

# Stalagmometrijsko određivanje anionskih tenzida u otpadnim vodama tekstilne industrije

---

Gabud, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:201:588657>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD  
STALAGMOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ANIONIČKIH TENZIDA U OTPADNIM  
VODAMA TEKSTILNE INDUSTRIJE

MAJA GABUD

ZAGREB, RUJAN, 2018

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD  
STALAGMOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ANIONIJSKIH TENZIDA U OTPADNIM  
TEKSTILNE INDUSTRIJE

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Iva Rezić

Student:

Maja Gabud, 10460/TKME

ZAGREB, RUJAN, 2018

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF TEXTILE TECHNOLOGY

GRADUATE THESIS  
STALAGMOMETRIC DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN THE  
WASTE WATER OF THE TEXTILE INDUSTRY

Mentor:  
Professor Iva Rezić, PhD

Student:  
Maja Gabud, 10460/TKME

ZAGREB, SEPTEMBER, 2018

Temeljna dokumentacijska kartica

**Institucija u kojoj je rad izrađen:** Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno – tehnološki fakultet

**Mentor rada:** izv. prof. doc. dr. sc. Iva Rezić

**Broj stranica:** 31

**Broj slika:** 19

**Broj tablica:** 5

**Broj literaturnih navoda:** 21

**Datum predaje završnog rada:** 26. rujna 2018.

**Datum obrane završnog rada:** 27. rujna 2018.

**Jezik teksta:** Hrvatski

**Jezik sažetka:** Hrvatski

**Članovi povjerenstva:**

1. doc. dr. sc. **Maja Somogyi Škoc**, Sveučilište u Zagrebu  
Tekstilno-tehnološki fakultet
2. doc. dr. sc. **Anita Tarbuk**, Sveučilište u Zagrebu,  
Tekstilno-tehnološki fakultet
3. izv. prof. doc. dr. sc. **Iva Rezić**, Sveučilište u Zagrebu,  
Tekstilno-tehnološki fakultet

*Zahvaljujem se roditeljima, braći i supruhu na nesebičnoj i bezuvjetnoj potpori i motivaciji tijekom studiranja.*

*Zatim veliko hvala mentorici, prof. dr. sc. Ivi Rezić na razumijevanju i sudjelovanju u izradi Završnog rada.*

*.Posebno hvala mom malom sinu Andreju, koji je uveselio sve svojim rođenjem i uvećao ovaj događaj.*

## SAŽETAK

Tema ovog rada je određivanje anionskih tenzida metodom stalagmometra. Stalagmometar je uređaj za mjerenje napetosti površina tekućina. Princip rada je brojanje kapljica tekućine određenog obujma koje istječu kroz staklenu cijev uređaja. Pritom tekućine s velikom napetošću formiraju velike kapljice, a s malom napetošću male kapljice. Pri tome je značajna uloga tenzida koji se nakupljaju na površini otopine i smanjenju napetost površine odnosno smanjuju sile što djeluju na graničnim plohama između dviju faza, čime se omogućuje nastajanje pjene, stvaranje vodene emulzije s kapljevinama s kojima se voda inače ne miješa (npr. s uljem) te vodene suspenzije s tvarima koje voda inače ne kvasi (npr. s masnoćom). Tenzidi su glavni sastojci deterdženata, industrijskih sredstava za uklanjanje nečistoća pranjem u vodi, najčešće za pranje tekstila. Osim toga, rabe se i kao emulgatori, omekšivači, sredstva za stvaranje suspenzija, za zaštitu od korozije, za dezinfekciju, kao rashladna maziva, u pripravi sredstava za gašenje požara, u kozmetici itd. Molekula tenzida građena je hidrofilne skupine orijentirane prema vodi i hidrofobne dugoglančane ugljikovodične skupine koja usmjerena prema ulju. Prema naboju hidrofilne skupine tenzidi se dijele na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Najviše se primjenjuju anionski tenzidi i najvažniji su za procese pranja i čišćenja. Među anionskim tenzidima najdužu primjenu ima sapun. Danas je njegova upotreba smanjena proizvodnjom sintetskih tenzida te zbog osjetljivosti na tvrdoću vode i stvaranja taloga. Tekstilna industrija proizvodi najveću količinu otpadnih voda koja nastaje u procesima oplemenjivanja tekstila. Otpadne vode se određuju kemijskom analizom i na temelju toga se dalje određuje mogućnost i postupak njezinog prčišćavanja.

*Ključne riječi: tenzidi, anionski tenzidi, sapuni, površinska napetost, stalagmometar, otpadne vode, tekstilna industrija*

## SADRŽAJ

i.	Temeljna dokumentacijska kartica	I
ii.	SAŽETAK	III
1	UVOD .....	2
2	OPĆI DIO .....	3
2.1	Tenzidi .....	3
2.2	Klasifikacija tenzida .....	3
2.3	Svojstva tenzida .....	6
2.4	Anionski tenzidi .....	10
2.4.1	Primjena anionskih tenzida .....	10
2.4.2	Podjela anionskih tenzida .....	11
2.4.2.1	Sapuni .....	12
2.4.2.2	Alkilbenzansulfonati (ABS) .....	14
2.4.2.3	Alkilsulfonati (AS) .....	14
2.4.2.4	Alkil eter sulfati (AES) .....	15
2.4.2.5	Sekundarni alkensulfonati (SAS) .....	16
2.4.2.6	$\alpha$ – olefinsulfonati (AOS) .....	16
2.4.2.7	$\alpha$ – sulfo esteri masnih kiselina (MES) .....	16
2.4.3	Određivanje anionskih tenzida .....	17
2.5	Tenzidi u okolišu .....	18
3	OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE.....	20
3.1	Pročišćavanje otpadnih voda .....	21
4	POVRŠINSKA NAPETOST .....	22
4.1	Određivanje površinske napetosti .....	25
4.1.1	Metoda stalagmometra .....	26
5	ZAKLJUČAK .....	28
6	PRILOZI .....	29
7	LITERATURA .....	30



## 1. UVOD

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućina. Poznati su po svojoj topljivosti, stvaranju pjene i svojstvima za čišćenje, koje im je osiguralo mjesto među deterdžentima i ostalim proizvodima za čišćenje, njegu i higijenu.

Tenzidi se primjenjuju u različite svrhe: u industriji, kućanstvu, kozmetičkim proizvodima, biotehnologiji, poljoprivredi te zbog toga su predmet dugogodišnjih istraživanja.

Tekstilna industrija je najpoznatija po primjeni tenzida, a zagađenje vode koja nastaje u procesima oplemenjivanja, uzrokovano je raznim nečistoćama s tekstila.

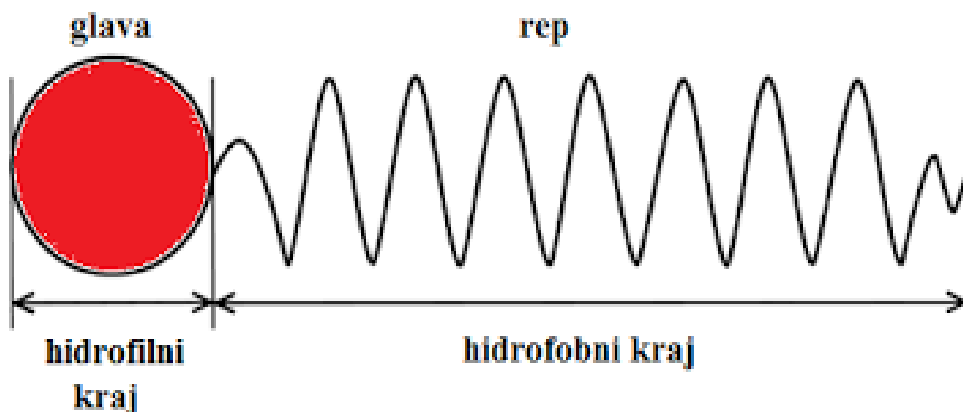
Ovisno o naboju hidrofilne skupine, tenzidi se dijele na anionske, kationske, neionske i amfoterne. Anionski tenzidi su industrijski najzastupljeniji tenzidi, a najpoznatiji i najstariji među njima je sapun, čija je namjena prvenstveno pranje i čišćenje.

Određivanje napetosti površine može se provoditi na više načina. Primjena stalagmometra za određivanje površinske napetosti vodenih otopina anionskih tenzida je brza, jednostavna, ali efikasna metoda.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Tenzidi

Površinski aktivne tvari (engl. *surface active agent*) ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = napinjati, engl. *tension* = napetost) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Tipični tenzid je alifatska molekula. Najčešće se radi o ugljikohidratnom, a ponekad i fluorougljičnom lancu. Tenzidi se nalaze u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Oni dobiveni sintetskim putem mogu biti u praškastom obliku (praškasti deterdženti), u obliku vodenih otopina (tekući deterdženti, šampon, dezinficijensi) i emulzija (kozmetički preparati, sredstva za čišćenje podova i metalnih površina). Tenzidi su bifunkcionalni organski spojevi koji se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Kažemo da imaju glavu i rep. Hidrofilni o statci (glava) mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni ili su neutralne polarne skupine koje se najčešće nalaze na jednom kraju ugljikovodičnog lanca i kako sam naziv kaže, skloni su vodi. Hidrofobni dio (rep) često se sastoji od linearnog ugljikovodičnog lanca s 8 – 20 ugljikovih atoma u lancu, ali može biti i razgranati. Za razliku od hidrofilnog dijela, hidrofobni dio odbija vodu te je orijentiran prema ulju. Stupanj razgranatosti i duljina lanca, te položaj polarne skupine parametri su koji određuju fizikalno kemijska svojstva tenzida.



