

Ekotoksikologija otpada u kemijskom čišćenju

Krivec, Tanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:047982>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Završni rad
EKOTOKSIKOLOGIJA OTAPALA U KEMIJSKOM
ČIŠĆENJU

Tanja Krivec

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAVOD ZA PRIMIJENJENJU KEMIJU

Završni rad
EKOTOKSIKOLOGIJA OTAPALA U KEMIJSKOM
ČIŠĆENJU

MENTOR:
prof. dr. sc. GORDANA PAVLOVIĆ

STUDENT:
TANJA KRIVEC, 9555,TKME

Zagreb, rujan 2017.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,

Zavod za primijenjenu kemiju

Broj stranica: 30

Broj tablica: 5

Broj slika: 20

Članovi povjerenstva:

- prof. dr. sc. Gordana Pavlović
- prof. dr. sc. Livio Racané
- prof. dr. sc. Tanja Pušić
- doc. dr. dr. sc. mag. dipl. ing. Iva Rezić

Datum obrane rada: 13. 9. 2017.

Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu, Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za primjenjenu kemiju pod vodstvom mentorice prof.dr.sc. Gordane Pavlović.

ZAHVALA

Ovim putem se zahvaljujem mentorici prof.dr.sc. Gordani Pavlović koja mi je pomogla svojim stručnim savjetima pri izradi ovog završnog rada, hvala na uloženom vremenu i trudu.

Također, zahvaljujem se mami, tati i bratu na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i pomoći.

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. OTAPALA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE.....	3
3. UGLJIKOVODICI KAO OTAPALA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE.....	6
3.1. Terpentinsko ulje.....	7
3.2. Benzen i toluen.....	8
3.3. Benzin.....	10
4. HALOGENIRANI UGLJIKOVODICI KAO OTAPALA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE.....	11
4.1. Tetrakloretan.....	11
4.2. Trikloretilen.....	12
4.3. Perkloretilen, PER.....	14
4.4. Tetraklormetan, TETRA.....	16
4.5. Trikloretan.....	17
4.6. Fluorklorugljikovodici, FREONI.....	18
5. UGLJIKOVODIKOVA OTAPALA, UVO.....	18
6. TEKUĆI UGLJIKOV DIOKSID.....	19
7. NOVIJA OTAPALA.....	20
8. MOKRO ČIŠĆENJE KAO EKOLOŠKA ZAMJENA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE.....	23
9. ZAKLJUČAK.....	25
10. LITERATURA.....	27
11. POPIS SLIKA I TABLICA.....	28
12. ŽIVOTOPIS.....	30

SAŽETAK

Rad „Ekotoksikologija otapala u kemijskom čišćenju“ ukratko razmatra proces kemijskog čišćenja, vrste otapala koje se u procesu koriste te utjecaj otapala na okoliš i na zdravlje čovjeka.

U radu su opisani početci procesa kemijskog čišćenja, od čišćenja terpentinskim uljem pa sve do novijih otapala današnjice - „Green earth-a“, SolvonK4 i mokrog čišćenja kao ekološke zamjene za kemijsko čišćenje.

Svako otapalo opisano je kemijskom strukturom te je za svako otapalo posebno navedeno njihovo ekotoksikološko djelovanje.

Ključne riječi: *kemijsko čišćenje, otapala, ekotoksikologija, mokro čišćenje*

1.UVOD

Cilj ovo rada je predstaviti proces kemijskog čišćenja, otapala pomoću kojih se obavlja kemijsko čišćenje, njihov kemijski sastav te utjecaj na okoliš odnosno ljude. Kemijsko čišćenje je proces pranja u nevodnim, najčešće organskim otapalima uz dodatak pojačivača. [1] Otapalo je kapljevinna koja može otapati različite tvari, u širem smislu, u otapalo se može ubrojiti kemijski reagens koji kemijskom reakcijom prevodi čvrste tvari u otopine. U kemijskim laboratorijima i u industriji za otapanje masti, ulja i smola koriste se različiti ugljikovodici, alkoholi, esteri, acetoni, trikloretilen, benzen. Kemijsko čišćenje još se naziva i suho čišćenje. Razlika između pranja i kemijskog čišćenja je u tome što se u procesu kemijskog čišćenja masti otapaju, a zajedno s mastima uklanjaju se i ostale prljavštine s tekstila. U procesu pranja masne prljavštine uklanjaju se emulgiranjem, a vodotopive se otapaju. Organska otapala koja se koriste u procesima kemijskog čišćenja imaju nižu površinsku napetost od vode, dipolni moment im je nizak ili čak jednak nuli. Zbog toga molekule otapala brzo kvase tekstilije, prodiru unutar i između tekstilnih vlakana te brže odvede sa sobom otopljene i dispergirane prljavštine pa je cijeli proces kemijskog čišćenja mnogo brži od procesa pranja. Otapalo ne prodire u vlakno poput vode, čime se izbjegava moguće bubrenje i skupljanje vlakana. [1] Svaki odjevni predmet se prije kemijskog čišćenja pregledava te se odjevni predmeti razvrstavaju prema boji, vrsti tkanine i masi, a mrlje i razna zaprljanja se predobrađuju. Također, kemijsko čišćenje se uvijek provodi u stroju u zatvorenom sustavu jer su otapala toksična, neka od njih i zapaljiva te lako hlapljiva. Otapalo se nakon procesa kemijskog čišćenja uklanja iz odjavnog predmeta centrifugiranjem te sušenjem.

U ovom radu bavit ćemo se i ekotoksikologijom organskih otapala pa je važno definirati pojam ekotoksikologije. Pojam ekotoksikologije spominje se od 1969. godine, a uveo ga je Rene Truhaut, francuski toksikolog, predsjednik odjela za toksikologiju na Medicinskom fakultetu u Parizu. To je znanost koja proučava utjecaj ksenobiotika na ekosistem, na sve žive organizme te odnos prema neživoj tvari.[2] Ksenobiotik je svaka stvar koju nalazimo unutar organizma, a koja se obično ne proizvodi unutar organizma. U ksenobiotike se svrstavaju također i lijekovi (npr. antibiotici). Ekotoksikologija je interdisciplinarno

područje toksikologije i ekofiziologije, proučava djelovanje različitih čimbenika na funkciju stanica, tkiva i organizma.

