



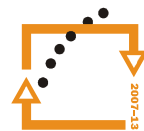
evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

## INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

PROJEKT OPERAČNÍHO PROGRAMU  
VZDĚLÁVÁNÍ PRO KONKURENCESCHOPNOST

ZVYŠOVÁNÍ EXKLUZIVITY VÝUKY TECHNOLOGIE TUKŮ,  
KOSMETIKY A DETERGENTŮ

REGISTRAČNÍ ČÍSLO CZ.1.07/2.2.00/28.0132

# CHEMIE A TECHNOLOGIE TENZIDŮ II

ING. JANA SEDLAŘÍKOVÁ, PH.D.

FAKULTA TECHNOLOGICKÁ  
UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ

VÝVOJ TOHOTO UČEBNÍHO TEXTU JE SPOLUFINANCOVÁN  
EVROPSKÝM SOCIÁLNÍM FONDEM A STÁTNÍM ROZPOČTEM ČESKÉ REPUBLIKY

## **O projektu**

Učební text byl vyvinut v rámci projektu Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost „Zvyšování exkluzivity výuky technologie tuků, kosmetiky a detergentů“, registrační číslo CZ.1.07/2.2.00/28.0132, jehož příjemcem je Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Projekt si klade jako hlavní cíl vytvořit moderní, inovativní studijní materiály pro vzdělávání v oblasti tuků, kosmetiky a tenzidů. Rozhodujícím momentem pro realizaci projektu je nově akreditovaný bakalářský obor Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů a existence navazujícího magisterského oboru Technologie a ekonomika tuků, detergentů a kosmetiky. Takto koncipovaná kombinace studia je jedinečná v celé ČR.

Výstupem projektu bude vytvoření sofistikovaných studijních materiálů ve formě e-learningových modulů, návodů do laboratorních cvičení, tvorba instruktážních video spotů a přednášky externích odborníků. Inovace budou v souladu se znalostní ekonomikou studia vycházející z požadavků trhu práce.

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

## **Abstrakt**

Tenzidy patří do skupiny povrchově aktivních látek, které jsou schopny měnit poměry na fázových rozhraních. Snižují mezifázové napětí, což je využíváno v řadě praktických aplikací, například v průmyslu detergentů, v potravinářství, farmacii a kosmetice při tvorbě nejrůznějších disperzních systémů. Tenzidy se také uplatňují při procesech barvení v textilním průmyslu, při flotačních postupech, jsou součástí herbicidů, pesticidů atd. Je tedy zřejmé, že oblast jejich využití je široká. Účelem tohoto textu je shrnout základní vlastnosti tenzidů, jako je snižování povrchového napětí, tvorba micel, a objasnit jejich význam v různých disperzních systémech. Důraz je kladen na ekologické aspekty spojené s používáním tenzidových přípravků a otázky související legislativou. Pozornost je také věnována jednotlivým průmyslovým odvětvím, v nichž jsou tenzidy aplikovány, a metodám jejich stanovení.

## **Cílová skupina**

Cílovou skupinou tohoto textu jsou studenti bakalářského a magisterského akreditovaného programu Chemie a technologie potravin a Chemie a technologie materiálů FT UTB ve Zlíně.

## Obsah

|      |                                                           |    |
|------|-----------------------------------------------------------|----|
| 1    | Charakterizace tenzidů .....                              | 6  |
| 1.1  | Základní pojmy .....                                      | 6  |
| 1.2  | Struktura tenzidů .....                                   | 6  |
| 1.3  | Dělení tenzidů .....                                      | 7  |
| 2    | Vlastnosti kapalin, povrchové napětí .....                | 14 |
| 2.1  | Vlastnosti kapalin .....                                  | 14 |
| 2.2  | Povrchové jevy v kapalině .....                           | 16 |
| 2.3  | Měření povrchového napětí .....                           | 18 |
| 3    | Smáčivost, úhel smáčení .....                             | 26 |
| 3.1  | Fázová rozhraní .....                                     | 27 |
| 3.2  | Smáčivost a úhel smáčení .....                            | 29 |
| 3.3  | Youngova rovnice a faktory ovlivňující úhel smáčení ..... | 31 |
| 3.4  | Měření úhlu smáčení .....                                 | 34 |
| 4    | Nadmolekulární útvary tenzidů .....                       | 41 |
| 4.1  | Chování tenzidů v roztoku: tvorba micel .....             | 41 |
| 4.2  | Kritická micelární koncentrace .....                      | 45 |
| 4.3  | Kapalné krystaly .....                                    | 49 |
| 5    | Disperzní soustavy a jejich stabilita .....               | 51 |
| 5.1  | Klasifikace disperzních soustav .....                     | 51 |
| 5.2  | Emulze .....                                              | 52 |
| 5.3  | Emulgátor .....                                           | 53 |
| 5.4  | Stabilita emulzí .....                                    | 54 |
| 5.5  | Mechanismy rozpadu emulze .....                           | 54 |
| 5.6  | Měření stability emulzí .....                             | 56 |
| 5.7  | Faktory určující stabilitu emulzí .....                   | 56 |
| 5.8  | Pěny .....                                                | 58 |
| 5.9  | Suspenze .....                                            | 64 |
| 5.10 | Mechanismy stabilizace disperzních soustav .....          | 67 |
| 6    | Analytika tenzidů a detergentů .....                      | 70 |
| 6.1  | Analýza detergentů .....                                  | 71 |
| 6.2  | Principy nejčastěji využívaných analytických metod .....  | 74 |

|      |                                                                |     |
|------|----------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3  | Konkrétní metody stanovení různých typů tenzidů .....          | 79  |
| 7    | Tenzidy a životní prostředí .....                              | 82  |
| 7.1  | Biodegradabilita tenzidů a detergentů .....                    | 82  |
| 7.2  | Biologické účinky tenzidů a jejich degradačních produktů ..... | 87  |
| 7.3  | Vliv fosforečnanů .....                                        | 89  |
| 7.4  | Ekologické praní .....                                         | 89  |
| 8    | Legislativa tenzidů a detergentů .....                         | 91  |
| 8.1  | Evropské předpisy .....                                        | 91  |
| 8.2  | Předpisy v České republice .....                               | 93  |
| 8.3  | Označování obalů detergentů .....                              | 94  |
| 8.4  | Ekologicky šetrné přípravky .....                              | 95  |
| 8.5  | Akreditované laboratoře .....                                  | 97  |
| 9    | Biotenzidy .....                                               | 97  |
| 9.1  | Obecná charakteristika .....                                   | 98  |
| 9.2  | Chemická struktura .....                                       | 98  |
| 9.3  | Vlastnosti biotenzidů .....                                    | 98  |
| 9.4  | Aplikace biotenzidů .....                                      | 99  |
| 9.5  | Klasifikace biotenzidů .....                                   | 100 |
| 9.6  | Produkce biotenzidů .....                                      | 103 |
| 9.7  | Analýza biotenzidů .....                                       | 104 |
| 10   | Tenzidy v procesu detergence .....                             | 105 |
| 10.1 | Proces detergence .....                                        | 105 |
| 10.2 | Detergenty a jejich složení .....                              | 106 |
| 10.3 | Typy detergentů .....                                          | 113 |
| 11   | Tenzidy v kosmetice .....                                      | 123 |
| 11.1 | Mýdla a syndety .....                                          | 124 |
| 11.2 | Sprchové gely a pěny do koupele .....                          | 126 |
| 11.3 | Vlasové šampony a kondicionéry .....                           | 127 |
| 11.4 | Zubní pasty .....                                              | 128 |
| 11.5 | Dekoratивní kosmetika .....                                    | 129 |
| 11.6 | Dermatologické aspekty .....                                   | 129 |
| 12   | Tenzidy v potravinářství .....                                 | 132 |
| 12.1 | Lecitiny .....                                                 | 133 |

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| 12.2 Mono- a diacylglyceroly .....                  | 138 |
| 12.3 Deriváty MAG a DAG .....                       | 141 |
| 12.4 Estery polyglycerolu .....                     | 143 |
| 12.5 Estery sacharózy .....                         | 144 |
| 12.6 Estery sorbitanu a polysorbáty .....           | 146 |
| 13 Tenzidy v medicíně a farmacii .....              | 149 |
| 13.1 Systémy řízeného dávkování léčiv .....         | 149 |
| 13.2 Respirační terapie .....                       | 152 |
| 13.3 Ústní vody .....                               | 152 |
| 13.4 Čištění kontaktních čoček .....                | 152 |
| 13.5 Antimikrobiální činidla .....                  | 153 |
| 14 Tenzidy v dalších odvětvích .....                | 154 |
| 14.1 Textilní, papírenský a kožedělný průmysl ..... | 154 |
| 14.2 Výroba a zpracování plastů .....               | 155 |
| 14.3 Ropný průmysl .....                            | 156 |
| 14.4 Agrochemický průmysl .....                     | 157 |
| 14.5 Barvy a laky .....                             | 157 |

# 1 Charakterizace tenzidů

**Studijní cíle:** Cílem této kapitoly je definovat základní pojmy z oblasti tenzidů, které se budou běžně vyskytovat v textu. Další část je věnována popisu struktury a vlastností tenzidů a jejich rozdělení podle různých kritérií.

**Klíčová slova:** Tenzid, anionický, kationický, neionický, amfoterní

**Potřebný čas:** 100 minut

## 1.1 Základní pojmy

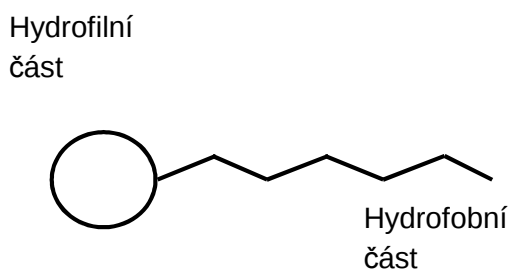
- Povrchově aktivní látka (PAL) – látka, která snižuje povrchové napětí na fázových rozhraních
- Tenzid – PAL, která je schopna se již při nízkých koncentracích hromadit na fázovém rozhraní, kde významně snižuje povrchové napětí.
- Detergent – směs tenzidů a dalších látek, která má detergenční vlastnosti.
- Detergence – schopnost převádět nečistoty z pevného povrchu do objemové fáze roztoku.
- Syndet – zkratka názvu syntetický detergent, začala se používat pro detergenty, které obsahovaly syntetické tenzidy, pro odlišení od těch, které obsahovaly jako tenzidy mýdla.
- Saponin – glykosidický tenzid obsažený v rostlinách.

Z dalších termínů se pro povrchově aktivní látky používá z angličtiny přejatý pojem „surfactant“ (= surface active agent). V textu se budou objevovat nejčastěji termíny „tenzid“ a „povrchově aktivní látka“.

## 1.2 Struktura tenzidů

Tenzidy jsou charakteristické tzv. amfifilní (amfipatickou) strukturou, obsahují ve své molekule hydrofilní a hydrofobní část (viz Obr. 1). Pokud je rozpouštědlem voda, pak je k ní hydrofilní část přitahována a odpuzována od nepolárních činidel, naopak druhá hydrofobní část zaujímá takové uspořádání, aby byl co nejvíce omezen kontakt s daným rozpouštědlem. Hydrofilní část je nejčastěji polární skupina a hydrofobní část je často tvořena uhlovodíkovým zbytkem s lineární nebo rozvětvenou strukturou, který bývá tvořen 12–18 uhlíkovými atomy.

Existují také tenzidy obsahující ve své molekule dvě hydrofilní a jednu hydrofobní část nebo jednu hydrofilní skupinu mezi dvěma hydrofobními částmi.



Obr. 1 Struktura molekuly tenzidu

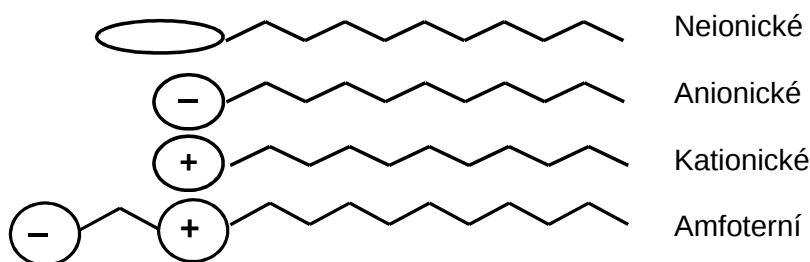
### 1.3 Dělení tensidů

Tenzidy je možno dělit podle různých kritérií, jako například podle typu hydrofilní nebo hydrofobní části, podle aplikace, podle HLB hodnoty (tj. hydrofilně-lipofilní rovnováha), podle biologické rozložitelnosti atd.

**Hydrofobní složku tensidů** tvoří především uhlovodíkové řetězce, příp. jejich kyslíkaté, fluorované nebo siloxanové deriváty, které lze dělit do následujících skupin:

- lineární nerozvětvené alkylové řetězce s obsahem 8 až 20 uhlíků
- rozvětvené alkylové řetězce s obsahem 8 až 20 uhlíků
- nenasycené řetězce alkenů
- alkylbenzeny
- alkylnaftaleny
- fluoroalkylové skupiny
- polydimetylsiloxany
- deriváty polyoxypropylenglykolu
- biotenzidy
- ostatní typy hydrofobních zbytků

Nejčastějším způsobem je rozdělení **podle charakteru hydrofilní složky**, resp. podle její schopnosti disociovat na ionty. Podle tohoto kritéria se tensidy klasifikují na neionické a ionické, přičemž tyto se dále dělí na anionické, kationické a amfoterní (Obr. 2). Ionické tensidy obsahují funkční hydrofilní skupiny, které jsou schopny ve vodě disociovat, přičemž vzniklé ionty jsou nositeli povrchové aktivity. Neionické tensidy nemají náboj a ve vodném prostředí nedisociují.



Obr. 2 Dělení tensidů podle jejich hydrofilní části

#### 1.3.1 Anionické tensidy

Tyto tensidy ve vodném prostředí disociují na záporně nabitý organický anion, který je nositelem povrchové aktivity a neaktivní kation. Anionické tensidy patří stále mezi nejrozšířenější látky s nejučinnějšími detergentními vlastnostmi. Nejvyšší aktivitu vykazují v mírně alkalickém prostředí,

v kyselém prostředí jsou obecně nestálé. Podle druhu ionizované funkční hydrofilní skupiny je rozdělujeme do skupin:

### **Soli karboxylových kyselin (mýdla), $\text{RCOO}^-\text{M}^+$**

Do této podskupiny se řadí alkalické soli organických monokarboxylových kyselin a jejich derivátů. Jedná se o povrchově aktivní látky se středně vysokou povrchovou aktivitou, které špatně fungují v kyselém prostředí (potlačení disociace organické kyseliny). V přítomnosti vápenatých a hořečnatých iontů (vyskytujících se ve tvrdé vodě nebo v nečistotách) tvoří málo rozpustné sraženiny, které se usazují na povrchu a již nevykazují povrchovou aktivitu. Do běžných detergentů jsou proto přidávány komplexotvorné látky, které vážou ionty vápníku a hořčíku v roztoku a kompenzují tím uvedené nedostatky mýdel. Pro výrobu mýdel se používají nasycené mastné kyseliny s přímým řetězcem obsahujícím obvykle 8–20 atomů uhlíku. Kyseliny s delším řetězcem jsou nevhodné z důvodu omezené rozpustnosti jejich solí ve vodě.

Mýdla jsou vyráběna alkalickou hydrolýzou tuků, která se provádí za varu v přítomnosti určitého procenta alkálie (hydroxid sodný, draselný). Tento proces se nazývá zmýdelnění neboli saponifikace. Uvařené mýdlo se vysoluje roztokem chloridu sodného. V dalších fázích se upravuje % zmýdelněných mastných kyselin a přidávají se další látky jako například parfémy a barviva. Dále se mýdlo lisuje do požadovaných tvarů a velikostí. Produkt tvoří hlavní součást receptur toaletních a ostatních kusových mýdel, je rovněž obsažen v pracích prostředcích jako tzv. sekundární tenzid, kde také funguje jako odpěňovací činilo.

Mýdla se mohou kromě běžných tuků a olejů také připravovat z pryskyřičných kyselin z kalafuny nebo z talového oleje, které se vyskytují ve formě derivátů v jehličnatých dřevinách. Z pryskyřičných kyselin je známá kyselina abietová. Produktem jsou tzv. pryskyřičná mýdla, která se vyznačují dobrými emulgačními a dispergačními vlastnostmi a aplikují se tedy především jako stabilizátory disperzních soustav.

Obecně mezi hlavní výhody mýdel patří jejich snadná biologická odbouratelnost a nízká toxicita. K nevýhodám patří již zmíněná nestálost v prostředí tvrdé vody a nefunkčnost v kyselém prostředí, v němž jsou tvořeny málo disociované a málo rozpustné kyseliny.

### **Alkylsulfáty (alkylsírany), $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$**

Alkylsulfáty jsou v podstatě soli alkylesterů kyseliny sírové, které mají tudíž vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Sulfátová skupina je postavena na konci řetězce a snadno podléhá hydrolýze. Pokud tyto látky obsahují lineární alkyly, jsou navíc poměrně dobře biologicky rozložitelné. Mezi výhody alkylsulfátů patří dobrá rozpustnost ve vodě a povrchová aktivita, relativně jednoduchá výroba z běžně dostupných surovin ze zemědělských a ropných zdrojů a nízká cena.

Sulfáty lze připravit esterifikační reakcí z vhodného alkoholu působením sulfatačního činidla (například kyselina sírová nebo chlorsulfonová). Další možností je adice kyseliny sírové na alken nebo adice oxidu sírového na alkohol.

Sodné soli alkylsulfátů se používají výhradně jako prací prostředky, které mají nejlepší prací účinnost při pH v rozmezí 8–10. V neutrálním prostředí jsou alkylsulfáty použitelné jako změkčovací prostředky.

Do této skupiny patří jedna z nejznámějších povrchově aktivních látek – lauryl sulfát sodný (SDS) se sumárním vzorcem  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ . Jinak se obvyklá délka uhlovodíkového řetězce pohybuje v této skupině od 10 do 18 uhlíků.

Mezi významné sulfátové tenzidy patří:

**a) sulfátové mastné alkoholy**, které jsou známy svými výbornými pěnicími vlastnostmi a jsou aplikovány ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Nejběžnějšími produkty jsou sodné soli sulfátových alkoholů, které se používají jako součást pracích prášků a dále jako emulgátory v kosmetice.

**b) sulfáty oxyethylovaných vyšších mastných alkoholů**. Procesem sulfatace jsou v podstatě z neionických tenzidů připraveny tenzidy ionické, čímž se zkombinují jejich výhodné vlastnosti. Vznikají tak koncentrované kapalné prací a smáčecí prostředky pro průmysl i domácnost, dále pak mají využití v produktech vlasové kosmetiky.

**c) alkylethersulfáty**, které se podobně jako alkylsuláty využívají v menším množství v práškových detergentech, ovšem hlavní aplikační oblast představují kapalné mycí přípravky, kde mohou plnit funkci primárního nebo sekundárního tenzidu (vedle lineárních alkylsulfátů, LAS). Dále jsou aplikovány v kosmetice (vlasové, tělové šampony, tekutá mýdla a pěny do koupele). Nejčastěji jsou využívány látky obsahující dvě až tři oxyethylenové skupiny, které vykazují dobré dermatologické účinky.

**d) sulfátové tuky a oleje**. Tyto tenzidy patří mezi nejstarší komerčně dostupné syntetické typy. Jelikož jde o chemicky heterogenní směsi, jsou v současnosti využívány již spíše jen v oblastech, kde prioritu představuje nízká cena oproti vysoké čistotě. Většinou jsou aplikovány jako smáčecí prostředky.

### Sulfonáty, $RSO_3^-M^+$

Poprvé se sulfonátové tenzidy začaly vyrábět v Německu během první světové války v důsledku nedostatku rostlinných a živočišných tuků. Byly vyvinuty alkyl-naftalensulfonáty, které se používají dodnes díky svým výborným smáčecím schopnostem.

**a) alifatické sulfonáty**, u nichž R představuje přímý nebo rozvětvený řetězec, nasycený nebo nenasycený alkyl nebo cykloalkyl. Podle surovin tyto dále dělíme na:

- Parafinsulfonáty, které se vyrábějí sulfoxidací alkanů frakce  $C_{12}$  až  $C_{18}$ . Vzhledem k výborným smáčecím vlastnostem jsou aplikovány do kapalných detergentů. Detergenční schopnost je ovšem nižší.
- Ropné sulfonáty, které jsou připravovány reakcí vybrané ropné frakce s kyselinou sírovou. Mezi jejich výhody lze řadit nízkou cenu. Aplikují se při flotaci rud a jako inhibitory koroze.
- Olefinsulfonáty, které jsou vyráběny přímou sulfonací  $\alpha$ -olefinů, při níž vzniká směs alkensulfonátů a hydroxyalkansulfonátů. Mají výborné detergenční vlastnosti i v prostředí tvrdé vody a jsou aplikovány zejména do kapalných mycích přípravků.

### b) alkylarylsulfonáty

Tento typ tenzidů vzniká sulfonací aromatických jader (benzenu a naftalenu). Pro zajištění dostatečné povrchové aktivity je nutné, aby sulfonované aromatické skupiny obsahovaly jednu nebo více alkylových skupin na aromatickém jádře. Mezi nejpoužívanější anionické tenzidy vůbec patří alkylbenzensulfonáty, které se připravují Friedel-Craftsovou alkylací benzenu alkeny nebo alkylhalogenidy v přítomnosti katalyzátoru (chlorid hlinitý). Alkylbenzensulfonáty s rozvětvenými řetězci jsou špatně biologicky

rozložitelné, proto byly postupně nahrazeny lineárními alkyl benzen sulfonáty (LAS). Tyto tenzidy představují základní složku pro práškové i kapalně detergenty.

### **Estery kyseliny fosforečné (fosfáty), $\text{ROPO}_3\cdot\text{M}^+$**

Mezi výhody těchto látek lze řadit dobrou rozpustnost ve vodě a v mnoha organických rozpouštědlech a odolnost vůči alkalické hydrolýze. V porovnání se sulfáty a sulfonáty jsou ovšem dražší. V poslední době byla produkce detergentů s obsahem fosfátů omezena, a to z důvodu ekologických problémů, souvisejících s jejich aplikací.

### **1.3.2 Kationické tenzidy**

Kationické tenzidy jsou sloučeniny obsahující jednu nebo více funkčních skupin, které ve vodném roztoku disociují na povrchově aktivní kladně nabitě organické ionty. Vzhledem k tomu jsou silně adsorbovány na většinu pevných povrchů, které obvykle mají záporný náboj. Jsou tak schopny narušit metabolické funkce mikroorganismů vytvořením adsorpční vrstvy na jejich povrchu, což postupně vede až k zániku těchto mikroorganismů. Význam kationických tenzidů tedy spočívá především v jejich germicidních účincích, díky čemuž jsou hojně aplikovány v lékařské praxi do léčebných mastí, dezinfekčních přípravků a jako antiseptika (Ajatin, Septonex, Septosan). Jsou také známy pro své antistatické a změkčovací účinky, z toho důvodu nacházejí další uplatnění v textilním průmyslu jako součást avivážních prostředků. V kosmetice jsou tyto vlastnosti využívány ve vlasových kondicionálních přípravcích. Vzhledem k výše uvedené adsorpci na negativně nabitě povrchy udělují těmto substrátům hydrofobní charakter, a tudíž se prakticky neuplatňují v detergenčním procesu. Nevýhodou kationických tenzidů je jejich horší biologická rozložitelnost a také vyšší cena.

Typy kationických tenzidů zahrnují:

**a) alkylaminy,  $\text{RNH}_2$ ,** které představují skupinu s nízkou povrchovou aktivitou. Ta je navíc silně omezená v alkalickém prostředí (nízká disociace aminoskupiny).

**b) soli kvartérních amoniových zásad,  $(\text{RNR}_3')^+\text{X}^-$ ,** které představují nejpoužívanější skupinu. Hlavní uhlovodíkový řetězec obsahuje 12 až 18 uhlíků, zbývající tři řetězce jsou buď methylové nebo ethylové skupiny. Protiontem bývá obvykle halogenidový aniont. Nejznámějším zástupcem této skupiny je hexadecyltrimethylamonium bromid se sumárním vzorcem  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{Br}^-$  a hexadecyltrimethylamonium chlorid, který má vzorec  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)\text{N}^+\text{Cl}^-$ .

**c) soli pyridiniových zásad,  $\text{RC}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{X}^-$  resp.  $(\text{RCHR}')\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{X}^-$ ,** které, obdobně jako předchozí skupina, vykazují dostatečně vysokou povrchovou aktivitu i v alkalickém prostředí a při vhodné délce uhlovodíkového řetězce mají baktericidní účinky.

### **1.3.3 Amfoterní (amfolytické) tenzidy**

Tyto tenzidy jsou charakteristické přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselé (karboxylové skupiny, sulfoskupiny) a zásadité (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter, a to v závislosti na pH prostředí. Výhody těchto tenzidů zahrnují jejich kombinovatelnost s ostatními typy, dále dobrou snášenlivost s pokožkou a sliznicemi. K jejich nevýhodám patří zejména

nerozpustnost ve většině organických rozpouštědel a drahá výroba. Z těchto důvodů jsou využívány prakticky jen výhradně v kosmetice.

Příkladem jsou sloučeniny s kvartérním dusíkem jako kationickou skupinou. Mezi tyto tenzidy patří  $\beta$ -N-alkylaminopropionové kyseliny s obecným vzorcem  $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$ , které jsou velmi dobře rozpustné ve vodných roztocích silných kyselin a zásad i v přítomnosti elektrolytů. Využívají se jako inhibitory koroze, baktericidní prostředky, alkalická čisticí a jsou také součástí kosmetiky.

Dalším typem těchto tenzidů jsou alkylbetainy s obecným vzorcem  $RN^+(CH_3)_2COO^-$ . Jsou často aplikovány do vlasových a tělových šamponů a tekutých mýdel v kombinaci s alkylpolyglykosulfátem. Mohou také působit jako regulátory viskozity. Mezi významné příklady patří i sulfobetainy s obecným vzorcem  $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_xSO_3^-$ .

Je možno se setkat se dvěma podskupinami, které tvoří látky citlivé k hodnotě pH prostředí (klasické amfolyty) a tenzidy nezávislé na pH (zwitterionické).

#### a) klasické amfolytické tenzidy

Náboj obou hydrofilních skupin, jak bazické tak kyselé, je závislý na pH prostředí. Při vyšších hodnotách pH tyto látky vykazují vlastnosti anionických tenzidů a v kyselém prostředí vlastnosti kationických tenzidů. V neutrálním prostředí se chovají převážně jako amfoterní s malou rozpustností ve vodě, nízkými pěnicími a smáčecími vlastnostmi a také s minimální detergentní účinností.

#### b) zwitterionické tenzidy

Tyto tenzidy mají kladný náboj při všech hodnotách pH prostředí. Ovšem, pokud pH je příliš nízké, kyselé (karboxylová) skupina nedisociuje a ztrácí náboj podobně jako u klasických amfolytů.

### 1.3.4 Neionické tenzidy

Neionické povrchově aktivní látky dnes patří mezi velmi rozšířenou skupinu. Tyto tenzidy ve vodném roztoku nedisociují. Jejich rozpustnost ve vodě je zajištěna pomocí funkčních skupin v molekule (aminoskupiny, etherické a hydroxylové skupiny), které mají vysokou afinitu k vodě.

Nejstaršími zástupci této skupiny jsou adiční produkty ethylenoxidu s etherickým, amidickým nebo esterickým můstkem spojující hydrofilní polyethylenoxidovou část molekuly s částí hydrofobní. Počet jednotek ethylenoxidu se pohybuje v poměrně širokém rozmezí (3 až 30) a lze tedy získat látky s různými vlastnostmi, od slabě až po silně hydrofilní. Tyto tenzidy se používají zejména v textilním průmyslu, kosmetice, zemědělství a potravinářství (jsou netoxické a snadno biologicky odbouratelné), např. při výrobě prostředků na chemické čištění látek, šamponů, pleťových krémů, zubních past, krmiv pro hospodářská zvířata (zlepšují stravitelnost tuků), přísad při výrobě pečiva (zabraňují usychání pečiva).

Mezi hlavní podskupiny neionických tenzidů patří:

**a) ethoxyláty vyšších mastných alkoholů,  $RO(CH_2CH_2O)_nH$**  představují jedny z prvních neionických tenzidů používaných v praxi. Spolu s lauryl benzen sulfonátem sodným (SDBS) a sodným mýdlem tvoří

základní tenzid pro práškové prací prostředky. Dále jsou využívány jako emulgátory v kosmetických produktech.

**b) ethoxyláty esterů mastných kyselin,  $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$**  nacházejí podobné uplatnění jako výše uvedené etoxylované mastné alkoholy.

**c) ethoxyláty alkylfenolů,  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$**  jsou specifické pro své vynikající solubilizační účinky. Nevýhodou, podobně jako u předchozích dvou skupin, je jejich horší biologická odbouratelnost. Používají se proto spíše jako součást speciálních průmyslových čisticích prostředků. V průmyslu jsou známy pod označením Triton, které bývá doplněno dalšími údaji, jako je molekulová hmotnost, počet ethylenoxidových jednotek, atd.

**d) kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu** umožňují změnou poměru obou stavebních jednotek regulovat povrchovou aktivitu.

**e) ethoxyláty sorbitolových esterů s mastnými kyselinami** představují další velkou skupinu průmyslově využívaných tenzidů, jejichž vlastnosti závisí na počtu obsažených ethylenoxidových jednotek v molekule. Nejznámějšími zástupci jsou tenzidy známé jako Tweeny.

**f) alkylpolyglykosidy (APG)** jsou tenzidy, jejichž hydrofilní i hydrofobní část je připravena z obnovitelných rostlinných zdrojů nepříliš složitými postupy a jsou tudíž dokonale a rychle biologicky rozložitelné, což má za následek prudký rozvoj jejich aplikace v posledních letech. Dalšími důvody jsou příznivé povrchově aktivní vlastnosti a výrobní cena. Glykosidická vazba, kterou je vázán alkylový řetězec, je stabilní vůči hydrolýze v neutrálním i alkalickém prostředí. Tyto tenzidy jsou tedy využívány jako součást pracích prostředků a mycích detergentů pro pevné povrchy s vyšší hodnotou pH. Hydrofobní část je tvořena mastným alkoholem, získaným z rostlinných tuků, hydrofilní se získává ze škrobu.

#### Průvodce studiem

*Tenzidy neboli povrchově aktivní látky nás obklopují při každodenních činnostech, jelikož jsou nedílnou součástí mycích, pracích a čisticích prostředků. Bez nich by nebylo možné dostatečně si umýt mastné ruce, ani vyprat špinavé prádlo. Díky jejich struktuře snižují povrchové napětí vody, která potom lépe smáčí znečištěný povrch, špínu rychleji rozpouští a smývá ji.*

*Kromě detergenčních přípravků a prostředků pro osobní hygienu jsou povrchově aktivní látky významné v oblastech zdravotnictví, potravinářství, v ropném průmyslu, kde jsou aplikovány jako emulgační, solubilizační a flotační činidla.*

V Tab. 1 je uveden přehled běžných zástupců jednotlivých skupin tenzidů.

**Tab. 1 Příklady zástupců tenzidů**

| Tenzid                              | Typ dle charakteru hydrofilní složky | Vzorec                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sodná sůl mastné kyseliny (mýdlo)   | Anionický                            | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CONa}$                                                                                                                 |
| Lauryl sulfát sodný (SDS)           | Anionický                            | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$                                                                                          |
| Lauryl benzen sulfonát sodný (SDBS) | Anionický                            | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$                                                                     |
| Alkyl trimethylamonium chlorid      | Kationický                           | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$                                                                                                                     |
| Amidopropyl betain                  | Amfoterní                            | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}^-$ |
| Alkyl monoethanolamid               | Neionický                            | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$                                                                        |

## Shrnutí

Tenzidy jsou látky, které snižují mezifázové napětí na rozhraní fází a tím ovlivňují jejich vlastnosti. Je to způsobeno jejich amfifilní strukturou, tzn., že v molekule obsahují dvě protichůdné části – hydrofilní a hydrofobní. Tenzidy jsou nejčastěji rozdělovány právě podle povahy hydrofilní části, a to na ionické a neionické.

