju je kontaktni kut $\theta = 0^\circ$, a močenje je potpuno. Teoretski postoje tri područja močenja koja su prikazana na slici 7.



Slika 7. Područja močenja u ovisnosti o napetosti močenja, j .

U području 1 formira se potpuno kuglasta kap i vrijedi $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) \leq -\gamma_{LA}$. U području 2 formira se kap s određenim kontaktnim kutem $-1 < \cos \theta < 1$ (za $\cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$) i vrijedi $\gamma_{LA} > (\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) > -\gamma_{LA}$. U području 3 kap se slobodno širi preko površine i vrijedi $(\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) \geq \gamma_{LA}$.

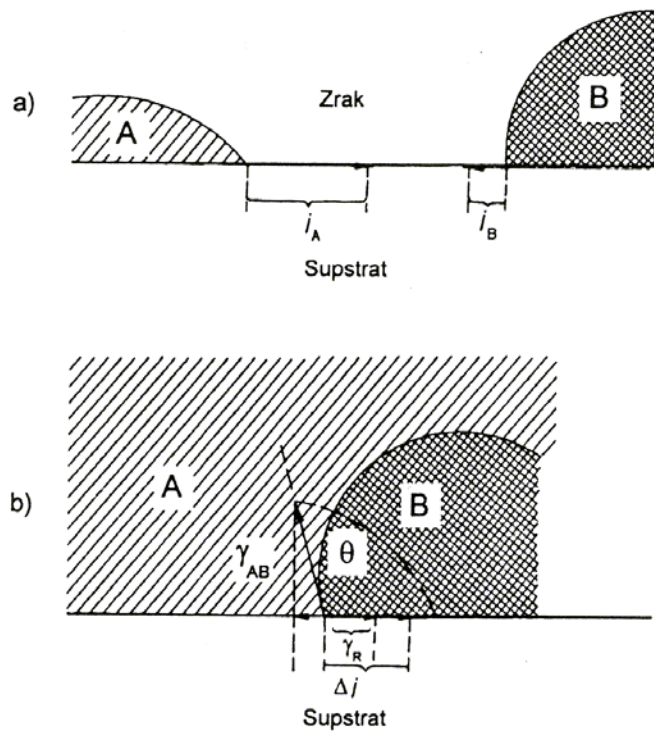
Također je na slici 8 je shematski prikazano močenje krute površine tekućinom.



Slika 8. Shema močenja krute površine

Granična vrijednost za $\cos \theta = 1$, odnosno $\theta = 0^\circ$ je konstanta čvrstog tijela i označava se kao kritična površinska napetost γ_c . To znači da će se preko površine krutog tijela spontano širiti samo tekućine s jednakom ili nižom površinskom napetosti od njegove granične površinske napetosti i moći će ga močiti. Vodene otopine tenzida lako će močiti sintetska vlakna jer ona imaju površinsku napetost iznad 35 mN/m, a površinska napetost otopina tenzida je oko 30 mN/m.

Kod uklanjanja masnoća treba uzeti u obzir da je dio površine vlakna prekriven masnim nečistoćama. Kupelj za pranje konkurira ovdje močenju s masnoćama kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Dvije tekućine na krutoj podlozi A) kupelj za pranje; B) uljna nečistoća; a) odvojene; b) u međusobnom kontaktu

Dođu li u dodir na krutoj površini dvije tekuće faze, kao npr. kupelj za pranje i uljna nečistoća tada na osnovnoj površini djeluju dvije napetosti močenja j_A i j_B . Istovremeno dvije tekućine imaju zajedničku graničnu površinu a na plohi dodira djeluje razlika napetosti močenja j_A i j_B , Δj koja se naziva napetost istiskivanja i djeluje uzduž linije dodira. Dodatno djeluje na osnovnoj površini sa suprotnim predznakom još i udio granične površinske napetosti γ_{AB} od veličine $\gamma_{AB} \cdot \cos \theta$ kod čega je θ kontaktni kut u uljnoj fazi B. Kao rezultirajuća sila dobiva se prema jednadžbi (4) definirana rubna ili kontaktna napetost γ_R koja djeluje u smjeru skidanja (uklanjanja) uljne kapi.