Ekotoksikologija uključuje brojna područja znanosti kao što su ekologija, kemija, epidemiologija, toksikologija. Također, postoji i niz sličnih definicija:

- Znanost koja predviđa učinke potencijalno toksičnih tvari na prirodne ekosustave i nenamjenske vrste.[2]
- Znanost o toksičnim tvarima u okolišu i njihovom utjecaju na žive organizme.[2]

2. OTAPALA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE

Kao što je već navedeno, otapalo je medij u kojem se provodi kemijsko čišćenje. U otapalima je bitno smanjena bubrivost vlakana. Otapala da bi bila prikladna za uporabu moraju zadovoljiti niz zahtjeva. Neki od zahtjeva su: otapalo mora biti ekološki neopasno, netoksično, mora se lako nabaviti uz relativno nisku cijenu, mora biti kemijski inertno prema vlaknima, kemikalijama te uređajima koji se primjenjuju u kemijskom čišćenju, otapalo mora biti stabilno, nezapaljivo i neeksplozivno, mora imati povoljnu temperaturu ledišta i vrelišta, mora se slabo miješati s vodom te rukovanje u primjeni mora biti jednostavno. Istraživanja na pronalasku optimalnog otapala sve više su intenzivna u posljednje vrijeme jer se postavljaju sve veći zahtjevi koji uključuju očuvanje zdravlja radnika, očuvanje okoliša te uštedu energije. Postoje tri glavne skupine u koje se dijele otapala, obzirom na specifična međudjelovanja otapala s otopljenom i neotopljenom fazom. [4] Prva skupina su apolarna aprotonska otapala u koju spadaju ugljikovodici, tekući ugljikov dioksid, halogeni ugljikovodici. Dakle, to su otapala koja nemaju donora vodikovih veza. Druga skupina otapala nazivaju se polarna aprotonska otapala i oni također nemaju donora vodikovih veza, a u ovu skupinu spadaju dimetilacetamid, dimetilformamid, aceton. Treća skupina otapala sadrži donore vodikovih veza, a nazivaju se polarna protionska otapala i to su voda, alkohol, karboksilne kiseline, amonijak. [1] (Tab.1.)

Tab.1. Podjela otapala

NAZIV SKUPINE	OTAPALA
apolarna aprotionska otapala	ugljikovodici, tekući ugljikov dioksid, halogeni ugljikovodici
polarna aprotionska otapala	dimetilacetamid, dimetilformamid, aceton
polarna protionska otapala	voda, alkohol, karboksilne kiseline, amonijak

Obzirom na mehanizam njihovog djelovanja najpovoljnija su polarna protionska otapala, ali danas se za kemijsko čišćenje najviše upotrebljavaju apolarna aprotionska otapala. Polarna protionska otapala ne primjenjuju se zbog toga što ne postoji mogućnost ekonomski opravdane regeneracije.

Moć otapanja teških masnih nečistoća izražava se kauri-butanol (KB) vrijednošću (Tab.2.). Kauri-butanol vrijednost predstavlja maksimalni iznos pojedinog otapala koji može biti dodan određenoj količini otopine kauri (fosilne) smole u butanolu do točke zamućenja. Kauri-butanol vrijednost otapala odgovara volumenu otapala u mililitrima koji je potreban da zamuti 20 grama standardne otopine kauri smole u *n*-butil alkoholu pri temperaturi od 25°C. [1] Otopina je bistra samo do određenog razrjeđenja s otapalom, a što je otapalo jače više ga se može dodati do zamućenja. Optimalnu kauri-butanol vrijednost ima perkloretilen, ona iznosi 22. Zbog toga je najviše upotrebljavano otapalo. Što je KB vrijednost veća to je otapalo agresivnije. Jača otapala izazivaju oštećenje vlakana i skidanje boje. Blaža otapala teže čiste te je potrebno duže vrijeme čišćenja. [1]

Tab.2. KB vrijednosti nekih organskih otapala [1]

OTAPALO	KB VRIJEDNOST
Metilen klorid	136
Trikloretilen	129
1,1,1 Trikloretan	124
Benzen	107
Perkloretilen	92
Stoddard otapalo	33
Ugljikovodikova otapala (UVO)	27-45

Bitno je napomenuti i toksičnost otapala. Toksičnost je stupanj u kojem tvar može uzrokovati oštećenja, a to je važan čimbenik koji pokazuje o dozvoljenoj primjenjivosti pojedinih otapala. MDK odnosno maksimalno dopuštena koncentracija štetnih para, plinova i aerosoli pri temperaturi od 20°C i tlaku od 1013 mbara u zraku radnih prostorija koje ne oštećuju zdravlje pri svakodnevnoj osmosatnoj izloženosti čovjeka (Tab.3.). Vrlo je značajna vrijednost te mora biti strogo kontrolirana u radnim pogonima. Izražava se u cm^3/m^3 . Otapalo s većom vrijednosti MDK u pravilu je manje štetno, međutim otapalo s višom vrijednosti MDK ukoliko ima veću hlapivost u praksi može biti otrovnije. Brojčano iskazane vrijednosti MDK su dva do tri puta manje od koncentracija i doza koje izazivaju kronično oboljenje. One su indeks sigurnosti koji je neophodan zbog različite individualne osjetljivosti organizma na pojedine tvari u radnom okruženju. Izrada listi MDK vrijednosti vrši se na osnovu eksperimenata na životinjama i ljudima. To je veoma složen i skup proces koji je najčešće dostupan samo ekonomski najrazvijenijim zemljama svijeta, dok manje razvijene zemlje ne vrše istraživanja već prihvaćaju važeće norme ili one koje predloži Svjetska zdravstvena organizacija (WHO). Važna vrijednost je i KDK odnosno kratkotrajno dopuštene koncentracije (Tab.3.).

To je koncentracija štetnih tvari kojoj osobe mogu biti izložene bez opasnosti za oštećenje zdravlja kroz maksimalno petnaest minuta i ne smije se ponoviti više od četiri puta tijekom

radnog vremena, a između dvije izloženosti toj koncentraciji mora proći najmanje šezdeset minuta. Također se izražava u mg/m^3 .

Tab.3. MDK i KDK štetnih tvari u radnim prostorima [1]

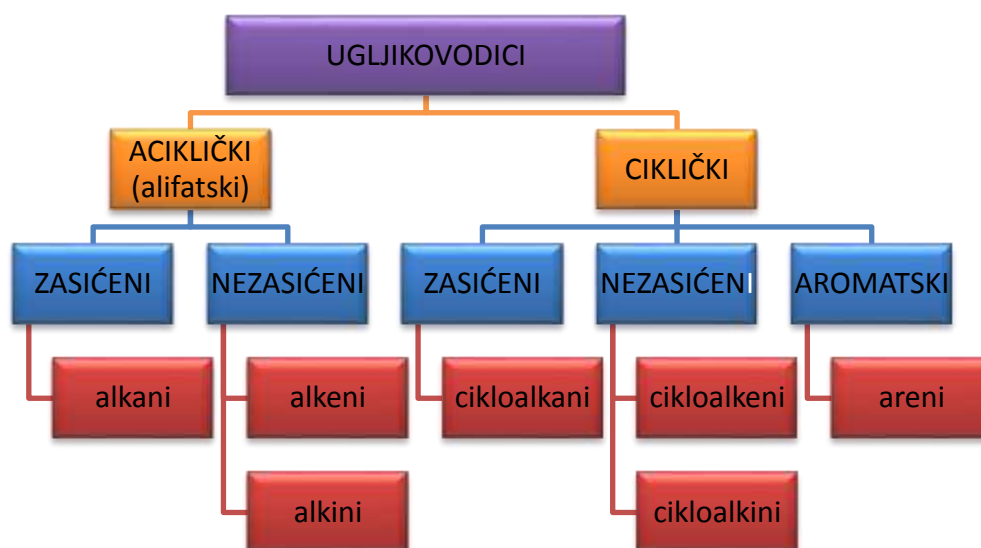
OTAPALO	MDK (ppm)	MDK (mg/m^3)	KDK (ppm)	KDK (mg/m^3)
Benzen	5		15	-
Benzin	500	1500	-	-
Fozgen	0,1	0,4	-	-
Izoheptan	500	2000	-	-
Terpentinsko ulje	100	560	-	-
Tetrahidrofuran	200	590	250	735
Tetraklor ugljik	5	30	-	-
Tetrakloretilen	50	345	200	1340
1,1,1-Trikloretan	200	1080	450	2450
Triklouretilen	50	270	200	1080
Triklorfluormetan	1000	5600	-	-
Trikloroctena kiselina	1	7	-	-
Ugljikov(IV) oksid	5000	9000	30 000	54 000