Ionické látky obsahují funkční hydrofilní skupiny, které ve vodě disociují na ionty, které jsou zodpovědné za povrchovou aktivitu. Podle náboje se ionické povrchově aktivní látky dále dělí na anionické (negativně nabitě), kationické (pozitivně nabitě) a amfolytické neboli amfoterní (obsahují pozitivní i negativní náboj). Neionické tenzidy obsahují hydrofilní skupiny, které ve vodě nedisociují, a které jsou vázány buď přímo, nebo přes další funkční skupiny na hydrofobní část molekuly.

## Pojmy k zapamatování

- Anionický, kationický, neionický, amfoterní, zwitterionický tenzid
- Detergent
- Amfifilní struktura

## Kontrolní otázky

1. *Definujte výraz „tenzid“.*
2. *Vysvětlete pojem „amfifilní struktura“.*
3. *Jak jsou klasifikovány tenzidy podle schopnosti disociace na ionty?*
4. *Jaké jsou funkční hydrofilní skupiny anionických tenzidů?*
5. *Co je charakteristické pro strukturu amfoterních tenzidů?*
6. *Jaké znáte podskupiny neionických tenzidů?*

## 2 Vlastnosti kapalin, povrchové napětí

**Studijní cíle:** Cílem kapitoly je probrat vlastnosti kapalin a molekulové jevy s kapalinami spojené. Studenti budou obeznámeni s pojmy, jako jsou adheze a koheze, kapilární elevace a kapilární deprese. Součástí kapitoly je i charakteristika veličin, které tyto jevy popisují. Pozornost bude zaměřena zejména na povrchové napětí a metody jeho měření.

**Klíčová slova:** Kapaliny, koheze, adheze, povrchové napětí, povrchová energie

**Potřebný čas:** 100 minut

### 2.1 Vlastnosti kapalin

Kapalina je látka, která tvoří přechod mezi zcela uspořádanými pevnými látkami a neuspořádanými plyny.

Mezi základní vlastnosti kapalin patří, že:

- jsou tekuté (dají se přelévat)
- nemají stálý tvar
- jsou snadno dělitelné
- jsou nestlačitelné

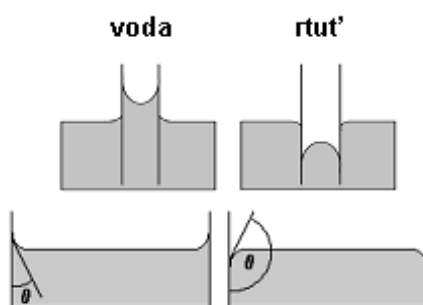
Mezi další charakteristické vlastnosti lze zahrnout kohezi, adhezi a povrchové napětí, kterému bude v rámci tohoto textu věnováno více pozornosti.

**Koheze** nebo také soudržnost je jev vznikající působením přitažlivých sil mezi částicemi dané látky. Projevuje se u pevných a kapalných látek, v daleko menší míře u plynů. Vazebná síla, kterou na sebe působí částice téže látky, se pak nazývá **kohezní síla**.

**Adheze**, též přilnavost, je jev vznikající působením přitažlivých sil mezi částicemi povrchových vrstev dvou stýkajících se různých látek. Síla smáčivosti, kterou na sebe působí částice povrchových vrstev dvou stýkajících se různých látek, se nazývá **adhezní síla**.

Pokud je kapalina umístěna do nádoby, může dojít ke dvěma jevům:

- Kapilární elevace**, která se projevuje vzestupem hladiny kapaliny v kapiláře nad okolní hladinu u kapalin, které smáčejí stěny nádoby. Vytvoří se tedy dutý povrch. Vliv adheze je v tomto případě větší než vliv koheze. Příkladem může být voda ve skle nebo rtuť v měděné nádobě (Obr. 3a).
- Kapilární deprese**, kdy kapalina nesmáčí stěny nádoby a u stěny se vytvoří vypuklý povrch. Projeví se poklesem hladiny v kapiláře pod okolní hladinu. Adhezní síly jsou menší než síly kohezní. Příkladem je rtuť ve skleněné nádobě (Obr. 3b).



**Obr. 3 Kapilární elevace (a), kapilární deprese (b)**

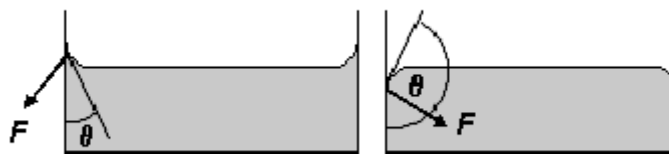
Tyto jevy lze vysvětlit pomocí silového působení na molekulu, ležící právě na rozhraní tří fází (kapaliny, plynu a pevné látky – stěny nádoby). Kromě kohezních sil vlastní kapaliny zde působí také adhezní síly vzhledem k pevné látce. Výslednice těchto sil pak může směřovat do kapaliny (kapilární deprese) nebo může směřovat do stěn nádoby, tzn. ven z kapaliny (kapilární elevace). V obou případech dochází k takovému zakřivení povrchu kapaliny, aby tečna k němu byla kolmá na výslednici všech působících sil na molekulu kapaliny (Obr. 4). Při zakřivení povrchu kapaliny vzniká dodatečný kapilární tlak, v případě kapilární elevace je záporný, při kapilární depresi je kladný.

Kapilární tlak uvnitř kulové bubliny o poloměru  $r$  je roven:

$$p = \frac{4\gamma}{r}$$

**Rov. 1**

Kde  $\gamma$  je povrchové napětí.



**Obr. 4** Působení výslednice sil při kapilární elevaci (a) a kapilární depresi (b)

O chování kapaliny v kapiláře rozhoduje nejen samotná kapalina, ale i materiál, z něhož je trubice kapiláry vyrobena.

Úhel  $\theta$  mezi povrchem kapaliny a povrchem stěny se nazývá **kontaktní** nebo **smáčecí úhel**. Problematika smáčecího úhlu je blíže probrána v kapitole 3.

#### **Průvodce studiem**

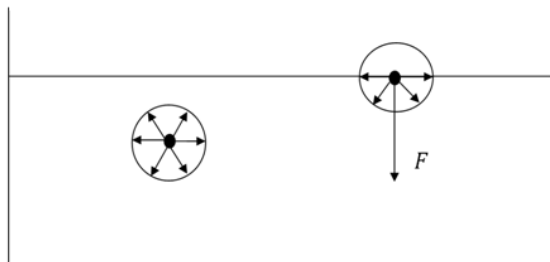
*S kapilárními jevy se můžeme setkat v různých formách i v běžném životě. Následkem koheze, adheze a povrchového napětí dochází v přírodě k zavlažování rostlin, kdy voda vystupuje z hloubky tenkými kapilárami do povrchových vrstev půdy. Bez existence těchto jevů by ani lihový kahan nenasával do knotu dostatek paliva a nemohl by tedy hořet. Dalším příkladem je absorpce vlhkosti do papírových ručníků při utírání rukou.*

## **2.2 Povrchové jevy v kapalině**

Struktura kapalin je poměrně složitá a jejich chování výrazně závisí na charakteru mezimolekulových sil v kapalině. Molekuly v objemu kapaliny mají odlišné vlastnosti od „povrchových“ molekul, jelikož v povrchové vrstvě dochází k jiným interakcím s molekulami sousedící fáze. Na každou molekulu umístěnou v povrchové vrstvě kapaliny působí sousední molekuly výslednou přitažlivou silou směřující dovnitř kapaliny.

Všechny molekuly, jejichž silové působení na danou molekulu je nezanedbatelné, jsou umístěny v kouli o poloměru  $r_m$ , které říkáme **sféra molekulového působení**. Pokud se molekula vyskytuje uvnitř kapaliny, pak výslednice přitažlivých sil uvnitř sféry je nulová. V případě molekuly, která leží v menší vzdálenosti od volného povrchu než je  $r_m$ , je výslednice sil nenulová a směřuje kolmo k povrchu a do kapaliny (Obr. 5).

Vrstva molekul, jejichž vzdálenost od povrchu je menší než  $r_m$ , se nazývá **povrchová vrstva kapaliny**. Je to vrstva, která tvoří rozhraní mezi dvěma různými fázemi, kde soustava již není homogenní a odlišuje se svými vlastnostmi od obou fází. Mívá tloušťku  $10\text{ m}^{-9}$  až  $10\text{ m}^{-8}$ .



Obr. 5 Síly mezi molekulami v kapalině

Chceme-li posunout molekulu z objemové fáze do povrchové vrstvy, je nutno vykonat práci potřebnou k překonání výsledné síly. Každé povrchové vrstvě pak odpovídá určitá **povrchová energie**  $\sigma$ , která je definována jako práce, již je nutno vykonat aby se povrch uvažované soustavy zvětšil o jednotku plochy při konstantním objemu. Vyjadřuje v podstatě hodnotu energie připadající na jednotku plochy fázového rozhraní a lze ji vyjádřit následujícím vztahem (Rov. 2). Odpovídající jednotkou je  $\text{J.m}^{-2}$ , resp.  $\text{mJ.m}^{-2}$ . Z termodynamického hlediska jde o to vytvořit systém s minimálním obsahem volné energie.

$$\sigma = \frac{dA}{dS}$$

Rov. 2

V důsledku již zmíněných přitažlivých adhezních a kohezních sil se pak kapaliny snaží zaujmout co nejmenší povrch. Tato vlastnost povrchu se nazývá **povrchové napětí**  $\gamma$  a lze jej vyjádřit jako sílu působící kolmo na jednotkovou délku každého myšleného řezu povrchem látky (Rov. 3). Jeho hodnota závisí na tom, s jakým plynem je povrch kapaliny ve styku, význam má také teplota a čistota kapaliny. Látky snižující povrchové napětí se nazývají **povrchově aktivní**. Jednotkou je  $\text{N.m}^{-1}$ , resp.  $\text{mN.m}^{-1}$ .

$$\gamma = \frac{dF}{dl}$$

Rov. 3

Kde  $dF$  je elementární síla,  $dl$  je délka myšleného řezu povrchu kapaliny v rovině tečné k danému místu povrchu.

U kapalin se obě veličiny, povrchová energie i povrchové napětí, rozměrově i číselně shodují. V případě pevných látek je situace komplikovanější vzhledem k existenci mechanických napětí v povrchových vrstvách.

Povrchové napětí klesá s rostoucí teplotou, při **kritické teplotě** dané látky dosahuje nulové hodnoty. V případě roztoků mohou být hodnoty povrchového napětí rozdílné v porovnání s čistým rozpouštědlem. Například přidávkou mastných kyselin, které se kumulují v povrchových vrstvách, lze značně snížit povrchové napětí vody. Rozpuštěná látka je v tomto případě na fázovém rozhraní **pozitivně adsorbována** (povrchově aktivní látky). Iontové soli naopak mohou povrchové napětí rozpouštědla mírně zvýšit, jelikož povrchové vrstvy jsou na tyto soli chudší než objemová fáze roztoku, a dochází tak k **negativní adsorpci**.

Hodnoty povrchového napětí pro některé kapaliny lze získat z tabulek (povrchové napětí vody při 20°C je asi 73 mN.m<sup>-1</sup>, pro rtuť je to 476 mN.m<sup>-1</sup>).

## 2.3 Měření povrchového napětí

Metody pro měření povrchového napětí lze rozdělit na statické a dynamické.

**Statické metody** jsou založeny na sledování ustáleného rovnovážného stavu. To umožňuje získat skutečné rovnovážné hodnoty povrchového napětí, což je zvlášť důležité při studiu roztoků. Na rovnovážných rozhraních je zde odlišná koncentrace od koncentrace v objemové fázi, případně dochází i k orientaci molekul. Oba tyto děje vyžadují určitou dobu k ustavení, na což u rychle se obnovujících povrchů není dostatek času. Je-li dosaženo rovnováhy, jsou hodnoty povrchového napětí na čase nezávislé a v ideálním případě jsou nezávislé i na způsobu měření.

Statické metody zahrnují:

- metodu kapilární elevace
- metodu měření vzestupu kapaliny na svislé desce
- Wilhelmovo destičkovou, popřípadě Du Noüy prstencovou metodu
- stalagmometrickou metodu
- analýzu profilu kapky
- metodu rotující kapky
- metodu maximálního přetlaku v bublině

Některé ze zmíněných technik jsou uváděny jako **metody semistatické**, ovšem i tyto jsou (podobně jako statické metody) založeny na dosažení rovnovážného stavu soustavy, přičemž v tomto případě je rovnováha nestabilní. Všechny uvedené metody mají v současnosti různé experimentální provedení, často spojené se softwarem umožňujícím eliminovat jejich nedostatky.

**Dynamické metody** se používají hlavně pro studium výrazně nerovnovážných stavů povrchových vrstev kapalin a rychlosti ustavování rovnovážné struktury jejich povrchu. Patří sem například:

- metoda oscilujícího proudu
- měření rozptylu světla
- metoda oscilující kapky

### 2.3.1 Metoda kapilární elevace

Tato metoda je založena na měření výšky vzestupu kapaliny v kapiláře. V různých úpravách může být tento princip využit pro stanovení povrchového i mezifázového napětí. Metoda tedy spočívá v porovnání tíhy sloupce kapaliny v kapiláře a síly způsobené povrchovým napětím, která je s tíhou sloupce kapaliny v kapiláře v rovnováze.

Při ponoření skleněné kapiláry o poloměru  $R$  způsobí povrchové napětí  $\gamma$  vzrůst výše hladiny v kapiláře o hodnotu  $h$  (Obr. 6).

Povrchové napětí je dáno vztahem:

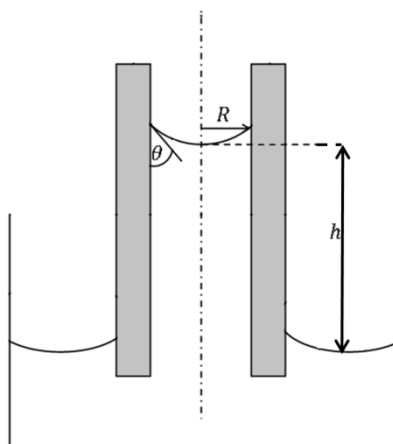
$$\gamma = \frac{h \cdot \rho \cdot R \cdot g}{2 \cdot \cos \theta}$$

**Rov. 4**

kde  $h$  je výška sloupce kapaliny měřená od roviny, v níž je Laplaceův tlak (tj. rozdíl tlaků na konkávní a konvexní straně zakřiveného fázového rozhraní) nulový po nejnižší bod menisku v kapiláře,  $\rho$  je hustota kapaliny (při měření povrchového napětí obvykle hustotu plynné fáze zanedbáme),  $\theta$  úhel smáčení,  $R$  vnitřní poloměr kapiláry.

Pokud uvažujeme, že kapalina zcela smáčí stěnu nádoby, úhel  $\theta$  je nulový a hodnota  $\cos \theta$  je pak rovna 1, tzn., že hodnotu povrchového napětí získáme pouze změřením výšky  $h$  kapilární elevace, stanovením poloměru  $R$  kapiláry a zjištěním hustoty  $\rho$  kapaliny.

Pokud by úhel  $\theta$  byl větší než  $90^\circ$ , dochází k tzv. negativní kapilaritě (kapilární depresi).



**Obr. 6 Metoda kapilární elevace**

Pro měření se používají takové kapiláry, které jsou dobře smáčeny kapalinou (nejčastěji jsou aplikovány kapiláry skleněné). Kapilára musí být v přesně vertikální poloze a musí být znám její poloměr (v celé její délce). V praxi bývá výška sloupce kapaliny  $h$  měřena relativně k povrchu kapaliny v širší nádobě, ve které ovšem může také docházet ke kapilární elevaci. Proto je nutno provádět korekce na objem kapaliny nad spodní úroveň menisku a na odchylky od kulového tvaru menisku. V případě širší nádoby je využito systému se dvěma kapilárami.

Jako vhodné přístroje pro měření povrchového napětí touto metodou lze využít například kapilární tenziometry s visící hladinou nebo přístroj s horizontální kapilárou. Pro výpočet povrchového napětí pak platí příslušné vztahy, které v rámci tohoto textu nejsou uváděny.

### 2.3.2 Odtrhávací metody

Principem je měření síly potřebné k odtržení tenkého prstence (metoda du Noüyho) nebo tenké destičky (Wilhelmyho metoda) od fázového rozhraní. Výhodou je časová nenáročnost a možnost použití těchto metod jak k měření povrchového, tak mezifázového napětí na rozhraní dvou kapalin. K měření se využívají vhodně uzpůsobené váhy.

#### Wilhelmyho destičková metoda

Používá se tenká destička definovaných rozměrů, dobře smáčená studovanou kapalinou, která se upevní na vahadlo vah a ponoří do kapaliny. Na povrchu destičky se tvoří z obou stran menisky, jejichž tvar a maximální výška vzestupu je určena Laplace-Youngovou rovnicí (Rov. 12). Při pohybu destičky vzhůru je vyvíjena síla  $F$ , která roste a v okamžiku těsně před odtržením dosahuje maxima (Obr. 7). Pro velmi tenkou destičku, kdy tloušťka je zanedbatelná vzhledem k její délce, platí pro povrchové napětí vztah:

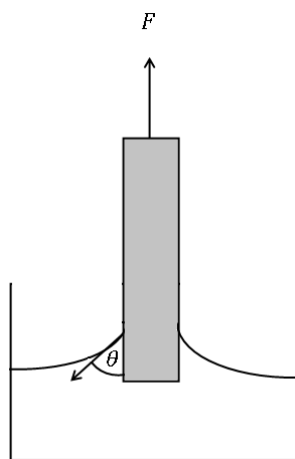
$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot l \cdot \cos \theta}$$

**Rov. 5**

kde  $\gamma$  je povrchové nebo mezifázové napětí a  $l$  je délka destičky. V případě úplného smáčení ( $\theta=0$ ) se vztah redukuje na tvar:

$$\gamma = \frac{F}{2 \cdot l}$$

**Rov. 6**



**Obr. 7 Wilhelmyho destičková metoda**

Metodu lze také využít k měření úhlu smáčení mezi tuhou, kapalnou a plynnou fází i mezi tuhou a dvěma kapalnými fázemi, je-li známo příslušné mezifázové napětí. Při stanovení úhlu smáčení na

postupujícím rozhraní se hladina kapaliny pomalu zvedá do takové výšky, aby nastal kontakt hladiny se spodním okrajem destičky. Při stanovení úhlu smáčení na ustupujícím rozhraní se destička nejprve ponoří do určité hloubky a pak opět zvedne do počáteční polohy.

Wilhelmyho metodu lze úspěšně aplikovat pouze při dodržení určitých pravidel. Je nutno, aby kvůli vysoké citlivosti vah byl obvod destičky konstantní po celé její výšce. Dále musí povrch destičky být homogenní jak po stránce složení, tak po stránce morfologické, což je někdy obtížně splnitelné. Problémy může působit také botnění materiálu destičky při déle trvajících měřeních (mění se objem vytlačené kapaliny) a adsorpce par kapaliny na různé části gravimetrického systému, což se může projevit při měření teplotní závislosti.

### Du Noúyho prstencová metoda

Princip je podobný jako u Wilhelmyho metody, ovšem místo destičky je použit prstenec z platinového drátku. Ten je ponořen pod hladinu zkoušené kapaliny a je opět zjišťována síla  $F$  potřebná k odtržení prstence od fázového rozhraní. Povrchové napětí  $\gamma$  je dáno výrazem:

$$\gamma = \frac{F}{4 \cdot \pi \cdot r} \cdot \Phi$$

**Rov. 7**

kde  $r$  je poloměr kroužku a  $\Phi$  je korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Tento koeficient je závislý na geometrii prstence a je uváděn ve speciálních tabulkách. U komerčních přístrojů je výstupem měření přímo hodnota povrchového napětí a korekční faktor pro prstenec je uváděn výrobcem jako funkce naměřeného údaje o povrchovém (mezifázovém) napětí a hustoty kapaliny (rozdílu hustot obou kapalin).

Při provádění měření je nutné, aby drát byl úplně smáčen a aby jeho tloušťka byla mnohem menší než poloměr kroužku.

### 2.3.3 Stalagmometrická metoda

Při této metodě je povrchové napětí stanoveno pomocí určení střední hmotnosti kapky, která se odtrhává působením tíže od rovinného povrchu zabroušeného ústí silnostěnné kapiláry o vnějším poloměru  $R$ . Předpokládá se, že tíže kapky ( $m \cdot g$ ) je kompenzována silami povrchového napětí. Povrchové napětí lze vyjádřit ze vztahu:

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

**Rov. 8**

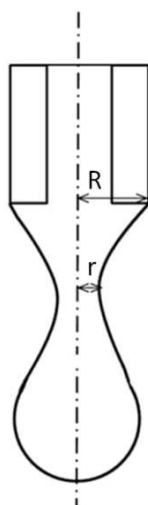
kde  $m \cdot g$  je hmotnost kapky a  $r$  je poloměr kapky v místě zaškrvení (Obr. 8).

V praxi ovšem dochází k tomu, že určitá část kapky zůstane na konci kapiláry a navíc při jejím odtržení vznikají další drobné kapičky. Velikost zbytku závisí na objemu kapky a poloměru kapiláry, a z toho

důvodu je nutno zavádět korekční faktory zohledňující právě tyto různé podmínky. Proto také se tato metoda používá hlavně jako metoda srovnávací a provádí se vážení stejného množství dvou kapalin, čímž se zjistí hmotnosti  $m_1$  a  $m_2$ . Známe-li povrchové napětí srovnávací kapaliny  $\gamma_1$ , můžeme spočítat hledané povrchové napětí  $\gamma_2$  (Rov. 9). Pokud tato metoda není automatizována, pak je mnohdy zatížena chybou, kterou do měření vnese lidský faktor. Z praktických důvodů se při měření nezjišťuje hmotnost jedné, ale alespoň padesáti až sto kapek.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

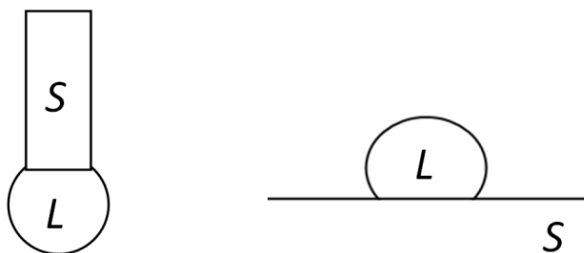
**Rov. 9**



**Obr. 8 Stalagmometrická metoda**

#### 2.3.4 Metoda přisedlé a visící kapky

Povrchové napětí je v tomto případě stanoveno na základě geometrických parametrů kapky, která buď visí z kapiláry, nebo je umístěna na tuhé látce (Obr. 9). Dřívější postupy zahrnovaly vyfotografování kapky a následné vyhodnocení pod mikroskopem, kde byly odečítány charakteristické geometrické parametry a porovnávány s tabelovanými hodnotami, což bylo poměrně pracné. V modernějších metodách je obraz kapky přes mikroskop snímán videokamerou, digitalizován a zpracován vhodným počítačovým programem. Kromě přisedlé a visící kapky lze měřit i bublinu páry obklopenou kapalinou.



**Obr. 9 Visící a přisedlá kapka**

Počítačové vyhodnocení profilu kapky se označuje jako ADSA (z angličtiny Axisymmetric drop shape analysis). K měření postačuje malé množství měřených látek a metoda může být použita i za ztížených podmínek (vyšší tlak, teplota), nebo pro měření reaktivních materiálů. Umožňuje stanovení velkého rozsahu hodnot napětí. Výhodou metody je, že měření lze provádět v rychlém sledu, bez zásahu do systému, takže lze sledovat změnu mezifázového napětí systému s časem.

### 2.3.5 Metoda maximálního přetlaku v bublině

Principem metody je vytvoření bubliny plynu na konci kapiláry, ponořené do studované kapaliny, pomocí rostoucího přetlaku  $p$ . Přetlak v bublině je pak roven součtu hydrostatického tlaku a tlaku požadovaného pro překonání povrchového napětí  $\gamma$  a platí pro něj vztah:

$$p = h \cdot \rho \cdot g + \frac{2\gamma}{r}$$

**Rov. 10**

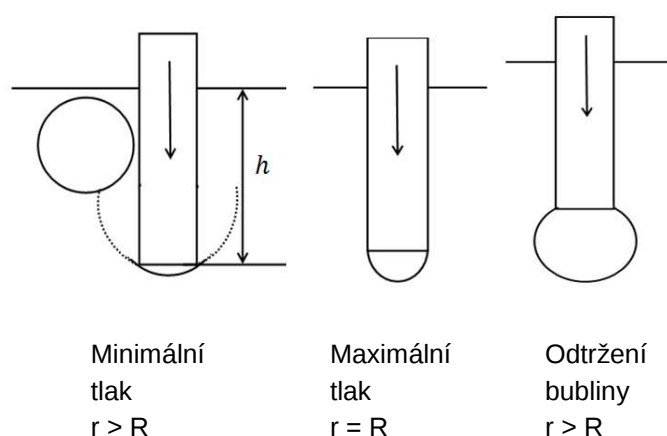
kde  $h$  je hloubka ponoření kapiláry,  $\rho$  hustota kapaliny a  $r$  je poloměr bubliny.

S růstem bubliny plynu se zmenšuje poloměr jejího zakřivení, a jakmile dosáhne polokulovitěho tvaru, je její poloměr  $r$  roven poloměru kapiláry  $R$  (Obr. 10). Tlak je v tomto okamžiku maximální a předchozí vztah (Rov. 10) lze psát ve tvaru:

$$p = h \cdot \rho \cdot g + \frac{2\gamma}{R}$$

**Rov. 11**

Metoda se často využívá jako srovnávací. Pro výpočet povrchového napětí není nutno znát kontaktní úhel, který je poměrně obtížně měřitelný. Další výhodou je, že není zapotřebí velkých množství vzorků a měření lze provádět i v extrémních podmínkách.



**Obr. 10 Metoda maximálního přetlaku v bublině**

### 2.3.6 Metoda oscilující kapky

Tato metoda patří mezi dynamické techniky měření povrchového napětí, která využívá rezonančních vlastností kapky kapaliny. Ta se může vznášet ve druhé kapalině (vlivem akustických sil) nebo ve vakuu (vlivem elektromagnetického pole). Pro vyhodnocení povrchového, resp. mezifázového napětí je pak nutno znát kromě změřené frekvence oscilace kapky také velikost kapky, hustotu a viskozitu kapaliny.

Kapka může být udržována po velmi dlouho dobu a je tedy možno zaznamenávat změny v mezifázovém napětí v závislosti na změnách okolních podmínek. Výhoda metody spočívá i v možnosti měřit při vysokých teplotách (např. roztavené kovy).

#### Průvodce studiem

*Většina lidí si asi těžko uvědomí, kolik věcí, situací a jevů kolem nás je spojeno s tzv. povrchovým napětím. A přitom se s jeho projevy setkáváme téměř na každém kroku.*

*K čemu je tedy povrchové napětí užitečné? Tak například vodním ptákům, jako jsou kachny nebo labutě, umožňuje plavat. Vrstvička tuku na jejich pírkách totiž odpuzuje vodu.*

*Pokud položíme na hladinu vody např. žiletku, desetiník nebo jehlu, lze pozorovat, že volný povrch kapaliny se pod tělesem prohne a dané těleso se nepotopí, přestože je jeho hustota větší než hustota vody. Stejně tak je umožněn vodoměrce pohyb po vodní hladině. Díky povrchovému napětí nepromokne stan v dešti. Volný povrch kapaliny se totiž díky povrchovému napětí chová jako tenká pružná blána.*

#### Shrnutí

Kapalina je látka, která má určitý objem, ale nemá pevný tvar, takže tvar přijímá podle tvaru nádoby. Kapalina tvoří přechod mezi plyny a pevnými látkami. Mezi molekulové jevy v kapalinách řadíme mimo jiné kohezi, adhezi, povrchové napětí, kapilární tlak, jevy na rozhraní pevného tělesa a kapaliny. Koheze je jev vznikající působením přitažlivých sil mezi částicemi dané látky. Adheze vzniká působením přitažlivých sil mezi částicemi povrchových vrstev dvou stýkajících se různých látek. Příkladem může být adheze kapaliny, která smáčí danou pevnou látku.

Pokud se stýká na rozhraní kapalina a plyn, jsou molekuly kapaliny vtahovány molekulovými kohezními silami dovnitř kapaliny. Povrchová vrstva kapaliny má pak jiné vlastnosti, než objemová část kapaliny. Lze říci, že povrch kapaliny se chová jako elastická folie. Tomuto jevu říkáme povrchové napětí. Pokud na kapalinu nepůsobí vnější síly, snaží se zaujmout takový tvar, aby při daném objemu měla co nejmenší povrch.

Povrchové napětí lze měřit řadou metod, mezi něž patří metoda kapilární elevace, Wilhelmyho destičková metoda, analýza profilu kapky, stalagmometrie a další.

#### Pojmy k zapamatování

- Adheze
- Koheze

- Sféra molekulového působení
- Povrchové napětí
- Povrchová energie
- Pozitivní, negativní adsorpce
- Kapilární elevace
- Stalagmometrie

### Kontrolní otázky

7. *Jaký tvar by zaujaly kapky vody, které by ve stavu beztlíže byly umístěny volně v prostoru?. Zdůvodněte.*
8. *Jak se mění povrchové napětí s teplotou?*
9. *Vysvětlete, proč lze na hladinu vody položit minci, aniž klesne ke dnu.*
10. *K jakému jevu dochází, když rtuť umístíme do skleněné kapiláry?.*
11. *Znáznorněte případ kapaliny v kapiláře, kdy adhezní síly jsou větší než síly kohezní.*
12. *Co to je sféra molekulového působení a jaký má průměr?*
13. *Jakými metodami lze měřit povrchové napětí?*
14. *Jaké jsou výhody metody maximálního přetlaku v bublině?*

### Cvičení

1. **Metoda kapilární elevace.** Kapalina ve skleněné kapiláře o průměru  $d = 0.5$  mm vystoupala do výšky  $h = 20$  mm nad rovinnou hladinu kapaliny v širší nádobě. Vypočítejte povrchové napětí vody  $\gamma$  za předpokladu, že kapalina dokonale smáčí stěny kapiláry (hustota kapaliny  $\rho$  je  $1\,105\text{ kg m}^{-3}$ ).
2. **Metoda kapilární elevace.** Vypočítejte vnitřní průměr kapiláry, jestliže v ní vystoupila voda do výšky 2 cm nad volnou hladinu vody v širší nádobě. Předpokládá se dokonalé smáčení stěn kapiláry vodou.
3. **Metoda kapilární elevace.** Do jaké výšky  $h$  vystoupí kapalina v kapiláře o průměru  $d = 0.8$  mm? Je dáno povrchové napětí kapaliny  $\gamma = 0,051\text{ N.m}^{-1}$  a její hustota  $\rho = 890\text{ kg.m}^{-3}$ . (Úhel smáčení je nulový).
4. **Stalagmometrická metoda.** Vypočítejte povrchové napětí glycerinu pomocí srovnávací stalagmometrické metody. Při stalagmometrickém stanovení vykapalo úzkou silnostěnnou kapilárou 100 kapek vody o celkové hmotnosti  $m_1 = 5$  g. Toutéž kapilárou vykapalo 100 kapek glycerinu o celkové hmotnosti  $m_2 = 4$  g. Povrchové napětí vody je  $\gamma_1 = 0,072\text{ N.m}^{-1}$ .