Slika 1. Struktura tenzida

### 2.2. Klasifikacija tenzida

Prema hidrofilnom dijelu molekule i njihovom elektrokemijskom ponašanju tenzidi se svrstavaju u četiri glavne skupine:

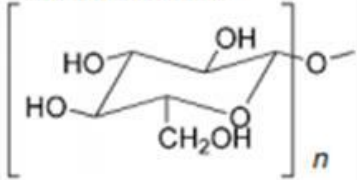
a) anionski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Najčešće ih nalazimo u praškastim deterdžentima za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu.

b) kationski tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenim otopinama ioniziraju na pozitivno nabijene površinski aktivne organske ione. Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija, zato se ova vrsta tenzida najčešće koriste u sredstvima za omekšivanje, sredstvima za uređivanje kose i u antibakterijskim sredstvima. Najučestaliji kationski tenzidi su kvaterni amonijevi spojevi. Ove molekule sadrže barem jedan hidrofobni ugljikovodični lanac vezan za pozitivno nabijen dušikov atom, druge alkilne skupine kao što su metilna i benzilna skupina.

c) neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini, jer nemaju naboj. Topljivost neionskih tenzida u vodi ovisi o funkcionalnim skupinama u njihovoj strukturi, koje imaju jaki afinitet prema vodi. Koriste se u praškastim proizvodima i tekućim deterdžentima, sredstvima za pranje posuđa, gelovima za tuširanje te kao emulgatori i sredstva za disperziju. Imaju veliku moć pjenjenja, biorazgradivi su i blagi za kožu. Po kemijskom sastavu su: derivati etilen oksida (EO, etoksilati), masni alkanolamidi, amin oksidi i esteri.

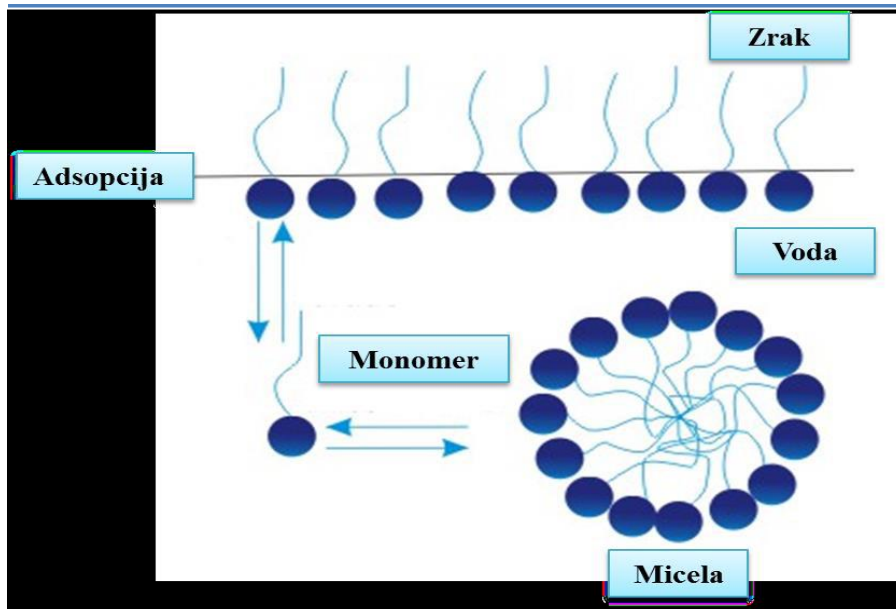
d) amfoterni tenzidi su površinski aktivne tvari s jednom ili više funkcionalnih grupa, koje u vodenoj otopini mogu disocirati tako da poprime pozitivni ili negativni naboj. Promjena pH vrijednosti otopine utječe hoće li spoj dobiti karakteristike anionskih ili kationskih tenzida. U kiselom mediju molekule amfoternih tenzida disociraju na katione, u bazičnom na anione, a u neutralnom su zwitterioni. Koriste se u sapunima, kao pojačivač pjene u šamponima, u kozmetici kao emulgator, kao antistatična tvar u regeneratorima za kosu. Ima antiseptička svojstva pa se koristi i u higijenskim proizvodima kao što su i tekućine za ispiranje usta, paste za zube, sredstvima za čišćenje i dr. Ionizacija amfolitskih tenzida je u širem smislu analogna ponašanju amfoternih spojeva. Po kemijskom sastavu to su: aminopropionati i iminodipropionati, imidazoli i betaini.

Tablica 1. Kategorizacija tenzida prema karakteru hidrofilnih skupina molekula tenzida uz karakteristične grupe i primjere spojeva

Vrsta	Primjer	Hidrofilna grupa
<b>Anionski</b>	sulfati sulfonati eter sulfati eter fosfati eter karboksilati karboksilati	$-\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-\text{SO}_2\text{O}^-$ $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}_2^-$ $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>Kationski</b>	primarni amonij sekundarni amonijevi spojevi tercijarni amonijevi spojevi kvarterni amonijevi spojevi	$-\text{N}^+\text{H}_3$ $-\text{N}^+(\text{R})\text{H}_2$ $-\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$ $-\text{N}^+(\text{R})_3$
<b>Amfoterni</b>	amin oksidi betain amino karboksilati	$-\text{N}^+(\text{R})_3\text{O}^-$ $-\text{N}^+(\text{R})_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ $-\text{N}^+\text{H}(\text{R})_2(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{O}^-$
<b>Neionski</b>	etoksilati masnih alkohola  mono etanol amin dietanol amin  poliglukozi (alkil poliglukozi)	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 

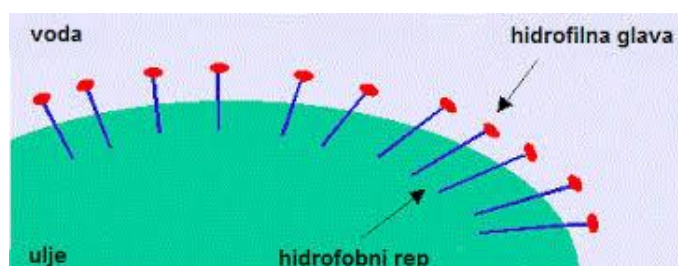
### 2.3. Svojstva tenzida

Zbog svoje molekulske strukture tenzidi imaju specifične osobine koje možemo podijeliti u dvije velike kategorije: adsorpcija i molekulska samoudruživanje.



Slika 2. Prikaz osobina tenzida

Adsorpcija je svojstvo molekula tenzida da se nakupljaju na granici dviju faza. Uglavnom je to granica uljne i vodene faze ili vodene faze i zraka. Ova molekulska osobina rezultira makroskopskim svojstvima kao što su kvašenje, pjenjenje, emulgiranje, pranje itd. Vrlo male koncentracije tenzida stvaraju prave otopine, a oni se u otapalima nalaze kao pojedinačne molekule ili monomeri.

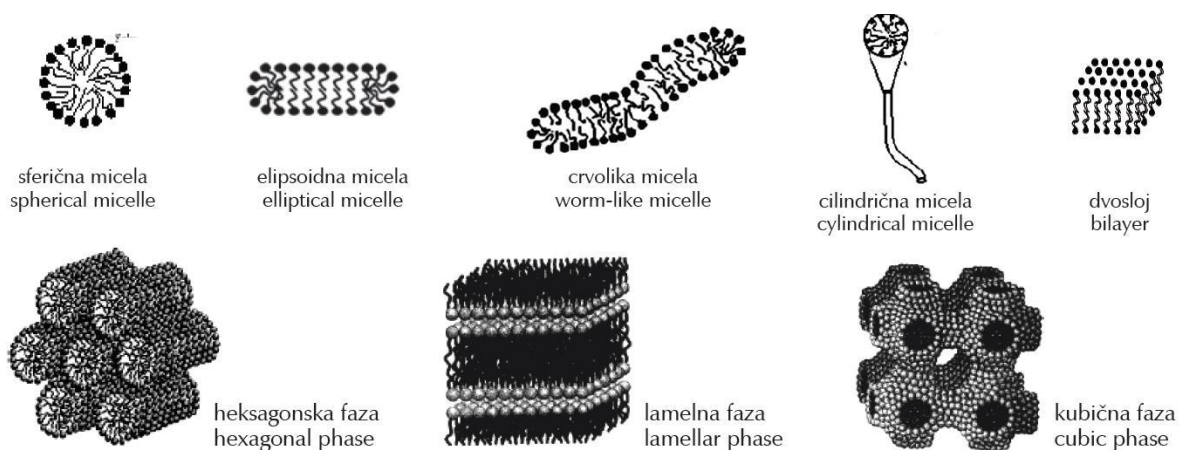


Slika 3. Prikaz adsorpcije tenzida između uljne faze i vode

S povećanjem koncentracije tenzida, smanjuje se raspoloživi prostor na površini stoga se monomeri tenzida nakupljaju u monosloju i udružuju u agregate, tj. formiraju micelle.

Molekule tenzida u micelama su orijentirane tako da su uvijek hidrofobni dijelovi orijentirani prema unutrašnjosti micela, jer su netopljivi u vodi, a hidrofilne skupine prema vodi.