3. UGLJIKOVODICI

Ugljikovodici su kemijski spojevi ugljika i vodika. Dije se na: acikličke (alifatske) gdje atomi ugljika čine lančane molekule, cikličke gdje atomi ugljika čine prstenaste molekule, karbocikličke gdje je prsten građen samo od ugljikovih atoma i heterocikličke gdje u prstenu postoje i drugi atomi osim atoma ugljika (npr. dušik, sumpor,...). Aciklički ugljikovodici se još dijele na zasićene-alkane (atomi ugljika vezani su jednostrukim kovalentnim vezama) te nezasićene-alkene i alkine (osim jednostruke veze, između atoma

ugljika postoje dvostruke i trostruke kovalentne veze). Ciklički ugljikovodici se još dijele na: zasićene-cikloalkane (atomi ugljika vezani su jednostrukom kovalentnom vezom), nezasićene-cikloalkeni i cikloalkini (atomi ugljika osim jednostrukim vezama, vezani su dvostrukim ili trostrukim kovalentnim vezama) i aromatski-areni. [3] (Tab.4.)

Tab.4. Podjela ugljikovodika



3.1.TERPENTINSKO ULJE

1825. godine bojadiser Jolly Belin u svojoj radionici u Parizu prvi put je oprao odjevni predmet u terpentinskom ulju te je time ukazao da se pranje tekstilija može obavljati, ne samo u vodi, već i u drugim tekućinama. Pretpostavlja se da je Belin odjeću namakao u bačvi napunjenoj terpentinskim uljem te je četkom na daski s valovitim plehom takozvanoj rifljači trljao mjesta na kojima su zaostale mrlje. Ispiranje se vršilo u drugoj bačvi u čistoj terpentinskoj kupelji. [1] Kasnije je taj postupak nazvan francusko pranje i može se reći da su time postavljeni prvi temelji za kasniji razvoj kemijskog čišćenja. Terpentinsko ulje je bistro eterično ulje, karakterističnog mirisa po borovoj smoli. Bezbojna je, hlapljiva, kremasta i aromatična tekućina. Dobiva se destilacijom sirovog terpentina s pomoću vodene pare. Glavni sastojak je pinem ($C_{10}H_{16}$), diciklički terpen iz kojeg se dobiva kamfor

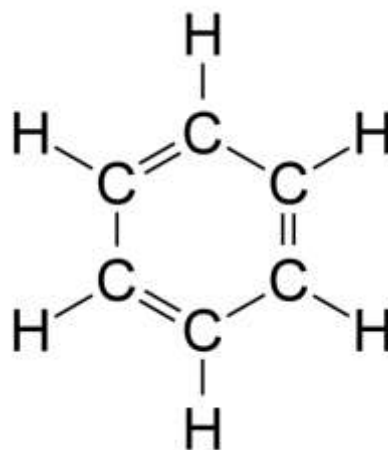
(C₁₀H₁₆O). Terpentinsko ulje nije opasno za zdravlje, međutim nakon čišćenja terpentinskim uljem zaostajao je specifični miris na tekstilijama. Stoga je zamijenjen benzenom. Još neki od razloga su: bolja moć otapanja masnih mrlja i niža cijena.

3.2. BENZEN I TOLUEN

Dakle, 1840. godine na tržištu se pojavljuje benzen (Sl.1.). Čišćenje benzenom u Njemačkoj su prozvali kemijskim pranjem, a kasnije kemijskim čišćenjem. Benzen je najjednostavniji aromatski ugljikovodik. Molekulska formula mu je C₆H₆. Dobiva se kao nusprodukt pri proizvodnji plina i koksa iz katrana kamenog ugljena, sintezom tri molekule etina (acetilena, C₂H₂) prema jednadžbi:



te se još dobiva dekarboksilacijom benzojeve kiseline.



Sl.1. Strukturna formula benzena

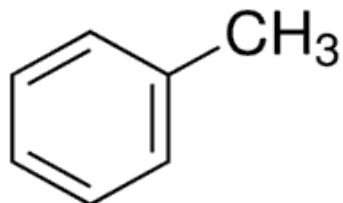
Bezbojna je, lako hlapljiva, zapaljiva i otrovna tekućina. Prema brojevnom omjeru atoma ugljika i vodika nezasićeni je ugljikovodik, ali se prema kemijskim svojstvima od njih

znatno razlikuje. Po nekim svojstvima sličan je zasićenim ugljikovodicima, a ta su svojstva burna reakcija sa sumpornom i dušičnom kiselinom te postojanost prema oksidima. U vodi je netopljiv, ali se dobro otapa u mnogim organskim otapalima, te dobro otapa masti, ulja, smole i boje. Kao što je već navedeno, otrovan je, kronično izlaganje kod životinja uzrokuje kancerogena oboljenja, najčešće leukemiju. Također, može izazvati nasljedna genetska oštećenja, opasnost od teških ozljeda zdravlja udisanjem, u dodiru s kožom i ako se proguta i može nadražiti kožu i oči. Posebno su otrovne njegove pare. Lako je zapaljiv, a pomiješan sa zrakom stvara eksplozivnu smjesu. Znakovi opasnosti za benzen su: visoko zapaljivo i otrovno. [4] (Sl.2.)