### Řešení

1. Při dokonalém smáčení platí, že úhel smáčení  $\theta = 0^\circ$ , tzn.  $\cos \theta = 1$ , takže jej ve vzorci lze zanedbat a po úpravě Rov. 4 dostáváme:

$$\gamma = \frac{h \cdot \rho \cdot R \cdot g}{2} = \frac{0,02 \cdot 1105 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81}{2} = 27,1 \text{ mN m}^{-1}$$

2. Při dokonalém smáčení se zanedbá úhel smáčení a úpravou Rov. 4 dostáváme:

$$R = \frac{2 \cdot \gamma}{h \cdot \rho \cdot g} = \frac{2 \cdot 0,073}{0,02 \cdot 1000 \cdot 9,81} = 7,44 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$d = 1,488 \text{ mm}$$

3. Při nulovém úhlu smáčení dostáváme úpravou Rov. 4 vztah pro výpočet výšky  $h$ :

$$h = \frac{2 \cdot \gamma}{g \cdot \rho \cdot R} = \frac{2 \cdot 0,051}{9,81 \cdot 890 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}} = 0,029 \text{ m}$$

4. Zvážíme-li stejné množství dvou kapalin a známe-li povrchové napětí srovnávací kapaliny (v tomto případě vody), můžeme vypočítat povrchové napětí druhé kapaliny. Z Rov. 9 plyne:

$$\gamma_2 = \frac{m_2}{m_1} \cdot \gamma_1 = \frac{0,04}{0,05} \cdot 0,072 = 57,6 \text{ mN m}^{-1}$$

### 3 Smáčivost, úhel smáčení

**Studijní cíle:** Studenti jsou v této kapitole seznámeni s pojmem fázové rozhraní a konkrétními případy fázových rozhraní mezi tuhou látkou, kapalinou a plynnou fází a mezi dvěma kapalinami a plynnou fází. Dále je v této části definována smáčivost, úhel smáčení a faktory, které jej ovlivňují. Cílem kapitoly je také shrnout metody používané pro měření smáčecího úhlu.

**Klíčová slova:** Fázové rozhraní, smáčivost, úhel smáčení, Youngova rovnice

**Potřebný čas:** 100 minut

### 3.1 Fázová rozhraní

Pro řadu praktických procesů mají význam heterogenní systémy, které jsou charakteristické existencí různých fází, oddělených od sebe tzv. **fázovým rozhraním**. Vlastnosti fázového rozhraní ovlivňují chování celého systému. Fáze je tedy homogenní část soustavy oddělená od ostatních fází plochou fázového rozhraní. Každá fáze má svůj více nebo méně definovaný povrch. Různorodé vlastnosti stýkajících se fází mají za následek specifické chování v oblasti jejich styku – dochází zde k významným změnám termodynamických veličin, tzn. i změně povrchové energie.

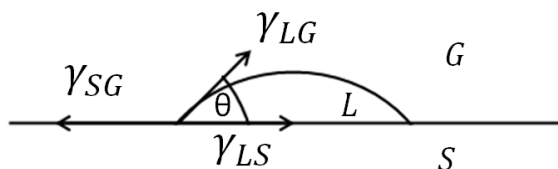
Fázová rozhraní lze rozdělit podle skupenství na:

- rozhraní kapalina/plyn (L/G z ang. liquid/gas)
- kapalina/kapalina (L/L z ang. liquid/liquid)
- kapalina/pevná látka (L/S z ang. liquid/solid)
- tuhá látka/tuhá látka (S/S z ang. solid/solid)

Fázové rozhraní je charakterizováno svou plochou a u zakřivených rozhraní též křivostí povrchu. Pokud je plocha fázového rozhraní relativně malá, lze její vliv na celkové chování systému zpravidla zanedbat. Při větším fázovém rozhraní je však nutno její vlastnosti do celkového popisu systému zahrnout.

#### 3.1.1 Fázové rozhraní tuhá látka/kapalina/plyn

Tento případ lze přirovnat ke kapce kapaliny umístěné na pevném substrátu, obklopené parami plynné fáze. Stejný systém lze sledovat u řady praktických procesů, jako například smáčení, detergence a adheze. Studium mezifázových vlastností umožňuje uvedené procesy pochopit a ovlivňovat jejich průběh podle požadovaných vlastností. Na Obr. 11 je znázorněn systém obsahující uvedené tři fáze včetně popisu jednotlivých mezifázových napětí ( $\gamma_{LG}$  – napětí mezi kapalnou a plynnou fází,  $\gamma_{SG}$  – napětí mezi pevnou látkou a plynem,  $\gamma_{LS}$  – napětí mezi kapalinou a pevnou látkou) a úhlu smáčení  $\theta$ , který bude charakterizován v kapitole 3.2. Všechna napětí působí ve směru tečny vedené k ploše rozhraní, vycházející z bodu kontaktu všech tří fází.

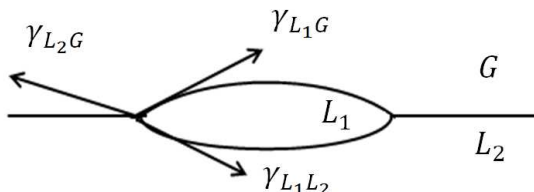


Obr. 11 Popis třífázového systému tuhá látka/kapalina/plyn

### 3.1.2 Fázové rozhraní kapalina/kapalina/plyn

Systém, kde se stýkají dvě kapaliny  $L_1$  a  $L_2$  s plynnou fází  $G$ , je znázorněn na Obr. 12. Na rozdíl od předchozího případu zde dochází k deformaci povrchu kapaliny, na které je umístěna kapka. Chování celého systému závisí na velikosti mezifázových napětí:

- Je-li  $\gamma_{L_2G} < \gamma_{L_1G} + \gamma_{L_1L_2}$ , bude mít kapalina  $L_1$  tvar kapky čočkovitého tvaru.
- Je-li  $\gamma_{L_2G} > \gamma_{L_1G} + \gamma_{L_1L_2}$ , vytvoří se z kapaliny  $L_1$  souvislá vrstva na rozhraní  $L_2/G$ , dochází tedy k jejímu **rozestírání**.



Obr. 12 Popis třífázového systému kapalina/kapalina/plyn

Neuvažujeme-li plynnou fázi  $G$ , lze analogicky popsat i dvofázové systémy  $S/L$  a  $L_1/L_2$ .

### 3.1.3 Vliv zakřivení povrchu

Pokud je mezifázový povrch zakřiven, ovlivňuje mezifázové napětí tlak a tudíž i další termodynamické vlastnosti systému. Vzhledem k existenci povrchového napětí, dochází k efektu, kdy tlak na konkávní straně rozhraní, tzn. tlak uvnitř bubliny, je vždy větší než tlak na straně konvexní. Rozdíl tlaků na zakřiveném rozhraní  $\Delta p$  je dán tzv. **Laplaceovu-Youngovu rovnicí** (Rov. 12).

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Rov. 12

kde  $r_1$  a  $r_2$  jsou poloměry zakřivení a  $\gamma$  je povrchové (nebo mezifázové) napětí.

Pro sférický povrch platí, že  $r_1 = r_2$  a rovnice se redukuje na tvar:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Rov. 13

### 3.2 Smáčivost a úhel smáčení

Smáčivost je vlastnost kapaliny, která se projeví přilnutím k povrchu některých pevných látek. Mírou smáčení je tzv. **úhel smáčení** nebo také **kontaktní úhel**  $\theta$ . Jde o úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním (viz. Obr. 11). Je to jedna z mála přímo měřitelných veličin fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn.

Lze rozlišit tzv. rozestírací smáčení a adhezní smáčení. Při **rozestíracím smáčení** dochází k šíření kapaliny, která je již v kontaktu s pevnou látkou. V důsledku toho se zvětšuje oblast styku pevná látka/kapalina, kapalina/plyn a oblast pevná látka/plyn se zmenšuje. Pak je definován tzv. **Harkinsův rozestírací koeficient**  $S$ .

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

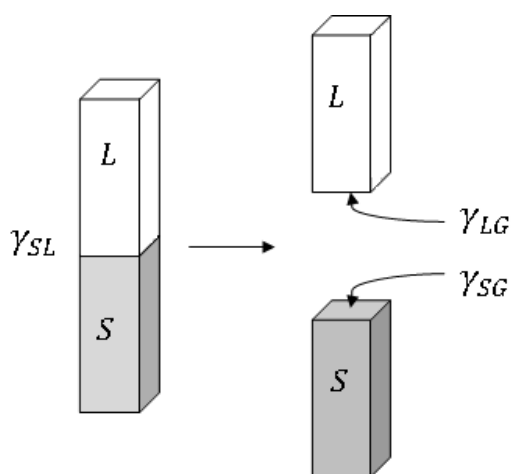
Rov. 14

Pokud je hodnota tohoto koeficientu kladná, dochází k samovolnému šíření kapaliny po povrchu pevné látky. Je-li koeficient  $S$  záporný, zůstává kapalina ve formě kapky svírající smáčecí úhel  $\theta$  s povrchem pevné látky.

U **adhezního smáčení** dochází k tomu, že kapalina, která není původně v kontaktu s pevnou látkou, k ní přilne. Na odstranění jednotkového mezifázového povrchu  $SL$  mezi tuhou fází  $S$  a kapalinou  $L$  je třeba vynaložit práci, která se nazývá **adhezní práce** a schematicky je znázorněna na Obr. 13. Lze ji popsat tzv. **Duprého rovnicí**, která má tvar:

$$W_A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL}$$

Rov. 15

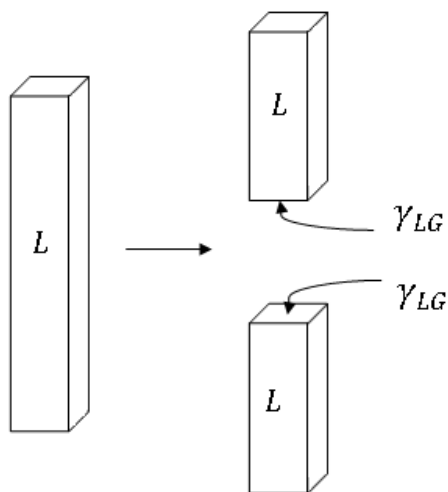


Obr. 13 Práce adheze

Práce, kterou je třeba vynaložit na roztržení sloupce čisté kapaliny  $L$  o jednotkové ploše průřezu, se nazývá **kohezní práce**. Vznikají tak dvě nová rovnovážná rozhraní s plynnou fází  $G$ , která sloupec kapaliny obklopuje. Kohezní práci popisuje Rov. 16 a Obr. 14.

$$W_K = 2\gamma_{LG}$$

**Rov. 16**



**Obr. 14 Práce koheze**

Harkinsův rozestírací koeficient lze také vyjádřit jako:

$$S = W_A - W_K$$

**Rov. 17**

Smáčecí úhel tedy vzniká při interakci kapalin s pevnými látkami. Je-li pevná látka homogenní, planární a nedeformovaná, pak se formuje **rovnovážný** kontaktní úhel a vzniká stabilní rovnováha. Je-li pevná látka heterogenní, systém se může nacházet v metastabilních stavech a kontaktní úhel se pak nazývá **metastabilní**.

Z Obr. 11 je zřejmé, že úhel smáčení a tudíž i tvar kapky závisí na mezipovrchových napětích tří koexistujících fázových rozhraní:

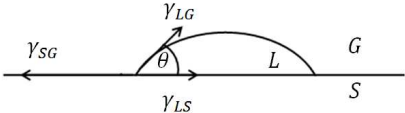
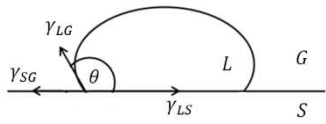
- mezi kapalnou a tuhou fází ( $\gamma_{LS}$ )
- mezi tuhou a plynou fází ( $\gamma_{SG}$ )
- mezi kapalnou a plynou fází ( $\gamma_{LG}$ )

Pokud je kapka kapaliny ( $L$ ) umístěna na rozhraní mezi fází tuhé látky ( $S$ ) a plynou fází ( $G$ ), mohou nastat různé případy vzájemného chování mezi přítomnými fázemi v závislosti na velikosti mezifázových napětí (Tab. 2).

1. Je-li mezifázové napětí  $\gamma_{SG}$  větší než součet dalších dvou napětí, dojde k rozestření kapaliny po povrchu tuhé látky do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka/plyn je tak nahrazeno dvěma novými rozhraními – pevná látka/kapalina a kapalina/plyn (každé z nich má stejnou plochu jako původní rozhraní). Mezní situací je pak případ, kdy  $\theta = 0^\circ$  a dochází k tzv. dokonalému smáčení.

2. Je-li naopak mezifázové napětí  $\gamma_{SG}$  menší než součet dalších dvou napětí, k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný úhlem smáčení. Podle jeho velikosti pak rozlišujeme, zda kapalina daný povrch smáčí nebo nesmáčí. V případě, že  $\theta < 90^\circ$ , dochází k dobrému smáčení tuhé látky kapalinou (povrch lyofilní). Pokud je  $\theta > 90^\circ$ , pak kapalina tuhou látku špatně smáčí nebo nesmáčí (povrch lyofobní).

**Tab. 2 Možnosti třífázového systému tuhá látka/kapalina/plyn**

| $\gamma_{SG} > \gamma_{LS} + \gamma_{LG}$<br>Kapalina se rozestře                                                            | $\gamma_{SG} < \gamma_{LS} + \gamma_{LG}$<br>Kapka kapaliny zaujme tvar dle úhlu $\theta$                     |                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mezní případ<br>$\theta = 0^\circ$<br><br>$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG}$<br><br>Dokonalé smáčení<br>(rozestírání) | $\gamma_{SG} > \gamma_{LS}$<br><br>$\theta < 90^\circ$                                                        | $\gamma_{SG} < \gamma_{LS}$<br><br>$\theta > 90^\circ$                                                |
|                                                                                                                              | <br>Dobré smáčení            | <br>Špatné smáčení |
|                                                                                                                              | Mezní případ: $\theta = 180^\circ$<br><br>$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} - \gamma_{LG}$<br><br>Dokonalé nesmáčení |                                                                                                       |

#### Průvodce studiem

*Povrch dobře smáčený kapalinami se nazývá lyofilní (z řeckého lyos - kapalina; filos - milovat), přičemž pokud je kapalinou voda, nazýváme povrch hydrofilní (hydro - voda). Povrchy nesmáčené kapalinami jsou označovány jako lyofóbní (fobo - nenávidím). V případě odpuzování vody se analogicky jedná o hydrofóbní povrch.*

### 3.3 Youngova rovnice a faktory ovlivňující úhel smáčení

Vztah mezi úhlem smáčení  $\theta$  a jednotlivými mezifázovými napětími je dán **Youngovou rovnicí** (Rov. 18).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$$

**Rov. 18**

Pro úhel smáčení pak z Youngovy rovnice plyne:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

**Rov. 19**

Kombinací Duprého (Rov. 15) a Youngovy rovnice (Rov. 18) dostáváme **Young-Duprého rovnici**:

$$W_A = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta)$$

**Rov. 20**

Youngova rovnice předpokládá ideální hladký homogenní povrch, ovšem reálné povrchy většinou bývají nerovné, chemicky nehomogenní, mohou obsahovat různé mikrotrhliny. Dále může docházet k různým dějům mezi tuhou látkou a kapalinou, jako jsou chemické reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, popř. botnění tuhé látky atd. Při všech těchto dějích se mění  $\gamma_{SG}$ , tedy  $\gamma_{SL}$  a tedy i pozorovaný úhel smáčení s časem. Všechny tyto vlivy je třeba brát v úvahu a následně pak modifikovat původní Youngovu rovnici.

### 3.3.1 Chemická nehomogenita a drsnost povrchu

Chemická struktura povrchových vrstev pevných látek určuje jejich volnou povrchovou energii. Jsou-li tyto povrchové vrstvy složeny ze stejných chemických skupin, považují se za povrchy chemicky homogenní. Naopak v případě, že obsahují různé chemické skupiny, mluvíme o chemicky různorodých površích. Chemická různorodost neboli heterogenita povrchu je důležitá charakteristika ovlivňující vlastnosti, jako jsou adheze, adsorpce, smáčivost a celkové chování povrchu látky. Většina reálných pevných povrchů jsou chemicky různorodé a drsné, což je způsobeno zpravidla přítomností nečistot. Drsnost povrchu se kompenzuje zavedením koeficientu  $\beta$ , který lze vyjádřit jako poměr hodnot úhlu naměřených na drsném a hladkém povrchu téže látky. Platí, že  $\beta > 1$ , neboť reálný povrch je větší než rovinný ideální povrch, do něhož se promítá  $\gamma_{LG}$ . Hodnotu koeficientu  $\beta$  je možno zjistit porovnáním hodnot  $\cos \theta$  naměřených na drsném a hladkém povrchu. Youngova rovnice se pak modifikuje na tvar (Rov. 21):

$$\beta \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{LS}$$

**Rov. 21**

Také chemickou heterogenitu povrchu  $\phi_i$  lze korigovat empirickými koeficienty. Její vliv na hodnotu kontaktního úhlu lze popsat Cassieho rovnicí (Rov. 22).

$$\cos \theta_{zD} = \varphi_1 \cos \theta_1 + \varphi_2 \cos \theta_2$$

**Rov. 22**

kde  $\theta_{zD}$  značí kontaktní úhel na zdrsněném povrchu a čísla 1 a 2 představují dva různé povrchy o různém chemickém složení a  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  jejich relativní zastoupení na reálném povrchu měřené tuhé látky.

Pro drsný a zároveň chemicky nehomogenní povrch pak platí upravená Youngova rovnice (Rov. 23):

$$\beta \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \varphi_1 (\gamma_{S1G} - \gamma_{L1S}) + \varphi_2 (\gamma_{S2G} - \gamma_{L2S})$$

**Rov. 23**

### 3.3.2 Adsorpce látek

Adsorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé fáze je další jev, který ovlivní hodnotu úhlu smáčení. Projevuje se snížením povrchové energie tuhé látky z hodnoty  $\gamma_{s0}$  (povrchová energie čisté tuhé látky) na hodnotu  $\gamma_{sG}$  (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny tvořící kapku, popř. dalších látek přítomných v plynné fázi). Rozdíl mezi těmito hodnotami se vyjadřuje jako **povrchový tlak  $\pi$** .

$$\gamma_{s0} - \gamma_{sG} = \pi$$

**Rov. 24**

Modifikovaná Youngova rovnice má pak tvar:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \gamma_{s0} - \pi - \gamma_{LS}$$

**Rov. 25**

Hodnota úhlu smáčení se bude měnit v závislosti na hodnotách povrchového tlaku  $\pi$ . Tento vliv se významně uplatňuje u tuhých látek o vysoké povrchové energii (např. sklo, křemen, kovy, kovové oxidy, anorganické soli), která se adsorpcí snižuje.

### 3.3.3 Hystereze úhlu smáčení

Vzhledem k tomu, že reálné povrchy jsou charakteristické řadou nerovností a mohou obsahovat nečistoty, dochází k tomu, že na různých místech téže kapky jsou naměřeny rozdílné hodnoty smáčecího úhlu. Tyto hodnoty lze ohraničit určitým minimem a maximem, přičemž maximální hodnota je naměřena při vzniku fázového rozhraní (tzn. při růstu kapky nebo ponořování vzorku do kapaliny) a označuje se jako tzv. **vzestupný kontaktní úhel  $\theta_A$**  (z angličtiny advancing contact angle). Minimální

hodnota, která je naměřena při ústupu kapaliny z povrchu pevné fáze, zmenšování kapky či vynořování vzorku z kapaliny, se značí jako **sestupný kontaktní úhel**  $\theta_R$  (z angličtiny receding contact angle). Rozdíl této maximální a minimální hodnoty se značí jako **hystereze**  $H$ . Rozptyl těchto hodnot může činit až 50°.

$$H = \theta_A - \theta_R$$

**Rov. 26**

### 3.4 Měření úhlu smáčení

Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných veličin, která umožňuje porozumět vlastnostem fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Interakce mezi pevnou látkou a kapalinou hraje klíčovou roli u řady chemických a fyzikálních procesů v praxi. Lze například zmínit průmysl barev a nátěrových hmot, kdy je nutno zajistit optimální adhezi mezi vybranými materiály (sklo, kov, textil, dřevo, papír). V automobilovém a stavebním průmyslu je prostřednictvím zjišťování kontaktních úhlů optimalizováno mezifázové napětí. V textilním průmyslu, kde jsou aplikovány nejrůznější speciální povrchové úpravy (antistatické, redukující tvorbu skvrn), je díky znalosti kontaktních úhlů možno stanovit smáčivost daných tkanin, stejně jako jejich hydrofobicitu, omyvatelnost. Ve zdravotnickém průmyslu je studium kontaktních úhlů využito například při vývoji čisticích roztoků pro kontaktní čočky, katetry a implantáty. Také v současnosti velmi diskutovaný proces řízeného uvolňování léčiv může být vylepšen díky znalosti úhlu smáčení a povrchového napětí. Kosmetika využívá měření smáčecího úhlu pro získání funkčních produktů zahrnujících šampony, tělové a opalovací krémy apod. V zemědělství je toto měření využito v oblasti aplikace pesticidů a hnojiv.

Podobně jako v případě měření povrchového, resp. mezifázového napětí lze využít buď přímého goniometrického měření nebo nepřímých tenziometrických metod.

Pro úspěšné měření smáčecího úhlu je třeba zajistit, aby substrát byl řádně připraven, kapalina pro vytvoření kapky by měla být bez jakýchkoliv příměsí. Dále je nutno vzít v potaz otázky možného odpařování kapky, udržení ostrého obrazu.

#### **Průvodce studiem**

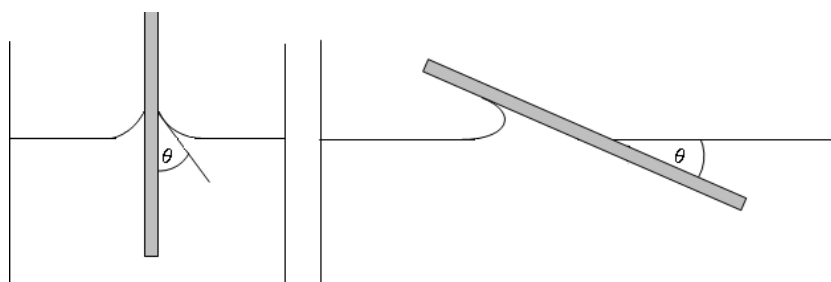
*V oblasti výroby kontaktních čoček je důležité, aby došlo k dokonalému přilnutí kontaktní čočky na slzný film, tedy je žádoucí co nejnižší smáčecí úhel. Naopak u brýlových čoček jsou preferovány vysoké kontaktní úhly, aby docházelo k odpuzování nečistot z povrchu. Za ideální je považován úhel rovný 180°.*

#### 3.4.1 Přímé goniometrické metody

U této skupiny metod jsou využívány mikroskopy s goniometrickým okulárem. Mezi nejznámější přímé metody patří měření na naklánějící se destičce a metoda přisedlé kapky nebo přilínající bubliny.

## Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce

Jde o historicky nejstarší a nejjednodušší metodu, při níž je plochá rovná destička ze zkoumaného materiálu ponořena do kapaliny a poté nakláněna do té doby, než se povrch kapaliny na jedné straně destičky zcela nevyrovná až k místu styku všech tří fází pevná látka/kapalina/plyn. Právě v tom okamžiku rovina destičky svírá s hladinou kapaliny úhel  $\theta$  (viz Obr. 15). Naměřená hodnota úhlu smáčení je však jen jedna a leží někde v rozmezí mezi hodnotami úhlu vzestupného  $\theta_A$  a sestupného  $\theta_R$ . Při měření je důležité zajistit, aby povrch měřené destičky byl dokonale čistý a rovný. Metoda bývá používána pro měření menších úhlů (do  $10^\circ$ ) a není vhodná pro práškové materiály vzhledem k obtížnému zajištění rovného povrchu.

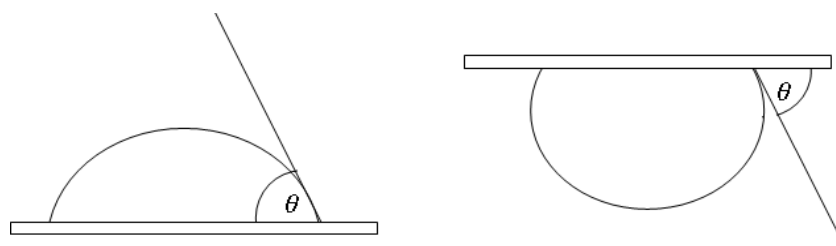


Obr. 15 Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce

## Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině

V případě přisedlé kapky je tato umístěna pomocí speciální jehly na dokonale hladký povrch tuhé látky a následně pozorována mikroskopem vybaveným goniometrickým okulárem, což umožňuje přímo odečíst úhel smáčení nebo je úhel vyhodnocován z fotografie kapky. Přesnost stanovení není vysoká a může být značně ovlivněna zkušenostmi experimentátora. Zpřesnění metody lze dosáhnout použitím videokamery, která obraz z mikroskopu digitalizuje, a data jsou počítačově vyhodnocena. Při stanovení úhlu smáčení je třeba brát v úvahu hysterezi, tzn. je třeba uvádět, zda měříme úhel vzestupný nebo sestupný. Při měření úhlu na přilínající bublině je postup podobný, jen se místo kapky kapaliny sleduje bublina, která zespona přilne k tuhé látce ponořené do kapaliny.

Výhodou této metody je možnost měření za speciálně definovaných podmínek (zvýšený tlak, teplota). Navíc lze úhel smáčení změřit jak jednorázově tak sledovat jeho změny v závislosti na čase.



Obr. 16 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině

### 3.4.2 Nepřímé (tenziometrické) metody

Při těchto metodách není přímo měřen úhel smáčení, ale jiná veličina, která je následně využita pro přepočet. Nejčastějšími veličinami jsou síla, hmotnost, výška kapilární elevace.

#### Analýza profilu kapky

Úhel smáčení lze stanovit pomocí metody sedící kapky i nepřímo. Konkrétně se jedná o metodu nazývanou analýza profilu axisymetrické kapky ADSA (z angličtiny axisymmetric drop shape analysis). Pro realizovatelnost metody musí být kapka tak malá, aby její odchylka od kulovitého tvaru byla zanedbatelná. Pro výpočet smáčecího úhlu je třeba znát výšku kapky  $h$ , kterou lze stanovit z následující rovnice:

$$h = R(1 - \cos \theta)$$

**Rov. 27**

Poloměr kapky v místě jejího styku s pevnou látkou  $r_b$  je dán:

$$r_b = R \cdot \sin \theta$$

**Rov. 28**

Kde  $R$  v obou rovnicích udává poloměr křivosti.

Po úpravě lze psát:

$$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

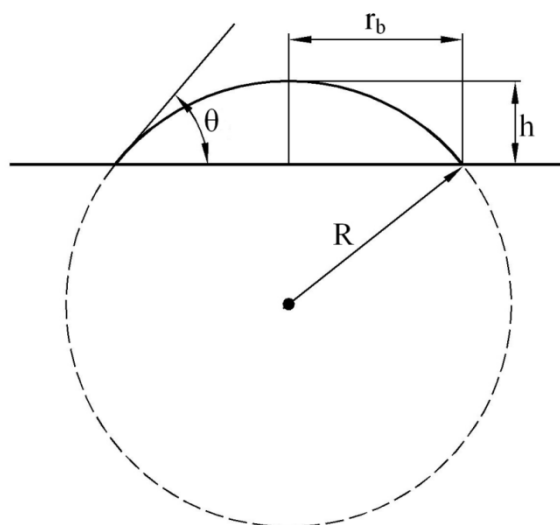
**Rov. 29**

Jestliže je tedy známa výška kapky  $h$  a poloměr  $r_b$ , lze pomocí uvedených rovnic vypočítat kontaktní úhel (Obr. 17). Ovšem u velkých kapek mohou být naměřená data zkreslena gravitací, v tom případě je nutno použít složitější výpočty.

Samotný experimentální postup je podobný jako u goniometrické metody, tzn. kapka je snímána přes mikroskop a videokameru, následně digitalizována a analyzována pomocí vhodného počítačového programu.

Výhodou metody je možnost nastavení různých podmínek (tlak, teplota) a také fakt, že pro měření není potřeba velkých množství měřené látky. Kromě stanovení kontaktních úhlů lze touto metodou analyzovat i povrchové, resp. mezifázové napětí, přičemž je možné sledovat změnu napětí s časem.

Uvedené rovnice vycházejí z předpokladu, že základem kapky je ideálně kruh, což je ale zřídka reálné vzhledem k různorodým povrchům pevných látek. Tento fakt je také hlavním zdrojem chyb při využití dané metody.



**Obr. 17 Analýza profilu kapky**

Pro práškové a drsné povrchy je také možno využívat modifikovaného typu metody, tzv. analýzy profilu axisymetrické kapky na základě měření jejího průměru ADSA-D (z angličtiny Axisymmetric Drop Shape Analysis-Diameter), která se od původní liší v měřených parametrech. Kapka umístěná na drsný povrch je pozorována shora mikroskopem, snímána videokamerou, obraz digitalizován a je analyzován střední průměr kapky, který spolu se známým objemem kapky a povrchovým napětím kapaliny umožní stanovit úhel smáčení. Mezi průměrem kapky  $D$ , jejím objemem  $V$  a smáčecím úhlem  $\theta$  platí vztah:

$$\frac{D^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}$$

**Rov. 30**

### **Kapilární elevace na svislé destičce**

Metoda je založena na měření výšky  $h$ , do níž vystoupí meniskus na svislém povrchu destičky, ponořené do kapaliny. Jde o podobný princip jako u výše uvedené metody naklánějící se destičky, ovšem v tomto případě je deska nehybná. Metodu lze využít jak k měření smáčecích úhlů, tak ke stanovení povrchových, resp. mezifázových napětí, přičemž ale hodnota úhlu smáčení musí být známa nebo je nulová.

Pokud je destička dostatečně silná a široká, platí vztah:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h^2}{2\gamma}$$

**Rov. 31**

Kde  $\Delta\rho$  je rozdíl hustot jedné kapaliny a vrchní plynné fáze nebo druhé kapalně fáze,  $\theta$  je úhel smáčení,  $h$  je výška, co níž vystoupí meniskus, a  $\gamma$  je povrchové, popř. mezifázové napětí.

Pro úspěšné provedení metody je podstatné přesné stanovení výšky menisku, k čemuž je využíván katetometr, který dovoluje stanovit rozdíl výšek s přesností na tisícinny mm. Metoda je vhodná zejména pro stanovení smáčecích úhlů jako funkce rychlosti postupu nebo ústupu rozhraní a pro měření teplotní závislosti úhlu.

### Wilhelmyho metoda

Jde o metodu založenou na měření síly potřebné k vyvážení rovné svislé destičky ponořené do kapaliny. Pod destičku o přesně definované velikosti, která je zavěšena na váhy o vysoké citlivosti, je umístěna nádoba s kapalinou, která se posunuje směrem k destičce a při jejich kontaktu dojde k prudkému zvýšení hmotnosti a zastavení posunu nádoby s kapalinou. V tomto okamžiku lze odečíst vzestupný kontaktní úhel. Opačným postupem se získá hodnota sestupného úhlu. Změna hmotnosti  $\Delta m$  je v určité rovnováze s povrchovým napětím kapaliny  $\gamma_{LG}$  a smáčecím úhlem  $\theta$ . Rovnováhu lze vyjádřit rovnicí:

$$F_w = \Delta m \cdot g = L \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$$

**Rov. 32**

kde  $F_w$  je Wilhelmyho síla,  $g$  je gravitační zrychlení,  $L$  je obvod destičky.

Je tedy zřejmé, že pro stanovení úhlu smáčení je nutné nejdříve znát hodnotu povrchového napětí zkoumané kapaliny.

Je-li destička ponořena do větší hloubky, je nutné počítat i s objemem kapaliny  $V$ , vytlačeným ponořenou částí destičky. Pak platí:

$$F_w = L \cdot \gamma_{LG} \cdot \cos \theta - V \cdot \rho \cdot g$$

**Rov. 33**

kde  $\rho$  je hustota kapaliny.

Komplikace mohou představovat pórovité vzorky a proces botnání při delších měřeních. Je také důležité použití destičky s konstantními rozměry obvodu po celé své výšce.