$$\gamma_R = \Delta j + \gamma_{AB} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

γ_R - kontaktna napetost

Δj - razlika napetosti močenja

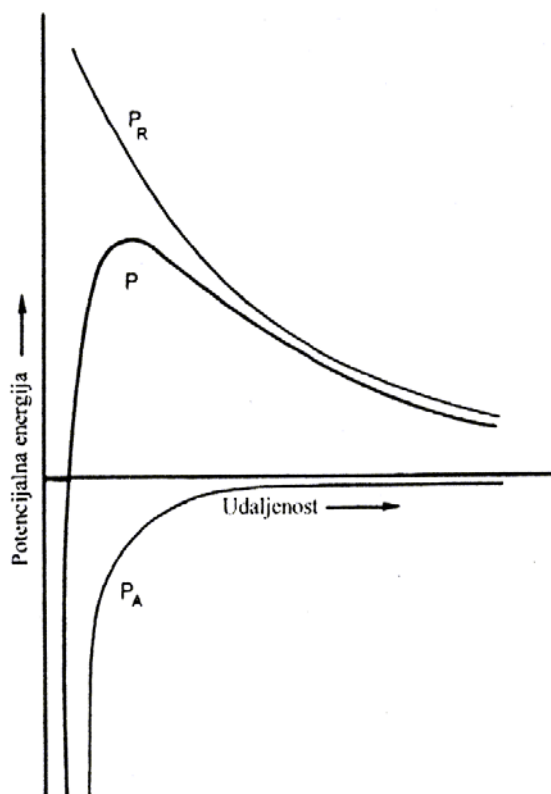
γ_{AB} - granična napetost

θ - kontaktni kut

Adsorpcijom tenzida iz faze A povećava se Δj , a γ_{AB} se smanjuje. Budući da je $\gamma_{AB} \times \cos\theta$ kod rubnog kontaktnog kuta većeg od 90° negativno, prema jednadžbi (4) oboje djeluje na povećanje kontaktne napetosti i samim time na jače potiskivanje uljne kapi. Površina koja je bila pokrivena uljem moći se vodom. Ovaj proces se pospješuje miješanjem.

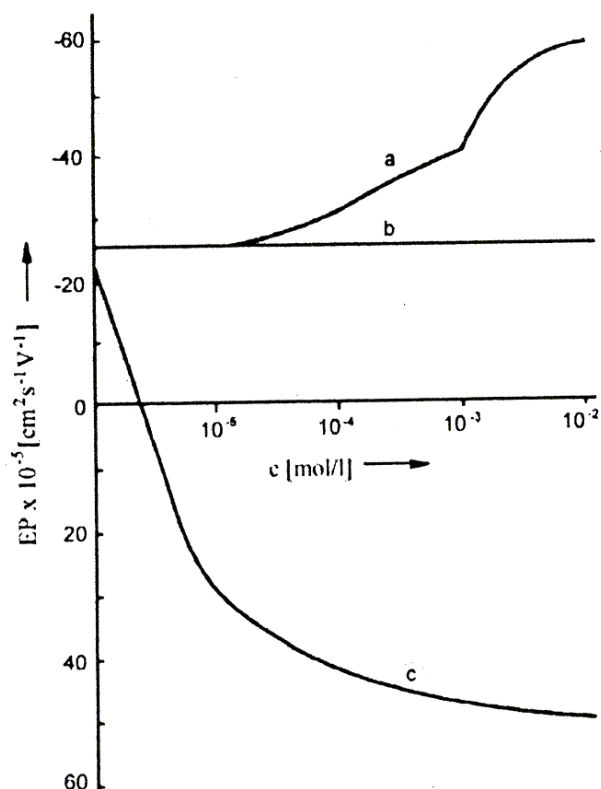
Istraživanja su pokazala da je smanjenje međupovršinske napetosti veće ako se upotrijebi mješavina anionskih i neionskih tenzida nego ako se upotrijebi samo jedan tenzid. Optimalni omjer anionski : neionski tenzid je 4 : 1. Time je postignuto njihovo sinergističko djelovanje i o tom treba voditi računa kod formulacije deterdženta. Ova pojava se tumači time što se kod prisutnosti samo anionskog tenzida negativno nabijene anionske skupine međusobno odbijaju i kod određene gustoće naboja daljnja adsorpcija se zaustavlja. Ako se između molekula anionskog tenzida ugrade molekule neionskog tenzida onda se odbojne sile smanje i ukupna adsorpcija tenzida se povećava.