Sl.2. Znakovi opasnosti za benzen

Upravo zbog svega navedenog u mnogim ga industrijskim procesima zamjenjuju ga njegovi derivati koji nisu toliko kancerogeni, naprimjer toluen (Sl.3.). Toluen je po svojstvima sličan benzenu, ali je manje opasan od benzena. Molekulska formula toluena je $C_6H_5CH_3$. Oznaka o otrovnosti je relativno blaga pa se pretpostavlja da će toluen sljedećih godina proći značajna istraživanja toksikoloških svojstava. Manje je hlapljiv od benzena, bezbojan je i zapaljiv. Dobiva se ekstrakcijom ili destilacijom benzina, suhom destilacijom kamenog ugljena i frakcijskom destilacijom katrana kamenog ugljena. Njegov MDK za zrak iznosi 200 ppm-a, a KDK iznosi 500 ppm-a. Obzirom na široku primjenu javlja se kao onečišćenje okoliša te onečišćenje vode. [4]



Sl.3. Strukturna formula toluena

3.3. BENZIN

U pedesetim godinama devetnaestog stoljeća benzen je zamijenjen benzinom. Benzin se dobiva krekiranjem¹ ugljikovodika s visokim vrelištem. Po kemijskom sastavu to je kapljevita smjesa lakohlapljivih tekućih ugljikovodika. Sastavljen je iz alifatskih ugljikovodika između C₄ do C₁₂ atoma u molekuli. Dijele se na lake benzine i teške benzine. Laki benzini blaga su otapala, upotrebljavaju se za čišćenje osjetljivijih tekstilija, ali teško skidaju teške nečistoće. Lako su zapaljivi pa je pri čišćenju često dolazilo do eksplozija. Zbog toga su postepeno zamijenjeni teškim benzinima koji su manje eksplozivni pa su opasnosti od nesreća bile manje. [1] Moć uklanjanja teških prljavština bolja je kod teških nego kod lakih benzina. Važno je napomenuti da benzin djeluje anestetski i može izazvati dermatitis. Tahikardija, vrtoglavica, tahipneja² te gubitak svijesti glavni su simptomi trovanja benzinom. Dugotrajna izloženost benzinskim parama može dovesti do konjunktivitisa i može izazvati oštećenja pluća, ako se proguta. Štetno djeluje na organizme u vodi i može dugotrajno štetno djelovati u vodi. Znakovi opasnosti za benzin su: otrovno, vrlo lako zapaljivo i opasno za okoliš. [4] (Sl.4.)

¹ Proces kojim se složene organske molekule ili dugolančani ugljikovodici, cijepanjem ugljik-ugljik veze u kompleksnim molekulama, razbijaju na jednostavnije molekule s manjim brojem ugljikovih atoma

² Ubrzano plitko disanje, bez većeg povećanja respiratornog volumena



Sl.4. Znakovi opasnosti za benzin

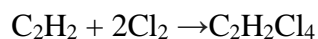
4. HALOGENIRANI UGLJIKOVODICI

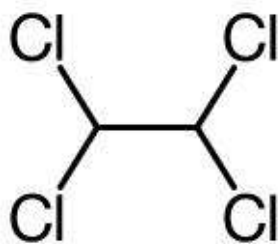
Halogeniranje je kemijska reakcija kojom se atom nekog halogenog elementa uvodi u molekulu organskog spoja zamjenom za vodikov atom ili hidroksilnu skupinu. Najvažnija halogenacija je kloriranje, to jest uvođenje klorova atoma u molekulu organskog spoja. Klorirani ugljikovodici pojavljuju se nakon benzina kao otapala u kemijskom čišćenju. Prednost kloriranih otapala je da nisu zapaljiva, a daju dobre učinke čišćenja jako zaprljanog tekstila.

Prvo je sintetiziran tetrakloretan, formule $C_2H_2Cl_4$. Zatim trikloretilen, formule C_2HCl_3 , a nešto kasnije i perkloretilen, formule C_2Cl_4 .

4.1.TETRAKLORETAN

Tetrakloretan najjače je otapalo od svih kloriranih ugljikovodika (Sl.5.). Dobiva se adicijom klora i acetilena prema jednadžbi:





Sl.5. Strukturna formula tetrakloretana

Bistra je tekućina, te nije zapaljiv. Znak opasnosti za tetrakloretan je: otrovan za okoliš. [4]
(Sl.6.)

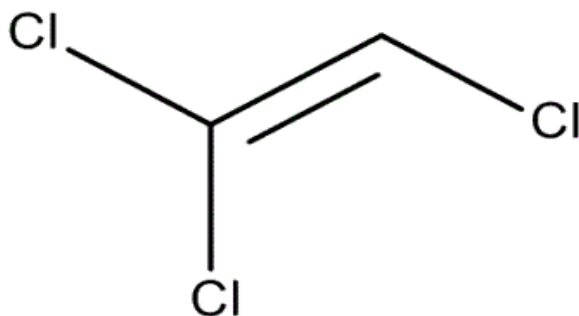


Sl.6. Znak opasnosti za tetrakloretan

4.2. TRIKLORETILEN

Trikloretilen je bezbojna, nezapaljiva, otrovna tekućina slatkastog i intenzivnog mirisa i okusa po kloroformu.

Dobiva se tretiranjem tetrakloretana vodenom kašom vapna i alkalijama ili pirolizom kloriranjem acetilena do tetrakloretana te izdvajanjem klorovodika ili kloriranjem etilena. [3] (Sl.7.)



Sl.7. Strukturna formula trikloretilena

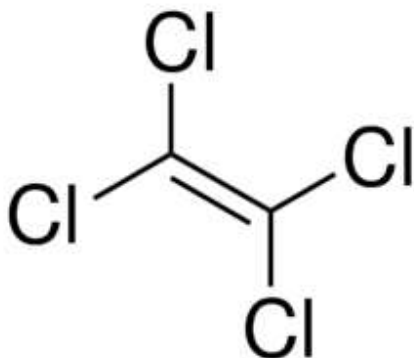
Upotrebljava se kao dobro ekstrakcijsko klorirano otapalo za masti, ulja, smole i tako dalje. Najveću primjenu našao je u metalnoj i tekstilnoj industriji, industriji stakla, u proizvodnji bojila, indiga, ljepila, lakova i parfema. Udisanjem trikloretilena može doći do pojave glavobolje, iritacije pluća, vrtoglavice, oslabljene koordinacije i koncentracije. Udisanjem većih količina dovodi do nesvjestice, pa čak i do smrti. Također, štetno djeluje na organizme u vodi i može dugotrajno štetno djelovati u vodi. Znak opasnosti za trikloretilen je: otrovan. [4] (Sl.8.)



Sl.8. Znak opasnosti za trikloretilen

4.3.PERKLORETILEN, PER

U šezdesetim godinama pojavljuje se kemijsko čišćenje perkloretilenom. Molekulska formula mu je C_2Cl_4 (Sl.9.). U prirodi se razgrađuje pod utjecajem UV zračenja, stoga ne postoji opasnost od njegovog nagomilavanja u prirodi, a to je s ekološkog stajališta njegova prednost. Mora se čuvati u zatvorenim spremnicima kako ne bi došao u kontakt sa direktnim sunčevim zrakama jer pod djelovanjem UV zračenja i u prisustvu kisika dolazi do njegove oksidacije. Perkloretilen ima specifična svojstva: dipolni moment jednak mu je nuli, ne tvori vodikove veze, molekula perkloretilena simetrične je građe, a cijeli spoj relativno je stabilan.