### Shrnutí

Fázové rozhraní je oblast kontaktu více fází, která je charakteristická svou plochou a u zakřivených rozhraní také křivostí povrchu. Příkladem může být rozhraní kapalina/plyn, kapalina/kapalina, kapalina/pevná fáze. Popis fázových rozhraní je významný pro praktické procesy jako jsou smáčení, adheze, detergence. Významnou charakteristikou kromě mezifázových napětí je úhel smáčení, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Na velikosti smáčecího úhlu závisí, zda kapalina bude danou pevnou fází smáčet či ne. Smáčivost je vlastnost, kdy kapalina je schopna udržovat kontakt s pevným povrchem.

Dalšími pojmy souvisejícími se smáčením a rozestíráním kapalin jsou práce adheze a koheze, přičemž adhezní práce je vynaložena na roztržení dvou fází (například tuhé a kapalné), a práce koheze je potřebná k roztržení sloupce jedné fáze.

Pro charakterizaci třífázového systému kapalina/plyn/pevná látka má význam Youngova rovnice, která popisuje vztah mezi jednotlivými mezifázovými napětími a úhlem smáčení. V případě reálných povrchů jsou do této rovnice zaváděny korelační koeficienty.

Úhel smáčení lze měřit přímými či nepřímými metodami. Do první skupiny patří například měření na naklánějící se destičce a měření úhlu smáčení na přisedlé kapce či přilínající bublině. Mezi nepřímé metody se řadí analýza profilu kapky, kapilární elevace na svislé destičce a Wilhelmyho metoda.

## Pojmy k zapamatování

- Fázové rozhraní
- Youngova rovnice
- Úhel smáčení
- Vzestupný, sestupný kontaktní úhel
- Hystereze úhlu
- Adhezní, kohezní práce
- Harkinsův rozestírací koeficient

## Kontrolní otázky

15. Uved'te příklady fázových rozhraní.
16. Jak je definován Harkinsův rozestírací koeficient?
17. Definujte adhezní práci.
18. Jaký je tvar Youngovy rovnice pro ideální homogenní povrch?
19. Jaké jsou faktory ovlivňující tvar Youngovy rovnice?
20. Jaké znáte nepřímé metody pro měření úhlu smáčení?

## Cvičení

1. **Fázové rozhraní kapalina/pevná látka:** Určete, jaký tvar zaujme kapka kapaliny  $L$  na pevném povrchu  $S$ . Povrchové napětí kapaliny je  $\gamma_L = 20 \text{ mN m}^{-1}$ , povrchové napětí tuhé fáze  $\gamma_S = 31.5 \text{ mN m}^{-1}$ , mezifázové napětí  $\gamma_{SL} = 18.5 \text{ mN m}^{-1}$ . Příklad schematicky znázorněte a popište.
2. **Fázové rozhraní dvou kapalin, adhezní a kohezní práce:** Kapka kapaliny  $A$  je umístěna na hladině kapaliny  $B$ , přičemž obě kapaliny jsou vzájemně nemísitelné. Vypočítejte adhezní a kohezní práci a určete, zda se kapka kapaliny  $A$  bude rozestírat na hladině kapaliny  $B$ . Příklad schematicky znázorněte a popište.

Platí:  $\gamma_A = 12.8 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_B = 29.1 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $\gamma_{AB} = 19.5 \text{ mN m}^{-1}$

3. **Fázové rozhraní kapalina/pevná látka:** Kapka kapaliny  $L$  o hustotě  $820 \text{ kg m}^{-3}$  a povrchovém napětí  $\gamma_L = 24.5 \text{ mN m}^{-1}$  svírá s pevným povrchem  $S$  úhel smáčení  $\theta = 120^\circ$ . Vypočítejte mezifázové napětí  $\gamma_{SL}$ , jestliže platí  $\gamma_S = 28 \text{ mN m}^{-1}$ . Tvar kapky zakreslete a schéma popište.

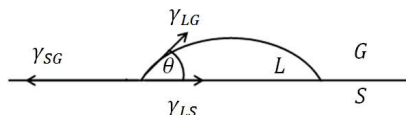
### Řešení

1. Při řešení příkladu vycházíme z upravené Youngovy rovnice pro vyjádření  $\cos \theta$  (Rov. 19), do které dosadíme známé údaje, tj. hodnoty mezifázových napětí.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} = \frac{31.5 - 18.5}{20} = 0.65$$

$$\theta = 49.5^\circ$$

Z hodnoty vypočítaného kontaktního úhlu pak odvodíme tvar kapky, kterou schematicky znázorníme a popíšeme následovně:



2. Kohezní práci vypočítáme podle následujícího vztahu (viz Rov. 16).

$$W_K = 2\gamma_{LG} = 2\gamma_A = 2 \cdot 12.8 = 25.6 \text{ mJ m}^{-2}$$

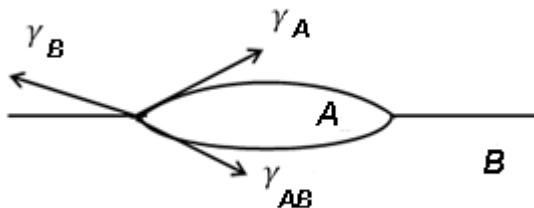
Adhezní práci určíme na základě Rov. 15:

$$W_A = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = 12.8 + 29.1 - 19.5 = 22.4 \text{ mJ m}^{-2}$$

Z Rov. 17 pak můžeme odvodit Harkinsův rozestírací koeficient:

$$S = W_A - W_K = \gamma_B - \gamma_{AB} - \gamma_A = 29.1 - 19.5 - 12.8 = -3.2$$

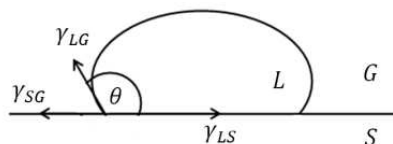
Jelikož je  $S$  záporné, nedochází k rozestření kapaliny  $A$  po povrchu kapaliny  $B$  a schéma bude vypadat následovně:



3. Z Youngovy rovnice (Rov. 18) plyne:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cdot \cos \theta = 28 - 24.5 \cos 120 = 40.25 \text{ mN m}^{-1}$$

Případ bude schematicky znázorněn následovně:



## 4 Nadmolekulární útvary tenzidů

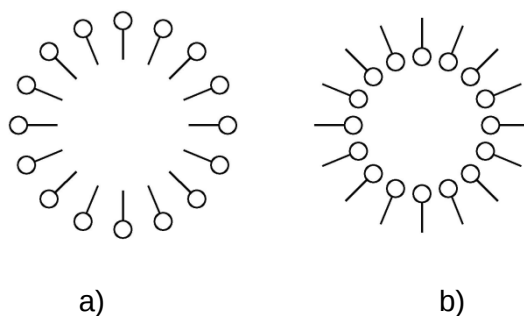
**Studijní cíle:** V této kapitole jsou probrány pojmy z oblasti tvorby micel, jejich typů a struktury. Studenti jsou také seznámeni s termínem kritická micelární koncentrace, jejím významem a faktory, které tuto hodnotu ovlivňují. V poslední části kapitoly jsou charakterizovány kapalně krystalové struktury.

**Klíčová slova:** Micela, kritická micelární koncentrace, kapalně krystalové struktury

**Potřebný čas:** 100 minut

### 4.1 Chování tenzidů v roztoku: tvorba micel

Amfipatická struktura tenzidů způsobuje, že v roztoku tenzidů se uplatňují vzájemné interakce van der Waalsova typu, a to nejen mezi jednotlivými molekulami tenzidu, ale i mezi jednotlivými částmi tenzidu a molekulami rozpouštědla. Tento jev má za následek vznik asociátů koloidních rozměrů, tzv. **micel**. Jednotlivé molekuly jsou v micelách uspořádány tak, aby byly minimalizovány nežádoucí interakce, tzn. ve vodném prostředí interakce mezi hydrofobními řetězci a vodou, což vede k takovému uspořádání, kdy hydrofilní části směřují ven a hydrofobní řetězce směřují do středu micely. Tímto způsobem vzniká tzv. **klasická micela** (Obr. 18a). Při použití nepolárních rozpouštědel dochází ke vzniku tzv. **inverzních, resp. reverzních micel**, v nichž voda je uzavřena uvnitř a tudíž hydrofilní části tenzidu směřují ke středu micely, zatímco hydrofobní části tvoří její povrch (Obr. 18b). Tyto micely jsou tvořeny menším počtem molekul tenzidu, než micely stejného tenzidu ve vodném prostředí.



Obr. 18 Micela v polárním prostředí (a), v nepolárním prostředí (b)

#### 4.1.1 Struktura a tvar micel

Tvorba micel a jejich tvar závisí zejména na koncentraci tenzidu. Při velmi nízké koncentraci je tenzid v roztoku přítomen ve formě volných rozpuštěných molekul, z nichž některé difundují na povrch rozpouštědla, kde se hromadí na fázovém rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází a vytvářejí zde tzv. monomolekulární vrstvu povrchového filmu. Po dosažení určité koncentrace (kritická micelární koncentrace, která bude probírána v kapitole 4.2) se začínají vytvářet malé kulovité micely. Při dalším zvyšování koncentrace postupně ubývá množství rozpouštědla mezi micelami a ty se uspořádávají do větších válcovitých útvarů, v nichž jsou uhlovodíkové řetězce orientovány navzájem rovnoběžně. Ještě vyšší koncentrace vede k vytvoření fáze kapalných krystalů, a to nejprve ve formě tzv. hexagonálního uspořádání, dále kubické bikontinuální fáze, následované fází lamelární. Válcovité nebo tyčinkovité micely jsou v podstatě na sebe poskládané vrstvy do kruhu uspořádaných tenzidů. Lamelární micely se vyskytují v koncentrovanějších roztocích tenzidů, přičemž dvě vrstvy obsahují 50 až 100 molekul tenzidu. V důsledku tvorby lamelárních micel a jejich charakteristického uspořádání může docházet k transformaci dostatečně koncentrovaných roztoků v gely. Tvar micel má význam pro stanovení řady vlastností roztoku tenzidu, jako např. viskozita, schopnost solubilizace, bod zákalu.

##### Průvodce studiem

*Malé kulovité micely, které vznikají ve zředěných roztocích nad hodnotou kritické micelární koncentrace, se mohou podle svého objevitele nazývat také Hartleyovy micely (jejich poloměr je přibližně roven délce molekuly tenzidu). Lamelární micely, které se tvoří při vyšších koncentracích roztoku, jsou nazývány McBainovy micely.*

Kromě dostatečné koncentrace je pro vznik micel z anionických a kationických tenzidů nutné, aby teplota systému byla vyšší než tzv. **Krafftova teplota (Krafftův bod)**. Zatímco pod touto teplotou se ionické tenzidy téměř nerozpouštějí, po dosažení Krafftovy teploty dochází díky tvorbě agregátů ke značnému zvýšení rozpustnosti. Při aplikaci tenzidů se většinou pracuje při teplotách vyšších než je Krafftova teplota, a proto se jako nutná podmínka pro tvorbu micel uvádí jen překročení CMC. U neionických tenzidů je závislost rozpustnosti na teplotě opačná, tedy zvýšení teploty vede ke snížení rozpustnosti a vzniku zákalu. Analogickou charakteristikou Krafftovy teploty je v tomto případě tzv. **bod zákalu**.

Počet molekul tenzidu, které tvoří jednu micelu, se nazývá **agregační číslo  $N$** . Micela, složená z molekul stejného tenzidu, může mít různé agregační číslo v závislosti na jejím tvaru. Obecně platí, že s rostoucí délkou hydrofobního řetězce agregační číslo stoupá, naopak s narůstající velikostí hydrofilní části tenzidu agregační číslo klesá. Pro stanovení agregačního čísla bývá využívána metoda rozptylu světla, při níž lze srovnáním intenzity rozptýleného světla při daném úhlu a koncentracích tenzidu nad hodnotou CMC micelárního roztoku a čistého rozpouštědla stanovit průměrnou molekulovou hmotnost micelárního roztoku  $M_w$  a následně pak průměrný počet molekul ve struktuře molekuly. Novější techniky zahrnují metody rozptýleného laserového světla a zhášení fluorescence, které kromě agregačního čísla také poskytují informace o distribuci velikosti micel a jejich odhadovaných tvarech. Agregační čísla některých vybraných typů tenzidů jsou uvedena v Tab. 3.

**Tab. 3** Agregáční čís a vybraných typů tenzidů

| Tenzid                        | Teplota ( C) | Agregační čís o |
|-------------------------------|--------------|-----------------|
| $C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$      | 40           | 54              |
| $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$      | 24           | 71              |
| $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$ | 23           | 50              |
| $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$ | 35           | 1400            |
| $C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2O)_6H$ | 35           | 7500            |

Velikost micel a jejich rozm rov  distribuce závisí na rad  interních (typ hydrofobní a hydrofilní části) a externích (teplota, tlak, pH, obsah elektrolytu) faktorů. Pro agregační čís a  $N$  obecn  platí:

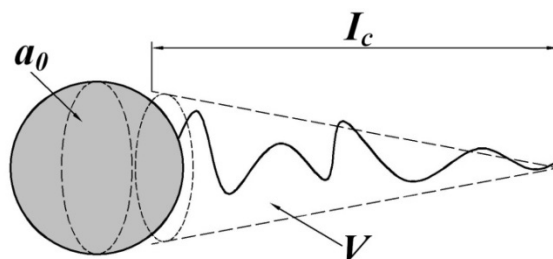
- Ve vodn ch roztocích se agregační čís o zvyšuje s rostoucí délkou hydrofobního řetězce (v rámci homologických řad tenzidů).
- Naopak, agregační čís o se zvyšuje s poklesem hydrofility (např. u typických neionických tenzidů s kratř m polyoxyethylenov m řetězcem).
- Zv yř n  agregačního čís a vyvol v j  týká extern  vlivy vedoucí k poklesu hydrofility (např. vysok  koncentrace elektrolytu).
- Při změnách teploty musí být brán v úvahu r zn  vliv na ionick  a neionick  tenzidy. Obecn  platí, že v řř  teploty zp sob  mírný pokles agregačního čís a ionických tenzidů a z sadn  zv yř n  u látek neionických.

Jaký typ agregátu vznikne, lze kvantitativn  vyjádřit pomocí bezrozm rn  veličiny nazvan  **kritick  agregační („pakovac “) parametr CPP** (z ang. critical packing parameter), kter  je definován následujícím způsobem (viz Rov. 34):

$$CPP = \frac{V}{a_0 \cdot I_c}$$

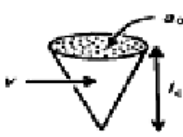
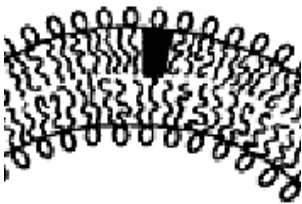
**Rov. 34**

Kde  $V$  je objem hydrofobní části molekuly,  $a_0$  je plocha povrchu hydrofilní části a  $I_c$  je maxim ln  (kritick ) délka hydrofobního řetězce (Obr. 19).



**Obr. 19** Kritick  agregační parametr CPP

**Tab. 4** Vzájemný vztah mezi kritickým agregačním parametrem CPP a typem vznikajícího agregátu

| CPP         | Typ tenzidu                                  | Tvar, který zaujímá molekula tenzidu                                                                         | Předpokládaná struktura agregátu                                                                                                |
|-------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $<1/3$      | Jednoduchý řetězec, velká hydrofilní skupina | Kužel<br>                   | Kulovité micely<br>                           |
| $1/3 - 1/2$ | Jednoduchý tenzid, malá hydrofilní skupina   | Komolý kužel<br>            | Válcovité nebo tyčinkovité micely<br>         |
| $1/2 - 1$   | Dva řetězce, velká hydrofilní skupina        | Komolý kužel<br>           | Flexibilní dvouvrstvé struktury, vesikly<br> |
| $\sim 1$    | Dva řetězce, menší hydrofilní skupina        | Válec<br>                 | Rovinné dvouvrstvé struktury<br>            |
| $>1$        | Dva řetězce, malá hydrofilní skupina         | Obrácený komolý kužel<br> | Inverzní micely<br>                         |

V závislosti na hodnotě *CPP* mohou vznikat sférické či elipsoidní micely, válcovité micely uspořádané do hexagonální fáze, lamelární fáze, reverzní hexagonální fáze a reverzní micely. Tab. 4 uvádí přehled možných struktur vznikajících agregátů v závislosti na hodnotě kritického agregačního parametru. Je patrné, že pro vznik lamelárních fází je nutné, aby molekuly tenzidu měly přibližně válcovitý tvar, což odpovídá hodnotě *CPP* přibližně rovné jedné. Dvouvrstvy jsou pak nejnáze tvořeny tenzidy, které mají relativně velkou hydrofilní část a dva flexibilní alkylové řetězce.

Zatímco micely a inverzní micely jsou vysoce dynamické agregáty s malým uspořádáním a průměrnou dobou existence řádově ve zlomcích sekundy, dvojvrstvy v liposomech a vesiklech představují vysoce uspořádané systémy stabilní po dobu týdnů i měsíců.

## 4.2 Kritická micelární koncentrace

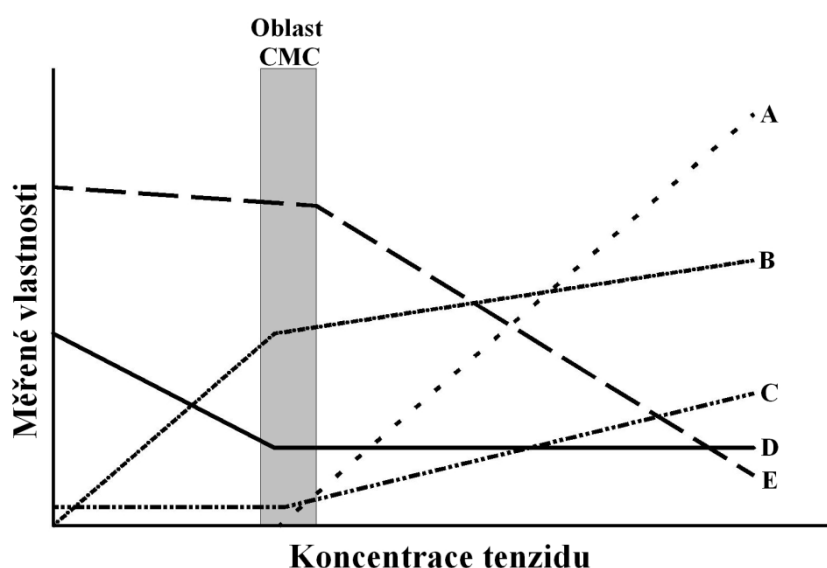
Otázka velikosti micel je důležitá spíše z teoretického hlediska, v praktických aplikacích tensidů má mnohem větší význam koncentrace, při níž se micely začínají tvořit. Při určité koncentraci se v pravém roztoku micelárního koloidu při přidavku dalších tensidů již nezvyšuje počet monomerů v roztoku, ale začínají se tvořit micely. Toto koncentrační rozmezí se nazývá **kritická micelární koncentrace (CMC)**.

Hodnoty CMC jsou závislé na typu tensidu, na jeho struktuře a vlastnostech hydrofobní a hydrofilní skupiny. Pro jednotlivé typy tensidu je možné tyto hodnoty stanovit. Obecně platí, že CMC ionických tensidů je vyšší než neionických. Hodnoty nejsou vysoké, CMC ionických tensidů se nachází v řádech  $10^{-2}$  M, CMC neionických v řádech  $10^{-4}$  M.

Hodnota CMC je v podstatě měřítkem účinnosti tensidů pokud jde o proces detergence, tedy mytí a čištění. Nižší CMC indikuje fakt, že k nasycení rozhraní a tvorbě micel je zapotřebí méně molekul tensidu.

Díky přítomnosti tensidu v koncentracích nad CMC může docházet k ovlivňování rychlosti průběhu některých chemických reakcí. Tento jev se nazývá **micelární katalýza**, přičemž rychlost reakce se může zvýšit nebo snížit 10 až 100 krát, v některých případech  $10^3$  až  $10^4$  krát. Existence micel může mít za následek i změnu hodnot rovnovážných konstant organických reakcí. Micelární mikroprostředí lze využít ke zvýšení selektivity reakcí, což je výhodné zejména v případě, kdy mohou probíhat dvě paralelní reakce a micely preferují jednu z nich tím, že ji urychlují a druhou inhibují.

Micelární formy tensidů jsou často popisovány jako „pseudo-fáze“ a jejich vznik vede k náhlým změnám řady fyzikálních vlastností roztoku, které se projeví zlomy v grafech těchto závislostí (Obr. 20). Ke stanovení CMC lze pak využít například měření povrchového napětí v závislosti na koncentraci tensidu.



Obr. 20 Změna vlastnosti roztoku tensidu v závislosti na jeho koncentraci  $c$ , příp.  $\log c$ : solubilizace barviv (A), specifická vodivost (B), rozptyl světla (C), povrchové napětí (D), molární vodivost (E)

Velikost kritické micelární koncentrace je ovlivněna řadou faktorů, z nichž nejvýznamnější je struktura tenzidu, tzn. povaha jeho hydrofilní a hydrofobní části. Dále je to přítomnost elektrolytů v roztoku, přítomnost různých organických sloučenin, další kapalná fáze a teplota roztoku.

#### 4.2.1 Vliv hydrofobní skupiny

Bylo prokázáno, že délka hydrofobní části tenzidu významně ovlivňuje jeho hodnotu CMC. Obecně platí, že hodnota CMC se snižuje se zvyšujícím se počtem atomů uhlíku v hydrofobním řetězci (až do cca 16 atomů uhlíku). Pro tenzidy s přímým řetězcem a jednoduchou koncovou hydrofilní hlavovou skupinou platí, že CMC se sníží přibližně na polovinu přidáním každé  $-\text{CH}_2-$  skupiny k hydrofobnímu řetězci. U neionických a amfoterních tenzidů se tento jev projeví ještě významněji, kdy může dojít přidavkem dvou  $-\text{CH}_2-$  skupin k poklesu CMC až na jednu desetinu původní hodnoty. Pokud počet atomů uhlíku v přímém hydrofobním řetězci překročí 16, nedochází již k dalšímu zásadnímu poklesu CMC a při dosažení 18 atomů uhlíku se hodnota CMC s dalším zvyšováním hydrofobní části prakticky nemění. Důvodem může být stočení těchto dlouhých řetězců ve vodě.

Přítomnost rozvětvených hydrofobních částí nebo dvojných vazeb vede ke zvýšení CMC tenzidu v porovnání s odpovídající nasycenou sloučeninou. Obecně látky s objemnější hydrofobní či hydrofilní složkou mají vyšší CMC než ty s podobnými, ale méně objemnými skupinami. Další podstatné zvýšení CMC ve vodním prostředí způsobuje zavedení polární skupiny, jako např.  $-\text{O}-$  nebo  $-\text{OH}$ , do hydrofobního řetězce. Nahrazení uhlovodíkového řetězce řetězcem fluoruhlíkovým se stejným počtem uhlíkových atomů způsobí pokles CMC. Výše uvedená fakta potvrzuje i Tab. 5, která uvádí některé vybrané tenzidy s různou délkou hydrofobního řetězce a jejich hodnoty CMC.

**Tab. 5 Vliv hydrofobní skupiny na CMC vybraných tenzidů**

| Tenzid                                                              | Rozpouštědlo         | Teplota (°C) | CMC (mM) |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|----------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$               | $\text{H}_2\text{O}$ | 25           | 12       |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$               | $\text{H}_2\text{O}$ | 40           | 2.5      |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$               | $\text{H}_2\text{O}$ | 50           | 0.7      |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$               | $\text{H}_2\text{O}$ | 25           | 8.2      |
| Rozvětvený<br>$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ | $\text{H}_2\text{O}$ | 25           | 14.2     |

#### 4.2.2 Vliv hydrofilní skupiny

Vliv hydrofilní skupiny na CMC řady tenzidů se stejným hydrofobním řetězcem se může značně lišit. Platí, že při stejné délce uhlovodíkového řetězce je CMC ionických tenzidů vyšší než neionických, a to díky větším odpudivým silám iontů. Ve vodním roztoku se hodnoty CMC u tenzidu s přímým hydrofobním řetězcem obsahujícím 12 uhlíků a s ionickou hydrofilní částí nacházejí v rozmezí okolo  $1 \times 10^{-2}$  M, zatímco neionická látka se stejným hydrofobním řetězcem bude mít CMC v rozsahu okolo  $1 \times 10^{-4}$  M.

Hodnoty CMC neionických tenzidů značně závisí na rozměrech a povaze hydrofilní skupiny, u ionických tenzidů jsou mezi různými hydrofilními skupinami rozdíly méně významné. V případě nejčastějších neionických tenzidů, tj. tenzidů polyoxyethylenového typu se CMC zvyšuje s délkou polyoxyethylenového řetězce. Hodnoty CMC amfoterních tenzidů leží mezi oběma skupinami.

Dalším faktorem, který má vliv na hodnotu CMC, je i umístění hydrofilní skupiny v molekule tenzidu. Pokud je tato přesunuta z koncové pozice do středu hydrofobního řetězce, dochází k nárůstu CMC. Jde, podobně jako v případě rozvětvených hydrofobních řetězců a přítomných dvojných vazeb (viz výše), o případ sterického vlivu na tvorbu micel.

Hodnoty CMC různých typů tenzidů s ohledem na vliv hydrofilní skupiny jsou uvedeny v Tab. 6. Z tabulky je zřejmé, že charakter ionické hlavové skupiny má menší vliv než změny v hydrofobní části.

**Tab. 6 Vliv hydrofilní skupiny na CMC vybraných tenzidů**

| Hydrofobní část                 | Hydrofilní část                                                    | Teplota (°C) | CMC (mM) |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------|----------|
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | COO <sup>-</sup> K <sup>+</sup>                                    | 25           | 12.5     |
|                                 | SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>                       | 25           | 8.1      |
|                                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>     | 30           | 20       |
|                                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>     | 25           | 16       |
| C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>  | 30           | 0.6      |
|                                 | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> | 30           | 0.95     |
|                                 | O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub> | 30           | 1.1      |

Pro běžné ionické skupiny platí, že hodnoty CMC se snižují v pořadí karboxyláty (obsahující jeden nebo více atomů uhlíků v molekule) > sulfonáty > sulfáty.

Tenzidy obsahující více než jednu hydrofilní skupinu v molekule vykazují vyšší hodnoty CMC než tenzidy s jednou hydrofilní částí a stejnou hydrofobní skupinou.

#### 4.2.3 Vliv protiontu

U protiontů vzniklých disociací závisí především na jejich mocenství, hodnota CMC se snižuje se zvyšujícím se nábojem protiontu. Bylo zjištěno, že CMC tenzidu s daným hydrofobním řetězcem a anionickou hydrofilní skupinou klesá v pořadí Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> > N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> ~ Mg<sup>2+</sup>. V případě kationických tenzidů jako jsou např. dodecyltrimethylamonium halidy CMC klesá v řadě F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>.

#### 4.2.4 Vliv elektrolytu

Ve vodných roztocích způsobuje přítomnost elektrolytu změny hodnot CMC, přičemž tento efekt je více patrný v případě anionických a kationických tenzidů v porovnání se sloučeninami amfoterními a dále pak neionickými. Jednoduché anorganické elektrolyty snižují hodnotu CMC, a to tím více, čím vyšší je

koncentrace elektrolytu a čím vyšší je mocnost protiontu. V případě neionických tenzidů je vliv elektrolytu méně výrazný než u ionických typů.

#### 4.2.5 Vliv tlaku a teploty

Hodnota CMC se s rostoucí teplotou může zvyšovat (ionické tenzidy) nebo snižovat (neionické tenzidy). Vliv teploty na CMC ve vodných roztocích je tedy komplikovaný. Bylo zjištěno, že u většiny ionických tenzidů CMC prochází minimem při zvyšování teploty. Další zvyšování teploty ovšem vede k postupnému nárůstu CMC. Zvýšení teploty způsobuje snížení hydratace hydrofilní skupiny, což podporuje vznik micel. Ovšem, při vyšší teplotě dochází také k rozrušení strukturovaných molekul vody obklopujících hydrofilní skupinu, což naopak proces tvorby micel brzdí. Relativní velikost těchto dvou protichůdných jevů pak určuje pokles či nárůst CMC v daném teplotním rozmezí. Z dostupných dat bylo prokázáno, že minimální hodnoty CMC je dosaženo při 25°C v případě ionických tenzidů a při 50°C u tenzidů neionických.

Vliv tlaku na hodnoty CMC je poměrně malý i v oblastech velmi vysokých tlaků.

#### 4.2.6 Vliv organických přísad

Přítomnost organických látek ve vodném prostředí, které se mohou do systému dostat jako nečistoty nebo vedlejší produkty při výrobě tenzidů, může mít vliv na hodnoty CMC. Studium těchto efektů má důležitý význam jak pro teoretické, tak praktické účely. Organické látky s nízkou rozpustností ve vodě mohou být solubilizovány v micelách. Při procesu solubilizace těchto s vodou nemísitelných materiálů dochází k podstatným změnám velikosti agregátu a tudíž i zakřivení jeho povrchu. V souvislosti s těmito jevy lze předpokládat, že dojde k energetickým změnám interakcí mezi jednotlivými složkami tenzidu v micely, zejména pak mezi hydrofilními částmi na povrchu. Navíc, v důsledku zavedení přídatných molekul do jádra micely, může dojít i ke změnám interakcí mezi hydrofobními řetězci. Celkovým důsledkem přítomnosti solubilizovaného materiálu je obvykle snížení hodnoty CMC systému z důvodu snížení práce požadované pro vznik micel (u ionických tenzidů se pravděpodobně projeví snížení vzájemného odpuzování mezi hydrofilními složkami v micely). Tento pokles CMC není ale zdaleka tak zásadní jako například při přidávku elektrolytu, jak je patrné z Tab. 7.

Významnější změny hodnot CMC se očekávají za přítomnosti alkoholů s delšími řetězci ( $C_4$  a více) vzhledem k jejich vlastní povrchové aktivitě, preferované adsorpci na rozhraních a vyšším sklonem ke tvorbě směsných micel. Vzájemné interakce mezi tenzidy a alkoholy jsou předmětem řady studií, zejména z důvodu rozšiřujících se aplikací mikroemulzí.

**Tab. 7 Vliv organických přísad na hodnoty CMC ionických tensidů**

| Tenzid                   | Přísada    | Koncentrace přísady (mM) | CMC (mM) |
|--------------------------|------------|--------------------------|----------|
| $C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$ | Cyklohexan | 0                        | 1.45     |
|                          |            | 1.54                     | 1.34     |
|                          |            | 4.2                      | 1.20     |
|                          | Toluen     | 0.78                     | 1.40     |
|                          |            | 2.96                     | 1.31     |
| $C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$ | Benzen     | 0                        | 9.7      |
|                          |            | 7.5                      | 9.2      |

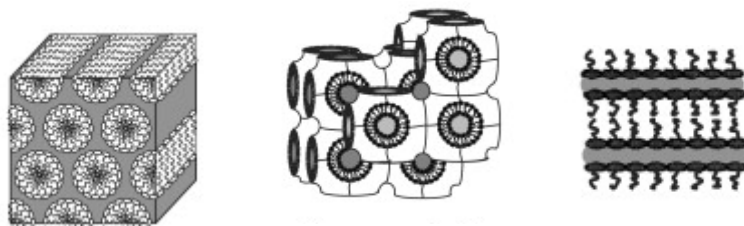
### 4.3 Kapaln  krystaly

Fáze kapalných krystalů byla j z krátce popsána v kapitole 4.1.1. Je tedy zřejmé, že pokud je v roztoku dostate n  množství micel, začínou se „sbalovat“ dohromady a vzniká řada geometrických uspořádání, kter  závisejí na tvaru jednotlivých micel.

Kapaln  krystaly mají uspoř dan  a orientovan  molekuly jako pevn  krystaly, ale jsou mobilní jako kapaliny. Vzhledem k tomuto uspořádání způsobují zvyšení viskozity roztoku, kter  může být v některých případech z sadn . Sf rick  micely spolu vytvářejí kubick  kapaln  krystaly, v lcov  micely pak tvor  hexagonální struktury a lamelární micely se shlukují do tzv. lamelárních kapalných krystalů (viz Obr. 21). Platí, že hexagonální fáze jsou snáze utvářeny molekulami tensidu, kter  mají objemn  hlavov  skupiny, zatímco tensidy se dvěma alkylovými skupinami se p ednostn  uspoř d j  do lamelárních fází.