Krute nečistoće drže se na površini vlakna van der Waals-London-ovim privlačnim silama. Za njihovo uklanjanje važne su kinetičke sile pokretanja čestica i električne sile odbijanja. Van der Waals-ove sile privlačenja P_A i električne sile odbijanja P_R daju zajedno rezultirajuću krivulju za potencijalnu energiju čestice nečistoće P kao funkciju njene udaljenosti od stjenke vlakna. Krivulja ima minimum i maksimum. Minimum leži u što je moguće većem približenju čestice vlaknu. Maksimum opet daje energetski brijeg ili barijeru koja mora biti prevladana, da bi se čestica odvojila od vlakna. Ovaj brijeg je to lakše postići što je elektrostatsko odbijanje vlakna i čestica prljavštine veće (slika 10).



Slika 10. Izračunata potencijalna energija privlačenja P_A i odbijanja P_R te rezultirajuća potencijalna energija čestice nečistoće kao funkcije udaljenosti čestice od stjenke vlakna

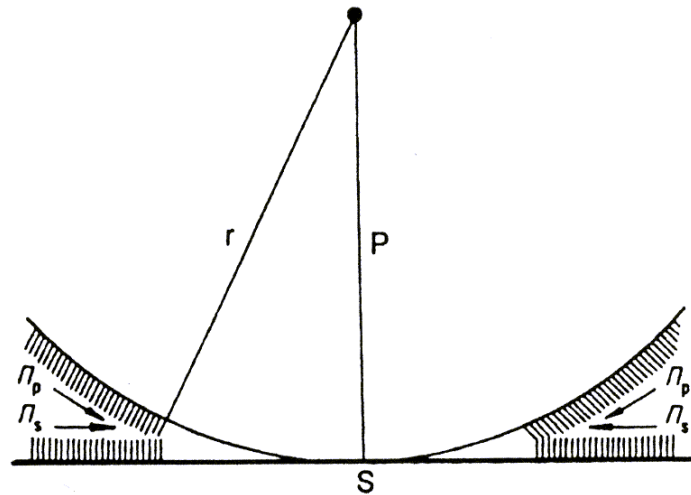
Dodatkom alkalija u kupelj povećava se učinak pranja, jer porastom pH kupelji, raste negativni naboj vlakana i čestica nečistoće. Anionski tenzidi adsorpcijom na vlakno i čestice nečistoće dodatno povećavaju negativni naboj i pomažu pri dispergiranju i zadržavanju nečistoća u kupelji. Kao mjera za površinski potencijal može se uzeti elektroforetska pokretljivost. Elektroforetska pokretljivost čestica čađe kao nečistoće u vodenim otopinama tenzida s istom hidrofobnom, ali različitim hidrofilnim skupinama prikazana je na slici 11.



Slika 11. Elektroforetska pokretljivost (EP) čestica čađe u otopinama različitih tenzida na 35 °C: a) $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ (anionski); b) $C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_9H$ (neionski); c) $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Cl$ (kationski)

Čađa ima negativan naboj, a anionski tenzidi ga adsorpcijom povećavaju i pokretljivost čestica čađe se povećava, a time i učinak pranja. Kationski tenzidi smanjuju elektroforetsku pokretljivost čestica i tek se kod viših koncentracija ponovno postiže visoka pokretljivost dovoljna za skidanje nečistoće. Unatoč tome oni se ne mogu upotrijebiti za pranje jer daju česticama pozitivan naboj, koji bi se poništio već kod prvog ispiranja i došlo bi do ponovnog taloženja (redepozicije) već uklonjenih čestica na drugim mjestima na vlaknu i do posivljenja. Neionski tenzidi ne djeluju na elektroforetsku pokretljivost, ali su ipak djelotvorni u pranju. Ovo se povezuje s njihovom velikom adsorpcijom na površinskom sloju koja je znatno veća od adsorpcije anionskih tenzida. Zbog jednakog naboja tekstilnog vlakna, čestice nečistoće i hidrofilne skupine tenzida mora se npr. kod adsorpcije natrijevog dodecil sulfata (anionskog tenzida) savladati veća potencijalna barijera nego pri adsorpciji neionskog tenzida.