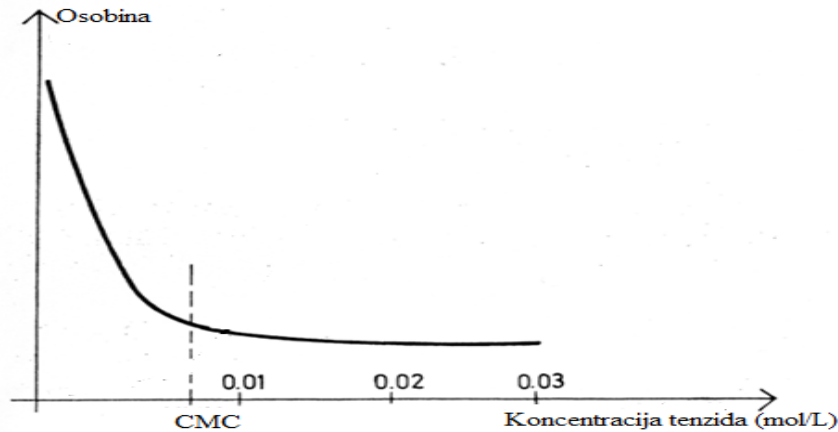
Micela imaju osobinu rasipanja svjetlosti, zbog toga se CMC može odrediti i praćenjem mutnoće otopine. Kritična micelarna koncentracija neionskih tenzida niža nego kod anionskih i kationskih. Sposobnost formiranja micela omogućuje tenzidima svojstva deterdžentnosti i topljivosti. Budući da su koncentracije tenzida u okolišu ispod CMC, ovo svojstvo vjerojatno nije ključno za njihovu ekotoksičnost. Micela u vodenim otopinama mogu biti: kuglaste, cilindrične, heksagonalno cilindrične i laminarne. Pri niskim koncentracijama, <10%, micela su sfernog oblika, a povećanjem koncentracije povećava im se agregacioni broj te dolazi do promjene oblika u cilindrične micela koje se potom udružuju u agregate i formiraju kubične strukture. Tada dolazi do porasta viskoziteta. Ovo predstavlja prijelaznu fazu prema formiranju heksagonalne strukture u kojoj se oko jedne centralne cilindrične micela raspoređi još šest cilindričnih micela. Formiranje heksagonalne strukture karakteristično je za široko područje koncentracija. Što se koncentracije sve više povećava, dolazi do formiranja slojevitih lamelarnih micelarnih struktura u kojima su molekule raspoređene kao bimolekularni paralelni slojevi u kojima su polarne glave paralelno postavljene. U razrijeđenim otopinama micela formiraju dimere koji nisu stabilni, no kod većih koncentracija počinju formirati termodinamički stabilne micela.



Slika 4 . Micelarni oblici molekula tenzida u vodenim otopinama

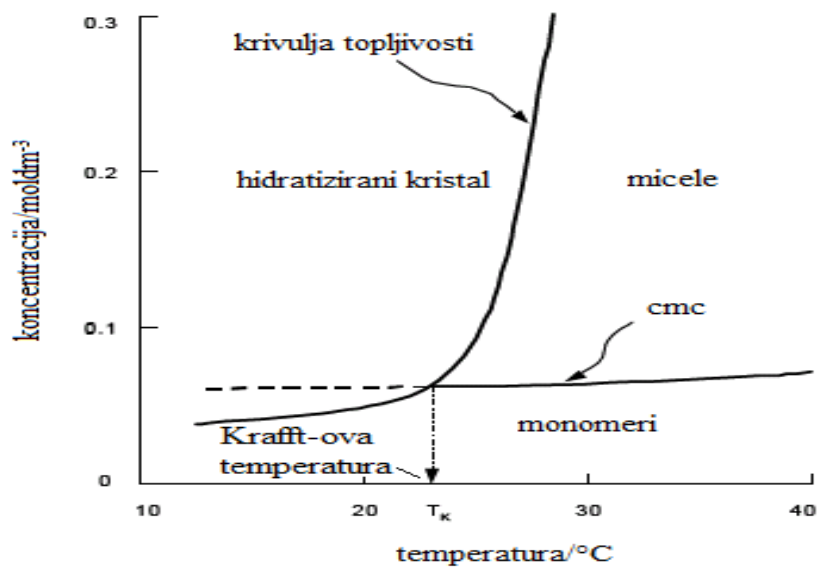
Monomeri molekula tenzida su slabo topivi u vodi pa se malim promjenama koncentracije tenzida jako smanjuje površinska napetost. Daljnjim povećanjem koncentracije tenzida u otopini se formiraju micela koje su vrlo topive u vodi i ne utječu na površinsku napetost.

Tenzidi u otopini egzistiraju kao monomeri do kritične micelarne koncentracije (Critical Micelle Concentration – CMC ), nakon čega se počinju stvarati micelle koje su u termodinamičkoj ravnoteži s monomerima. Kod te se koncentracije naglo mijenjaju fizikalno-kemijska svojstva tenzida, te se ona određuje različitim metodama (osmotski tlak, raspršenje svjetlosti, spektrofotometrije, električna provodnost, površinska napetost).



Slika 5. Promjena napetosti površine u području kritične micelarne koncentracije

Hoće li doći do taloženja ili stvaranja micela ovisi o topljivosti koja prvenstveno ovisi o strukturi molekule tenzida (tj. o strukturi hidrofilnog i hidrofobnog dijela), temperaturi, koncentraciji tenzida i otapalu. Topljivost tenzida naglo raste na nekoj određenoj kritičnoj temperaturi, koja se naziva Kraftova točka. Pri temperaturama nižim od Kraftove točke topljivost tenzida je mala i slabo se mijenja s temperaturom, a koncentracija tenzida u otopini je nedovoljna da bi se formirale micelle. Iznad Kraftove točke, pri dovoljno visokim koncentracijama (iznad CMC), u otopini pored pojedinačnih molekula postoje i micelle čija je topljivost velika, pa naglo raste i količina otopljenog tenzida.



Slika 6. Fazni dijagram koji pokazuje ovisnost topljivosti o temperaturi

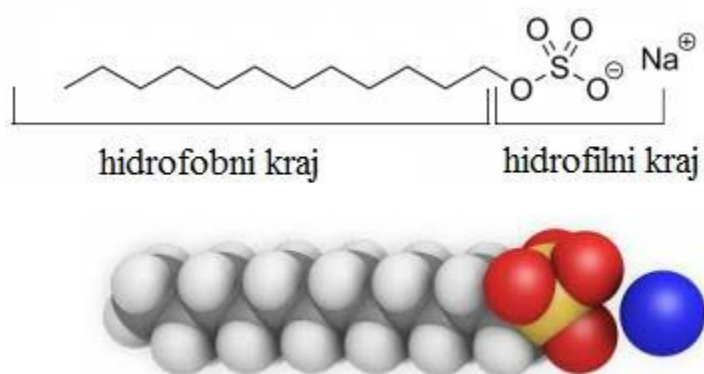
Faktori koji utječu na kritičnu micelarnu koncentraciju su:

- duljina i razgranatost ugljikovodičnog lanca (povećanjem niza ugljikovodičnog lanca opada i CMC, zavisi i od razgranatosti te čim je hidrofobni lancac razgranatiji dolazi do steričkih smetnji i otežava se formiranje micela, odnosno povećava se CMC);
- priroda i položaj polarne grupe (što je polarna grupa smještena više prema sredini ugljikovodičnog lanca veća je vrijednost CMC, jer je u tom slučaju manje izražena tendencija prema micelizaciji);
- utjecaj prirode polarne grupe (veći broj polarnih grupa u molekuli rezultirati će većom CMC);
- temperatura (kod ionskih tenzida povećanjem temperature, do cca. 25°C, CMC najprije opada, a daljnjim povećanjem temperature raste, dok CMC kod neionskih tenzida s povećanjem temperature opada);
- prisustvo različitih dodataka (npr. dodatkom elektrolita kod ionskih tenzida smanjujemo disocijaciju i CMC).



## 2.4. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najstariji i najupotrebljavaniji tip tenzida. Kada govorimo o deterdžentima i/ili sapunima, anionski tenzidi su zaslužni za pranje. To su amfolitički spojevi čiji hidrofobni dio čine alkilni lanci raznih duljina, alkilfenil eteri, alkilbenzeni i dr., dok hidrofilni dio sadržava karboksilne skupine, sulfate, sulfonate, fosfate i dr. Ne samo da mijenjaju površinske karakteristike krutina adsorpcijom, već povećavaju i topljivost spojeva koji se teže otapaju u vodi. Anionski tenzidi su visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Djelotvorniji su od ostalih vrsta tenzida za uklanjanje nečistoća s prirodnih tkanina. Lako se raspršuju te zbog toga su sastavni dio praškastih deterdženata. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa se tvrdoj vodi dodaju sekvestranti, poput etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA), koji ima moć kompleksnog vezanja iona kalcija i magnezija te na taj način omekšava vodu i omogućuje bolje kvašenje.



Slika 7. Struktura natrijevog dodecil-sulfata

### 2.4.1. Primjena anionskih tenzida

Primjena anionskih tenzida ovisi o tipu, tj. kemijskoj strukturi anionskog tenzida. Zbog negativnog naboja koji se odbija od većine površina koje također imaju slab negativan naboj koriste se u različitim sredstvima za čišćenje u formulacijama praškastih deterdženata s primjenom u kućanstvu i industriji; za pranje rublja i čišćenje čvrstih površina. U tekućim deterdžentima se koriste ručno i mašinsko pranje posuđa. Zatim se primjenjuju kako sredstva za dispergiranje u formulacijama agrokemikalija i pigmenata (premaza). Neki anionski tenzidi stvaraju jaku pjenu u otopinama iznad KMK pa se koriste npr., u šamponima za pranje tepiha. Drugi pak stvaraju vrlo slabu pjenu ( s 8 C-atoma u alkilnom lancu) stoga se koriste

niskopjenjeća sredstva, npr. u metalnoj industriji za odmašćivanje ili za pranje stakla. Uvelike se upotrebljavaju u kozmetičkoj industriji, u sredstvima za osobnu njegu i higijenu (zubne paste, šamponi). U farmaceutskoj industriji koriste se za bolju učinkovitost lijekova te se mogu koristiti i za uklanjanje petrokemijskih sastojaka iz zagađenog tla.