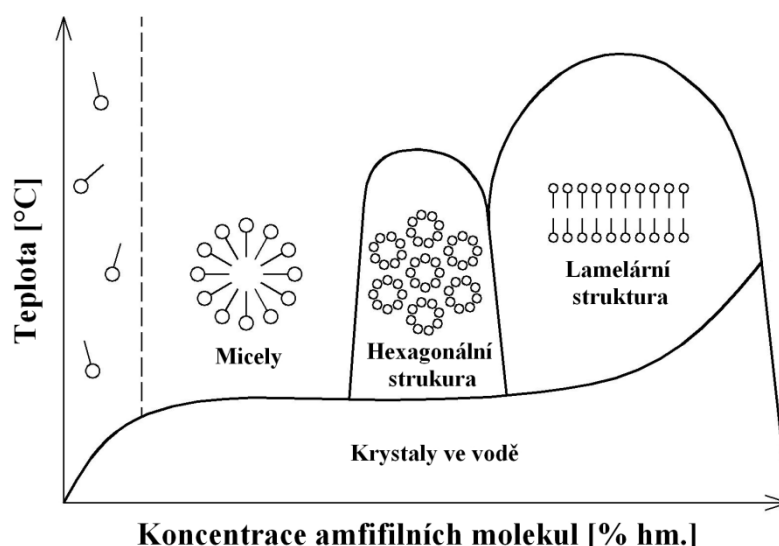
Hexagonální kapaln  krystaly mohou vznikat jak z klasických válcovitých micel ve vodn m prostř d , tak z reverzních válcovitých micel v nepolárním prostř d . Jelikož n kter  typy micel m n  svou strukturu z kulovit  na válcovitou a  lamelární s narůstající koncentrací tensidu, hexagonální fáze vznikají sp íše při nižších koncentracích tensidu v porovnání s fázemi lamelárními. S rostoucí koncentrací mohou také n kter  v lcov  micely přecházet v rozv tven  a propojen  struktury, což vede ke vzniku bikontinu ln ch kapalných krystalických fází (viz Obr. 21). Hexagonální a lamelární fáze jsou anizotropn  a mohou být detekovány prostř dnictv m jejich intenzity záření s využitím polarizačního mikroskopu. Hexagonální fáze jsou visk zn    i než lamelární fáze.

Kubick  fáze mohou být vytvářeny, podobn  jako u hexagonálních krystalů, jak z klasických, tak z reverzních sférických micel, nebo z běžných či reverzních bikontinu ln ch struktur. Ve v  ch případech jde o izotropn  uspořádání, kter  nelze sledovat pod polarizačním mikroskopem. Jednou z možností jejich identifikace je pou it  barviv rozpustných ve vodě a v oleji.



**Obr. 21 Hexagonální (a), kubické bikontinuální (b) a lamelární (c) kapalné krystalické struktury**

Podmínky existence různých fází v systému jsou zobrazovány na fázových diagramech. Na Obr. 22 je znázorněn vliv teploty a koncentrace tenzidu, přičemž s nárůstem těchto parametrů dochází ke změně micelární fáze až na strukturu lamelární. Vliv teploty je typický pro tenzidy, jejichž rozpustnost roste se zvyšující se teplotou. Při vysokých koncentracích tenzidu a nízké teplotě může docházet ke srážení tenzidu.



**Obr. 22 Typický fázový diagram amfifilních molekul ve vodě**

Kapalné krystalické struktury jsou schopny reagovat na vnější podmínky (elektrické, magnetické, mechanické) změnou uspořádání za vzniku nových konfigurací s minimem energie. A právě tyto vlastnosti se využívají v různých aplikacích. Mají význam nejen pro úpravu viskozity roztoků tenzidů, ale také pro stabilizaci pěn a emulzí, při procesech detergence a dalších.

## Shrnutí

Po dosažení určité koncentrace, tzv. kritické micelární koncentrace, jsou tenzidy schopny tvořit v roztocích agregáty, zvané micely. Jejich charakter, velikost a tvar jsou ovlivněny řadou faktorů, z nichž nejvýznamnější je struktura tenzidu, vlastnosti systému, teplota a další. Typ výsledného agregátu lze odvodit pomocí tzv. kritického agregačního parametru, který závisí na velikosti hydrofobní a tvaru

hydrofilní a hydrofobní části tenzidu. Podle něj lze pak rozlišovat micely sférické, válcovité struktury uspořádané do hexagonální fáze, lamelární struktury atd.

### Pojmy k zapamatování

- Klasická micela
- Inverzní (reverzní) micela
- Krafftův bod, bod zákalu
- AgregáčnÍ číslo
- Kritická micelární koncentrace
- Micelární katalýza
- Kritický agregáčnÍ parametr
- KapalnÉ krystalické fáze

### Kontrolní otázky

21. Co je to micela?
22. Jaké existují tvary micel?
23. Vysvětlete pojem „kritický agregáčnÍ parametr“.
24. Definujte pojem „kritická micelární koncentrace“.
25. Jaké faktory ovlivňují hodnotu kritické micelární koncentrace?
26. Uveďte typy kapalných krystalických struktur.

## 5 Disperzní soustavy a jejich stabilita

**Studijní cíle:** Cílem lekce je definovat a klasifikovat disperzní soustavy, tj. emulze, pěny a suspenze. Důraz je kladen na mechanismy stabilizace, resp. destabilizace těchto systémů a faktory, které stabilitu ovlivňují. Student by si měl po prostudování kapitoly uvědomit význam tenzidů v těchto heterogenních systémech.

**Klíčová slova:** Disperzní soustava, emulze, pěna, suspenze, elektrická dvojvrstva, sterická stabilizace

**Potřebný čas:** 150 minut

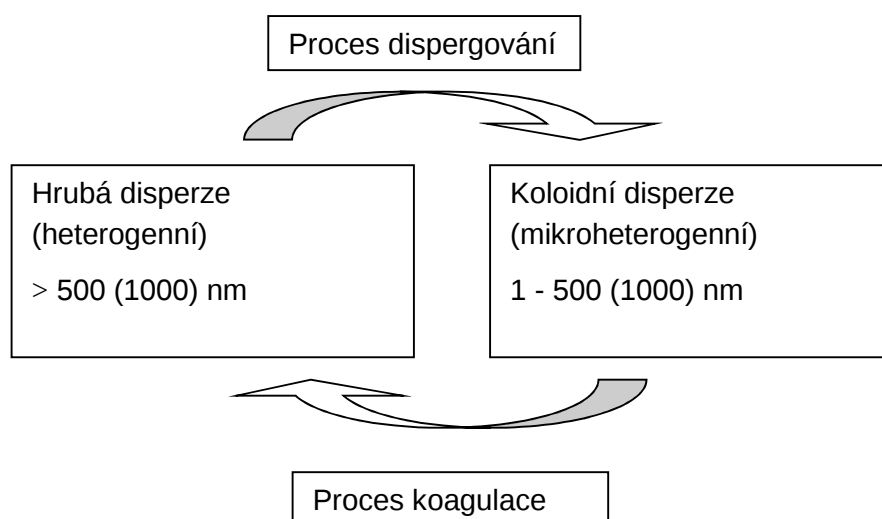
### 5.1 Klasifikace disperzních soustav

Disperzní soustavy zahrnují minimálně dvě rozdílné fáze, kdy jedna (**disperzní podíl**) je rozptýlena v druhé (**disperzní prostředí**). Jednotlivé fáze lze považovat za homogenní, přičemž jsou od sebe odděleny fázovým rozhraním, které bylo definováno v kapitole 3.1. Většinou jde o systémy obsahující různá skupenství, podle nichž je lze klasifikovat, jak ukazuje Tab. 8.

Tab. 8 Rozdělení disperzních soustav podle skupenství

| Disperzní prostředí | Disperzní podíl        |                           |                          | Typ disperze      |
|---------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|
|                     | plynný                 | kapalný                   | tuhý                     |                   |
| plynné              | -<br>-                 | děšť, mlha<br>aerosol     | kouř<br>aerosol          | hrubá<br>koloidní |
| kapalné             | pěna<br>pěna           | emulze<br>emulze (lyosol) | suspenze<br>lyosol (sol) | hrubá<br>koloidní |
| tuhé                | tuhá pěna<br>tuhá pěna | Inkluze<br>-              | tuhá směs<br>tuhý sol    | hrubá<br>koloidní |

Podle velikosti částic dělíme disperzní soustavy na hrubé a koloidní, přičemž rozsahy velikostí částic se mohou lišit podle různých zdrojů (Obr. 23).



Obr. 23 Rozdělení disperzních soustav podle velikosti částic

## 5.2 Emulze

Emulze jsou heterogenní disperzní systémy, složené ze dvou nemísitelných nebo špatně mísitelných kapalin.

**Podle polarity dispergované fáze a disperzního (kontinuálního) prostředí** lze rozlišovat emulze:

- olej ve vodě (o/v), neboli prvního typu, kdy kapky oleje jsou dispergovány ve vodné fázi,
- voda v oleji (v/o), neboli druhého typu, kdy kontinuálním prostředím je olej a v něm jsou rozptýleny kapky vody.

Existují například i emulze olej v oleji (o/o), které lze popsat jako soustavu složenou z polárního oleje (např. propylenglykol) dispergovaného v nepolární olejové fázi (např. parafinový olej), a naopak. Kromě výše uvedených typů existují tzv. **mnohočetné (složené) emulze**, například v/o/v, kde jsou kapky kapaliny nemísitelné s vodou umístěny ve vodné fázi a samy obsahují dispergované kuličky vodné fáze. Dalším typem je emulze o/v/o, kde kapky vodného roztoku umístěné v olejové fázi obsahují dispergované olejové částice. V těchto systémech je disperzní podíl rovněž tvořen emulzí, která se nazývá tzv. **primární emulze** (emulgátor použitý při její přípravě je primární tenzid). Mnohočetné emulze jsou většinou připravovány ve dvou stupních za použití hydrofilního a hydrofobního emulgátoru. Tento typ emulzí je významný zejména v oblasti vývoje systémů pro řízené uvolňování léčiv.

**Podle rozměru částic dispergované fáze** se emulze dělí na:

- makroemulze – mléčné, termodynamicky nestabilní, velikost částic zpravidla 100 až 1000 nm,
- mikroemulze – transparentní, termodynamicky stabilní, velikost částic 10 až 100 nm,
- nanoemulze – transparentní, kineticky stabilní, velikost částic 50 až 200 nm.

Rozmezí velikostí částic se opět může podle různých literárních zdrojů lišit.

### 5.3 Emulgátor

Emulze se připravují procesem emulzifikace, při němž dojde k dispergaci (rozptýlení) jedné fáze do druhé. Využívá se zařízení, tzv. homogenizátor, který zajistí dostatečnou rychlost míchání pro překonání fázového rozhraní mezi dvěma kapalinami. Aby došlo k mísení přítomných kapalin a vytvoření emulze, je nutná přítomnost třetí složky, tzv. **emulgátoru**, který emulzi také stabilizuje.

Tyto látky zahrnují jednoduché anorganické elektrolyty, makromolekulární látky, jemné nerozpustné prášky a povrchově aktivní materiály rozpustné v jedné nebo obou fázích, které způsobují podstatné změny mezifázových charakteristik systému. Vzhledem k tomu, že anorganické elektrolyty poskytují emulzím pouze omezenou stabilitu (prostřednictvím slabé elektrické dvojvrstvy), nebude jim věnována větší pozornost.

1. Makromolekulární látky představují účinnější způsob stabilizace. Tyto zahrnují přírodní proteiny, škrob a jejich modifikace, stejně jako syntetické materiály jako jsou polyvinylalkohol, kyselina polyakrylová, polyvinylpyrrolidon. Silně se adsorbují na rozhraní mezi kontinuální a dispergovanou fází, čímž snižují mezifázové napětí a tvoří silnou mechanickou bariéru mezi jednotlivými kapkami. Přítomnost polymerních materiálů také snižuje tendenci ke krémování zvýšením viskozity kontinuální fáze a omezením srážek mezi dispergovanými částicemi, což by vedlo k flokulaci nebo koalescenci (uvedené termíny jsou vysvětleny v kapitole 5.5).
2. Druhá skupina zahrnuje práškovité materiály koloidních rozměrů, které jsou smáčeny oběma fázemi. Při tomto typu stabilizace je důležité specifické umístění částic na rozhraní, jehož výsledkem je vytvoření pevné bariéry zabraňující koalescenci kapek. Pokud prášek obsahuje přirozený elektrický náboj, může být stabilita systému ještě zvýšena prostřednictvím elektrostatických odpuzivých sil. Důležitými faktory při výběru těchto typů emulgátorů jsou velikost částic a relativní smáčitelnost částice každou z fází emulzního systému.

3. Hlavní skupinou emulgátorů a stabilizátorů jsou povrchově aktivní látky, které se adsorbují na rozhraní, snižují mezifázovou volnou energii mezi dispergovanou a kontinuální fází, a vytvářejí elektrické a sterické bariéry.

## 5.4 Stabilita emulzí

Obecně lze stabilitu disperzních soustav chápat jako schopnost bránit se průběhu dějů, vedoucích ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo změně rozdělení částic podle rozměrů. Stabilita systémů se pak může pohybovat v širokém rozmezí od prakticky úplně nestabilních (doba existence v sekundách) až po prakticky stálé.

Po delší době má většina emulzí tendenci podléhat procesům vedoucím k rozpadu emulze na původní fáze. Průběh a doba rozkladu systému závisí na:

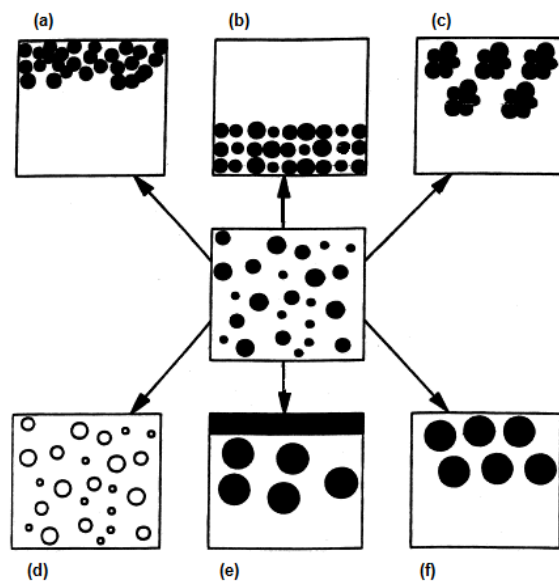
- distribuci velikosti částic a rozdílu hustot mezi kapkami a disperzním prostředím
- velikosti přitažlivých a odpuzivých sil mezi částicemi
- rozpustnosti dispergovaných kapek
- stabilitě kapalného filmu mezi kapkami
- fázové inverzi

## 5.5 Mechanismy rozpadu emulze

Mechanismy vedoucí k rozkladu emulzí jsou znázorněny na Obr. 24, přičemž většinou tyto procesy probíhají současně, ne jednotlivě po sobě. V souvislosti se stabilitou disperzních systémů lze hovořit o:

- **kinetické stabilitě**, tedy stálosti, s jakou si systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli (nestabilita se v tomto případě projeví buď **krémováním**, nebo **sedimentací** s ohledem na rozdíl hustot obou fází),
- **agregátní stabilitě**, tj. stálosti, s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity (u agregátně nestálých systémů dochází k procesům **flokulace** a **koalescence**).

Emulze s menšími částicemi jsou stabilnější vzhledem k separaci svých složek a mají tedy menší sklon k sedimentaci. Na druhou stranu se u nich projevuje agregátní nestabilita.



Obr. 24 Mechanismy rozpadu emulze: krémování (a), sedimentace (b), flokulace (c), fázová inverze (d), koalescence (e), Ostwaldovo zrání (f)

### 5.5.1 Krémování

Proces krémování může být definován jako shromažďování dispergovaných částic v horní části systému z důvodu jejich nižší hustoty. Na povrchu emulze dojde k vytvoření krémové vrstvy, jejíž tloušťka je dána počáteční koncentrací emulgované fáze a způsobem uložení jednotlivých částic ve vrstvě. Hustota uložení je závislá jednak na polydisperzitě částic (větší částice mají tendenci krémovat rychleji než částice menší), jednak na povaze interakcí mezi nimi. K významným skutečnostem ovlivňujícím rychlost oddělování fází patří fluidita dispergované fáze, polydisperzita částic, možnost flokulace částic v emulzi, existence elektrického náboje (nabité částice se pohybují pomaleji z důvodu existence elektrostatických odpuzivých sil) a vlastnosti absorbované vrstvy tenzidu.

### 5.5.2 Sedimentace

Při sedimentaci dochází k usazování částic disperzního podílu v dolní části systému. Pohyb částic v gravitačním poli je rovnoměrný, částice padají směrem dolů, je-li jejich hustota větší než hustota disperzního prostředí.

Separace na základě gravitačních sil se obecně řídí Stokesovým zákonem (Rov. 35). Ten platí pro jednu částici, popř. pro monodisperzní systém. V reálných systémech existuje řada odchylek od tohoto zákona.

$$v = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \cdot g \cdot r^2$$

Rov. 35

kde  $v$  je rychlost sedimentace,  $\rho_1$  je hustota sedimentující částice,  $\rho_2$  je hustota disperzního prostředí,  $g$  je gravitační zrychlení,  $r$  je poloměr částice,  $\eta$  je dynamická viskozita disperzního prostředí.

### 5.5.3 Flokulace

Při flokulaci dochází k agregaci kapek do větších celků při zachování jejich individuálního charakteru. Výsledkem jsou agregáty volně vázaných částic, tzv. floky. V mnoha případech jde o reverzibilní proces.

### 5.5.4 Koalescence

Koalescence je proces, při němž dochází ke ztenčování nebo porušení kapalného filmu mezi dispergovanými kapkami, přičemž výsledkem je shlukování dvou nebo více částic do jedné větší, která má ovšem menší celkový povrch. Limitním případem koalescence je úplná separace emulze na dvě rozdílné kapalné fáze.

### 5.5.5 Fázová inverze

Dojde-li ke změně podmínek, které stabilizují emulzi určitého typu, může dojít k obrácení fází, kdy emulze daného typu např. o/v přechází na emulzi opačného typu v/o, nebo naopak. Příčinou může být buď fyzikální změna nebo chemická reakce, převádějící tenzid na látku stabilizující opačný typ emulze. Přitom se mění poměr rozpustností tenzidů v obou fázích. V mnoha případech může proces představovat jistý přechodový stav, předcházející vzniku mnohočetných emulzí.

### 5.5.6 Ostwaldovo zrání

K tomuto procesu dochází na základě rozdílu rozpustnosti mezi malými a většími částicemi v emulzích. V průběhu času dochází ke zvětšování průměru částic a současně ke snižování jejich počtu.

## 5.6 Měření stability emulzí

Stálost emulze lze charakterizovat rychlostí zmenšování plochy fázového rozhraní. Stanovuje se obvykle nepřímou, např. měřením zákalu, měřením objemu olejové fáze uvolněného destrukcí emulze, nebo určením velikosti dispergovaných částic.

## 5.7 Faktory určující stabilitu emulzí

Za kvantitativní měřítko stability emulzních systémů lze považovat rychlost koalescence, která závisí na řadě faktorů, jako jsou vlastnosti mezifázového filmu, rozměrová distribuce kapek, viskozita, přítomnost elektrické nebo sterické bariéry atd.

### 5.7.1 Fyzikální povaha mezifázového filmu

Kapky dispergované kapaliny v emulzi jsou v neustálém pohybu, a tudíž mezi nimi dochází k častým kolizím. Při kolizi se pak snadno poruší mezifázový film obklopující tyto kapky, které se střetnou a dochází k jejich shlukování. Z tohoto hlediska hraje významnou roli mechanická pevnost mezifázového filmu. Pro dosažení maximální stability by mezifázový film tvořený adsorbovanými tenzidy měl být nejen

dostatečně pevný se silnými příčnými mezimolekulárními silami, ale i vysoce elastický. Kapalný film mezi dvěma kapkami v emulzi lze přirovnat k lamele mezi dvěma přilehlými vzduchovými „vaky“ v pěně.

V praxi jsou běžně využívány směsi dvou nebo více povrchově aktivních látek, které poskytují vyšší stabilitu než tensidy aplikované jednotlivě. Běžná kombinace se skládá z tensidu rozpustného ve vodě a rozpustného v oleji. Tenzid rozpustný v oleji, který má většinou dlouhý rovný hydrofobní řetězec a pouze slabě polární hydrofilní část, posiluje příčné interakce mezi povrchově aktivními molekulami mezifázového filmu a zvyšuje tím tedy jeho mechanickou pevnost. Praktickým příkladem je směs esteru sorbitolu (známého jako Span) a POE (polyethylenoxidového) esteru sorbitolu (Tween), která je využívána v mnoha aplikacích.

### 5.7.2 Přítomnost elektrické nebo sterické bariéry

Přítomnost náboje na dispergovaných kapkách umožňuje vznik elektrické bariéry, která brání blízkému přiblížení částic. Tento způsob stabilizace je významný zejména u emulzí o/v, kde je zdrojem náboje adsorbovaná vrstva molekul tensidů, jejichž hydrofilní části směřují k vodné fázi. U emulzí stabilizovaných ionickými typy tensidů závisí znaménko náboje na dispergovaných částicích na znaménku amfipatického iontu, zatímco v emulzích stabilizovaných neionickými tensidy může náboj na dispergované fázi vznikat buď z iontů adsorbovaných z vodné fáze, nebo jako důsledek kontaktu (tření) mezi kapkami a vodnou fází.

U emulzí v/o je na dispergovaných částicích pouze malý náboj, tudíž se v těchto případech využívá ke stabilizaci spíše sterická bariéra vytvořená akumulací molekul emulgátoru na fázovém rozhraní. Tato vrstva pak brání koalescenci vodních kapek.

### 5.7.3 Viskozita kontinuální fáze

Jak je patrné z Rov. 36, má zvýšení viskozity kontinuální fáze za následek snížení difúzního koeficientu.

Pro difúzní koeficient  $D$  v případě sférických kapek platí následující vztah:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

**Rov. 36**

kde  $\eta$  je viskozita kontinuální fáze,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $a$  je poloměr kapek.

Snížením difúzního koeficientu  $D$  dojde k omezení frekvence kolize srážek mezi kapkami a tudíž rychlosti koalescence. Viskozita vnější fáze se zvyšuje se zvyšujícím se množstvím částic v emulzi a to je jeden z důvodů, proč je řada emulzí stabilnější v koncentrované formě než ve zředěné. Viskozita vnější fáze v emulzích se často zvyšuje přidávkou speciálních zahušťujících přírodních a syntetických složek určených pro tento účel.

#### 5.7.4 Rozměrová distribuce kapek

Čím je menší rozsah velikostí částic, tím je emulze stabilnější. Větší částice mají menší mezifázový povrch na objemovou jednotku než menší částice a jsou termodynamicky stabilnější. Z toho důvodu mají tendenci růst na úkor menších částic, což může vést až k rozpadu emulze. Emulze se spíše jednotnou rozměrovou distribucí částic je tudíž stabilnější.

#### 5.7.5 Poměr objemu fází

Při zvětšování objemu dispergované fáze dochází k rozšiřování mezifázového filmu a tudíž k nárůstu nestability. Jakmile se objem dispergované fáze zvýší natolik, že přesahuje rámec fáze kontinuální, oblast rozhraní obklopující dispergované kapky je větší než oblast potřebná k obklopení disperzní fáze a důsledkem může být až inverze emulze. Pokud je přítomen emulgátor, který silně preferuje pouze původní typ emulze, nedochází k inverzi, ale mohou vznikat mnohočetné emulze (v/o/v nebo o/v/o).

#### 5.7.6 Teplota

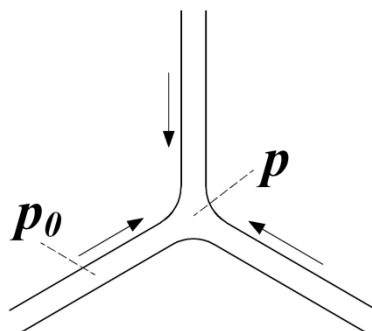
Změny teploty způsobují změny mezifázového napětí, změny v charakteru a viskozitě mezifázového filmu, relativní rozpustnosti emulgátoru v daných dvou fázích, atd. Je tedy zřejmé, že teplotní změny mohou způsobit i zásadní změny stability emulzní soustavy vedoucí až k inverzi nebo rozpadu emulze.

### 5.8 Pěny

Pěny jsou disperzní soustavy obsahující dispergovanou plynnou fázi v kapalném disperzním prostředí. Vznik pěn je podmíněn přítomností další složky, pěnotvorného činidla (tenzidu), která zajistí snížení mezifázového napětí a následně soustavu také stabilizuje. Základní podmínkou vzniku pěny je tedy dostatečné snížení povrchového napětí na rozhraní kapalina/plyn. Čím je povrchové napětí nižší, tím snadněji se pěna tvoří a tím tenčí jsou filmy kapaliny oddělující navzájem jednotlivé plynové bubliny od sebe. Filmy musí mít určitou pevnost, která souvisí jednak s tloušťkou stěny, jednak s její konstrukcí. Dalším faktorem nezbytným pro vytvoření pěny je elasticita filmu, která zajistí ochranu soustavy před vnějšími vlivy (tlak, napětí), které by měly za následek lokální ztenčování nebo napínání membrány. Opět zde hrají důležitou roli přítomné tensidy.

#### 5.8.1 Struktura pěny

Struktura pěny se podobá včelí plástvi tvořené buňkami plynu, jejichž stěny se skládají z tenkých kapalných filmů s přibližně paralelními stranami, tzv. lamel. V místě, kde se setkávají dvě nebo tři bubliny plynu, se lamely stáčí (zakřívují) a vytváří se tzv. **Gibbs-Plateauův kanálek** (anglicky Plateau border). Povrch kanálku má složitý konkávní tvar a projevují se v něm kapilární jevy. Pod zakřiveným povrchem kanálku je tlak v kapalině  $p$  nižší než tlak ve stěnách buněk  $p_0$  a důsledkem je odsávání kapaliny z plochých oblastí do vydutých (Obr. 25). Tento proces je doprovázen samovolným ztenčováním přepážek mezi vzduchovými bublinami a může vést až k destrukci pěny.



Obr. 25 Gibbs-Plateauův kanálek

Rozdíl tlaků v oblasti zakřiveného mezifázového rozhraní je dán Laplace-Youngovou rovnicí Rov. 37:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Rov. 37

Kde  $\Delta p$  udává rozdíl tlaků na konkávní a konvexní straně rozhraní a  $R_1$ ,  $R_2$  jsou poloměry zakřivení rozhraní.

Pro kulovité rozhraní ( $R_1=R_2=r$ ) je tvar Laplace-Youngovy rovnice následující (Rov. 38):

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Rov. 38

### 5.8.2 Klasifikace pěn

Pěny lze klasifikovat podle zvyšujícího se **obsahu plynné fáze** na:

- málo koncentrované pěny (větší podíl disperzního prostředí, bubliny plynné fáze jsou od sebe vzdáleny);
- vlhké pěny (disperzní prostředí zaujímá stále poměrně velký podíl);
- suché pěny (větší zastoupení plynné fáze - až kolem 90% obj., bubliny plynu mají tvar mnohostěnů).

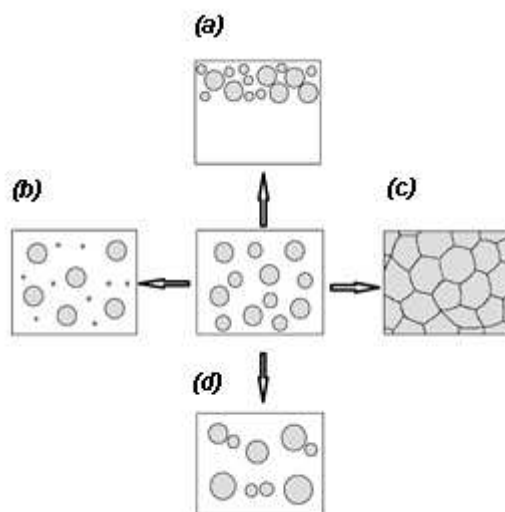
Dalším kritériem je rozdělení pěn podle **stability**, a to na:

- nestabilní – vydrží jen po krátkou dobu a rozpadají se v důsledku nedostatečného snížení povrchového napětí a gravitačních sil (životnost se pohybuje řádově v sekundách nebo desítkách sekund);
- metastabilní – jsou stabilizovány prostřednictvím amfifilních materiálů, hromadících se na rozhraní kapalina/plyn, které zpomalují odvodnění kapaliny z oblasti mezi jednotlivými bublinami plynu, stabilita těchto pěn může být rozrušena řadou faktorů, jako jsou vibrace, přítomnost prachových částic, odpařování, tlak (životnost od několika minut po několik měsíců);
- pevné – tyto pěny mají mechanicky pevnou strukturu získanou chemicky nevratným procesem; lze je považovat, na rozdíl od předchozích dvou typů, za termodynamicky stabilní.

### 5.8.3 Stabilita pěn

Obečně závisí stabilita resp. kinetika rozpadu pěn na velkém počtu fyzikálně-chemických vlastností jejich složek a jejich vzájemných interakcí s okolím, k nimž dochází během tvorby a rozpadu pěny. Vzhledem k tomu, že tyto interakce jsou poměrně složité, jsou častým předmětem studia v oblasti základního i aplikovaného výzkumu.

Stejně jako v případě emulzí mají i pěny tendenci časem zanikat a „bortit se“, přičemž životnost se může lišit v intervalu od minut až po měsíce, roky. Podobně také existuje několik způsobů destabilizace pěn, které jsou znázorněny na Obr. 26, a ke kterým může docházet na základě rozdílu hustot obou fází, gravitačních a kapilárních sil.



Obr. 26 Mechanismy destabilizace pěn: krémování (a), Ostwaldovo zrání (b), přeměna na mnohostěnnou strukturu (c), koalescence (d)

Jedním z mechanismů rozpadu pěn je krémování, kdy se bubliny plynu pohybují směrem nahoru a kapalná fáze se v důsledku gravitačních sil přesouvá dolů. Tento proces je častý zejména u méně koncentrovaných pěn, tzn. těch, které mají nízký podíl plynné fáze. Může také docházet k odvodnění kapaliny, což vede ke vzniku koncentračního gradientu pěnotvorného činidla (tedy tenzidu), v lamelě a následně gradientu povrchového napětí. Tato změna může být stabilizována díky adsorpci tenzidů z objemové fáze roztoku. Oba procesy ale vedou k rozdělení fází pěny, kdy bubliny jsou v horní a odvodněná kapalina v dolní části. Obecně platí, že pěny s vyšším podílem plynu jsou stabilnější, jak krémování, tak odvodnění kapaliny je v tomto případě potlačeno.