Molekule tenzida se orijentiraju okomito pri adsorpciji na površinu vlakna i adsorpciji na čestice nečistoće koje su na vlaknu. Iz toga rezultira pritisak u pukotini na površinu između njih koji pomaže odvajanju čestice od vlakna. Zbog toga su i neionski tenzidi, iako nemaju naboja, u pranju djelotvorni.

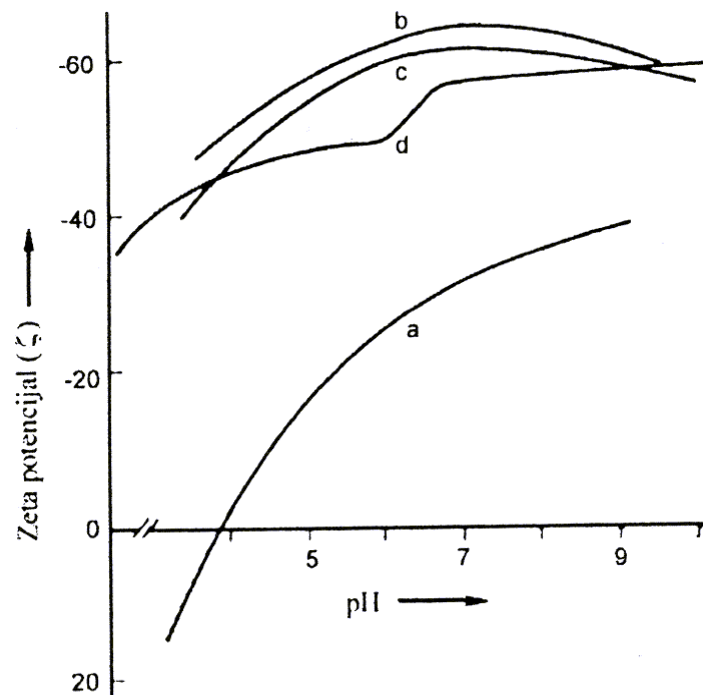


Slika 12. Shematski prikaz odvajanja kuglaste čestice od tvrde površine kao posljedica adsorpcije tenzida; S = površina, P = čestica, Π_s - pritisak sloja tenzida u pukotini na površinu i Π_p - pritisak sloja tenzida na česticu.

Anionski tenzidi svojom adsorpcijom povećavaju negativni naboj i elektrostatsko odbijanje čestice i vlakna. Najbolji se učinci dobivaju primjenom kombinacije obje vrste tenzida (anionskih i kationskih). Kod neionskih tenzida značajna je i hidratacija hidrofilnih skupina. Adsorbirane molekule tenzida su tako orijentirane da je hidrofilna skupina okrenuta prema vodenoj fazi. Zbog toga su i pigmenti i vlakno okruženi hidratnom ljuskom. Sklonost redepoziciji čestica nečistoće je smanjena jer voluminozna ljuska neionskih tenzida djeluje kao zaštitni plašt, a zbog adsorpcije anionskih tenzida povećava se elektrostatsko odbijanje čestica nečistoće i vlakna.

Za razliku od tenzida koji se nespecifično adsorbiraju na sve hidrofobne površine, sekvestranti se specifično vežu na površine koje imaju izrazitu lokaciju naboja, npr. na metalne okside i određena vlakna. Dolazi do kemisorpcije.

Promjena zeta- potencijala hematita djelovanjem raznih sekvestranata u ovisnosti o pH vrijednosti prikazana je na slici 13. Dobivaju se slični efekti kao i kod adsorpcije anionskih tenzida.