## 2.4.2. Podjela anionskih tenzida

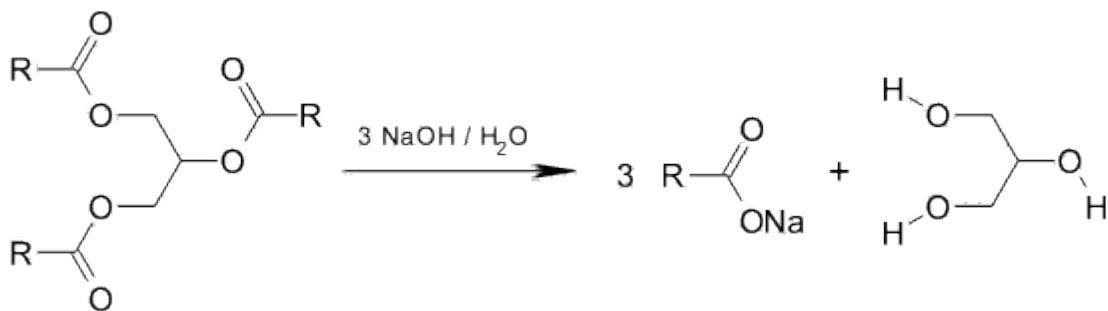
Anionske tenzide prema kemijskoj strukturi lipofilnog dijela molekule tenzida možemo podijeliti kako je prikazano u tablici:

Tablica 2. Prikaz podjele anionskih tenzida i njihove strukturne formule.

Kemijska struktura	Vrsta anionskih tenzida
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^- \text{Na}^+$ $n = 10 \text{ do } 20$	Sapuni
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH} - \text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	Alkilbenzensulfonati (ABS)
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Linearni alkilbenzensulfonati (LAS)
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 11 \text{ do } 17$	Alkilsulfati masnih alkohola
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m = 11 \text{ do } 15 \quad n = 2 \text{ do } 3$	Alkiletersulfati masnih alkohola
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m + n = 9 \text{ do } 15$	Sekundarni alkansulfonati
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $m + n = 9 \text{ do } 15 \quad n = 0, 1, 2, \dots$	Olefinsulfonati
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$ $n = 8 \text{ do } 14$	(smjesa od 60 do 70% alkensulfonata, 30% 3- ili 4-hidroksisulfonata i do 10% disulfonata)
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$ $n = 7 \text{ do } 13$	
$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - \text{COOCH}_3$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $n = 7 \text{ do } 13$	Metilestersulfonat

### 2.4.2.1. Sapuni

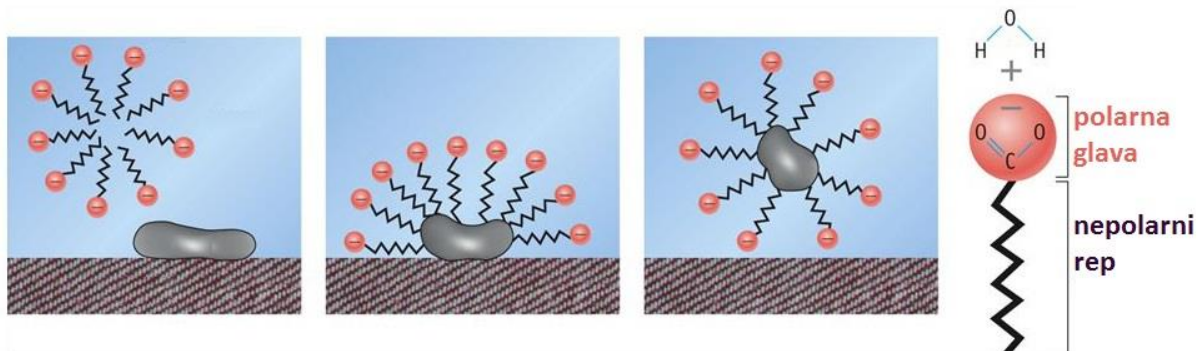
Sapun je najpoznatiji anionski tenzid koji se koristi za pranje i čišćenje. Na važnosti je izgubio masovnom proizvodnjom sintetskih tenzida. Nekada je prašak za rublje sadržavao čak 40% sapuna kao jedini tenzid, a 1950-ih su se počeli proizvoditi praškasti deterdženti s mješavinom više učinkovitijih tenzida u manjem omjeru. Osim toga, upotreba sapuna u deterdžentima je smanjena zbog njegove osjetljivosti 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. Danas je primarna funkcija sapuna u deterdžentima za pranje rublja regulacija pjene. Nalazi se u krutom agregatnom stanju ili u obliku viskozne tekućine. Sapun se sastoji od natrijevih ili kalijevih soli karboksilnih kiselina dugog lanca ( $R = C_{11} - C_{19}$ ). Nastaje reakcijom masnoća s jakim lužinama u procesu saponifikacije. Masti se hidraliziraju, te nastaje mješavina alkalijskih soli masnih kiselina (sirovi sapun) i glicerol.



Slika 8. Proces saponifikacije

Zbog polarne građe imaju sposobnost uklanjanja masnoća. Duguljasta polarna molekula sapuna se hidrofилnim krajem lako pripija uz molekulu, a suprotnim hidrofobnim dijelom bježi od vode. U vodenoj otopini molekule sapuna se usmjeravaju tako da se hidrofobni dio usmjeri prema molekuli masnoće, ako je prisutna, i time izbjegne blizinu molekula vode. Kada se zrnce ili kapljica masnoće potpuno okruži molekulama sapuna nastaju kuglaste nakupine masnoća zvane micelle, na čijem vanjskom dijelu su izloženi hidrofилni krajevi

molekula sapuna. Kako se ti krajevi rado pripijaju uz vodu, takva nakupina je plovna i tijekom pranja će lako otploviti niz struju vode. Sapuni su površinski aktivne tvari, što znači da smanjuju površinsku napetost vode već u malim koncentracijama zbog lipofilno-hidrofilnog karaktera svoje molekule i time se povećava njihova sposobnost čišćenja.



Slika 9. Uklanjanje nečistoće pomoću sapuna

Sapuni koji se rabe u osobnoj higijeni (toaletni sapun) sadrže oko 80 % masnih kiselina (tj. oko 85 % alkalijskih soli masnih kiselina) te najviše 0,03 % slobodnih alkalija. Već prema namjeni, toaletnom se sapunu dodaju boje, mirisi, dezodoransi, dodaci za njegu kože, antioksidansi i baktericidi. U tekstilnoj industriji sapuni služe za pranje i mekšanje prirodnih vlakana, a u metalnoj industriji za podmazivanje i kao sredstvo za zaštitu od korozije.

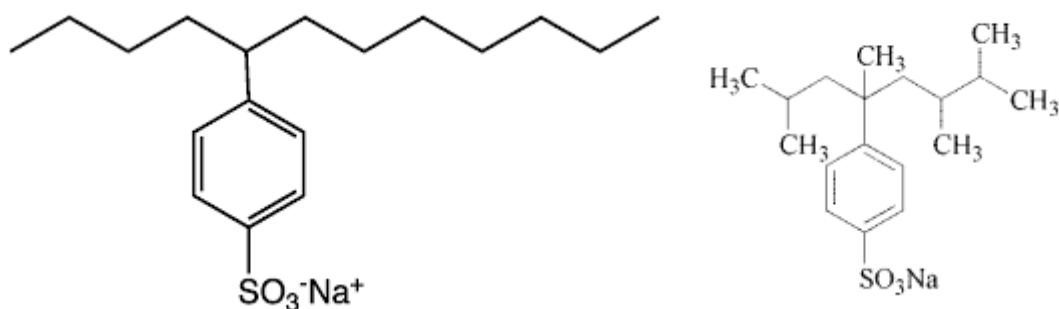
U Hrvatskoj je 2006. godine ukupno proizvedeno 521 t sapuna; sapuni za toaletnu uporabu je uglavnom uvoze. Naš najveći proizvođač sapuna je Saponia d.d iz Osijeka, s godišnjom proizvodnjom od 350 t. Danas je postala atraktivna prirodna kozmetika pa tako i ručno rađeni sapuni koji su se izrađivali još u starom vijeku. Prvi sapuni datiraju još oko 3500. g. pr. Kr. U današnje vrijeme jedan od poznatijih proizvođača prirodne kozmetike je tvrtka Lush, stara tek dvadesetak godina, koja sama sintetizira mirise i ručno izrađuje proizvode.



Slika 10. Sapuni tvrtke Lush

### 2.4.2.2. Alkilbenzensulfonati (ABS)

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 7 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. 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, kojasa 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 te s povećanjem tvrdoće vode, njihova učinkovitost je smanjena.



Slika 11. Alkilbenzensulfonati LAS i TPS

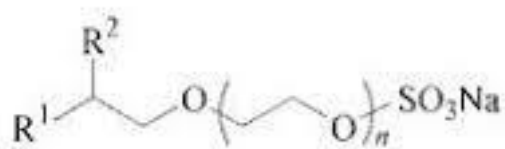
### 2.4.2.3. . Alkilsulfati (AS)

Alkil sulfati su poznati i ako alkohol sulfati, koji su se još 1930-ih istaknuli u Njemačkoj i SAD-u kao sastojci deterdženata za osjetljive tkanine i ako tekstilna pomoćna sredstva. Proizvode se ili iz prirodnih masnih alkohola dobivenih iz palminog ulja ili iz kokosovog ulja

ili iz sintetskih (petrokemijskih) masnih alkohola. Zbog odličnih deterdžentnih svojstava, osim u specijaliziranim proizvodima koriste se i u univerzalnim deterdžentima (eng heavy-duty detergents). Alkohol sulfati dobiveni iz prirodnih, obnovljivih sirovina imaju sve važniju ulogu u deterdžentima za pranje rublja. Primjenjuje se sve više na štetu LAS.