Faktory, ovlivňující stabilitu pěn, lze shrnout následovně:

1. koncentrace pěnotvorného činidla (tenzidu)
2. charakter povrchového filmu – soudržnost, pružnost
3. tloušťka přepážek mezi buňkami
4. difúze plynu skrz lamelu
5. odvodnění kapaliny z lamely - způsobuje ztenčení filmu a při dosažení určité kritické tloušťky se film může porušit a dochází k rozpadu pěny. Proces odvodnění může nastat v důsledku gravitace (spíše v případě velmi silných lamel) a rozdílu tlaků v důsledku zakřivení povrchu (spíše u tenkých lamel)
6. viskozita disperzního prostředí – lze ji upravovat přidávkou stabilizátorů (např. škrob, polyvinylalkohol, deriváty celulózy)
7. existence a tloušťka elektrické dvojvrstvy
8. povrchové jevy - napomáhají obnovit oblasti ztenčeného filmu způsobeného ztrátou kapaliny (tzv. **Gibbs-Marangoniho efekt**)

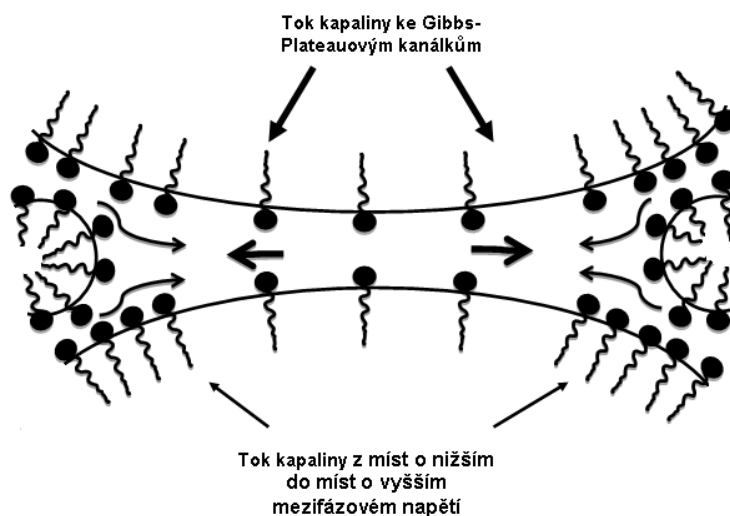
#### 5.8.4 Gibbs-Marangoniho efekt

Jde o mechanismus stabilizace nejen pěn, ale i emulzí, prostřednictvím povrchově aktivních látek. Jak již bylo uvedeno, významným faktorem rozhodujícím o stabilitě pěn jsou vlastnosti filmů disperzního prostředí, které oddělují jednotlivé bubliny plynné fáze. Ztenčování přepážek způsobené odvodněním kapaliny směrem ke Gibbs-Plateauovým kanálkům může vést k následnému porušení a zániku těchto disperzních soustav. Tenzidy zde hrají významnou roli při snižování mezifázového napětí a tudíž i snížení rozdílu tlaků v místech různého zakřivení (viz Laplace-Youngova rovnice, Rov. 37). Díky adsorpci jejich molekul fungují také jako sterická bariéra proti difúzi molekul disperzního prostředí rozhraním.

Aby adsorpční film povrchově aktivní látky mohl odolávat různým mechanickým vlivům, musí být dostatečně pružný. Při deformaci přepážky mezi bublinami dochází k jejímu protažení a tím zvětšení jejího povrchu. Následně v tomto místě poklesne koncentrace povrchově aktivní látky adsorbované v povrchové vrstvě přepážky, a tudíž se zvýší lokální mezifázové napětí (**Gibbsův efekt**).

Tato změna napětí vyvolá tok kapaliny podél fázového rozhraní z míst s nižším mezifázovým napětím do míst s vyšším mezifázovým napětím (**Marangoniho efekt**). Tento proces kompenzuje ztenčování filmu, které bylo způsobeno odtékáním kapaliny. Aby bylo dosaženo původní koncentrace v deformované

oblasti filmu se zvýšeným mezifázovým napětím, je nutná difúze molekul povrchově aktivních látek (Obr. 27).



Obr. 27 Gibbs-Marangoniho efekt

### 5.8.5 Tenzidy jako pěnotvorná činidla

Mezi významné charakteristiky dobrých pěnotvorných činidel patří schopnost vytvořeného filmu reagovat dostatečně velkou změnou povrchového napětí roztoku na různé mechanické vlivy. Významnou roli hraje také rychlost difúze povrchově aktivní látky z Gibbs-Plateauových kanálků do přepážek mezi bublinami plynu a zpět a udržení tak jejich dostatečné tloušťky.

Pro své dobré pěnicí schopnosti jsou běžně využívány anionické tensidy (mýdla a alkylsulfáty). Naopak neionické tensidy jsou málo pěnivé. Kromě tensidů se jako pěnotvorná činidla uplatňují bílkoviny, jejichž povrchová aktivita je sice menší než u mýdel a detergentů, přesto často tvoří velmi stálé pěny s mechanicky pevnými filmy. Dále lze využít práškovité tuhé materiály s dostatečně lyofobním povrchem, které se hromadí na fázovém rozhraní kapalina/plyn, a další látky (např. polymery).

Při posuzování pěnicích schopností povrchově aktivních látek je třeba rozlišovat účinnost tensidu ve smyslu koncentrace požadované k vytvoření dostatečného množství pěny a výkonnost jako maximální výšku pěny dosaženou roztokem tensidu bez ohledu na jeho koncentraci. Je třeba si také uvědomit rozdíl schopností vytvořit pěnu (měřenou jako okamžitou výšku pěny), a schopností pěnu udržet, stabilizovat (tzn. výškou pěny měřenou po určitém čase).

Obecně lze říci, že výška pěny se zvyšuje s rostoucí koncentrací tensidu. Tento trend platí v oblasti pod hodnotou kritické micelární koncentrace (CMC). Jakmile je dosaženo CMC, výška pěny dosahuje maximální hodnoty, při dalším nárůstu koncentrace výška a stabilita pěny opět klesá. Hodnota CMC povrchově aktivní látky je tedy dobrým měřítkem její efektivity v rámci zajištění dostatečné pěnivosti. Čím je CMC tensidu nižší, tím jej lze považovat za účinnější pěnotvorné činidlo. Logicky pak faktory, způsobující snížení hodnoty CMC (jako je např. prodlužování délky hydrofobního řetězce) by tudíž měly vyvolat zvýšení efektivity tensidu v tomto ohledu.

Výkonnost tenzidů pro tvorbu pěny úzce souvisí se schopností snižovat povrchové napětí. Čím je povrchové napětí vodného roztoku nižší, tím je větší objem pěny. Důležitou roli hraje také rychlost, za jakou je požadované snížené povrchové napětí dosaženo. Navíc, aby byla zajištěna také dostatečná stabilita, je nutná existence mezipovrchového filmu s dostatečnou kohezí, který zajistí lamele kapaliny (obklopující plyn ve struktuře pěny) elasticitu a mechanickou pevnost. Z výše zvedených důvodů je zřejmé, že struktura tenzidu (dlouhý či kratší hydrofobní řetězec) má podstatný vliv na finální pěnicí schopnosti. U ionických tenzidů závisí výkonnost také na povaze protiontu.

Neionické tenzidy s polyethylenoxidovými (POE) řetězci produkují menší množství a méně stabilní pěnu, než ionické tenzidy ve vodných roztocích. Je známo, že jejich pěnicí schopnost klesá s rostoucí teplotou a dosažením bodu zákalu. Úprava těchto látek na jejich odpovídající sulfáty většinou vede ke zvýšení pěnivosti. U POE tenzidů hraje významnou roli také délka ethylenoxidového řetězce, s rostoucí délkou řetězce totiž pěnivost roste, ale po dosažení určité hodnoty začne opět klesat.

### 5.8.6 Odpěňování

V mnoha průmyslových aplikacích jsou používány tenzidy k zajištění povrchové aktivity, ovšem tvorba pěny je zde z různých důvodů nežádoucí. Například při praní v automatických pračkách, nebo v papírenském průmyslu a při barvení textilu, kde je vyžadován rychlý pohyb pásů materiálu přes vodní lázeň. Konkrétně v těchto případech jsou při procesu přidávány látky, které zajišťují lepší smáčení použitých materiálů. Pokud by ale tyto přísady produkovaly zároveň hodně pěny, vytvořené bubliny by se přichytily na povrch materiálu a poškodily jej. Proto je nutné buď vzniklou pěnu odstranit, nebo předem její produkci zamezit. K tomu je využíváno několika postupů odpěňování, přičemž základní metody lze dělit na:

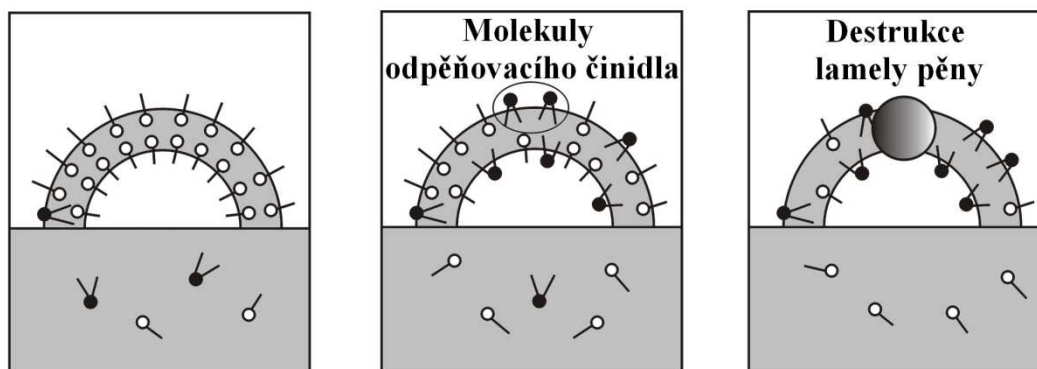
- **fyzikální**, které zahrnují zejména změny teploty, tlaku, ozáření i mechanické působení, při těchto způsobech odpěňování se nepřidávají žádné cizí látky;
- **chemické**, při nichž se do soustavy zavádějí odpěňovací činidla. Paradoxně lze pro zamezení tvorby pěn opět využívat povrchově aktivní látky, jejichž struktura musí být ovšem pro zajištění požadovaných vlastností upravena (například náhradou dlouhého přímého hydrofobního řetězce rozvětveným řetězcem, přesunem hydrofilní skupiny z koncové do středové části molekuly, zvýšením plochy kontaktu molekuly tenzidu s rozhraním – přidáním další hydrofilní skupiny).

Obecně mohou odpěňovací činidla fungovat různými způsoby:

1. Odstraněním povrchově aktivního materiálu z povrchu bubliny. Příkladem je snížení pěnění v přítomnosti různých nečistot, kdy v podstatě dojde k odstranění tenzidu z povrchu prostřednictvím adsorpce na nečistotu nebo rozpuštěním v nečistotě. Pro tyto účely mohou být využívány jemné částice hydrofobní siliky dispergované v silikonovém oleji.
2. Náhradou původního pěnotvorného povrchového filmu filmem se zcela odlišnými vlastnostmi (s menší schopností pěnit). Jednou z možností je aplikace rychle difundujících nekohezních molekul s omezenou rozpustností v daném roztoku, které musí snížit povrchové napětí natolik, aby se mohly spontánně rozšířit přes již existující film (koeficient rozestírání musí být kladný). Tímto způsobem je vytvořen nový povrchový film s malou nebo žádnou elasticitou. Příkladem takových činidel mohou být některá smáčecí činidla s omezenou rozpustností ve vodě. Další možností je

náhrada elastického filmu křehkým povrchovým filmem, což má za následek vznik nestabilní pěny. Příklad tohoto typu odpěnění je na Obr. 28.

3. Zajištěním odvodnění kapaliny z lamely pěny. Používá se například tributylfosfát, který ostře snižuje povrchovou viskozitu.



Obr. 28 Mechanismus destrukce pěny působením povrchově aktivního odpěňovacího činidla

## 5.9 Suspenze

Suspenze jsou disperzní systémy, kdy pevná látka je dispergována v kapalném prostředí. Vytvoření jednotných suspenzí s jemně rozptýlenou tuhou fází je požadavkem v mnoha praktických aplikacích. Jedná se například o nátěry, barviva, pigmenty i farmaceutické přípravky. Ovšem často dochází ke vzniku nestabilních systémů, jelikož při ponoření předem připraveného prášku do kapaliny zůstává větší množství částic ve formě shluků, které se následně ze suspenze oddělují. Podobně jako u diskutovaných emulzí a pěn je i zde stabilita významným požadavkem.

Dispergování tuhé látky v kapalině závisí jak na vlastnostech tuhé látky, tak na schopnosti kapaliny smáčet tuhou látku. Tuhé látky smáčené vodou jsou nazývány hydrofilní (např. anorganické oxidy, uhličitany, sírany), látky smáčené v oleji jsou oleofilní neboli lipofilní (např. grafit, síra, adsorpční uhlí, mastek).

Podle schopnosti smáčet povrchy tuhých látek lze suspenze dělit na:

- neflokulované – kapalina dobře smáčí suspendované částice, tuhé částice adsorbují na svém povrchu molekuly kapaliny;
- flokulované – suspendované částice jsou nedokonale smáčeny, vytváří se shluky (agregáty);
- flotované – suspendované částice jsou velmi špatně smáčeny, což vede k jejich vyplavování na povrch kapaliny díky nevytěsněnému vzduchu.

### 5.9.1 Úloha tenzidů při přípravě suspenzí

Dispergování tuhé látky v kapalině lze popsat jako třífázový proces, který zahrnuje:

- smáčení prášku a vytlačení zachyceného vzduchu – důsledkem je náhrada rozhraní pevná látka/plyn rozhraním pevná látka/kapalina;
- fragmentace agregátů – rozdělení agregátů na elementární částice;
- prevence reagregace dispergovaných částic – stabilizace vytvořené suspenze.

V každé fázi hrají tenzidy významnou roli.

#### Smáčení prášku

Aby došlo ke vzniku jemné disperze pevné látky v kapalině, musí být zajištěno kompletní smáčení každé jednotlivé částice tuhé látky. Je tedy vyžadováno tzv. rozestírací smáčení (viz kapitola 3.2), při němž dojde k úplnému vytlačení vzduchu z povrchu smáčecí kapalinou. Řídící silou tohoto procesu je, jak už bylo zmíněno, koeficient rozestírání  $S$  (viz Rov. 14). Pro spontánní rozestírací smáčení musí být tento koeficient kladný, úhel smáčení má pak hodnotu  $0^\circ$ . Opět zde tedy hrají významnou roli povrchově aktivní látky, které se adsorbují na rozhraní a snižují tak příslušná mezifázová napětí, čímž je celý proces smáčení usnadněn.

#### Fragmentace agregátů

Jakmile jsou agregáty (shluky částic) smočeny kapalinou, musí nastat fáze, kdy jsou v dané kapalně fázi dispergovány. Toho je dosaženo prostřednictvím adsorpce povrchově aktivních látek a snížením energie potřebné k rozdělení částic tuhé fáze.

#### Prevence reagregace

Po procesu dispergace pevné látky v kapalině je nezbytné zajistit, aby se jednotlivé částice nezačaly opět shlukovat a tvořit agregáty. Reagregace je spojena s nárůstem termodynamické nestability systému, kterou lze redukovat opět pomocí povrchově aktivních látek, které sníží mezifázové napětí mezi kapalnou a pevnou fází  $\gamma_{SL}$ .

V případě vodných disperzí to znamená adsorpci tenzidu takovým způsobem, že hydrofilní skupina směřuje k vodné fázi. Následně jsou na částicích vytvořeny bariéry, sterické nebo elektrické, které brání jejich vzájemnému přibližování a shlukování.

### 5.9.2 Vztah mezi chemickou strukturou tenzidu a jeho dispergačními schopnostmi

Jak již bylo popsáno, tenzidy využívané pro dispergaci pevných látek v kapalném médiu musí být schopny adsorbovat se na povrch tuhých částic a produkovat na nich dostatečné energetické bariéry. Tenzidy s těmito vlastnostmi se nazývají **dispergační činidla**. Další text se bude týkat disperzí, které obsahují vodné kapalně prostředí.

Pro tvorbu elektrických bariér vůči agregaci jsou běžně využívány ionické tenzidy. Pokud je tuhá látka, která má být dispergována, nepolární a disperzním prostředím je voda, mohou být použity běžné

povrchově aktivní látky, obsahující jednu koncovou hydrofilní skupinu a dlouhou hydrofobní skupinu. Adsorpce povrchově aktivního iontu na nenabitě pevné částice způsobí, že všechny získají náboj stejného znaménka a vzájemně se odpuzují. Adsorbované ionty tenzidů se orientují svými hydrofobními skupinami směrem k nepolární částici a hydrofilní části směřují k vodné fázi, čímž dojde ke snížení mezipovrchového napětí na rozhraní kapalina/pevná látka. Jelikož účinnost adsorpce v tomto případě roste s rostoucí délkou hydrofobní skupiny, lze očekávat se, že právě sloučeniny s delším řetězcem budou v tomto případě efektivnějšími dispergačními činidly.

Tyto běžné ionické tenzidy nejsou příliš vhodné v případě, kdy pevná látka, která má být dispergována, je opačně nabitá. Docházelo by totiž přednostně ke shlukování částic, dokud by jejich náboj nebyl neutralizován. Až v následující fázi by pak díky adsorpci dalších iontů tenzidů na již nenabitě částice mohlo dojít k jejich dispergaci. Podobně nevýhodná je aplikace těchto tenzidů i pro dispergaci částic se stejným nábojem, jelikož proces adsorpce je v tomto případě brzděn z důvodu odpuzování mezi adsorbovaným iontem tenzidu a stejně nabitou částicí. Aby byla vytvořena stabilní disperze, musela by být v roztoku vyšší koncentrace povrchově aktivních látek.

Z výše uvedených důvodů se při dispergaci nabitých tuhých částic využívají tenzidy obsahující více ionických skupin umístěných na různých místech molekuly a jejichž hydrofobní části jsou polarizovatelné. Tyto specifické povrchově aktivní látky nejen brání takové adsorpci, kdy hydrofobní skupina je orientována k vodné fázi (což následně může vyvolat agregaci částic), ale i zvyšují účinnost tenzidu v produkování elektrických i sterických bariér vůči agregaci (vzhledem k většímu množství ionických skupin). Příkladem těchto dispergačních činidel, které ve své struktuře obsahují mnohočetné ionické skupiny, jsou ligninsulfonáty.

### 5.9.3 Koagulace a flokulace dispergovaných pevných částic

Koagulace i flokulace jsou procesy, při nichž dochází k agregaci částic, tedy vytváření shluků. Při koagulaci vzniká kompaktní málo nebo nepórovitá sraženina, tzv. koagulát, která následně sedimentuje. Flokulací se vytvářejí shluky volně vázaných částic, vzniká trojrozměrná vláknitá síť s póry. Výsledné agregáty zaujímají větší objem než koaguláty. Flokulované suspenze klesají, sesedají se, přičemž je obvyklé ostré rozhraní mezi klesajícími vločkami a vyčeřenou kapalinou.

Povrchově aktivní látky mohou být použity nejen pro dispergaci pevných látek v kapalině, ale také právě pro zmíněné opačné procesy koagulace nebo flokulace. K tomu lze využít níže uvedené mechanismy:

1. Neutralizace náboje na dispergovaných částicích – elektrostatické přitahování povrchově aktivních iontů k opačně nabitým místům na dispergovaných částicích má za následek snížení elektrické energetické bariéry, čímž dojde k blízkému vzájemnému přiblížení dvou částic, což následně podporuje proces koagulace. Jak již bylo zmíněno, lze tedy aplikovat opět povrchově aktivní látky, stejně jako pro proces dispergace, ale v jiných koncentracích (koncentrace potřebné ke koagulaci jsou v tomto případě nižší). Flokulační nebo koagulační efekt na tuhou fázi probíhá na podobném principu jako v případě působení jednoduchých elektrolytů na stlačování elektrické dvojvrstvy kolem povrchu částic a snížení agregátní stálosti.
2. Vytváření můstků – s využitím dlouhých (obvykle polymerních) molekul tenzidů, které se mohou adsorbovat na povrchu více částic a vázat je tak dohromady. Opět hraje roli koncentrace adsorbovaných molekul tenzidů, jelikož molekuly, které fungují jako sterické stabilizátory při vysokém pokrytí povrchu částic mohou při nižších koncentracích sloužit jako flokulanty. Můstky se mohou tvořit také mezi jednotlivými molekulami, resp. jejich hydrofobními řetězci, běžných

tenzidů (tzn. obsahujících jednu koncovou hydrofilní a jednu hydrofobní skupinu), rozprostírajících se do kapalně fáze.

## Reverzibilní flokulace

Tato technika je užitečná v případech, kdy je vyžadována pouze dočasná flokulace (vodné) disperze, např. kvůli jednodušší filtraci, manipulaci nebo skladování. Na částice jsou nejdříve aplikovány ionické tenzidy, dodávající jim dostatečný potenciál pro dispergaci. Poté je disperze upravena pomocí snadno rozpustného elektrolytu, který má za úkol stlačit elektrickou dvojvrstvu obklopující částice, dokud nedojde k flokulaci. Následné ředění flokulovaného materiálu (a následná redukce koncentrace elektrolytu) zajistí opětovnou dispergaci (pokud je požadována).

Reverzibilní flokulace vodných disperzí stabilizovaných stericky pomocí POE neionických tenzidů může být provedena zvýšením teploty, jelikož s rostoucí teplotou dojde k redukci vodíkových vazeb POE řetězců k vodě a řetězce mají tendenci agregovat, což má za následek flokulaci disperze. Po snížení teploty dojde opět k hydrataci řetězců a částice jsou opětovně rozdispergovány.

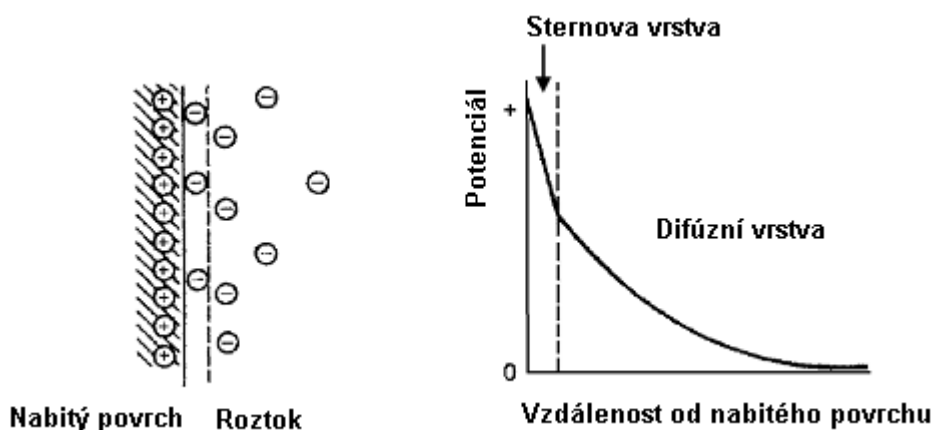
## 5.10 Mechanismy stabilizace disperzních soustav

V následující kapitole jsou stručně shrnuty obecné mechanismy stabilizace disperzních soustav, tedy nejen suspenzí, ale i emulzí a pěn. Stabilizovat soustavu lze elektrostaticky (prostřednictvím elektrické dvojvrstvy), stericky a v některých případech kombinací obou dvou typů.

### 5.10.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou

Elektrická dvojvrstva vzniká tak, že nabitý povrch částice přitahuje z roztoku ionty opačného náboje, které pak kompenzují vzniklý náboj na povrchu. **Vnitřní část** dvojvrstvy je buď přímo součástí pevného povrchu, nebo je tvořena vrstvou iontů adsorbovaných z roztoku. Opačně nabitě ionty (protionty) pak tvoří druhou část dvojvrstvy, také nazývanou **vnější** nebo **Sternovu vrstvu**. Obě vrstvy jsou k sobě poutány adsorpčními silami. Ionty vnější vrstvy nestačí k neutralizaci náboje vrstvy vnitřní. Z toho důvodu se ve větší vzdálenosti kumulují další ionty, které jsou vázány elektrostatickými silami a vzniká tak **vrstva difúzní**.

Pro popis tohoto uspořádání byly vytvořeny různé modely, například Helmholtzův, Gouyův-Chapmanův, Sternův. Na Obr. 29 je znázorněn Sternův model elektrické dvojvrstvy včetně průběhu potenciálu v závislosti na vzdálenosti od povrchu částice.



Obr. 29 Sternův model elektrické dvojvrstvy

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou je často využívána k zamezení agregace částic v disperzních systémech obsahujících vodné prostředí. Princip je v tom, že jakmile se k sobě přibližují dva stejně nabitě povrchy, začnou se navzájem prostupovat difúzní části jejich elektrických dvojvrstev. V prostoru mezi povrchy se ustavuje nové rozložení iontů a tím se mění i průběh potenciálu a místní hustoty náboje. Při dalším přibližování částic a zužování prostoru mezi nimi dochází k desorpci iontů a nárůstu Gibbsovy energie systému, což vede ke vzniku odpudivé síly mezi částicemi, které se vlivem tepelného pohybu od sebe opět vzdálí. Odpudivé síly mezi částicemi brání agregaci tím účinněji, čím větší je tloušťka dvojvrstvy a čím větší je náboj částic.

Stabilita je charakterizována velikostí elektrokinetického potenciálu  $\zeta$ . Znaménko  $\zeta$ -potenciálu je závislé na typu adsorbovaných iontů. Na hodnotu potenciálu má vliv řada faktorů, jako například koncentrace disperzního prostředí, teplota a přídavek elektrolytu. Při rostoucí koncentraci elektrolytu se opačně nabitě ionty z difúzní vrstvy pohybují směrem k vnitřní části elektrické dvojvrstvy, dochází tak ke zmenšování difúzní vrstvy a hodnota  $\zeta$ -potenciálu se snižuje. Jeho hodnota, stejně jako intenzita odpudivých sil, tedy v důsledku stlačování elektrické dvojvrstvy, ke kterému dochází při přibližování částic, klesá.

### 5.10.2 Sterická stabilizace

Tento typ využívá vrstvy molekul, silně se adsorbujících na povrch částic. Aby byla stabilizace účinná, musí být povrch zcela pokryt a vrstva stabilizující látky musí být dostatečně silná a pevně vázaná. Těmto požadavkům vyhovují některé makromolekuly a povrchově aktivní látky tvořící asociativní koloidy. Tenzidy jsou díky svým vlastnostem schopny vytvářet na povrchu částic ochrannou vrstvu bránící agregaci částic. Tenzid se tedy musí hromadit na rozhraní dvou fází a vytvářet na rozhraní soudržný, elastický film, který však nejeví adhezi k filmům vytvořeným okolo jiných částic.

Stabilizační účinek silně adsorbovaných makromolekul se projevuje pouze za podmínek, kdy je disperzní prostředí pro stabilizátor dobrým rozpouštědlem. V opačném případě by mohlo docházet k vzájemnému pronikání (proplétání) molekul, tudíž by docházelo spíše k agregaci. Při velmi vysokých molárních hmotnostech se může dlouhá makromolekula současně adsorbovat na povrchu několika částic a tak je k

sobě přitahovat. Při nízkých koncentracích polymeru to může vést ke koagulaci až tzv. můstkové flokulaci.

### **Průvodce studiem**

*Někdy je třeba vytvořit systém s širším spektrem aktivity, v němž jsou kombinovány aktivní složky se zásadně odlišnými fyzikálními vlastnostmi. Vznikají tzv. suspoemulze, které obsahují jak pevnou, tak kapalnou aktivní látku dispergovanou ve vodné fázi. Jsou známy například postřikové herbicidy ve formě suspenzních emulzí k hubení širokého spektra plevelů.*

### **Shrnutí**

Disperzní soustavy jsou tvořeny spojitým disperzním prostředím, v němž jsou rozptýleny částice disperzního podílu. Disperzní soustavy lze dělit podle skupenství na emulze, pěny, suspenze a další, dále podle velikosti částic disperzního podílu na disperze hrubé a koloidní. Významným aspektem u všech těchto systémů je stabilita. Vlivem různých faktorů může docházet například ke krémování, sedimentaci, flokulaci, koagulaci a dalším procesům, které narušují stabilitu disperzí. Aby došlo k vytvoření a zachování disperzní soustavy, jsou přidávány stabilizátory a aplikovány stabilizační mechanismy – elektrostatická a sterická stabilizace.

### **Pojmy k zapamatování**

- Disperzní podíl, disperzní prostředí
- Emulze, emulgátor, mnohočetné emulze
- Kinetická, agregátní stabilita
- Krémování, koalescence, flokulace
- Pěny, Gibbs-Plateauův kanálek, Gibbs-Marangoniho efekt
- Suspenze, koagulace, flokulace
- Dispergační činidla
- Elektrická dvojvrstva, sterická stabilizace

### **Kontrolní otázky**

27. Uveďte příklady disperzních soustav.
28. Definujte pojem „mnohočetná emulze“.
29. Jaké znáte mechanismy rozpadu emulzí?
30. Jaký je rozdíl mezi pěnou a suspenzí?
31. Charakterizujte metody procesu odpěňování.
32. Jaké jsou fáze procesu dispergace tuhé látky v kapalině?
33. Popište mechanismus sterické stabilizace disperzí.

## 6 Analytika tenzidů a detergentů

**Studijní cíle:** Cílem kapitoly je shrnout nejčastěji využívané metody pro analýzu tenzidů a detergentů. Student by měl být schopen zde získané teoretické znalosti uplatnit v praxi, resp. v laboratorním cvičení, které je součástí předmětu.

**Klíčová slova:** Analytické metody, chromatografie, spektroskopie, dvoufázová titrace, potenciometrická titrace

**Potřebný čas:** 100 minut

Tenzidy jsou využívány v mnoha průmyslových odvětvích, jsou složkami detergentů, kosmetických a farmaceutických produktů, pesticidů, pomocných přípravků pro textilní průmysl atd. Je tedy zřejmé, že každý den jsou spotřebovány velké objemy těchto látek, které mohou následně, v závislosti na jejich koncentracích, negativně ovlivňovat životní prostředí. Pro kontrolu obsahu tenzidů v prostředí je nezbytné vyvíjet spolehlivé metody pro jejich stanovení.

Analytické a zkušební metody hodnocení tenzidů a detergentů lze rozdělit do 3 skupin:

- Analytické metody, které se zakládají na kvalitativní indikaci a skupinovém rozdělení tenzidů, případně jejich funkčních skupin, a kvantitativní metody, určující celkové složení, případně jednotlivé složky tenzidů a přísad v komerčních produktech. Na kvantitativní analýzu jsou vhodné klasické postupy analytické chemie – vážkové, titrační a kolorimetrické metody. Z moderních fyzikálních a fyzikálně-chemických metod se uplatňují rozdělovací metody papírové, plynové, gelové a tenkovrstvé chromatografie a ionexy. V poslední době se také při analýze tenzidů rozšířily spektrální metody, a to ultrafialová, viditelná, infračervená, jádrová rezonanční, hmotnostní a Ramanova spektroskopie. Často se používají i elektrochemické metody, zejména potenciometrická titrace, polarografie a elektroforéza.
- Zkušební metody na hodnocení technických vlastností a aplikačních možností tenzidů v jednotlivých odvětvích průmyslu. Jde o povrchové napětí, prací účinnost, rozpustnost, teplotu zákalu, smáčivost, emulgační, solubilizační a dispergační vlastnosti, pěnovost atd.
- Hodnocení tenzidů a detergentů z ekologického hlediska, jako např. biochemická odbouratelnost účinkem mikroorganismů, biologická a chemická spotřeba kyslíku, toxicita.

Tato kapitola bude věnována první skupině, tedy metodám analytickým. Hlavním problémem analytického stanovení tenzidů je rozsáhlé spektrum vyráběných a používaných tenzidů. Jednotlivé tenzidy lze prakticky stanovit obtížně, často se provádí pouze sumární stanovení daných skupin tenzidů. Běžně se stanovují anionické tenzidy, méně časté je stanovení látek neionických. Sumární stanovení kationických tenzidů se pro velký počet rušivých vlivů nepoužívá a pro amfoterní tenzidy není metoda sumárního stanovení k dispozici. Výsledky analytického stanovení všech druhů tenzidů se udávají jako hmotnostní koncentrace standardu v  $\text{mg.l}^{-1}$ , hodnota výsledku proto závisí na zvoleném standardu. Výsledky sumárního stanovení tenzidů je nutné brát pouze jako orientační, protože některé tenzidy nelze uvedenými metodami stanovit, zatímco jiné látky, které nejsou tenzidového charakteru, reagují pozitivně. V současnosti jsou vypracovávány postupy specifického stanovení jednotlivých tenzidů, ty jsou ovšem pro běžnou praxi složité a časově i finančně náročné.