Slika 13. Zeta potencijal, ξ hematita kao funkcija pH na 25°C u prisutnosti raznih sekvestranata a) natrijev klorid; b) natrijev trifosfat; c) benzenheksakarboksilna kiselina; d) 1-hidroksietan-1,1 difosfonska kiselina; koncentracija aniona $2,5 \times 10^{-3}$ mol/l

Bilderi na bazi kompleksnog vezanja zamnoalkalijskih iona i iona teških metala, a isto tako i bilderi koji djeluju na principu ionske izmjene, imaju dodatno djelovanje. Oni mogu iz čestica nečistoća izvući metalne ione i na taj način čestice postaju šupljikave, lome se, čvrstoća vezanja za vlakno slabi i čestica se lakše odvaja. Osim toga omekšavaju vodu i reguliraju pH i tako pojačavaju učinak pranja te su bitni sastojci deterdženata.

15.2. Sekundarni efekti

Nečistoće skinute s tekstilnog materijala ostaju u kupelji tijekom pranja. Tekstilije se kroz izvjesno vrijeme peru u nečistoj kupelji, a to osobito vrijedi u perilicama. Nužno je da se nečistoće zadrže u kupelji i da se spriječi njihovo ponovno taloženje ili redepozicija na drugim mjestima što bi uzrokovalo posivljenje tekstilija. Tenzidi, stvarajući površinski sloj na česticama uklonjenih nečistoća i kapljicama masnoće djeluju kao stabilizatori nastale disperzije i emulzije te tako sprečavaju ponovno taloženje na vlakno, tim više što je i površina vlakna zasićena slojem tenzida.

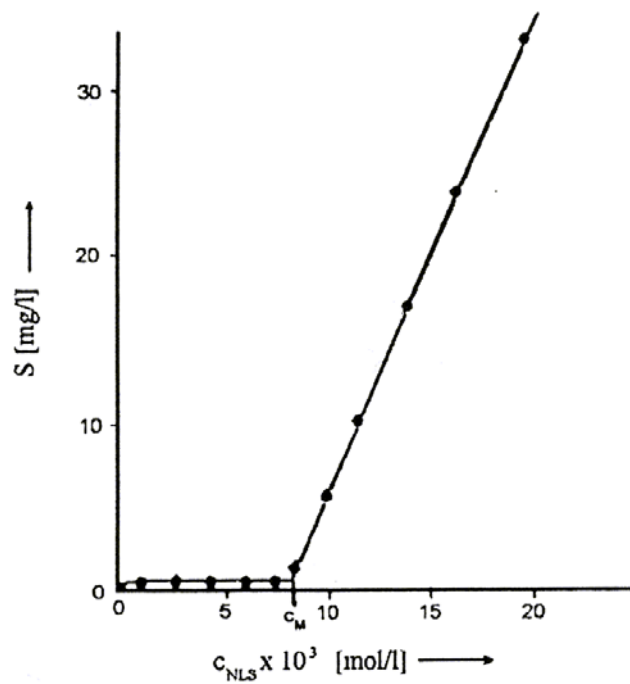
Taloženje sprečava i dodatno elektronegativno nabijanja nečistoće i vlakna čemu doprinose i bilderi. Inhibitori posivljenja ili nosioci nečistoća imaju također bitnu ulogu u sekundarnim učincima pranja jer čisto fizički sprečavaju taloženje nečistoća na vlakna. Posebno je osjetljivo pitanje pranja obojenog rublja nepostojanih obojenja, osobito ako se obojeno rublje pere zajedno s bijelim rubljem te o tome treba voditi brigu kod formulacija deterdženata za pranje obojenog rublja tzv. *Color deterdženata*. Postoji opasnost da skinute čestice bojila pređu na druga mjesta na vlaknu i da ih oboje. Čestice uklonjenog bojila potrebno je svakako zadržati u kupelji. To se dobrim dijelom postiže solubilizacijom.

Mnogi spojevi koje su u vodi netopljivi kao, npr. mnoga bojila, mogu se otopiti u micelarnoj otopini tenzida u vodi. Ova pojava naziva se solubilizacija, a spoj koji se na taj način otapa solubilizat. Solubilizacija je moguća samo pri koncentracijama tenzida koje su veće od kritične micelarne koncentracije (KMK) tj. samo u prisutnosti micela tenzida. Za svaku koncentraciju tenzida postoji neka maksimalna koncentracija solubilizata koja može biti prihvaćena od strane micelarne otopine. Solubilizacija ovisi o konstituciji tenzida i o veličini molekula solubilizata.