#### 2.4.2.4. . Alkil eter sulfati (AES)

Alkil eter sulfati se dobivaju etoksilacijom i naknadnim sulfatiranjem masnih alkohola dobivenih iz prirodnih sirovina ili sintetski. Komercijalni AES sastoje se od alkil eter sulfata i alkil sulfata kao osnovnih komponenata, dok su nesulfatirani alkoholi, alkohol etoksilati, anorganske soli i poli (etilenoksid) sulfati prisutni kao nusprodukti. Odlikuju se niskom osjetljivošću na tvrdoću vode, dobrom topljivošću, stabilnošću pri skladištenju na niskim temperaturama u tekućim formulacijama. Alkohol eter sulfati koji su najmanje osjetljivi na tvrdoću vode, pokazuju poboljšanje deterdžentnih svojstava s porastom tvrdoće, npr. na vuni. To je rezultat djelovanja pozitivno nabijenih elektrolita, magnezijevih i kalcijevih iona. U području manje tvrdoće vode učinak pranja se poboljšava dodatkom natrijevog sulfata. Alkil eter sulfati najčešće su sastojci deterdženata za osjetljive ili vunene tkanine, za ručno pranje posuđa, šampone za kosu zbog intenzivnog stvaranja pjene.



$$1. R^1 = H, R^2 = C_{10-12}$$

$$2. R^1 + R^2 = C_{11-13}$$

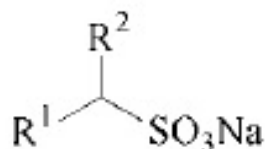
$$R^1 = H, C_1, C_2, \dots$$

$$n = 1-2$$

Slika 12. Alkil eter sulfat

#### 2.4.2.5. Sekundarni alkansulfonati (SAS)

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, solubizacije, močenja i deterdžentnosti. Zbog sličnosti SAS mogu zamijeniti LAS u većini formulacija. Alkansulfonati su potpuno neosjetljivi na hidrolizu i kod ekstremnih pH vrijednosti. Uzrok tome je prisutnost stabilne veze ugljik-sumpor. Također, poput LAS su osjetljivi na tvrdoću vode i imaju slične karakteristike pjenjenja.



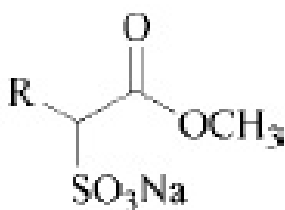
Slika 13. Sekundarni alkansulfat

#### 2.4.2.6. $\alpha$ -olefinsulfonati (AOS)

Alkalna hidroliza cikličkog estera hidroksi sulfonske kiseline rezultira u 60-65 % slučajeva nastankom alkansulfonata, a u 34-40 % slučajeva nastankom hidroksialkansulfonata. Zbog korištenja olefinskih prekursora i mješavine se nazivaju  $\alpha$ -olefinsulfonatima. Prilično su neosjetljivi na tvrdoću vode za razliku od LAS i SAS. Zbog dužine lanca može doći do jakog pjenjenja što se rješava dodatkom regulatora pjene

#### 2.4.2.7. $\alpha$ – sulfo esteri masnih kiselina (MES)

Metil ester sulfonati potječu od različitih sirovina poput kokosovog, plaminog i sojinog ulja, goveđeg loja i svinjske masti. Sposobnost pranja im se povećava s proizvodima koji imaju duge hidrofobne dijelove ( palmitinska i stearinska kiselina). Nisu jako osjetljivi na tvrdoću vode, slični su na AOS. Ova grupa anionskih tenzida, za razliku od sapuna koji stvaraju talog, ima veliku moć disperzije. Zbog nestabilnosti pri dužem odležavanju njihova primjena u deterdžentima je ograničena u samo nekoliko japanskih deterdženata.



Slika 14.  $\alpha$ -sulfo metilni esteri masnih kiselina

### 2.4.3. Određivanje anionskih tenzida

Anionski tenzidi mogu se odrediti na više načina. Jedan način su titracijske metode u koje se ubrajaju vizualne, potenciometrijske te turbidimetrijske titracije. Zatim postoji kromatografska i spektrofotometrijska metoda (MBAS metoda) te metoda injektiranja u protok. Sve navedene metode koriste se kvantitativno određivanje anionskih tenzida. Titracijske metode se temelje na stvaranju ionskih asocijata anionskih tenzida s kationskim titransom:



Kod klasične titracije završetak reakcije se utvrđuje vizualno, promijenom boje indikatora. Titracija u dvije faze je metoda određivanja anionskih tenzida pri kojoj se koristi miješani indikator te je produkt reakcije dobro uočljiv. Temelji se na ekstrakciji ionskog para anionskog tenzida s kationskim indikatorom u organskom otapalu. Nakon toga se dodaje kationski titrans koji, nakon reakcije s anionskim tenzidom iz vodenog sloja, istiskuje kationski indikator iz njegove soli s anionskim tenzidom, pri čemu sam kationski indikator prelazi u vodeni sloj. Ova metoda ima niz nedostataka. Najvažniji nedostaci su nemogućnost određivanja u obojanim i mutnim otopinama, subjektivnost određivanja i povećani troškovi zbrinjavanja toksičnog, karcinogenog otpada. Potenciometrijske titracije su one u kojima se koriste potenciometrijski članci kako bi se odradila završna točka titracije, odnosno reakcija anionskog tenzida i kationskog titransa prati se promijenom potencijala radne elektrode.



## 2.5. Tenzidi u okolišu

Tenzidi su svakodnevno prisutni u domaćinstvu i industriji, a njihovo krajnje odredište je voda i/ili tlo, odnosno završe u okolišu na koji imaju štetni utjecaj zbog prisutnosti različitih kemikalija. Stoga, važno je nakon upotrebe njihovo provođenje u sustav za obradu otpadnih voda. Sakupljaju se u biljkama koje su tretirane otpadnim vodama. Zbog njihove topljivosti u vodi, površinske aktivnosti, tenzidi spadaju u grupu zagađivača koji se moraju posebno promatrati. Mnoštvo tenzida ima velik utjecaj na ekosustav, npr. na ribe, organizme u rijekama i morima pa čak i na bakterije. Preveliko nakupljanje ili akumulacija tenzida i produkata može dovesti do uništavanja flore i faune. Ispuštanjem veće količine otpadnih voda tijekom dužeg ili kraćeg perioda u prirodne sustave, nastaju poremećaji biološke ravnoteže. Usljed promjena uvjeta staništa, bitno se mijenja sastav životinjskih zajednica. Organizmi koji žive u čistim vodenim sustavima izumiru ili napuštaju vodni sustav, a u onečišćenoj vodi razvijaju se samo neki organizmi koji mogu preživjeti u promijenjenim uvjetima. Dugotrajno unošenje otpadnih voda industrije detergenata u vodni prijemnik dolazi do pjenjenja voda, a jedan od glavnih poremećaja vodnih ekosustava je eutrofikacija.

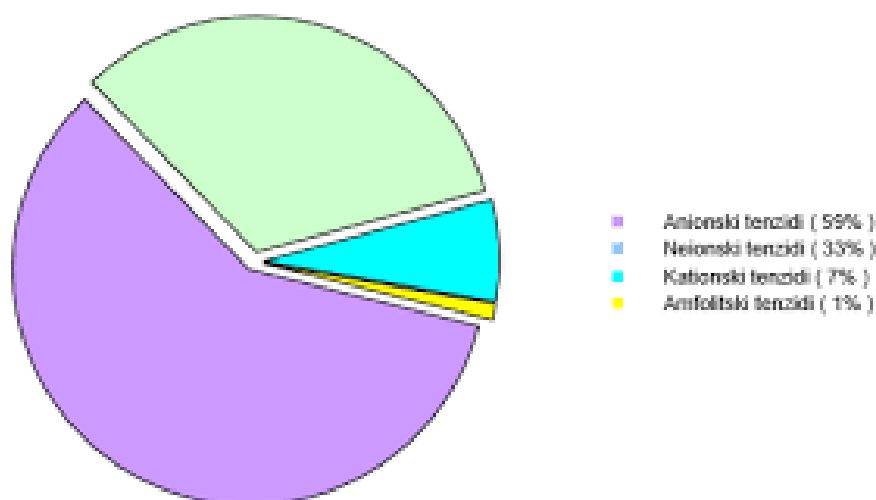


Slika 17. Eutrofikacija

Tenzidi pokazuju značajnu biološku aktivnost. Anionski tenzidi zbog negativnog naboja koji se odbija od većine površine, koje također imaju slab negativan naboj, koriste se u različitim sredstvima za čišćenje. Mogu biti vezani za bioaktivne makromolekule kako što su peptidi, enzimi i DNA. Vezanjem za proteine i peptide mogu promijeniti savijanje polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule što može promijeniti biološku funkciju. Primarna meta kationskih tenzida je citoplazmatska membrana bakterija. Amonijevi spojevi vežu se za unutrašnjost membrane i prave nered sa svojim dugim alkalnim lancima. Neionski tenzidi pokazuju antimikrobiološku aktivnost vezanjem na različite proteine i fosfolipidne membrane. Zabrinutost oko ekotoksičnosti tenzida dolazi iz njihovog velikog korištenja u svakodnevnom

životu. Najviše tenzida pronađeno je u biljkama koje su tretirane otpadnom vodom, ali i u tlu i sedimentu. Zabrinutost se javlja i kod kanalizacijskog mulja, jer nema određene lokacije gdje ga smijesiti, odnosno odložiti. Da se ne bi ozbiljno ugrozio ekosustav, količine anionskih, kationskih i neionskih tenzida ispuštenih u kanalizaciju i vodni prijemnik, praćene su i regulirane. Kationski tenzidi predstavljaju najveću opasnost, jer su najtoksičniji ali i amfoterni tenzidi su također visoko toksični. Dopuštene količine tenzida za ispuštanje u kanalizacijski sustav su više nego u vodni spremnik zato što se tu tenzidi tretiraju različitim postupcima i koncentracija se smanjuje. Više od 90% LAS, alkil sulfata (AS), etoksiliranih alkohola (AE) i alkohol etoksisulfata (AES) su uklonjeni sa sekundarnim tretmanom pročišćavanja. Primarni tretman nije tako uspješan i ti tenzidi su identificirani kao toksini u primarnoj otpadnoj vodi. Toksičnost tenzida najčešće se testira na organizmima kao što su vodene alge, ribe, ili u manjoj mjeri bakterije.