## 6.1 Analýza detergentů

Komplexní analýza detergentních přípravků vyžaduje aplikaci širokého spektra klasických a moderních instrumentálních analytických technik. Tab. 9 uvádí složky detergentních přípravků, které musí být podle platných nařízení Evropské unie (EU) od určité koncentrace deklarovány.

**Tab. 9 Složky detergentů, které musí být deklarovány podle nařízení Evropské Unie**

|                              |                         |
|------------------------------|-------------------------|
| Fosfonáty                    | Aromatické uhlovodíky   |
| Fosfáty                      | Alifatické uhlovodíky   |
| Anionické tenzidy            | <i>p</i> -dichlorfenoly |
| Kationické tenzidy           | Aromatické uhlovodíky   |
| Amfoterní tenzidy            | Alifatické uhlovodíky   |
| Neionické tenzidy            | Halogenované uhlovodíky |
| Bělicí činidla               | Mýdlo                   |
| EDTA                         | Zeolity                 |
| NTA                          | Polykarboxyláty         |
| Fenoly a halogenované fenoly | Enzymy                  |
| <i>p</i> -dichlorfenoly      | Konzervanty             |
|                              | Dezinfekční činidla     |

### 6.1.1 Odběr a homogenizace vzorků detergentů

Důležitým počátečním krokem je odebrání vhodného reprezentativního vzorku pro analýzu, následně probíhá homogenizace a redukce odebraných vzorků v hmotnostním rozmezí 0.5–5 kg na testovací vzorky v hmotnostním rozmezí 0.5–50 g. Všechny postupy probíhají dle platných ISO norem. Kapalně detergenty jsou homogenizovány zamícháním pomocí mechanického míchadla nebo intenzivním třepáním. Příslušný podíl je hned odebrán do pevně uzavíratelných nádob. Pastovité přípravky jsou homogenizovány mechanickým mícháním a po dosažení krémovité konzistence jsou příslušná množství pomocí špachtle odebrána do vzorkových nádob. Práškovité přípravky vyžadují speciální postupy a přístroje. Jsou používána konická nebo rotační homogenizační zařízení a ultracentrifugační mlýny. V případě tablet, což je v současnosti velmi rozšířená forma detergentů, je nutno nejdříve tyto tablety rozmělnit a pak se postupuje stejně jako při homogenizaci práškových produktů. Pokud jsou testovány tablety složené z několika vrstev, je nutno tyto vrstvy oddělit a analyzovat je jako oddělené vzorky.

### 6.1.2 Základní zhodnocení vzorků detergentů

Tato část zahrnuje stanovení základních fyzikálních charakteristik, jako je pH, viskozita, hustota, distribuce velikosti částic. K tomu jsou využívány běžné metody, jako je potenciometrie, viskozimetrie,

síťová analýza atd. Další stanovované vlastnosti zahrnují obsah pevných látek, obsah látek rozpustných v alkoholu a ve vodě, alkalitu a v neposlední řadě kvalitativní testy.

### **Kvalitativní testy**

Tyto testy slouží ke zjištění chemického složení vzorku, k čemuž lze využít klasické kolorimetrické a chemické metody stejně jako moderní instrumentální techniky.

#### **a) Mikroskopické hodnocení:**

Vizuální zhodnocení vzorků pod optickým mikroskopem umožní získat informace o použitém výrobním procesu. Prostřednictvím sledování barvy a tvaru lze také odhadnout jednotlivé složky přípravku. Skenovací elektronová mikroskopie je využívána pro elementární analýzu jednotlivých částic.

#### **b) Infračervená (IR) spektroskopie a nukleární magnetická rezonance (NMR):**

IR umožňuje identifikaci složek na základě jejich funkčních skupin s typickými absorpčními signály. Srovnáním spekter vzorků s referenčními spektry lze získat detailní informace, dokonce u směsí látek. NMR využívá typické změny rezonančních signálů pro protony a uhlíkové atomy.

#### **c) Povrchově aktivní látky:**

Pro detekci tenzidů se využívají kolorimetrické testy. Anionické, kationické a neionické látky jsou detekovány díky tvorbě charakteristicky zbarvených sloučenin s různými indikátory (např. dimidium bromid), které lze extrahovat do chloroformu.

#### **d) Oxidační činidla:**

Je využívána reakce s jodidovými ionty, které se v kyselém vodném roztoku přemění na hnědě zbarvený jód.

#### **e) Fluorescenční činidla:**

Proužek filtračního papíru je ponořen do 2–5%ního vodného roztoku vzorku a pod ultrafialovou (UV) lampou je porovnán s proužkem, který byl ponořen do destilované vody. Pokud je papírek se vzorkem světlejší než srovnávací vzorek, detergent obsahuje fluorescenční bělicí činidla.

Dále jsou prováděny testy na stanovení močoviny, složek na bázi bóru, uhličitanu a krystalických složek.

### **6.1.3 Elementární analýza**

Sem řadíme například metodu rentgenové fluorescenční spektrometrie (zkratka XRF z anglického X-ray fluorescence), což je velmi efektivní a univerzální technika ke kvalitativní a kvantitativní analýze prvků obsažených v detergentech. Testované látky jsou porovnávány s kalibračními vzorky o známém složení. Typické prvky obsažené v detergenčních prostředcích včetně zdrojových složek jsou uvedeny v Tab. 10.

**Tab. 10 Typické prvky v detergentech**

| Prvek   | Zdrojová složka             | Prvek                 | Zdrojová složka                     |
|---------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Al      | Křemičitan hlinitý          | Ca                    | Uhličitan vápenatý                  |
| Si      | Křemičitany                 | Mg                    | Křemičitan hořečnatý                |
| P       | Fosfáty, fosfonáty          | Na, K                 | Kationy ze solí a tenzidů           |
| B       | Boritany, perboráty         | N                     | Amonné kationty, kationické tenzidy |
| S       | Tenzidy, anorganický sulfát | Ti, V, Mo, Co, Mn, Fe | Stopové prvky a nečistoty           |
| C, H, O | Organické složky            |                       |                                     |

Pro elementární analýzu se dále využívají optické spektrometrické metody jako například optická emisní spektrometrie, atomová adsorpční spektrometrie a atomová emisní spektrometrie.

Aplikují se také klasické chemické postupy, kdy elementy jsou převáděny pomocí vhodného procesu na typické sloučeniny, které lze následně stanovit například gravimetricky nebo kolorimetricky. Ovšem většina těchto metod je náročnější na provedení a je využívána už jen v menších laboratořích. Typickým postupem je stanovení celkového fosforu kolorimetricky.

#### 6.1.4 Stanovení ionických látek

Do této skupiny se řadí metoda iontové chromatografie (IC), pomocí níž lze stanovit typické ionty obsažené v detergentech, jako jsou chloridové, sulfátové, fosfátové, uhličitanové, dusičnanové, amonné a další. Pro detekci se v první řadě využívá konduktometrických měření, dále také elektrochemické nebo UV detektory.

Pro stanovení ionických látek lze využít také metody kapilární elektroforézy (zkratka CE z anglického capillary electrophoresis) a klasické analytické metody, které jsou zejména využívány pro stanovení amoniaku, uhličitanu, *o*-fosforečnanu, chloridu a sulfátu.

#### 6.1.5 Stanovení tenzidů

V detergenčních prostředcích se vyskytují zejména anionické tenzidy, nejčastěji lineární alkyl benzen sulfonáty (LAS), alkyl sulfáty (AS) a alkyl sulfonáty sodné. Celkové množství anionických látek lze stanovit dvoufázovou titrací v kyselém a zásaditém pH. Analýza jednotlivých obsažených typů tenzidů se provádí pomocí dalších metod, jako jsou IC, tenkovrstvá chromatografie (TLC), IR nebo NMR.

Z kationických tenzidů se mohou jako aktivní činidla objevit trialkylamoniové nebo tetraalkylamoniové typy detergentů a tzv. esterquaty. Celkové množství kationických tenzidů lze stanovit dvoufázovou titrací s využitím lauryl sulfátu sodného (SDS) nebo tetrakis fenylborátu sodného. V závislosti na pH je pak

titrován typ kationického tenzidu. Pro identifikaci konkrétního typu se využívá TLC, IR, UV-Vis (ultrafialovo-viditelná spektroskopie) nebo NMR.

Zástupci amfoterních tenzidů v detergentech jsou alkyl a alkylamido karboxybetainy, v určitém množství mohou být obsaženy také aminosoxidy. Na počátku probíhá izolace materiálu pomocí iontoměníčů nebo extrakčními postupy. Následují metody TLC, IR a NMR. Pro sumární stanovení lze využít buď dvoufázovou nebo jednofázovou titraci při pH 2. Pro detailnější charakterizaci se využívá chromatografických metod. Aminosoxidy lze extrahovat z alkoholického roztoku pomocí chloroformu a spektroskopicky je charakterizovat a kvantifikovat dvoufázovou titrací.

V případě neionických tenzidů je nutné vzorky před analýzou připravit, například separací s využitím vhodného iontoměníče a následnou izolací nadsorbovaného materiálu. Pro identifikaci jednotlivých typů jsou aplikovány metody TLC, IR a NMR. K detailní charakterizaci jsou využity techniky hmotnostní spektrometrie (zkratka MS z anglického mass spectrometry), superkritická fluidní chromatografie (zkratka SFC z anglického supercritical fluid chromatography) a vysokoúčinné kapalinové chromatografie (zkratka HPLC z anglického high-performance liquid chromatography). Pro stanovení neionických povrchově aktivních látek polyethylenoxidového typu lze také aplikovat metodu srážecí titrace. Konkrétní metody pro stanovení vybraných tenzidů budou detailněji popsány v kapitole 6.3.

## 6.2 Principy nejčastěji využívaných analytických metod

Metody pro stanovení tenzidů lze řadit na:

- metody skupinového stanovení
- titrační metody
- fotometrické metody
- polarografické metody
- elektromigrační metody
- chromatografické metody

Některé z metod běžně aplikovaných na vybrané typy tenzidů jsou uvedeny v Tab. 11.

**Tab. 11 Typické metody pro stanovení tenzidů**

| Tenzid                    | Metoda                                    |
|---------------------------|-------------------------------------------|
| Alkyl sulfáty a sulfonáty | Dvoufázová titrace                        |
| Fosfátové estery          | Potenciometrická titrace                  |
| Karboxyláty               | Potenciometrická nebo dvoufázová titrace  |
| Kvarterní amoniové soli   | Dvoufázová titrace, GC nebo HPLC          |
| Etoxylované aminy         | HPLC                                      |
| Alkanolamidy              | Plynová chromatografie                    |
| Karboxybetainy            | Vážková analýza, potenciometrická titrace |
| Sulfobetainy              | HPLC                                      |

### 6.2.1 Metody skupinového stanovení

Těmito metodami se stanoví všechny druhy přítomných tenzidů a výsledky se uvádí jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Výsledky závisí na zvoleném standardu, protože jednotlivé tenzidy vykazují různou citlivost k danému činidlu. Metody skupinového stanovení jsou většinou využívány pro analýzu neionických tenzidů a jsou založeny na reakci polyethylenoxidového řetězce. Pokud jsou ovšem ve vzorku tenzidy obsaženy pouze v nízké koncentraci a navíc jsou přítomny i další interferující látky, je nutné před analýzou provést separaci tenzidů ze vzorku a tudíž jejich zkoncentrování. Citlivost metod roste s rostoucím počtem ethylenoxidových jednotek v řetězci tenzidu (nelze stanovit látky s méně než třemi jednotkami ethylenoxidu). Metody neposkytují informace o struktuře tenzidů ani o délce hydrofobního a hydrofilního řetězce analyzované sloučeniny

### 6.2.2 Titrační metody

Jde o metody odměrného stanovení tenzidů, které se vyznačují vysokou citlivostí. V případě neionických tenzidů je nutno před vlastní titrací provést navýšení koncentrace vzorku, které bylo popsáno v kapitole 6.2.1; ionické tenzidy lze touto metodou stanovit bez předchozích úprav. Principem titrační metody je stanovení neznámé koncentrace známého objemu vzorku (titru) změřením objemu titračního standardu o známé koncentraci (odměrného roztoku), který se spotřebuje, aby látky právě a beze zbytku zreagovaly (tzv. bod ekvivalence). K určení bodu ekvivalence se do titrovaného roztoku přidává indikátor (selektivní – mění barvu podle přítomnosti určité látky, acidobazický – zbarvuje se podle pH). Pokud nelze sledovat barevnou změnu indikátoru, například z důvodu zakaleného nebo zbarveného roztoku, používá se k indikaci bodu ekvivalence potenciometrie nebo konduktometrie.

Pro stanovení vyšší koncentrace anionických tenzidů se využívá odměrná metoda dvoufázové titrace, tedy v prostředí dvou fází: voda – organické rozpouštědlo. Metoda je založena na interakci ionického tenzidu obsaženého ve vzorku vody s ionickým tenzidem, který se používá jako titrační činidlo. Jako titrační činidlo je používán například lauryl sulfát sodný pro kationické tenzidy a benzethonium chlorid, známý jako Hyamin 1622, pro tenzidy anionické.

Důležitou podmínkou pro úspěšné provedení analýzy je, aby tenzid odměrného roztoku měl opačný náboj než stanovovaný tenzid. Produktem titrace je výsledná sloučenina, která nenes náboj, ale má přesné stechiometrické složení a je velmi málo rozpustná ve vodě. Tato metoda je díky relativně snadnému provedení využívána v průmyslové praxi.

Při stanovení neionických tenzidů se využívá tetrakis(4-fluorofenyl)borát. Pokud jsou ve vzorku přítomny anionické látky, využívá se dvoufázové titrace, čímž se zabrání tvorbě iontových párů anionických tenzidů s iontem kovu v komplexu. Přídavkem dichlorethanu přejdou neionické tenzidy do organické fáze, zatímco anionické tenzidy zůstávají ve vodném roztoku.

Existují jisté nevýhody klasické dvoufázové titrace, jako je použití chlorovaných rozpouštědel (chloroform), nebo obtížná vizuální detekce koncového bodu. Uvedené nevýhody mohou být vyřešeny potenciometrickou titrací pomocí iontově selektivní elektrody vhodné pro tenzidy.

Potenciometrie je elektrochemická analytická metoda založená na měření rovnovážného napětí článku, který je složen z měrné (indikační) a srovnávací (referenční) elektrody. Elektrický potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci stanovované látky, potenciál srovnávací elektrody je konstantní. Rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky. Z naměřených hodnot rovnovážného napětí a spotřeby odměrného roztoku se sestavují titrační křivky, které jsou následně vyhodnocovány, a z výsledků se stanoví neznámá koncentrace analytu. Principem

této techniky je stejná chemická reakce jako v případě klasických dvoufázových titrací, a navíc jsou zde využívána i některá stejná titrační činidla, jako je lauryl sulfát sodný pro kationické tensidy. Některé aspekty jsou však pro tuto metodu specifické. Potenciometrická titrace je srážecí reakce a sloučenina získaná reakcí mezi titračním činidlem a analytem nemusí disociovat. Potenciometrická titrace se často provádí s využitím automatického titrátoru, což vede k podstatným časovým úsporám v porovnání s klasickou dvoufázovou titrací.

Potenciometrická titrace neionických tensidů je založena na tvorbě komplexů mezi tensidem a dvoumocným kationem (např.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), jehož koncentrace je sledována příslušnou selektivní elektrodou. Jako titrační činidlo se používá např. roztok kationických tensidů. Během titrace je důležité udržovat konstantní chemický potenciál titračního činidla, aby nedocházelo ke změnám složení micel a koncentrací volných tensidů.

### 6.2.3 Fotometrické metody

Často je při stanoveních využíván způsob, kdy se analyzované látky přidavkem vhodného činidla převádějí na elektroneutrální barevný komplex, který je možno vytřepat do organického rozpouštědla a fotometricky stanovit. Fotometrické stanovení je určeno především pro stanovení anionických tensidů. Při stanovení neionických tensidů je postup extrakce obtížnější, jelikož díky své hydrofilní části molekuly jsou tyto látky výborně rozpustné ve vodě.

Principem fotometrických metod je stanovení vlastností látek na základě pohlcování světla určité vlnové délky analytem. Používají se zařízení, fotometry, které jsou schopny měřit absorbanci. Absorbance udává množství světla, které bylo pohlceno vzorkem. Je to bezrozměrná veličina a umožňuje výpočet koncentrace stanovovaného analytu. Přesnost stanovení závisí na integračním čase (doba, po kterou se absorbance měří) a na stálosti zbarvení roztoku.

### 6.2.4 Polarografické metody

Polarografie patří mezi elektrochemické analytické metody a slouží k určování koncentrací látek v roztoku. Principem metody je měření závislosti elektrického proudu na napětí elektrod ponořených v roztoku, kde probíhá elektrolyza. Katodu tvoří rtuťová kapková elektroda, jako anodu lze použít např. argentochloridovou elektrodu. Na povrchu kapky rtuti se vytvoří elektrická dvojrstva a zvýšením napětí mezi elektrodami dochází k vyloučení příslušných iontů na katodě a zvýšení elektrického proudu. Jakmile se hodnota vylučujících se iontů vyrovná hodnotě přicházejících iontů z roztoku, proud přestane růst. Hodnota středu nárůstu je charakteristická pro danou látku. Koncentrace stanovované látky se vyhodnotí např. metodou standardního přídávku a vyhodnocením vzniklých píků původního roztoku a roztoku po přidání známého množství látky.

Polarografické stanovení tensidů je možné díky jejich schopnosti tensidů shromažďovat se na fázovém rozhraní v systému voda – rtuť. Tensidy se hromadí na kapkách rtuti v polarografu a to vede ke změnám elektrických vlastností kapek rtuti a detekci tensidů. Metodou nelze rozlišit, zda se jedná o anionické, kationické či neionické tensidy, protože odezva polarografu je více závislá na hmotnostní koncentraci než na molární. Pokud nejsou tensidy schopny reagovat na klasickou polarografickou reakci, je možné je převést na redukční deriváty, které jsou touto reakcí prokazatelné.

### 6.2.5 Elektroforetické metody

Elektroforéza je separační metoda analytické chemie využívající k dělení látek jejich různou pohyblivost v elektrickém poli. Na základě různé elektroforetické mobility se po zapojení stejnosměrného napětí separují různě nabitě ionty k opačně nabitým elektrodám.

Při elektroforetickém stanovení tenzidů jsou molekuly nebo vzniklé komplexy tenzidů navzájem odseparovány na základě rozdílně nabitého náboje v působnosti elektrického pole. Při zapojení elektrického napětí se anionické tenzidy začnou pohybovat ve směru k záporně nabitému konci, kationické tenzidy migrují ke kladně nabitému konci a neionické tenzidy se nepohybují. S touto metodou jsou ovšem spojeny určité komplikace vzhledem ke složitosti analyzovaných směsí a skutečnosti, že směsi tenzidů jsou bez náboje. Tzn. nelze vždy dostatečně rozlišit jednotlivé píky a metoda se proto v praxi příliš nepoužívá.

### 6.2.6 Chromatografické metody

Chromatografie je souhrnný termín pro skupinu fyzikálně chemických separačních metod používaných v analytické chemii k dělení látek na základě různé afinity složek směsi k mobilní a stacionární fázi.

Chromatografie se dělí na různé typy buď podle fází, nebo podmínek:

- podle stacionární fáze (sloupcová, papírová, chromatografie na tenké vrstvě)
- podle mobilní fáze (plynová, fluidní, kapalinová, plazmová)
- podle povahy stacionární fáze (absorpční, iontová, gelová, afinitní, rozdělovací chromatografie)
- podle podmínek (gradientová, izokratická)

Chromatografické metody jsou používány především pro detekci jednotlivých tenzidů. Při chromatografickém stanovení tenzidů se využívá plynové chromatografie, kapalinové (zejména vysokoúčinné kapalinové) chromatografie, rovinné (planární) chromatografie a chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu.

#### Plynová chromatografie

Metoda plynové chromatografie (zkratka GC z anglického gass chromatography) využívá jako mobilní fázi plyn a jako stacionární fázi kapalinu zakotvenou na povrchu pevné látky.

Tato technika patří mezi účinné metody detekce neionických tenzidů. Určitou nevýhodu představují vysoké požadavky na dostatečnou těkavost analyzovaných sloučenin a překrývání píků homologů a oligomerů, což vede k nesnadnému rozlišení výsledků a nepřesnostem. Neionické tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace lze stanovit přímo díky jejich vyšší těkavosti. Vysoce ethoxylované tenzidy musí být nejprve převedeny na více těkavé deriváty, jako jsou např. acetáty, methylestery atd. Detekce se nejčastěji provádí s využitím plamenově ionizačního detektoru, popřípadě hmotnostní spektrometrie.

#### Kapalinová chromatografie

Mobilní fází je v tomto případě kapalina a stacionární fází je film příslušné látky zakotvený na povrchu nosiče nebo pevný adsorbent. Za základ separace látek kapalinovou chromatografií lze považovat různou afinitu složek vzorku k mobilní a stacionární fázi. Čím větší afinitu ke stacionární fázi látka

vykazuje, tím více je limitován její pohyb chromatografickým systémem. Podle stacionární fáze můžeme kapalinovou chromatografii dále rozdělit na adsorpční, rozdělovací, iontově výměnnou a vylučovací, z nichž nejširší využití má metoda rozdělovací.

Kapalinová chromatografie se často využívá pro identifikaci neionických tenzidů. Výhodou této metody je možnost zkoncentrování sledované složky a díky programovatelnému složení eluentu (gradientová eluce) lze provést separaci jednotlivých složek. Kapalinová chromatografie umožňuje získat informace o rozložení délek řetězců neionických tenzidů ve vzorku.

Při stanovování neionických tenzidů je velmi rozšířená vysokoúčinná kapalinová chromatografie (zkratka HPLC z anglického high-performance liquid chromatography). Při HPLC se používají užší kolony, jemnější média, přesné vysokotlaké pumpy programovatelné na kontinuální a regulovatelnou změnu složení eluentu, detektory a zapisovače pro okamžité sledování vymývací kapaliny vystupující z kolony.

Nejpoužívanější detektory jsou založeny na měření indexu lomu, UV absorpce nebo fluorescence vystupujícího proudu. Každý z uvedených detektorů má své nevýhody, například refraktometrický detektor je sice univerzální, ale za to málo citlivý, UV detektor lze použít pouze pro identifikaci sloučenin absorbujících záření v UV oblasti spektra a fluorescenční detektor detekuje pouze látky, které dokáží vyzářit fluorescenční záření. Velice často se kapalinová chromatografie pojí s hmotnostní spektrometrií, která umožňuje identifikaci jednotlivých oligomerů a homologů.

### **Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu**

Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu spojuje výhody stanovení tenzidů HPLC a plynové chromatografie. Jedná se o separaci analytů v běžné koloně HPLC za využití mobilní fáze, kterou je v tomto případě plyn v nadkritickém stavu. Hlavní výhodou tohoto postupu je, že není potřeba látku nijak upravovat, pokud mají nedostatečnou těkavost, na rozdíl od plynové chromatografie. Pro detekci se nejčastěji používá plamenově ionizační detektor.

### **Rovinná (planární) chromatografie**

Pro stanovení tenzidů lze využít i techniku tenkovrstvé chromatografie (zkratka TLC z anglického thin layer chromatography), kdy jsou zkoncentrované vzorky ve vhodném rozpouštědle naneseny na jeden konec chromatografického média, kde jsou vysušeny. Při použití této techniky velmi závisí na vhodné volbě složení vyvíjecího činidla k materiálu desek a způsobu detekce (vizualizace skvrn). Jako vyvíjecí činidlo se nejčastěji používají různé směsi vody a organického rozpouštědla, na materiál desek se nejčastěji používá silikagel nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a pro vizualizaci skvrn se používá Dragendorffovo činidlo, páry jodu nebo modernější techniky jako například autoradiografie.

#### **6.2.7 Mobilní analytika**

V souvislosti s analýzou látek je možné se v současnosti setkat s pojmem mobilní analytika, který, jak název napovídá, zahrnuje přenosné přístroje a mobilní analytické testy, jejichž výhodou je možnost provádět analýzu přímo na místě odběru, jednoduchost, snadná manipulace, rychlost a přesnost stanovení. V principu jde o chemickou reakci mezi stanovovanou látkou a chemickým činidlem, při které vzniká barevný komplex a podle stupně jeho zbarvení se pak různými metodami stanovuje koncentrace sledované látky ve vzorku. Jedním z dodávaných systémů je mobilní analytika firmy Merck, která

umožňuje kontrolu vodných roztoků, vzorků výluhů půd, potravin a dalších. Z hlediska provedení se testy rozdělují na kyvetové a reagenční. Principem reagenčních testů je sestavení potřebných chemikálií do soupravy, činidla se pak ke vzorku přidávají podle návodu. Použitím koncentrovaných reagensů nedochází k žádnému významnějšímu ředění vzorku a tím se zvyšuje citlivost stanovení. Při kyvetových testech probíhá reakce i fotometrické stanovení přímo v kyvetě, ve které jsou již z výroby předem přítomna všechna činidla. K té se dává vzorek a případně další činidla. Činidla jsou součástí balení testu a jejich dávkování je díky integrovaným dávkovačům a kapátkům snadné a velmi přesné.

### 6.3 Konkrétní metody stanovení různých typů tensidů

#### 6.3.1 Fotometrická stanovení

##### a) Stanovení anionických tensidů methylenovou modří

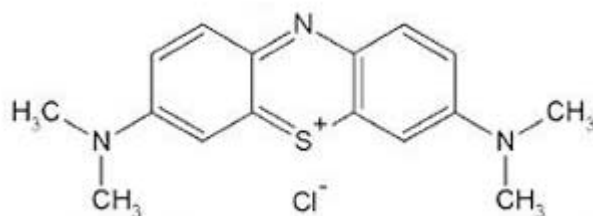
Jde o nejdéle používanou metodu pro sumární stanovení anionických tensidů. Přestože nepatří mezi nej přesnější a výsledky jsou pouze orientační, je uvedena jako ČSN EN 903 (75 7534).

Principem tohoto fotometrického stanovení je reakce anionického tensidu s methylenovou modří (Obr. 30) za tvorby barevného iontového páru extrahovaného do chloroformu (Obr. 31). Intenzita zabarvení vzniklého komplexu je závislá na struktuře stanovovaného tensidu a na jeho zastoupení ve vzorku. Výsledky stanovení závisí na vhodné volbě standardu, nejčastěji se používá buď lauryl sulfát sodný, nebo lauryl benzen sulfonát sodný.

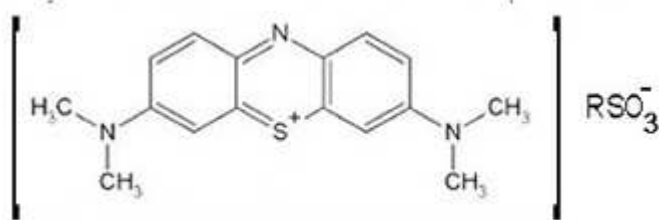
Při stanovení může docházet k pozitivním nebo negativním chybám. Pozitivní chyba může být způsobena přítomností organických sulfátů a sulfonátů, karboxylátů, fenolů a jiných organických iontů, zejména dusičnanů, kyanidů, sulfidů apod., které reagují s methylenovou modří a jsou snadno rozpustné v chloroformu, čímž zvyšují výsledky stanovení. Negativní chyba bývá způsobena kationickými tensidy, které, namísto methylenové modří, reagují s anionickými tensidy za vzniku asociátů. Další rušivý faktor představují bílkoviny reagující s anionickými tensidy za vzniku sloučenin, které již s methylenovou modří nereagují.

Výsledky stanovení jsou udány v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  užitého standardu MBAS (zkratka z anglického methylene blue active substance) a zaokrouhlují se na dvě platné číslice.

Nevýhoda této metody spočívá v nejednotnosti různých vzorků methylenové modří a její náchylnost k oxidaci v alkalickém prostředí. Hlavní nevýhodou ovšem je použití karcinogenního chloroformu.



Obr. 30 Methylenová modř ve formě chloridové soli



Obr. 31 Komplex (iontový pár) methylenové modři s anionickým tenzidem

#### b) Stanovení kationických tenzidů s bromfenolovou modří

Principem metody je vytvoření barevného iontového páru s anionickým barvivem. Pokud se ve vzorku vyskytují společně anionické a kationické tenzidy, je nejprve třeba provést izolaci kationických látek (za pomoci iontoměničů), které se spektrofotometricky stanoví. Kationický tenzid vytvoří v kyselém vodném prostředí s anionickým barvivem bromfenolovou modří žlutě zbarvený komplex, který je snadno extrahovatelný do chloroformu. Nezareagované barvivo zůstává rozpuštěno ve vodné fázi. Intenzita zabarvení chloroformového extraktu je úměrná koncentraci stanovovaného kationického tenzidu. Rušivý vliv na stanovení mohou mít chloridové ionty v koncentraci vyšší než  $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a dusičnany v koncentraci vyšší než  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Negativní chybu způsobují anionické tenzidy, které namísto bromfenolové modře reagují a kationickými tenzidy za vzniku komplexů, které nelze fotometricky stanovit.

#### c) Stanovení kationických tenzidů s disulfínovou modří

Kationické tenzidy tvoří s disulfínovou modří barevný komplex. Bez předchozí úpravy vzorku lze analýzou stanovit kationické tenzidy o koncentraci odpovídající  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  až  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  standardu. Na rozdíl od stanovení kationických tenzidů s bromfenolovou modří je tato metoda lépe reprodukovatelná a má větší citlivost, nicméně je také více citlivá na rušivé vlivy způsobené kationickými tenzidy.

#### d) Stanovení neionických tenzidů s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným

Metoda je opět, podobně jako v předchozích případech, založena na tvorbě barevného komplexu tenzidu s barvivem a je celosvětově uznávaná jako norma ISO 7875-2. Neionické tenzidy se v přítomnosti thiokyanatanu amonného a dusičnanu kobaltnatého srážejí se vzniklým anionem  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  za vzniku modrého komplexu, který je snadno extrahovatelný do organického rozpouštědla.

Rušivé vlivy představují například bílkoviny a jejich štěpné produkty, kationické tenzidy atd. Nelze proto provádět přímé stanovení neionických tenzidů, ale je nutno nejdříve neionické tenzidy ze vzorku izolovat prostřednictvím vhodných postupů. Tyto procesy jsou ovšem poměrně pracné a časově náročné.

Pokud jsou ve vzorku kromě neionických tenzidů obsaženy také látky anionické a kationické, používají se k jejich oddělení iontoměniče.

Výsledky stanovení se vyjadřují jako CTAS (cobalt thiocyanate active substance) a udávají se v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  použitého standardu.

### 6.3.2 Odměrná stanovení

#### a) Odměrné stanovení anionických tensidů dvoufázovou titrací

Nejčastěji se využívá dvoufázová titrace v systému voda-organické rozpouštědlo. Princip je, jako u fotometrického stanovení, založen na reakci anionického tensidu obsaženého ve vzorku s odměrným roztokem kationického tensidu. Při reakci vzniká iontový pár snadno extrahovatelný do organické fáze (chloroformu). Pro určení bodu ekvivalence se využívá směsný indikátor bromid dimidia a disulfínová modř, nebo methylenová modř. Metoda se používá pro stanovení vyšších koncentrací anionických tensidů ve vodách (koncentrace vyšší jak  $3.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Negativní chybu způsobuje přítomnost kationických tensidů. Výsledná koncentrace stanovovaného tensidu se vyjadřuje v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

#### b) Stanovení neionických tensidů s tetrajodobismutitanem draselným (Dragendorffovým činidlem)

Metoda je popsána v mezinárodní normě ISO 7875-2. Před vlastním stanovením je nutné vzorek upravit, tj. odseparovat stanovované neionické tensidy. Princip metody spočívá v tom, že neionické tensidy se sráží Dragendorffovým činidlem, což je směs tetrajodobismutitanu draselného, chloridu vápenatého a kyseliny octové. Vzniklá sraženina se následně oddělí a rozpustí ve vinanu amonném. Obsah bismutu se stanoví potenciometrickou titrací odměrným roztokem pyrrolidinu-1-yl dithiokarboxylanu sodného. Zjištěná koncentrace je ekvivalentní koncentrací stanovovaných tensidů. Výsledky jsou vyjádřeny jako BiAS (bismuth active substance) a udávají se v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  použitého standardu.