Sl.9. Strukturna formula perkloretilena

Usprkos tome što je nezasićen spoj ima dobru stabilnost prema termičkim, oksidativnim, hidrolitičkim te reduktivnim utjecajima u zatvorenom prostoru, bez prisustva svjetla. Pod djelovanjem svjetla i kisika, perkloretilen se raspada na međuspojeve: trikloracetilklorid, $Cl_3C-COCl$ te fozgen (karbonil diklorid), $Cl_2C=O$. Trikloracetilklorid hidrolizom prelazi u trikloroctenu kiselinu, a ona se dalje raspada u jednostavnije spojeve. Fozgen se razgrađuje na ugljikov dioksid i solnu (klorovodičnu) kiselinu. Fozgen je izrazito otrovan plin, djeluje na dišne puteve, te nadražuje oči i kožu. Te je to još jedan bitan razlog zašto se perkloretilen mora čuvati u zatvorenom, bez dotoka svijetlosti. [1] Perkloretilen je toksičan i kancerogen, a može izazvati i druge zdravstvene probleme.

Najčešće smetnje su intenzivne glavobolje, razdražljivost, znojenje, krvarenje, upala živaca, smetnje u želucu i crijevima i osjetljivost kože. Pri dugotrajnom djelovanju perkloretilena dolazi do različitih smetnji vegetativnog i centralnog živčanog sustava. Kod visokih koncentracija para perkloretilena od 5000 ppm-a, odnosno 33 500 mg/m³ može doći do smrti. Zbog svega toga navedenog izrazito je bitno strogo se pridržavati zaštitnih mjera za radnike te osobe koje imaju smetnje u živčanom sustavu, osobe koje imaju zdravstvenih problema s jetrima, želucem ili crijevima i osobe koje imaju osjetljivu kožu trebale bi izbjegavati rad s perkloretilenom. Međutim, važno je napomenuti da je perkloretilen idealno otapalo za hidrofobne tvari kao što su ulja, masti i voskovi. Procesi čišćenja u čistom perkloretilenu kao i u perkloretilenu uz dodatak vode su vrlo povoljni jer se perkloretilen regenerira destilacijom. Znakovi opasnosti za perkloretilen su: štetno, opasno za okoliš. [4] (Sl.10.)

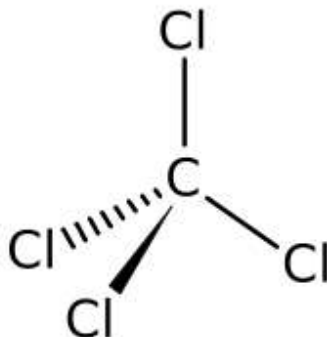


Sl.10. Znakovi opasnosti za perkloretilen

Voda i perkloretilen se ne miješaju te je teži perkloretilen donji sloj, a voda gornji sloj i voda se tada lako uklanja nakon destilacije jednostavnim dekantiranjem. Danas je perkloretilen, usprkos svim negativnim stavovima zbog svoje štetnosti za zdravlje ljudi, najprimjenjivnije organsko otapalo za kemijsko čišćenje, a razlog je njegova izvrsna učinkovitost u procesu kemijskog čišćenja.

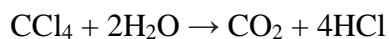
4.4. TETRAKLORMETAN, TETRA

Kemijska formula tetraklormetana je CCl_4 (Sl.11.). Drugi naziv je tetraklor ugljik ili skraćeno TETRA. To je alifatski perhalogenirani ugljikovodik, derivat metana.



Sl.11. Strukturna formula tetraklormetana

Pojavio se kao zamjena za benzin i to početkom dvadesetog stoljeća. Bistra je, nezapaljiva tekućina, a to je jedno od glavnih prednosti. Jače je otapalo za masti, a pare mu nisu eksplozivne. Djelovanjem vode se raspada na ugljikov dioksid i klorovodičnu kiselinu prema jednadžbi:



Nedostatak mu je što djelomično oksidira u fozgen te izaziva koroziju stroja. Također, otrovan je ako se udiše, u dodiru s kožom i ako se proguta, opasan je za ozonski omotač, štetan je za organizme u vodi i može dugotrajno štetno djelovati u vodi. Znakovi opasnosti za tetraklormetan su: otrovno, opasno za okoliš. [4] (Sl.12.)



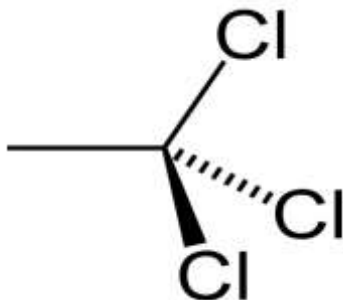
SI.12. Znakovi opasnosti za tetraklormetan

4.5. TRIKLORETAN

Trikloretan odnosno metilkloroform također se upotrebljavao kao otapalo za kemijsko čišćenje, međutim nema većeg značenja. Kemijska formula mu je $\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ [SI.13.]

Najmanje je toksičan od svih kloriranih ugljikovodika, ali pare mogu nadražiti oči i kožu.

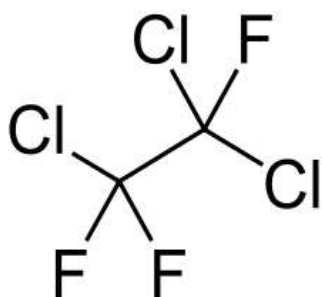
U većim dozama izaziva glavobolju i vrtoglavicu, a ograničena izloženost je 30 ppm-a. Ima negativan utjecaj i na ozonski omotač.



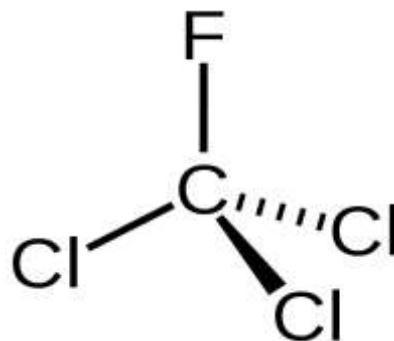
SI.13. Strukturna formula trikloretana

4.6. FLUORKLORUGLJIKOVODICI, FREONI

Neki od freona koji se koriste za kemijsko čišćenje su: trifluortrikloretan $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CF}_2\text{Cl}$, poznatiji pod nazivom R-113 (Sl.14.) i monofluortrikloretan CFCl_3 , poznatiji pod nazivom R-11 (Sl.15.). Imaju odličnu stabilnost, blaga su otapala pogodna za čišćenje osjetljivijih tekstilija, nisu eksplozivna ni toksična. Njihov nedostatak je to što freoni u stratosferi reagiraju s ozonom i stanjuju njegov sloj, što zbog smanjene apsorpcije ultraljubičastog zračenja štetno djeluje na život na Zemlji. [1] Zbog toga je danas proizvodnja i upotreba freona u najrazvijenijim zemljama zabranjena, a u ostalim zemljama vremenski ograničena.