U 2006. godini svjetska proizvodnja tenzida raste na 12,5 milijuna tona, a 2007. godine više od 3 milijuna tona bilo je proizvedeno u zapadnoj Europi. Bez dvojbe ove će brojke rasti sa svakom rastućom detergentskom i kozmetičkom industrijom. Godišnja upotreba deterdženata u Europi iznosi 4 250 000 t te se koristi 1 190 000 t omekšivača. Zbog toga je analitika tenzida vrlo značajna, kako za razvoj novih tenzida i njihovu proizvodnju i primjenu u praksi, tako i za njihovu kontrolu u okolišu.



Slika 18. Svjetska proizvodnja tenzida po skupinama

### 3. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE

Industrija sa svim svojim granama predstavlja ozbiljnog zagađivača vode i iziskuje da se otpadne vode industrije tretiraju kroz različite procese prečišćavanja i dezinfekcije. Pod procesom dezinfekcije vode se podrazumijeva uništavanje patogenih bakterija, redukcija ukupnog broja svih živih bakterija do broja koji je standardom preporučen. Taj pojam je potrebno razlikovati od sterilizacije koji podrazumijeva potpuno uništavanje svih mikroorganizama u jednoj sredini, uključujući bakterije, amebe, alge, spore i viruse. Dezinfekcijom odnosno sterilizacijom vode kod mikroorganizama nastaju grubi poremećaji koloidne ravnoteže zbog djelovanja fizičkih, fizikalno-kemijskih i kemijskih agenasa i poremećaji ravnoteže njihovog fermentnog sistema. Osobito su izražene ireverzibilne fizikalno-kemijske promjene fermenta disanja i drugih fermenta metabolizma mikroorganizama, što dovodi do inaktiviranja i odumiranja ćelija. Tekstilna industrija sadrži veliki broj podsektora koji pokrivaju složeni proizvodni ciklus, počevši od proizvodnje sirovina (umjetnih i sintetičkih vlakana), zatim obrade proizvoda (pređe, tkanine i pletene tkanine sa svojim doradama), kao i proizvodnju gotovih proizvoda (odjeća i tekstil za industrijsku upotrebu, kućni tekstil, tepisi itd.)

Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Smanjenje potrošnje vode u oplemenjivanju tekstila nastoji se postići u prvom redu konstrukcijskim rješenjima aparata za oplemenjivanje, tj. smanjenjem omjera kupelji i regeneracijom otpadne vode. Zbog zadovoljenja ekonomskih i ekoloških zahtjeva, razvoj strojeva za oplemenjivanje tekstila usmjeren je na primjenu automatizacije, odnosno realizaciju računalno vođenih procesa. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno je uzrokovano nečistoćama koje se kod oplemenjivanja tekstila izdvajaju iz tekstila i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim postupcima nakon oplemenjivanja i ispiranja. Karakterizacija otpadnih voda provodi se kemijskom analizom i na temelju te analize može se zaključiti da li je voda pogodna za životnu i tehničku upotrebu te je moguće odrediti optimalan postupak pročišćavanja.

### 3.1. Pročišćavanje otpadnih voda

Danas se za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije primjenjuje veliki broj fizikalnih, kemijskih, fizikalno-kemijskih i bioloških metoda. Metoda se odabire na temelju učinkovitosti s obzirom na sve strože ekološke kriterije, stoga se najčešće primjenjuje kombinacija ovih metoda. Kod odabira metode pročišćavanja treba voditi računa o zahtjevnoj kvaliteti vode i ekonomskoj opravdanosti koja je najčešće kritični faktor u industrijskoj primjeni. Osim učinkovitosti i ekonomske opravdanosti kod izbora metode, treba paziti da ne dođe do dodatnog opterećenja vode razgradnim produktima kemikalija koje su trebale biti uklonjene ili sredstvima korištenim za pročišćavanje. Pročišćena voda koja će biti ponovno upotrebljena u procesima oplemenjivanja mora postići određenu kvalitetu.

Tablica 4. Minimalni zahtjevi za kakvoću voda za recikliranje u tekstilnoj industriji

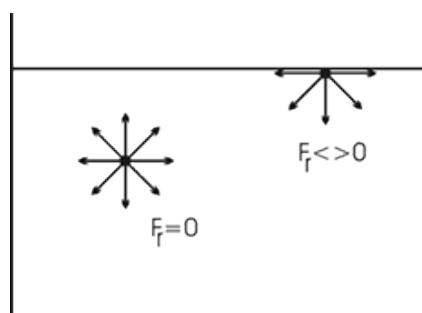
Parametar	Granična vrijednost
Obojenje	Apsorpcija < 0,01 neutralno
pH	< 20-50mg/l
KPK	< 0,10 ppm
Fe	< 0,10 ppm
Cr	0,005 ppm
Cu	< 0,20 ppm
Al	<500 mggg/l
Anorganske soli	

Tablica 5. Metode pročišćavanja vode

Fizikalna razgradnja	Kemikjska razgradnja	Fizikalno-kemijska razgradnja	Biološka razgradnja
Taloženje	Neutralizaci	Koagulacija/flokulacija	Razgradnjs s aktivnim ugljenom
Filtracija	Ionska izmjena	Aeracija	Biološki filtri ili prokapnici
Adsorpcija	Oksidacija	Filtracija aktivnim ugljenom	Pročišćavanje u lagunama
Smrzavanje	Redukcija	Obrada pjenom	
	Katalitička razgradnja	Ekstrakcija	
		Spaljivanje	
		Osmoza	
		Elektroliza	

#### 4. POVRŠINSKA NAPETOST

Granica dviju faza je sloj u kojem se tvar ponaša drugačije nego u ostatku homogene faze, jer granični slojevi se bitno razlikuju u fizikalno-kemijskim svojstvima od svojstava obaju faza. Granične pojave javljaju se na granicama svih faza, ali najizraženije su one na granici kapljevina-plin(zrak), jer privlačne sile između molekula plina su slabije od privlačnih sila između molekula vode. Na sve molekule u tekućini djeluju privlačne kohezijske sile. Rezultanta (vektorski zbroj) privlačnih sila za molekule koje se nalaze u sredini posude jednaka je nuli, međutim za molekule na površini rezultanta sile je veća od nule, usmjerena je prema tekućini i okomita je na površinu tekućine. Molekule na površini imaju veću potencijalnu energiju u odnosu na one u unutrašnjosti te ju sustav pokušava smanjiti, tj. tekućina teži smanjenju svoje slobodne površine uz stalni volumen. Stoga svaka kapljevina zbog razlike međumolekulskih sila unutar kapljevine i onih na njezinoj površini u dodiru sa zrakom nastoji zauzeti oblik kugle, jer kugla ima najmanju površinu. To nastojanje smanjenja površine kapljevine se naziva površinska napetost.



Slika 15. Djelovanje privlačnih sila na molekule u unutrašnjosti tekućine ( $F_r=0$ ) te na molekule na površini ( $F_r<>0$ )

Površinska napetost može se definirati kao mjera za silu kojom bi trebalo djelovati na molekule na površini tekućine tako da one pokazuju jednaku silu međudjelovanja kao i na molekule u njoj unutrašnjosti. Ova fizička veličina izražava koliko je rada odnosno energije potrebno uložiti da bi se nadvladale kohezivne sile na površini tekućine kako bi se površina povećala za određeni iznos.

$$dw = \sigma dA$$

gdje je  $w$  rad, a  $A$  površina tekućine.

Mjerna jedinica za iskazivanje vrijednosti površinske napetosti je N/m.

Napetost površine je karakteristično svojstvo kapljevine. Javlja se kao posljedica kohezijskih sila između molekula tekućine. Voda je zbog svoje polarnosti najadekvatniji primjer tekućine s velikom površinskom napetosti. Za razliku od vode, manje polarne tvari (alkoholi, benzen itd.) nemaju veliku napetost površine.

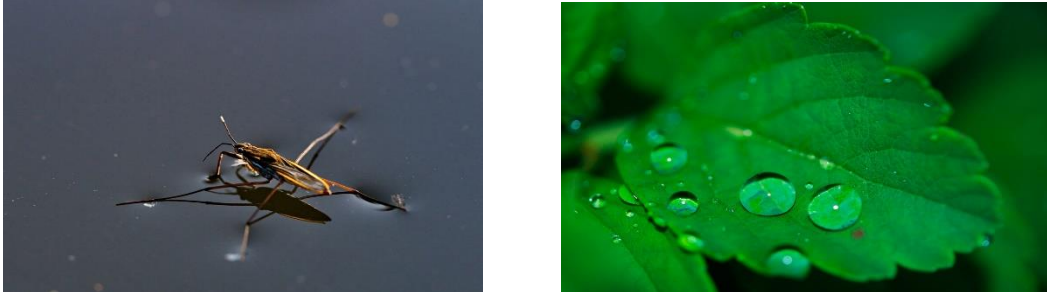
Tablica 5. Površinska napetost nekih tekućina

TEKUĆINA	NAPETOST POVRŠINE ( $\gamma / \text{m Nm}^{-1}$ )
voda	71,99
metanol	22,07
etanol	21,97
1-propanol	23,32
1-butanol	24,93
aceton	23,46
živa	485,48
benzen	28,22
toluen	27,93
n-pentan	15,49
n-heksan	17,89
n-heptan	19,65
n-oktan	21,14
diklormetan	27,20

Površinska napetost smanjuje se s povećanjem temperature, tako da se u pravilu određuje pri stalnoj temperaturi. Pri kritičnoj temperaturi,  $T_k$ , kapljevina nema površinsku napetost, jer pri toj temperaturi gubi se razlika između kapljevine i plina odnosno nema graničnog sloja.