Kao primjer je prikazana solubilizacija slabo topljivog bojila Orange OT (C.I. Solvent Orange 2) u vodenim otopinama natrijevog dodecil sulfata (slika 14).

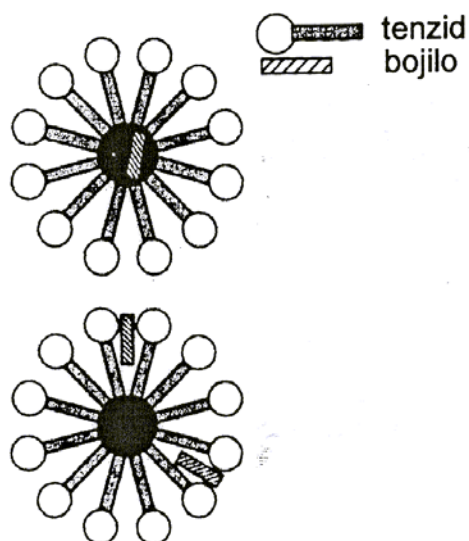


Vidljivo je da se topljivost bojila praktički ne povećava s povećanjem koncentracije tenzida sve do postizanja kritične micelarne koncentracije (KMK), a zatim daljnjim povećanjem koncentracije tenzida naglo raste.



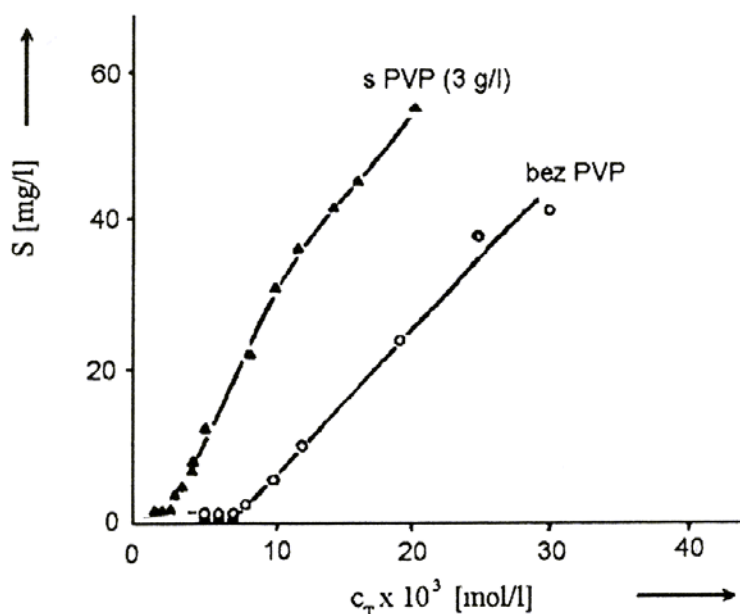
Slika 14. Solubilizacija, S , bojila Orange OT (C.I. Solvent Orange 2) u vodenim otopinama natrijevog dodecil sulfata na temperaturi od 25°C.

Molekule bojila se mogu ugraditi u unutrašnjost micela ili se ugrađuju u sloju između molekula tenzida kako je prikazano na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz moguće ugradnje molekula bojila u kuglaste micelle