Sl.14. Strukturna formula R-113



Sl.15. Strukturna formula R-11

5. UGLJIKOVODIKOVA OTAPALA, UVO

Ugljikovodikova otapala su viši ugljikovodici, tehnika primjene UVO-a u procesu kemijskog čišćenja predstavljala je daljnji razvoj kemijskog čišćenja, nakon čišćenja benzinom. [5] U uporabi su od početka devedesetih godina dvadesetog stoljeća, najprije su se koristila za odmašćivanje metala, a tek kasnije i za kemijsko čišćenje. Njihova primjena naglo se širila, a jedan od glavnih razloga je bila zabrana primjene

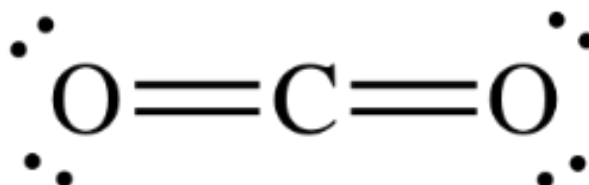
fluorklorugljikovodikovih otapala. Ugljikovodikova otapala također se mogu koristiti za čišćenje osjetljive odjeće, kože, krzna. Nova ugljikovodikova otapala slična su benzinima, ali ne sadrže halogene te opasne arome. Neke od karakteristika ugljikovodikovih otapala su: visoko vrelište, niski tlak pare, bez mirisa su, kemijski i termički su stabilni. Njihova velika prednost je to što su ekološki povoljna, odnosno ne sadrže toksične tvari, dobro su biološki razgradljiva i nisu otrovna za organizme u vodi, ne razgrađuju ozon i ne stvaraju učinak stakleničkih plinova. Po kemijskom sastavu su zasićeni ugljikovodici koji sadrže samo jednostruke veze: ravnolančasti *n*-alifati ili *n*-parafini s 10 do 13 ugljikovih atoma u lancu i razgranato lančani *izo*-alifati ili *izo*-parafini također s 10 do 13 ugljikovih atoma i ciklički ugljikovodici iz reda naftena. Što se tiče procesa kemijskog čišćenja, vrijeme sušenja u stroju nakon centrifugiranja je znatno duže nego s perkloretilenom, a razlog je taj što je koeficijent isparavanja 12 do 17 puta veći kod ugljikovodikovih otapala nego kod perkloretilena, a što je taj koeficijent veći, isparavanje je slabije. Razlika perkloretilena i ugljikovodikovih otapala je i u tome što ugljikovodikova otapala imaju manju gustoću od vode, pa su u odjeljivaču iznad sloja vode dok je perkloretilen uvijek u donjem sloju. Dakle, ugljikovodikova otapala mogu ukloniti sve prljavštine s tekstilija kao i perkloretilen, ali je potrebno dulje vrijeme obrade i za uklanjanje vrlo teških prljavština prednost uvijek ima perkloretilen.

6. TEKUĆI UGLJIKOV DIOKSID

Kemijska formula mu je CO_2 (Sl.16.). Sastavljen je od dva atoma kisika koji su kovalentno vezani za jedan atom ugljika. Dipolni moment mu je nula stoga je dobro otapalo za mnoge lipofiličke organske tvari, za otapanje masti, ulja i lipida. Prednost mu je što je ekološki vrlo povoljan i jeftin. Nije toksičan, produkt je izmjene živih bića. U prirodnim uvjetima on je u plinovitom stanju.

Iznad $-78\text{ }^\circ\text{C}$, ugljikov dioksid se mijenja direktno iz krute tvari u plin, procesom sublimacije. I takav ugljikov dioksid naziva se suhi led i koristi se kao rashladno sredstvo.

Tekući ugljikov dioksid može se naći samo kod tlakova iznad 5,1 atm³ odnosno 5,2 bar. Tekući ugljikov dioksid ponaša se slično kao ugljikovodikova otapala, dobro otapa masti i ulja, ali ne djeluje agresivno na materijal koji čisti. Međutim, nije pogodan za čišćenje tekstilija koje sadrže acetatna i triacetatna vlakna te može izazvati skidanje laka na lakiranim gumbima. [6]



Sl.16. Strukturna formula ugljikovog dioksida

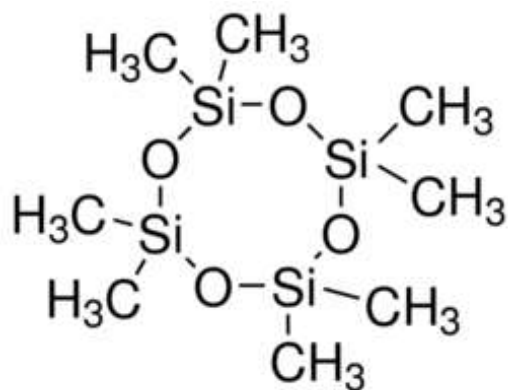
Tekući ugljikov dioksid ekološki je najpovoljnije otapalo. Ima visoku MDK vrijednost. Ne zagađuje prirodu, lako je dostupan i jeftin jer se dobiva iz otpadnih industrijskih plinova. Nedostatak mu je što se s njim mora raditi pri visokim tlakovima od 40 do 60 bara, pa su strojevi za njegovu primjenu vrlo skupi.

7. NOVIJA OTAPALA

„Green earth“ odnosno „Zelena zemlja“ je ciklosiloksan s pet silicijevih atoma u prstenu (Sl.17.). Prednost mu je što je lako razgradiv, produkti razgradnje su silicijev dioksid, ugljikov dioksid i voda. Također, nije toksičan i ne iritira kožu. No, u posljednje vrijeme nađeno je da može izazvati tumore kod miševa, pa ga se može smatrati potencijalno kancerogenim.

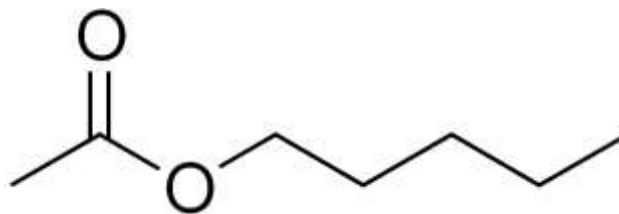
³ Standardna atmosfera, stara mjerna jedinica za tlak

Poteškoće u primjeni su u tome što je specifična masa ciklosiloksana slična specifičnoj masi vode pa se u odjeljivaču teško odjeljuje od vode. Učinci čišćenja ovim otapalom su dobri posebno za čišćenje kašmira, poliestera, svile i vune. Lako je razgradljiv u vodi i u zraku. Kapacitet strojeva je manji od kapaciteta strojeva u kojima se provodi kemijsko čišćenje drugim otapalima jer se zbog sporijeg sušenja ovi strojevi mogu napuniti samo do 60% kapaciteta. Vrijeme obrade je nešto duže. Potrebna je i pravilna priprema i posebno preddetaširanje da bi učinci čišćenja bili izvrsni.