Površinska napetost vode značajno pada s povišenjem temperature i zato je vruća voda bolja sredstvo za pranje od hladne, jer lakše ulazi u pore materijala i omogućuje lakše kvašenje. Osim toga, u vrućoj vodi se lakše kidaju vodikove veze, a kohezijske sile su manje. Površinska napetost otopina se razlikuje od one čistog otapala. Površinski aktivne tvari, tj. tenzidi poput slabih organskih kiselina, sulfonskih kiselina i sulfonata, nakupljaju se u blizini površine te smanjuju njezinu napetost. U takovim slučajevima nije ni potrebno povišavati temperaturu da se površinska napetost smanji. Elektroliti ( anorganske kiseline, baze i soli) u vodi pak ne mijenjaju površinsku napetost ili je neznatno povećavaju zbog povlačenja iona iz površinskog sloja prema unutrašnjosti uslijed međuionskih privlačenja. Takve tvari nazivaju se površinski neaktivnim. Površinska napetost objašnjava mnoge naoko nelogične situacije,

poput plutajuće igle na jezeru iako je teža od vode, kukca koji hoda po vodi te kiše koja pada u obliku kapljica.



Slika 16. Primjeri površinske napetosti

#### 4.1. Određivanje površinske napetosti

Površinska napetost mjeri se nizom metoda, a mjerenje se uglavnom temelji na principu da silu površinske napetosti savladamo drugom silom. Metode koje se najčešće koriste su:

a) metoda težine kapi - temelji se na mjerenju ravnoteže gravitacijske sile i sile površinske napetosti u momentu otkidanja kapi s kapilare. Kapi tekućine padaju vertikalno iz kapilare. Ta je metoda komparativna, što znači da se uspoređuju tekućine poznate i nepoznate površinske napetosti. Treba napomenuti da se kap otkine nešto prije nego se postigne ravnoteža pa ova metoda ne vrijedi u potpunosti

b) metoda stalagmometra - temelji na istom principu kao i metoda težine kapi. Sila koja nastoji otkinuti kap (gravitacijska sila) i sila koja to želi spriječiti (površinska napetost) za određen broj kapi  $b$  u volumenu  $V$  su u ravnoteži.

$$(m = V\rho) 2 r \pi \gamma_1 b_1 = V\rho_1 g \cdot 2 r \pi \rho_2 b_2 = V\rho_2 g \cdot \rho_1 = \rho_2 (\rho_1/\rho_2) (b_2/b_1)$$

Metoda je relativna, a kod mjerenja se faktor pogreške eliminira baždarenjem sa standardnom kapljevino

c) metoda kapilarne elevacije – temelji se na činjenici da se nivo kapljevine u kapilari podigne u odnosu na nivo u masi otopine u koju je ona uronjena. Sila koja podiže nivo kapljevine u kapilari je površinska napetost, a u suprotnom smjeru djeluje hidrostatski tlak.

$$\gamma = 1/2 r p g h$$

Tekućina se penje dok se hidrostatski tlak ne izjednači sa silom površinske napetosti zbog koje se tekućina podiže. Ova metoda je relativno točna. Posljedica površinske napetosti su



adhezija (privlačne sile između različitih molekula) i kohezija (privlačne sile između sličnih molekula).

Manje zastupljene su metoda pomičnog okvira, metoda prstena, metoda mjerenja tlaka mjehurića.

#### 4.1.1. Metoda stalagmometra

Metoda stalagmometra zasniva se na mjerenju volumena kapi koja se otkida s dna stalagmometra, pipete određenog volumena iz koje kapljevine istječe kroz kapilaru. Metoda je usporedbena, tj. broj isteklih kapi ispitivane kapljevine uspoređuje se s onim kapljevine poznate površinske napetosti (najčešće vode). Time se izbjegava pogreška koja nastaje uslijed otkidanja kapi prije postizanja ravnoteže. Uz uvjet da se kap što sporije formira, u trenutku otkidanja kapi sila teže uravnotežena je silom površinske napetosti,  $\sigma$ , na obodu kapilare:

$$m / \text{kg} \cdot g / \text{ms}^{-2} = 2 \cdot r / \text{m} \cdot \pi \cdot \sigma / \text{Nm}^{-1} \quad (1)$$

gdje je  $m$  masa jedne kapi,  $g$  ubrzanje sile teže, a  $r$  polumjer dna kapilare na kojemu se formira kap. Ako se volumen stalagmometra,  $V_s$ , sastoji od  $b$  kapi kapljevine, uspostavljena ravnoteža sila može se pisati:

$$\frac{V_s / \text{dm}^3 \cdot \rho / \text{kgdm}^{-3} \cdot g / \text{ms}^{-2}}{b} = 2 \cdot r / \text{m} \cdot \pi \cdot \sigma / \text{N m}^{-1} \quad (2)$$

gdje je  $\rho$  gustoća ispitivane kapljevine. Kad se odredi broj kapi kapljevine poznate površinske napetosti,  $b_2$ , i ispitivane kapljevine,  $b_1$ , vrijedi:

$$V_s / \text{dm}^3 \cdot \rho_1 / \text{kg dm}^{-3} \cdot g / \text{m s}^{-2} = 2 \cdot r / \text{m} \cdot \pi \cdot \sigma_1 / \text{N} / \text{m} \cdot b_1 \quad (3)$$

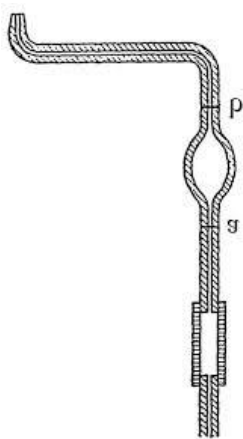
$$V_s / \text{dm}^3 \cdot \rho_2 / \text{kg dm}^{-3} \cdot g / \text{m s}^{-2} = 2 \cdot r / \text{m} \cdot \pi \cdot \sigma_2 / \text{N} / \text{m} \cdot b_2 \quad (4)$$

Iz omjera jednadžbi (3) i (4) može se izračunati tražena površinska napetost:

$$\sigma_1 / \text{N m}^{-1} = \sigma_2 / \text{N m}^{-1} \cdot \frac{\rho_1 / \text{gcm}^{-3} \cdot b_2}{\rho_2 / \text{gcm}^{-3} \cdot b_1} \quad (5)$$

Stalagmometar se pričvrsti na stalak s dvije hvataljke s kojima se stegne ispod i iznad rezervoara. Kako stalagmometar treba biti nepomičan tijekom mjerenja, radi boljeg učvršćivanja nataknu se gumeni čepovi. Stalagmometar se mora postaviti što okomitije, kako bi brušeno dno kapilare bilo vodoravno i da bi se kap mogla jednoliko formirati na cijeloj

površini. Iako bi mjerenje trebalo raditi pri stalnoj temperaturi, termostatiranje stalagmometra je nepraktično pa se mjeri pri sobnoj temperaturi koja ne varira previše. Prije početka mjerenja zabilježi se sobna temperatura na najbližem termometru. Otopina se izlije u čašu, dno stalagmometra uroni se u čašu, i otopina usiše točno do jedne od najviših glavnih oznaka. Dno stalagmometra pažljivo se obriše čistom krpom. Ispusti se točno jedna kap ispitivane otopine, i zabilježi broj sporednih oznaka za koje se razina spustila. Odabere se koja će glavna oznaka služiti kao početna, i razina se namjesti točno na nju. Ponovno se očisti dno stalagmometra. Pusti se da otopina slobodno kapa brojeći kapi koje su istekle. Kad razina dođe do odabrane donje glavne oznake, kapanje se zaustavi, i zabilježi broj cijelih kapi,  $b$ , kao i broj sporednih oznaka ispod (+) ili iznad (–) odabrane oznake gdje se razina zaustavila nakon odvajanja posljednje cijele kapi. Kod mjerenja volumena jedne kapi kao i kod brojanja cijelih kapi treba provjeriti dno stalagmometra na kraju mjerenja, da se vidi je li se otkinula cijela kap. Ako nije, ispusti se još jedna cijela kap i ubroji u mjerenje.



Slika 19. Stalagmometar

## 5. ZAKLJUČAK

Tekstilna industrija prednjači pred ostalim industrijama u zagađivanju voda koje nastaju u procesima obrade i oplemenjivanja. Zbog toga je danas u tekstilnoj industriji naglasak na zaštiti okoliša i prema tome su donesene zakonske odredbe i norme usklađene sa zakonima Europske unije. Površinske aktivne tvari, tj. tenzidi poput slabih organskih kiselina, sulfonata i sulfonskih kiselina, imaju zadaću smanjiti napetost površine i glavni su sastojak otpadnih voda koje nastaju u raznim procesima obrade tekstila.. Od svih skupina, anionski tenzidi su najzastupljeniji i imaju najširu primjenu u procesima pranja i čišćenja. Osim dodavanjem tenzida površinska napetost se može smanjiti i povišenjem temperature. A jedna od metoda kojom se određuje napetost površine je metoda stalagmometra. Princip rada stalagmometra je brojanje kapljica tekućine određenog obujma koje istječu kroz staklenu cijev uređaja. Pritom tekućine s velikom napetošću formiraju velike kapljice, a s malom napetošću male kapljice. To je brza, jednostavna i efikasna metoda određivanja površinske napetosti.