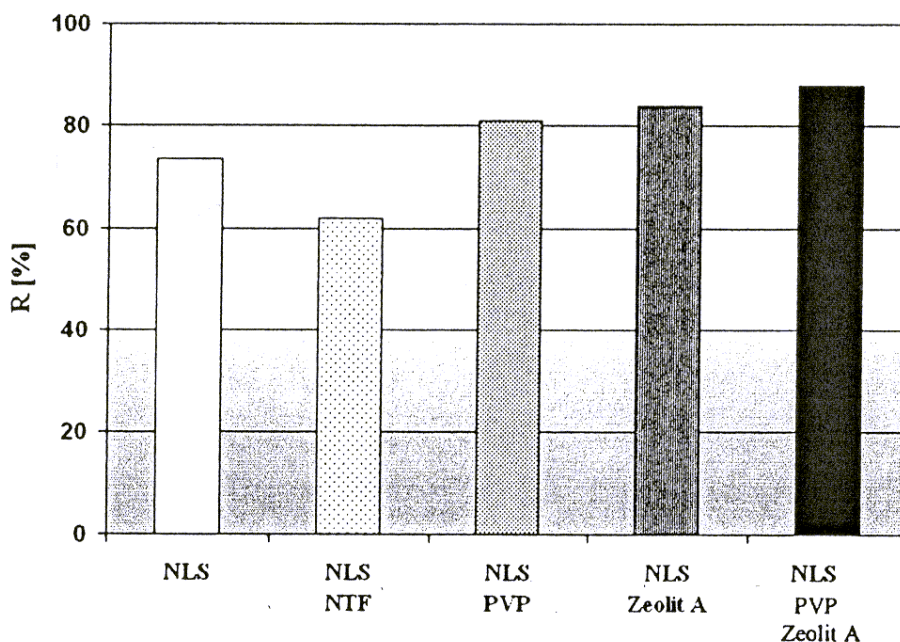
Brzina solubilizacije je vrlo značajna, jer se bojilo mora solubilizirati u tijeku procesa pranja. Nađeno je da brzina solubilizacije raste s temperaturom, a u otopinama neionskih tenzida najpovoljnije temperature za solubilizaciju su neposredno ispod točke zamućenja. Solubilizacija odnosno ugradnja solubilizata u micelle se zbiva samo u otopinama tenzida iznad KMK. No ipak je nađeno da se u vodenim otopinama anionskih tenzida solubilizacija značajno pojačava dodatkom nekih polimera, npr. polivinilpirolidona (PVP) koji mogu imati uzajamno djelovanje kako s bojilima tj. sa solubilizatom tako i s tenzidima. Primjer za to je solubilizacija teško topljivog bojila Orange OT u otopinama natrijevog dodecil sulfata.



Slika 16. Solubilizacija, S, bojila Orange OT u otopinama natrijevog dodecil sulfata (NLS) s dodatkom i bez dodatka polivinilpirolidona (PVP)

Dodatkom polivinilpirolidona solubilizacija počinje već kod vrlo malih koncentracija tenzida daleko ispod kritične micelarne koncentracije. Ova činjenica ukazuje da se ovdje ne radi o uobičajenoj solubilizaciji u micelama tenzida. Otopine polimera bez tenzida nemaju solubilizirajući efekt, pa prema tome to znači da kompleksi polimera i tenzida imaju micelama slična svojstva i zato mogu solubilizirati molekule bojila. Za razliku od anionskih tenzida, neionski tenzidi nemaju međudjelovanje s polimerom. Iz toga proizlazi da su kemijska struktura i svojstva tenzida tj. tip tenzida od presudnog značaja za solubilizaciju, pa prema tome i stabilizaciju u bojila u kupelji.

Veliku važnost za vezanje bojila imaju i bilderi. Nađeno je da zbog velike aktivne površine bilderi na bazi zeolita A imaju vrlo pozitivne učinke, dok bilderi na bazi trifosfata djeluju negativno. Remisija svjetla s bijele tkanine prane u istoj kupelji s obojenom tkaninom uvijek s istim tenzidom ali s različitim kombinacijama bildera i polivinilpirolidina prikazana je na slici 17.



Slika 17. Remisija svjetla, R, s bijele tkanine prane u istoj kupelji uz iste uvjete pranja s pamukom obojanom bojilom C.I. Direct Red s 95. Koncentracije bildera i polimera: natrijev dodecil sulfat (NLS) 0,5 g/l; natrijev trifosfat (NTF) 3 g/l; polivinilpirolidon (PVP) 0,3 g/l i zeolit A 0,5 g/l.

Vidljivo je da zeolit A i polimer (PVP) imaju vrlo povoljan učinak vezanja bojila za razliku od trifosfata (NTF). Osim tenzida i bildera važnu ulogu u sprečavanju prijelaza bojila na druga vlakna imaju i nosioci nečistoća jer oni na svojoj površini zadržavaju dio eventualno skinutog bojila.

16. LITERATURA

1. E. Smulders, Laundry Detergents, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
2. I. Soljačić, T. Pušić, Njega Tekstila, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-Tehnološki Fakultet, Zagreb, 2005.
3. R. J. Farn, Chemistry and Technology of Surfactants, Blackwell Publishing, Oxford, 2006.