Sl.17. Strukturna formula ciklosiloksana D5

Pentil-acetat ili amil-acetat je otapalo s vrlo dobrom moći otapanja. Kemijska formula mu je C₇H₁₄O₂ (Sl.18.). Dobiva se kondenzacijom acetatne kiseline i 1-pentanola. Ima miris sličan bananama i jabukama. Zapaljiv je te je zbog toga potrebno kontrolirati zaostali kisik u strojevima za kemijsko čišćenje. Otapalo je vrlo agresivno te je predviđeno za čišćenje radne odjeće s teško uklonjivim prljavštinama.



Sl.18. Strukturna formula pentil-acetata

1-Brompropan je otapalo koje se koristi za odmaščivanje metala. Kemijska formula mu je C_3H_7Br (Sl.19.). Dobiva se reakcijom 1-propanola sa bromovodičnom kiselinom uz prisustvo koncentrirane sulfatne kiseline. Ima jak miris te već pri koncentraciji od 30 ppm-a, ima iritirajući učinak na kožu, grlo i nos te se također smatra da utječe na plodnost. Nije zapaljiv, hidrolizira u vodi pri čemu se oslobađa bromovodična kiselina što može dovesti do korozije strojeva u kojima se vrši kemijsko čišćenje.



Sl.19. Strukturna formula 1-Brompropana

Propilen glikol eter je biorazgradiv, ima niski stupanj hlapivosti te visoku točku zapaljivosti. Upotrebljava se u strojevima za čišćenje ugljikovodikovim otapalima. Prvobitna formulacija smatrala se kancerogenom i toksičnom jer je sadržavala propilen

glikol *t*-butil eter, međutim danas se proizvodi pod nazivom Rynex 3 koji sadrži dipropilen glikol *t*-butil eter koji se za sada ne smatra toksičnim.

Dipropilen glikol *n*-butil eter (DPNB) u kombinaciji s ugljikovim dioksidom poznatije pod nazivom Solvair primjenjuje se u SAD-u. Biorazgradljiv je, reciklira se te se ponovno koristi u procesu čišćenja. Dipropilen glikol *n*-butil eter (DPBN) je medij za čišćenje, a tekući ugljikov dioksid koristi se za ispiranje. Nakon ispiranja ugljikov dioksid prelazi iz tekućine u plin i to smanjivanjem tlaka pa se ugljikov dioksid koristi i kao medij u kojem se provodi sušenje. [1] Toksičnost i kancerogenost ovog otapala još su neistražena.

SolvonK4 najnovije je otapalo tvrtke Kreussler iz Njemačke. Pojavilo se 2010. godine u Milanu te je predstavljen kao otapalo budućnosti za kemijsko čišćenje. SolvonK4 je diacetal dobiven reakcijom jedne molekule formaldehida i dvije molekule butanola u kiselom mediju. Ima dobra svojstva čišćenja, uklanja lipofilne (ulja, masti, voskove) te i hidrofilne (vodotopive) prljavštine. Otapa znatno više vode od naprimjer prekloretilena i ugljikovodikovih otapala pa zbog toga i ima visoku moć uklanjanja hidrofilnih prljavština, ali to može dovesti do oštećenja osjetljivijih tekstilija. Ekološki je povoljan, rad s njim je siguran i jednostavan. [10] Svježina obojenja ostaje sačuvana nakon kemijskog čišćenja, tekstilije su manje sklone posivljenju, manje se gužvaju i samim time se lakše glačaju. Ima dobru perspektivu za daljnju primjenu, ali ipak nije sigurno kako može reagirati ljudsko tijelo nakon produljenog udisanja mirisa kojeg ostavlja SolvonK4 nakon čišćenja. Smatra se da su moguće glavobolje. [7]

8. MOKRO ČIŠĆENJE KAO EKOLOŠKA ZAMJENA ZA KEMIJSKO ČIŠĆENJE

U posljednjih petnaestak godina sve je veća upotreba mokrog čišćenja koje bi u potpunosti moglo zamijeniti kemijsko čišćenje. Mokro čišćenje (eng. wet-cleaning) je postupak čišćenja u vodi uz pomoć specijalnih strojeva, programa i ekoloških deterdženata. Osnovno svojstvo mokrog čišćenja je da se roba pere nježno kao da je ručno prana u stroju koji pere u blagim uvjetima te koji ima mogućnost reguliranja mehaničkog pokretanja (Sl.20.). Centrifugiranje se odvija uz postupno ubrzanje što dovodi do smanjenja gužvanja tekstilija.

Na kraju, sušenje se odvija u specijalnim sušilicama sa zadanim vrijednostima vlage, ovisno o kojoj vrsti tekstilije se radi. Postupak mokrog čišćenja provodi se u četiri faze, a to su: predobrada, obrada- mokro čišćenje, naknadno oplemenjivanje i sušenje. Da bi rezultati čišćenja bili dobri moraju se primjenjivati postupci s optimalnim programom te je vrlo važno odabrati dobar izbor kemikalija.

Deterdžent koji se koristi za čišćenje sastoji se od nekoliko komponenata: anionskih i neionskih tenzida, sekvestranata, enzima, inhibitora pjene, optičkih bjelila, mirisa i tako dalje. [1] Vrlo je važno da se te komponente dodaju u kupelj pravilno kako bi mogle razviti svoje maksimalno djelovanje. Važno je napomenuti da su sredstva za mokro čišćenje biorazgradiva te time ne onečišćuju okoliš. U usporedbi s kemijskim čišćenjem mokro čišćenje je znatno ekonomičniji postupak s obzirom na troškove za odlaganje otpada i zaštitne mjere. Također, mokro čišćenje omogućuje veću bjelinu odjeće, ali postoji mogućnost skupljanja.

Potrošnja vode je vrlo velika ali kao što je već navedeno, u procesu mokrog čišćenja ne primjenjuju se toksične kemikalije, nema zagađenja okoliša te štetnog djelovanja na ljude što je jedno od najvećih prednosti ovog postupka.



Professional
wet cleaning



Gentle wet
cleaning



Very gently
wet cleaning



Professional wet
cleaning is
not allowed

SI.20. Simboli za mokro čišćenje

9. ZAKLJUČAK

Pretpostavlja se da se proces kemijskog čišćenja počeo primjenjivati od 1825. godine te su se kroz povijest koristila mnoga organska otapala u tom procesu. Sva ta otapala imaju svoje prednosti i nedostatke i ne postoji otapalo koje u potpunosti zadovoljava sve zahtjeve za idealnim otapalom. Danas su najvažniji kriteriji za odabir otapala za kemijsko čišćenje njihov utjecaj na okoliš te na zdravlje čovjeka. Dakle, ključnu ulogu za izbor i primjenu otapala ima ekologija.