## 6. PRILOZI

Slika 1. Struktura tenzida

Slika 2. Prikaz osobina tebzida

Slika 3. Prikaz adsorpcije tenzida između uljne faze i vode

Slika 4. Micelarni oblici molekula tenzida u vodenoj otopini

Slika 5. Promjena napetosti površine u području kritične micelarne koncentracije

Slika 6. Fazni dijagram koji pokazuje ovisnost topljivosti o temperaturi

Slika 7. Struktura natrijevog dodecil sulfata

Slika 8. Saponifikacija

Slika 9. Uklanjanje nečistoće pomoću sapuna

Slika 10. sapuni tvrtke Lush

Slika 11. Alkilbensulfonati LAS i TPS

Slika 12. Alkil eter sulfat

Slika 13.  $\alpha$  – olefinsulfonati

Slika 14.  $\alpha$  – sulfo metilni esteri masnih kiselina

Slika 15. Eutrofikacija

Slika 16. Svjetska proizvodnja tenzida po skupinama

Slika 17. Djelovanje privlačnih sila namolekule u unutrašnjosti tekućine ( $F_r = 0$ ) te na molekule na površini ( $F_r < > 0$ )

Slika 18. Primjeri površinske napetosti

Slika 19. Stalagmometar

Tablica 1. Kategorizacija tenzida prema karakteru hidrofilnih skupina molekula tenzida uz karakteristične grupe i primjere spojeva

Tablica 2. Prikaz podjele anionskih tenzida i njihove strukturne formule

Tablica 3. Minimalni zahtjevi za kakvoću voda za recikliranje u tekstilnoj industriji

Tablica 4. Metode pročišćavanja vode

Tablica 5. Površinska napetost nekih tekućina

## 7. LITERATURA

[1] Farn R.(2006). Chemistry and technology of surfactants. Oxford: Blackwell Publishing Ltd

[2] Skoog, A., Holler, F. J. (1999). Osnove analitičke kemije. Zagreb: Školska knjiga

[3] Papić, S.(2015). *Detergenti* (Skripta). Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

[4] M. Hajduković. (2016). *Određivanje anionskih tenzida u realnim sustavima metodom injektiranja u protok* (Specijalistički rad). Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Osijek

[5] Šoljačić, I., Pusić, T . (2005). Njega tekstila: Čišćenje u vodenim medijima, Opseg 1. Zagreb: Tekstilno-tehnološki fakultet

[6] Rezić, I., Pusić, T., Bokić, Lj. (2007). Metode za preliminarna određivanja anionskih, katonskih i neionskih surfaktanata. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, vol. 86, No. 11, 556-560* <file:///C:/Users/maja/AppData/Local/Temp/557-1.pdf>

[7] Cetina, M. (2015.) *Površinska napetost* [Powerpoint prezentacija s predavanja Fizikalna kemija održanog u ak. god. 2016/2017 na Tekstilno-tehnološkom fakultetu]. Zagreb: TTF

[8] Ivanković, T., Hrenović, T. (2009). Surfactants in the enviroment. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, Vol.61, No1.,95-109*

<https://content.sciendo.com/view/journals/aiht/61/1/article-p95.xml>

[9] Macan, J., Dolar, D., Brnardić. I. (2016). *Laboratorijske vježbe* (Skripta). Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

[10] Križanović, V. (2017). Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna. *TEDI, vol 8 , 38-56.* <http://www.ttf.unizg.hr/tedi/pdf/TEDI-8-8-39.pdf>,

[11][https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=on6pW9HVN4absAHk7o\\_gDg&q=+sekundarni+alkan+sulfat&oq=+sekundarni+alkan+sulfat&gs\\_l=img.3...3201.3201.0.4603.1.1.0.0.0.103.103.0j1.1.0...0...1c..64.img..0.0.0...0.Cp3dxAhMJXw#imgrc=u7KRzwvtFDk0qM:](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=on6pW9HVN4absAHk7o_gDg&q=+sekundarni+alkan+sulfat&oq=+sekundarni+alkan+sulfat&gs_l=img.3...3201.3201.0.4603.1.1.0.0.0.103.103.0j1.1.0...0...1c..64.img..0.0.0...0.Cp3dxAhMJXw#imgrc=u7KRzwvtFDk0qM:)

[12][https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=on6pW9HVN4absAHk7o\\_gDg&q=STRKTUR](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=on6pW9HVN4absAHk7o_gDg&q=STRKTUR)

[A+TENZIDA&og=STRKTURA+TENZIDA&gs\\_l=img.3...2280.9087.0.9974.39.23.0.0.0.240.2048.10j8j1.19.0...0...1c.1.64.img..24.6.783.0..0j35i39k1j0i67k1j0i30k1j0i5i30k1j0i10i24k1.0.JVDQ1vShpIc#imgcr=gssUynRgkFVzNM:](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=EH-pW8C7L4a3sQHqs7yIDA&q=LUSH+SAPUNI&og=LUSH+SAPUNI&gs_l=img.3...0j0i24k14.218545.223614.0.223950.28.17.0.1.1.0.120.1399.6j8.14.0...0...1c.1.64.img..24.6.783.0..0j35i39k1j0i67k1j0i30k1j0i5i30k1j0i10i24k1.0.JVDQ1vShpIc#imgcr=gssUynRgkFVzNM)

[13][https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=EH-pW8C7L4a3sQHqs7yIDA&q=LUSH+SAPUNI&og=LUSH+SAPUNI&gs\\_l=img.3...0j0i24k14.218545.223614.0.223950.28.17.0.1.1.0.120.1399.6j8.14.0...0...1c.1.64.img..16.11.1044.0..35i39k1j0i30k1j0i8i30k1.0.P3mp06MHyyI#imgcr=mLS6JO503a0QSM:](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=EH-pW8C7L4a3sQHqs7yIDA&q=LUSH+SAPUNI&og=LUSH+SAPUNI&gs_l=img.3...0j0i24k14.218545.223614.0.223950.28.17.0.1.1.0.120.1399.6j8.14.0...0...1c.1.64.img..16.11.1044.0..35i39k1j0i30k1j0i8i30k1.0.P3mp06MHyyI#imgcr=mLS6JO503a0QSM)

[14][https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&3biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=636pW6yWLCkVsAHN-aWgBg&q=ALKIL+ETER+SULFAT&og=ALKIL+ETER+SULFAT&gs\\_l=img.3...9795.35037.0.35357.29.27.2.0.0.0.172.2472.7j14.21.0...0...1c.1.64.img..6.12.1325.0..0j35i39k1j0i67k1j0i10i67k1j0i30k1j0i5i30k1j0i8i30k1.0.inAl2QarKtc#imgcr=ccwPwJTSq85AEM:](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&3biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=636pW6yWLCkVsAHN-aWgBg&q=ALKIL+ETER+SULFAT&og=ALKIL+ETER+SULFAT&gs_l=img.3...9795.35037.0.35357.29.27.2.0.0.0.172.2472.7j14.21.0...0...1c.1.64.img..6.12.1325.0..0j35i39k1j0i67k1j0i10i67k1j0i30k1j0i5i30k1j0i8i30k1.0.inAl2QarKtc#imgcr=ccwPwJTSq85AEM)

[15] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60824>

[16]<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=54571>

[17][https://nptel.ac.in/courses/103104045/lecture21/21\\_3.htm](https://nptel.ac.in/courses/103104045/lecture21/21_3.htm)

[18][https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Sodium\\_dodecylbenzenesulfonate.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Sodium_dodecylbenzenesulfonate.png)

[19][https://www.google.com/search?q=napetost+povrsine&safe=active&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjf-KbE7dTdAhUDCSwKHs0BR0Q\\_AUICigB&biw=1366&bih=636#imgcr=bo9r12ziikvisM:](https://www.google.com/search?q=napetost+povrsine&safe=active&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjf-KbE7dTdAhUDCSwKHs0BR0Q_AUICigB&biw=1366&bih=636#imgcr=bo9r12ziikvisM)

[20][https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=NXypW5H3EcGqsgGTyJOACw&q=+primjeri+napetost+povrsine&og=+primjeri+napetost+povrsine&gs\\_l=img.3...187174.189606.0.190752.10.10.0.0.0.0.125.928.7j3.10.0...0...1c.1.64.img..0.1.124...0i24k1.0.aai4oxb9oII#imgcr=uFVkbB3R7iIuyM:](https://www.google.com/search?safe=active&client=firefox-b&biw=1366&bih=636&tbm=isch&sa=1&ei=NXypW5H3EcGqsgGTyJOACw&q=+primjeri+napetost+povrsine&og=+primjeri+napetost+povrsine&gs_l=img.3...187174.189606.0.190752.10.10.0.0.0.0.125.928.7j3.10.0...0...1c.1.64.img..0.1.124...0i24k1.0.aai4oxb9oII#imgcr=uFVkbB3R7iIuyM)

[21][https://www.google.com/search?q=eutrofikacija&safe=active&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiP15PspNbdAhVP3KQKHSJXBVIQ\\_AUICigB&biw=1366&bih=593#imgcr=dbU7kA-OjoTOLM](https://www.google.com/search?q=eutrofikacija&safe=active&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiP15PspNbdAhVP3KQKHSJXBVIQ_AUICigB&biw=1366&bih=593#imgcr=dbU7kA-OjoTOLM)