Tab.5. Potrošnja otapala (%) za kemijsko čišćenje u 2006. i 2010. godini [1]

DRŽAVA	PER 2006.	PER 2010.	UVO 2006.	UVO 2010.	W* 2006.	W* 2010.	OSTALA OTAPALA 2006.	OSTALA OTAPALA 2010.
Belgija	77	65	16	25	6	7	1	3
Danska	70	50	23	40	6	6	1	4
Finska	60	70	-	1	-	29	-	-
Njemačka	70	60	25	30	5	10	-	-
Norveška	82	60	16	38	2	2	-	-
Švedska	80	75	5	5	10	10	5	10
Rumunjska	80	-	-	-	20	-	-	-
Velika Britanija	80	-	5	-	-	-	15	-

Portugal	90	-	-	-	10	-	-	25
UK	80	11	5	88	2	-	-	-
Češka	98	-	2	-	-	-	-	-
Japan	13	11	85	88	2	-	-	1
Kanada	95	-	5	-	-	-	-	-
SAD	70	-	27	-	-	-	3	-

*mokro čišćenje

Prema podacima, perkloretilen je još uvijek najčešće primjenjivano otapalo za kemijsko čišćenje i to u cijelom svijetu, iako postoje velike kritike o njegovoj štetnosti za zdravlje te kancerogenosti (Tab.5.). Iznimka je jedino Japan koji u većoj mjeri koristi ugljikovodikova otapala nego perkloretilen. Razvojem strojeva i uređaja dovelo je do toga da se perkloretilenom ipak radi bez opasnosti za zdravlje, ali ipak još uvijek postoji problem oko zbrinjavanja otpada koji se dobiva nakon filtracije i destilacije. Bez obzira na sve pretpostavlja se da će perkloretilen i u narednom periodu zadržati dominantno mjesto u primjeni u kemijskom čišćenju. Najveće izglede za buduću primjenu i razvoj imaju tekući ugljikov dioksid, ciklosiloksan takozvani „Green earth“ i SolvonK4. Predviđa se rast njihove primjene. Također, kao alternativa kemijskom čišćenju javlja se postupak mokrog čišćenja koji je ekološki prihvatljiviji od kemijskog čišćenja, a kao što je već navedeno ekologija u današnjem svijetu igra bitnu ulogu.

10. LITERATURA:

- [1] Soljačić, I., Pušić, T. : Kemijsko čišćenje tekstila i kože, Sveučilište u Zagrebu, TTF (2013.),
5.-52.
- [2] Sofilić, T. : Ekotoksikologija, Sisak (2014.), 8.-12.
- [3] Pine, S.H. : Organska kemija (prijevod I. Bregovec i V. Rapić), Školska knjiga, Zagreb (1994.)
- [4] Plavšić, F. : Bojite li se otrova?
<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf> od 8.7.2017.
- [5] Goossenaertes, O.C. : Tehnika čišćenja ugljikovodikovim otapalima, Tekstil 46 (1997.),
290. – 294.
- [6] Bockelmann, E., Beeh, M. : Čišćenje u tekućem ugljikovom dioksidu- stanje razvoja znanosti i tehnike, Tekstil 54 (2005.), 178.-181.
- [7] Soljačić, I., T. Pušić, T.: Povijest kemijskog čišćenja, Tekstil 60 (2011.), 375.-381.
- [8] Soljačić, I., T. Pušić: Čišćenje u vodi-mokro čišćenje, Tekstil 53 (2004.), 40.-47.
- [9] Proleksis enciklopedija, <http://proleksis.lzmk.hr/> od 5.6. 2017.
- [10] SystemK4, <http://www.systemk4.com/en/products/solvonk4.html> od 15.6. 2017.

11. POPIS SLIKA I TABLICA:

Tablica 1. : Podjela otapala

Tablica 2. : KB vrijednosti nekih organskih otapala [1]

Tablica 3. : MDK i KDK štetnih tvari u radnim prostorima [1]

Tablica 4. : Podjela ugljikovodika

Slika 1. : Strukturna formula benzena (<https://hr.wikipedia.org/wiki/Benzen>)

Slika 2. : Znakovi opasnosti za benzen

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 3. : Strukturna formula toluena (<https://bs.wikipedia.org/wiki/Toluen>)

Slika 4. : Znakovi opasnosti za benzin

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 5. : Strukturna formula tetrakloretana (<http://www.wikiwand.com/sv/Tetrakloretan>)

Slika 6. : Znakovi opasnosti za Tetrakloretan

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 7. : Strukturna formula trikloretilena (<https://www.balmumcukimya.com/trikloretilen-30lt>)

Slika 8. : Znak opasnosti za trikloretilen

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 9. : Strukturna formula perkloretilena

(<https://en.wiktionary.org/wiki/tetrachloroethylene>)

Slika 10. : Znakovi opasnosti za perkloretilen

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 11. : Strukturna formula tetraklormetana

(<http://www.wikiwand.com/sv/Koltetraklorid>)

Slika 12. : Znakovi opasnosti za tetraklormetan

(<http://www.hzt.hr/book/otrovno/pages/assets/downloads/publication.pdf>)

Slika 13. : Strukturna formula trikloretan (<https://en.wikipedia.org/wiki/1,1,1-Trichloroethane>)

Slika 14. : Strukturna formula R-113

(https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4c/1%2C1%2C2-Trichloro-1%2C2%2C2-trifluoroethane_skeletal.svg)

Slika 15. : Strukturna formula R-11

(<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/88/Trichlorofluoromethane-2D.svg>)

Slika 16. : Strukturna formula ugljikovog dioksida (<https://www.instrukcije-poduka.com/kovalentna-veza-izmedu-raznovrsnih-atoma.html>)

Slika 17. : Strukturna formula ciklosiloksana D5

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/235695?lang=en®ion=US>)

Slika 18. : Strukturna formula pentil- acetata (<https://bs.wikipedia.org/wiki/Amil-acetat>)

Slika 19. : Strukturna formula 1- bromopropana

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/1bromopropane1229910694511?lang=en®ion=HR>)

Slika 20. : Simboli za mokro čišćenje (<http://www.ozdenimblog.com/laundry-care-symbols/>)

Tablica 5. : Potrošnja otapala (%) za kemijsko čišćenje u 2006. i 2010. godini [1]

12. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 15. Listopada 1994. godine u Zagrebu. Završila sam osnovnu školu Janka Leskovara u Pregradi 2009. godine te iste godine upisujem opću gimnaziju u Pregradi. 2013. godine završila sam srednju školu te upisujem Tekstilno-tehnološki fakultet u Zagrebu, smjer tekstilna kemija, materijali i ekologija.

Vrlo dobro govorim i pišem engleski jezik i znam osnove njemačkog jezika.

Hobiji su mi glazba, fotografija, longboarding, rolanje i još mnogo toga.