Nevýhodou je nutnost velkého množství vzorku, rušivé vlivy mají především kationické tensidy, které reagují s činidlem a způsobují tak pozitivní chybu.

### Shrnutí

Tensidy jsou obsaženy v mnoha komerčních produktech, zejména pak v detergentech a avivážních prostředcích. Po jejich aplikacích se tyto látky dostávají do odpadních vod a mohou negativně ovlivňovat životní prostředí. Analytika tensidů má podstatný význam pro sledování a kontrolu jejich koncentrací nejen v prostředí, ale i při výrobě nejrůznějších tensidových produktů. Vzhledem k širokému spektru produkovaných tensidů se často využívá tzv. skupinového stanovení, kdy výsledkem je sumární obsah jednotlivých skupin tensidů, vyjádřený jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pro analýzu tensidů jsou využívány metody titrační, chromatografické, polarografické, fotometrické, a další.

### Pojmy k zapamatování

- Skupinové stanovení tensidů
- Dvoufázová titrace
- Potenciometrie
- Chromatografie
- Fotometrie
- Mobilní analytika

## Kontrolní otázky

34. Jaké znáte kvalitativní testy pro zhodnocení vzorků detergentů?
35. Jaké vlastnosti tenzidů se hodnotí s ohledem na ekologické dopady?
36. Uveďte příklady rozdělení chromatografických metod podle povahy stacionární fáze.
37. Vysvětlete princip stanovení anionických tenzidů metodou methylenové modře.
38. Definujte pojem „mobilní analytika“.

## 7 Tenzidy a životní prostředí

**Studijní cíle:** Předmětem následující kapitoly je ozřejmit pojmy z oblasti environmentálního působení tenzidů. Student bude seznámen s problematikou biodegradability a toxicity tenzidů, stejně tak jako s metodami hodnocení těchto charakteristik.

**Klíčová slova:** Biodegradabilita, primární, totální degradace, toxicita, ekotoxicita

**Potřebný čas:** 100 minut

Ochrana životního prostředí a ekologicky šetrný způsob života se staly současným trendem ve většině vyspělých zemí. Dochází k neustálému zpřísňování legislativních opatření obsahujících limity škodlivin, které mohou být odváděny do prostředí. Důraz je kladen na používání lehce odbouratelných látek s nízkou toxicitou, které představují co nejmenší environmentální zátěž. Důkazem je například rostoucí zájem o ekologicky šetrné zemědělství. Proto je i vliv tenzidů na životní prostředí zejména v posledních letech velmi diskutovaným tématem. Důvodem je vysoká spotřeba přípravků s obsahem tenzidů, které se po použití dostávají do odpadních vod a dále do životního prostředí. Je tedy nezbytné, aby aplikované tenzidy byly co nejšetrnější, tzn. důležitým faktorem v této oblasti je rychlost biodegradace spolu se stupněm vodní toxicity.

### 7.1 Biodegradabilita tenzidů a detergentů

**Biodegradabilita** nebo také **biologická odbouratelnost** je definována jako schopnost látek podléhat biologickému rozkladu způsobenému mikroorganismy. Jde tedy o významný faktor při posuzování ekologických dopadů používaných produktů. Biodegradaci tenzidů a detergentů lze dělit na:

- **primární degradaci**, která vede ke změnám chemické struktury látky, které postačují k eliminaci povrchově aktivních vlastností;
- **totální (úplnou) degradaci**, při níž dochází k přeměně na konečné produkty, jako jsou voda, oxid uhličitý, anorganické soli a další látky, které jsou přirozenými vedlejšími produkty biologické aktivity. Z ekologického hlediska je nutné, aby bylo dosaženo totální degradace tenzidů.

Vliv povrchově aktivních látek na životní prostředí se výrazně projevil s rychlým rozvojem syntetických tensidů a detergentů. Až do roku 1960 obsahovaly tyto přípravky špatně odbouratelné, tvrdé tensidy, které způsobovaly pění vod a byly toxické pro ryby a další vodní organismy. V 60. a 70. letech byly vydány v některých zemích zákony o detergentech (první v Německu), které předepisovaly míru biologické odbouratelnosti tensidů (minimálně 80%).

Během biodegradace mohou mikroorganismy buď využít tensidů jako substrátů pro získání energie a živin nebo je metabolizovat prostřednictvím mikrobiálních metabolických reakcí. Existuje řada chemických a environmentálních faktorů, které ovlivňují biodegradaci. Nejvýznamnějším je určité chemická struktura a fyzikálně-chemické charakteristiky prostředí, dále pak koncentrace, rozpustnost, toxicita tensidu a okolní podmínky (teplota, světlo).

Při posuzování chemické struktury je podstatná povaha hydrofobní skupiny. Pokud tensidy obsahují vysoce větvené hydrofobní řetězce, zejména na konci alkyly, je biodegradace omezena. Charakter hydrofilní části nemá na schopnost biodegradace tak podstatný vliv. Lze konstatovat, že mírou primární degradace je vzdálenost mezi hydrofilní skupinou a koncem části hydrofobní. Různé skupiny povrchově aktivních látek vykazují tedy odlišnou úroveň biologické odbouratelnosti, jak je patrné z Tab. 12, která uvádí biodegradabilitu některých tensidů, jako je například LAS, mýdlo, estery mastných kyselin aj.

**Tab. 12 Biodegradabilita vybraných tensidů za anaerobních podmínek**

| Tenzid                                                    | Schopnost biodegradace |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| Lineární alkyl benzen sulfonáty                           | Obtížně odbouratelné   |
| Mýdlo                                                     | Snadno odbouratelné    |
| Estery mastných kyselin                                   | Obtížně odbouratelné   |
| Alkyl sulfáty                                             | Odbouratelné           |
| Alkyl ethoxysulfáty                                       | Odbouratelné           |
| Kationické tensidy (např. alkyl trimethyl amonium halidy) | Obtížně odbouratelné   |
| Alkyl fenol ethoxyláty                                    | Částečně odbouratelné  |
| Alkyl ethoxyláty                                          | Odbouratelné           |

Biochemické reakce probíhající při rozkladu tensidů jsou analogické jako mechanismus rozkladu ostatních organických látek. Všechny rozkladné chemické reakce tensidů jsou katalyzovány enzymy a probíhají buď samovolně v odpadních vodách, nebo ve vodních tocích, případně jsou vyvolány uměle v čistírnách odpadních vod pomocí aktivovaného kalu.

Při degradaci tensidů se uplatňují obecně oxidační mechanismy  $\omega$  – oxidace,  $\beta$  – oxidace a oxidace aromatického jádra.  $\omega$  – oxidace je prvním stupněm rozkladu tensidů a probíhá na koncové methylové skupině hydrofobního řetězce, kterou převádí na skupinu karboxylovou. Další rozklad probíhá potom prostřednictvím  $\beta$  – oxidace, která je typická pro rozklad lineárních uhlovodíků s karboxylovou skupinou. Oxidací uhlíkového řetězce mastné kyseliny dojde k rozštěpení alkyly s následnou adicí acetylových

skupin. Oxidace aromatického jádra probíhá podle mechanismu degradace aromatického jádra, které je přítomné ve všech organismech.

Jak již bylo zmíněno, mechanismus a kinetika biodegradace tenzidů je ovlivněna jejich chemickou strukturou. Například rychlost biodegradace alkyl benzen sulfonátů je dána rozměrem a strukturou alkylového řetězce, polohou fenylové skupiny a vlastním rozkladem aromatického jádra. Proces biodegradace je snazší u sloučenin s delším a méně rozvětveným alkylovým řetězcem a dále, pokud je větší vzdálenost mezi sulfoskupinou a methylovou skupinou. Rozvětvené alkyl benzen sulfonáty jsou velmi těžko biologicky rozložitelné. Jejich rozklad závisí na počtu, poloze a druhu vázaných substituentů a v případě, že je na konci alkylového řetězce přítomen kvartérní uhlík, dochází k inhibici procesu. Rozkladem alkylového řetězce sice dochází ke ztrátě povrchové aktivity, ovšem produkty tohoto rozkladu jsou přechodně odolné vůči působení mikroorganismů, další rozklad následuje až po jejich adaptaci na novou živinu.

V případě biologického rozkladu alkyl sulfátů probíhá během první fáze hydrolýza sulfoesterové vazby za uvolnění síranu a alkoholu. Po odštěpení sulfátové skupiny nastává v podstatě primární biodegradace, tenzid tedy ztrácí svou povrchovou aktivitu. Alkohol se dále oxiduje na mastnou kyselinu, která se rozkládá  $\beta$  – oxidací. Lineární alkyl sulfáty podléhají rozkladu poměrně rychle, zatímco rozvětvené typy jsou podstatně odolnější.

Kationické tenzidy jsou obecně hůře biologicky rozložitelné než anionické. Vzhledem k jejich náboji se silně sorbují na suspendované částice nečistot, které jsou většinou negativně nabitě. Kationické povrchově aktivní látky obsahující kvartérní dusík mají často silné mikrobicidní účinky, přičemž rozhodující úlohu při hodnocení vlivu na životní prostředí má délka alkylového řetězce. Lze říci, že za aerobních podmínek biodegradabilita kvartérních amoniových sloučenin (KAS) obecně klesá s počtem „nemethylových“ alkylových skupin. Další pokles biologické rozložitelnosti lze zaznamenat při nahrazení methylu benzylovou skupinou. Na druhou stranu, za anaerobních podmínek byla u KAS prokázána žádná nebo velmi slabá schopnost biodegradace.

Biodegradace neionických tenzidů na bázi ethylenoxidu probíhá na hydrofobní i hydrofilní části molekuly. Hydrofobní část má analogické složení jako u anionických tenzidů a její rozklad probíhá podle výše popsaných mechanismů. Biodegradace hydrofilního řetězce probíhá postupným odštěpováním ethylenglykolu, který se dále oxiduje přes kyselinu hydroxyoctovou a glyoxylovou až na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Rychlost biodegradace klesá s rostoucí délkou hydrofilního řetězce. Tenzidy obsahující 5 – 20 molekul ethylenoxidu, jsou dobře biologicky rozložitelné, zatímco látky s více jak 70 vázanými skupinami ethylenoxidu jsou prakticky nerozložitelné. Konkrétně při biodegradaci neionických alkyl fenol ethoxylátů vznikají rezistentní metabolity, které jsou toxičtější a problematičtější než původní sloučeniny. Hlavními biotransformačními produkty jsou kyselina nonylfenoxyoctová a nonyfenoxythoxyoctová, které vykazují slabou až střední toxicitu vůči vodním organismům, mají negativní účinky na endokrinní systém ryb, ptáků i savců a jsou vysoce rezistentní vůči dalšímu rozkladu. Přesto jsou neionické tenzidy součástí mnoha produktů a jejich koncentrace v povrchových vodách mohou být tudíž velmi vysoké (liší se podle oblasti). Z těchto důvodů je jejich biodegradace v současnosti předmětem řady studií.

### 7.1.1 Hodnocení biodegradability

Biologická rozložitelnost povrchově aktivních látek se začala posuzovat v 50. letech minulého století, kdy se rozšířila výroba syntetických tensidů, které měly nahradit běžná mýdla.

Metody pro hodnocení biodegradability prošly určitým vývojem, přičemž **první generace metod** vycházela z předpokladu, že hlavním vodohospodářským problémem těchto látek jsou jejich povrchově aktivní vlastnosti způsobující pění povrchových a odpadních vod na čistírnách odpadních vod (ČOV). Pro stanovení biodegradability byla využívána metoda methylenové modři (stanovení anionických tensidů), a reakce s tretajodobismutitanem (stanovení neionických tensidů). Výsledky se uvádějí jako MBAS (z anglického methylene blue active substance), resp. jako BiAS (z anglického bismuth active substance). Podmínkou těchto reakcí je existence delšího alifatického řetězce a při stanovení neionických tensidů přítomnost většího počtu ethylenoxidových jednotek v molekule. I nepatrné změny této chemické struktury mohou vést ke ztrátě povrchové aktivity a tedy zamezení pění. Ovšem bylo prokázáno, že pouhá ztráta povrchové aktivity nemusí ještě znamenat celkový rozklad molekuly na oxid uhličitý a vodu. Z toho důvodu se tyto metody vžily do povědomí jako postupy pro testování primární biologické rozložitelnosti.

Metody pro stanovení primární biologické rozložitelnosti povrchově aktivních látek obsažených v detergentech jsou:

- metoda methylenové modře - pro stanovení anionických tensidů
- metoda s aktivní reakcí na bismut – pro stanovení neionických tensidů
- metoda s aktivní reakcí na disulfínovou modř - pro stanovení kationických tensidů
- stanovení amfoterních povrchově aktivních látek – z důvodu účinnosti a přesnosti lze použít vhodné specifické instrumentální analýzy (HPLC, GC)

**Metody druhé generace** jsou již založeny na stanovení totální biodegradace. Principem je sumární reakce, která probíhá při kontaktu testované látky s vhodně zvoleným mikrobiálním inokulem, za přítomnosti anorganických živin. Výsledky se vyjadřují obvykle jako **množství rozpuštěného organického kyslíku DOC** (z anglického dissolved organic carbon). Dalším kritériem pro zhodnocení stupně biodegradace je tzv. biochemická spotřeba kyslíku BSK nebo stanovení produkce oxidu uhličitého.

Podle technických směrnic Ministerstva životního prostředí je definováno:

**Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)** je celkové množství kyslíku, které spotřebují mikroorganismy na biochemickou oxidaci organických látek při 20°C během zvolené doby inkubace. Vyjadřuje se buď v % TSK (teoretické spotřeby kyslíku na oxidaci molekuly na oxid uhličitý a vodu podle stechiometrie chemické rovnice oxidace dané sloučeniny), nebo v % CHSK (chemické spotřeby kyslíku), pokud chemické složení zkoušené látky není známé. Index  $n$  u symbolu  $BSK_n$  značí počet dnů inkubace (v praxi běžně  $BSK_5$  a  $BSK_{28}$ ).

**Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)** je celkové množství kyslíku, které se spotřebuje na oxidaci organických látek dichromanem draselným ( $K_2Cr_2O_7$ ) v prostředí 50%ni kyseliny sírové, za přítomnosti katalyzátoru a po dvouhodinovém varu. Někdy se indexem Cr u symbolu zdůrazňuje, že pro oxidaci byl použit dichroman draselný (CHSKCr).

**Produkce oxidu uhličitého** je množství oxidu uhličitého, které se uvolní při biochemické oxidaci organických látek při 20°C během zvolené doby inkubace. Vyjadřuje se v % teoretické hmotnosti  $CO_2$  (%)

ThCO<sub>2</sub>), která by teoreticky vznikla při oxidaci látky podle stechiometrie reakce, nebo která se vypočte ze stanovení organického uhlíku DOC.

Stanovení úbytku DOC z biologického média je metoda použitelná pro látky ve vodě rozpustné. Stanovuje se úbytek zkoušené látky jak její biochemickou oxidací, tak i jejím převedením do nové biomasy biochemickou syntézou. V rámci legislativy Evropské unie (EU) i České republiky (ČR) byla pro totální rozklad stanovena orientační hodnota nejméně 70 % DOC, která je ovšem poměrně nízká.

Ostatní uvedené metody slouží k nepřímému posouzení biodegradability. Výsledky se vyjadřují buď jako **teoretická spotřeba kyslíku** (% TSK) nebo **teoretická produkce oxidu uhličitého** (% TCO<sub>2</sub>). Jako mezní hodnota pro úplný biologický rozklad byla zvolena hodnota nejméně 60 % TSK, resp. 60 % TCO<sub>2</sub> (EU i ČR).

Pro testování úplné biodegradability jsou využívány například tyto metody:

- Metoda analýzy anorganického uhlíku v uzavřených nádobách (tj. test CO<sub>2</sub> headspace), podle normy EN ISO 14593 (1999)
- Metoda uvolňování oxidu uhličitého (modifikovaná Sturmova zkouška) podle přílohy V.C.4-C směrnice č. 67/548/EHS
- Manometrická respirometrie podle přílohy V.C.4-D směrnice č. 67/548/EHS
- Zkouška MITI podle přílohy V.C.4-F směrnice č. 67/548/EHS
- Stanovení BSK ve dvoufázové zkoušce v uzavřených lahvích, podle normy ISO 10708 (1997)

Další skupinu tvoří **metody třetí generace**, které jsou založeny na instrumentálních analytických postupech (většinou plynová - GC a vysokoúčinná kapalinová chromatografie - HPLC). Prostřednictvím těchto technik je možno sledovat biologický rozklad jednotlivých individuí. Podle uvedených nařízení jsou tyto metody využívány v případech, kdy skupinové chemické reakce indikující primární degradaci nejsou aplikovatelné z důvodu slabé reaktivity zkoušeného tenzidu.

Podle parametru BSK jsou tenzidy klasifikovány na:

- **měkké** – jsou během 14 dní odbourány z více jak 90% (např. mýdla, alkyl sulfáty, alkan sulfonáty, alken sulfonáty)
- **odbouratelné** – během 14 dnů se rozloží z 35 až 90%, jejich biologická degradace je pomalejší, ale možná (např. lineární alkyl benzen sulfonáty a některé polyethylenoxidové sloučeniny)
- **tvrdé** – degradují pomalu, během 14 dnů se odbourají z méně než 35% (např. rozvětvené alkyl benzen sulfonáty a vysokomolekulární polyethylenoxidové sloučeniny)

## 7.2 Biologické účinky tensidů a jejich degradačních produktů

Tenzidy, které se dostávají do životního prostředí prostřednictvím odpadních vod, mají zásadní dopad na celý ekosystém. Za účelem posouzení možných environmentálních rizik jsou nezbytné studie toxicity.

**Toxicita** tensidů se může lišit s ohledem na různé cílové skupiny (lidé, vodní, suchozemské organismy). Obecně lze říci, že toxicita tensidů je poměrně malá a předpisy stanovující maximální koncentrace se řídí spíše estetickým hlediskem (pění vody). Tenzidy dispergují nežádoucí organické sloučeniny ve vodě, zvyšují hydrataci aktivovaného kalu a jejich pěnění snižuje účinnost provzdušňování vody, což následně zhoršuje proces biologického čištění.

Kromě toxicity pro vodní organismy, pro kterou je dostupné široké množství dat, je zkoumána i toxicita pro suchozemské organismy. Důvodem je fakt, že tensidy se prostřednictvím odpadních vod dostávají i na zemědělské pozemky, a to ve formě rostlinných hnojiv, ovlivňují tedy půdní organismy a rostliny. Při práci s tensidy při vyšších teplotách, např. při barvení textilu, se mohou tensidy dostat do organismu i perorálně. Pokud jsou aplikovány kosmetické přípravky s obsahem tensidů, mohou se dostat také přímo do kontaktu s pokožkou.

Toxicita tensidů je silně ovlivněna jejich chemickou strukturou a lze konstatovat, že se zvyšováním délky hydrofobního řetězce dochází také k nárůstu toxicity, zatímco zvyšování počtu ethylenoxidových skupin při stejné velikosti hydrofobní části obecně toxicitu snižuje. Je tedy zřejmé, že změny povrchové aktivity tensidů související se změnami jejich chemické struktury mohou mít podstatný vliv na úroveň toxicity. V poslední době jsou kvůli problémům s toxicitou předmětem studií alkylfenoly a jejich ethoxyláty. Problematika jejich biodegradace byla popsána výše.

Toxicita bývá hodnocena podle následujících kritérií:

- orální toxicita při  $LD_{50}$  (smrtelná dávka, z anglického lethal dose, což je dávka, při které zahyne 50% organismů při orálním podání testované látky);
- účinky na pokožku a oči;
- účinky na vodní organismy.

V Tab. 13 jsou uvedeny smrtelné dávky  $LD_{50}$  některých typů tensidů, přičemž nejnižší hodnoty jsou patrné u alkyl benzen sulfonátů a právě u neionických alkylfenolů.

**Tab. 13 Hodnoty LD<sub>50</sub> vybraných tensidů**

| Typ tensidu                                | LD <sub>50</sub> (g. kg <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Alkalická mýdla                            | 16                                      |
| Alkylsulfáty                               | 3 až 9                                  |
| Alkylbenzensulfonáty                       | 2                                       |
| Kondenzační produkty mastných kyselin      | 6                                       |
| Sulfojantarany                             | 5                                       |
| Polyglykoletery mastných alkoholů          | 4                                       |
| Polyglykolestery mastných kyselin          | 60                                      |
| Alkylfenolpolyglykoletery                  | 2                                       |
| Sorbitany mastných kyselin                 | 30                                      |
| Polyglykoletery sorbitanů mastných kyselin | 20 až 60                                |
| Polyethylenglykoly                         | 6 až 30                                 |

Další kritéria se vztahují k pojmu **ekotoxicita**, což je vlastnost látky, představující okamžité nebo pozdní nebezpečí související se zatížením životního prostředí biologickou akumulací nebo toxickými účinky na biotické systémy. Ekotoxicita pracích, čistících a kosmetických prostředků s obsahem tensidů se stanovuje jako:

- akutní toxicita LC<sub>50</sub> (smrtná koncentrace, z anglického lethal concentration), která za daných experimentálních podmínek udává procentuální množství uhynulých přítomných organismů;
- účinná koncentrace EC<sub>50</sub> (z anglického effective concentration), při níž dochází ke změnám chování organismů;
- inhibiční koncentrace IC<sub>50</sub> (z anglického inhibition concentration), při níž dochází k zamezení růstu organismů.

Letální koncentrace LC se stanovuje u ryb a zkoušky trvají nejméně 96 hodin. Stanovení EC se provádí na perloočkách (48 hodin), IC se stanovuje na řasách (72 hodin). Index u zkratky pak značí procentuální zastoupení organismů se změněným chováním (smrt, změny reakcí, zamezení růstu) z celkového množství pokusných organismů.

Z hlediska toxicity se tensidy klasifikují na:

- vysoce toxické – sem patří kationické tensidy na bázi alkylpyridinových a alkyltrimethylamoniových sloučenin, z neionických tensidů jsou to ethoxylované mastné aminy. Z anionických tensidů se do této skupiny řadí alkylbenzensulfonáty s C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> a alkylsulfonáty s alifatickým řetězcem;

- velmi toxické – do této skupiny patří většina tenzidů. Z neionických jsou to kondenzáty ethoxylovaných alkylfenolů a ethoxylované mastné alkoholy. Z anionických přípravků zde patří např. lauryl sulfát sodný a acetyl sulfát sodný;
- toxické – do této skupiny patří z neionických tenzidů kondenzáty kyseliny stearové a kyseliny olejové s ethylenoxidem;
- mírně toxické – tato skupina zahrnuje některé přípravky na bázi ethylenoxidu.

### 7.3 Vliv fosforečnanů

V současné době jsou již pro výrobu detergentů využívány snadno odbouratelné tenzidy, tzn. s více jak 90%ní schopností biodegradace. Ke znečištění vod však může dojít i kvůli dalším složkám, které detergenty obsahují, jako jsou plniva, zbytkové složky aviváží (aromatické látky, barviva), bělicí látky na bázi chloru a zejména pak v současnosti tolik diskutované sloučeniny fosforu. Ty mají v detergenčních prostředcích funkci změkčovače vody, čímž zvyšují účinnost přítomných tenzidů a brání zpětnému usazování uvolněných nečistot na povrch čištěného povrchu. Fosfor ale působí jako nutrient způsobující přemnožení sinic, tzv. **eutrofizaci vod**, což je proces představující závažný vodohospodářský problém. V takové vodě je pak nedostatek kyslíku pro organismy a člověku, který se v ní koupe, hrozí alergické reakce.

Fosfáty lze odstranit na čistírnách odpadních vod (ČOV), ovšem pokud je zde zařazen speciální proces na odstranění fosforu. V řadě zemí EU (včetně České republiky) byla již vydána omezení týkající se množství fosfátů v pracích prostředcích, limity se ale v jednotlivých státech liší. Jiné země spoléhají na dobrovolnou seberegulaci výrobců pracích a mycích prostředků a v některých zemích jasná legislativa stále neexistuje. Navíc se tato nařízení nevztahují na detergenty používané v průmyslovém sektoru a na prostředky pro mytí nádobí. Zlepšení situace by mělo nastat díky sjednocení podmínek pro celou EU, kdy podle nového výnosu Evropského parlamentu může být v pracích prostředcích od roku 2013 obsah fosfátových složek nanejvýš 0.5 % hmotnosti produktu. Stejně pravidlo bude od roku 2015 platit i pro mycí prostředky pro domácí automatické myčky nádobí, u nichž se ještě přepokládá vývoj nových nízkofosfátových účinných alternativ.

### 7.4 Ekologické praní

Možným řešením výše uvedených problémů je používání šetrných produktů, jako jsou bezfosfátové **kompaktní prací přípravky** nebo detergenty označené značkou **Ekologicky šetrný výrobek** (další informace vztahující se k produktům s tímto označením jsou popsány v kapitole 8.4). Stejná značka může být uvedena i na přípravcích na mytí nádobí, podlah, nábytku, oken a podobně. Je třeba si uvědomit, že tato značka nezaručí 100%ní ochranu životního prostředí, ale je zřejmé, že takto označený produkt je ve srovnání s jinými podobnými výrobky šetrnější. To se týká komplexního procesu jeho produkce od výběru surovin, samotné výroby, distribuce, aplikace až po likvidaci. Na trhu existuje dnes už celá řada ekologických pracích prášků, které neobsahují chlór, fosfáty, soli a další chemikálie, jako jsou syntetická barviva a parfémy. Většina těchto produktů se vyrábí z rostlinných olejů. Tzv. kompaktní prací prášky a gelové prací prášky neobsahují fosfáty ani plniva. Vzhledem k tomu se dávkuje v mnohem menším množství, což zajistí i snížení objemu obalových hmot. Celkově tedy dochází k úspoře elektrické energie a jsou tak minimalizovány negativní dopady na životní prostředí. Další pravidla pro zmírnění

negativních dopadů praní na životní prostředí zahrnují například vhodné dávkování detergenčního prostředku, vhodná volba teploty pracího procesu a optimální využití kapacity pračky.

### Průvodce studiem

*Nejvíce problémů spojených s vlivem tensidů na životní prostředí se projevilo do 60. let minulého století, kdy byly využívány špatně odbouratelné tensidy. Ty způsobovaly pění odpadních vod a tedy nedostatečné provzdušňování; jejich primární schopnost snižování povrchového napětí vody vedla u ryb k poruchám dýchání žábami a uvolňování ochranné hlenové vrstvy kůže. Dnes používané povrchově aktivní látky již podléhají přísnějším legislativním opatřením a jsou tedy k přírodě šetrnější. K takovým přípravkům řadíme například i tensidy na bázi mýdla, které jsou snadno biologicky rozložitelné.*

### Shrnutí

Vliv tensidů na životní prostředí je dán jejich biodegradabilitou, tedy schopností podléhat biologickému rozkladu působením mikroorganismů. Biodegradabilita tensidů se dělí na primární a totální, přičemž pro její posouzení je využívána řada metod, jako například metoda uvolňování oxidu uhličitého a stanovení biochemické spotřeby kyslíku.

Moderní tensidy jsou biologicky odbouratelné. V případě detergentů, které jsou složitou směsí různých látek, je ale nutné posuzovat všechny obsažené složky. Problematické jsou zejména sloučeniny fosforu, jejichž hlavní funkcí v detergenčním prostředku je změkčení vody. V odpadních vodách, které se následně dostávají do vodních toků, jsou fosfáty příčinou nadměrného bujení vodního květu, tzv. eutrofizace. Důsledkem je nedostatek kyslíku a úhyn vodních organismů. Řešením je používání bezfosfátových přípravků a produktů s označením Ekologicky šetrný výrobek.

### Pojmy k zapamatování

- Biodegradabilita
- Primární, totální degradace
- Měkké, odbouratelné, tvrdé tensidy
- Toxicita, ekotoxicita
- Biochemická, chemická spotřeba kyslíku
- Fosfáty
- Ekologicky šetrný výrobek

### Kontrolní otázky

39. Definujte pojem „biodegradabilita“.
40. Jak dělíme tensidy podle jejich biodegradability?
41. Uveďte příklady vysoce toxických tensidů.
42. Co znamená zkratka  $LD_{50}$  ?

43. Vysvětlete termín „totální degradace“.

## 8 Legislativa tensidů a detergentů

**Studijní cíle:** Podstatou kapitoly je podat komplexní přehled o stavu minulých i současných legislativních opatření týkajících se nakládání s tensidy a detergenty. Studenti jsou zde seznámeni s předpisy platnými v rámci Evropské unie i České republiky.

**Klíčová slova:** Legislativa, směrnice, nařízení, tensidy, detergenty

**Potřebný čas:** 70 minut

Vzhledem k rozsáhlým aplikacím tensidů i detergentů je nezbytné, aby tyto látky vyhovovaly závazným legislativním nařízením, díky nimž je regulován jejich pohyb na trhu a je zajištěna ochrana lidského zdraví a životního prostředí. První legislativa v této oblasti vznikla v 70. letech 20. století (EU) a o 20 let později v ČR. Významnými organizacemi v EU jsou:

- **Rada EU** - má rozhodovací pravomoc
- **Komise EU** - výkonný orgán, který má výlučné oprávnění předkládat návrhy právních aktů
- **Evropský parlament** - podílí se s Radou se na rozhodování, zastupuje zájmy občanů členských států

Právně závazné akty přijímané Radou, Komisí a Evropským parlamentem mohou mít formu:

- **nařízení** (ang. regulation) – je vždy přímo závazné ve všech členských státech EU bez jakýchkoliv národních prováděcích opatření
- **směrnice** (ang. directive) – je v členských státech závazná pouze z hlediska výsledku, nikoliv formy a prostředku
- **rozhodnutí** (ang. decision) – je přímo závazné pro určený subjekt (členský stát, právnická, příp. fyzická osoba)
- **stanovisko** či **doporučení** (ang. recommendation) – jsou akty bez právní závaznosti, určené členskými státy

### 8.1 Evropské předpisy

První normou v EU související s tensidy byla směrnice Rady **č. 73/404/EHS** o sbližování právních předpisů členských států o detergentech, v níž byl vymezen pojem detergent a kromě všeobecného požadavku na zdravotní nezávadnost pro člověka i zvířata za běžných podmínek používání detergentu ustanovila podmínku týkající se primární biologické rozložitelnosti tensidů obsažených v referenčním přípravku. Podle této směrnice je zakázáno uvádět na trh a používat takové detergenty, které obsahují povrchově aktivní látky, jejichž průměrná úroveň primární biologické rozložitelnosti je nižší než 90 %.

Zpočátku nebylo rozlišováno mezi pojmy primární a totální biodegradace (viz Kapitola 7), přestože z kontextu směrnice č. 73/404/EHS bylo zřejmé, že se jednalo o rozklad primární. Důvodem byl

předpoklad, že hlavním problémem znečištění vod tensidy je tvorba pěny, a k její eliminaci je dostačující ztráta povrchové aktivity, k níž dochází během primárního rozkladu tensidů. Biodegradace byla posuzována na základě poklesu koncentrace tensidu pomocí vhodných skupinových metod, nebyly tedy využívány metody stanovení úbytku DOC (množství rozpuštěného organického uhlíku), ani BSK (biochemická spotřeba kyslíku) či produkce oxidu uhličitého.

Později byl požadavek na 90%ní úroveň biologického rozkladu snížen na 80 % (směrnice Rady č. **73/405/EHS** o sbližování právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení biologické rozložitelnosti anionických povrchově aktivních látek a směrnice Rady č. **82/242/EHS** o sbližování právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení biologické rozložitelnosti neionických povrchově aktivních látek).

Směrnice Rady č. 73/404/EHS byla poté dvakrát změněna, a to zmíněnou směrnicí č. 82/242/EHS a směrnicí č. **86/94/EHS**. Směrnice Rady č. 73/405/EHS byla změněna v roce 1982 směrnicí č. **82/243/EHS**. Předmětem změn bylo zahrnutí možnosti udělení časově omezených výjimek některým neionickým tensidům, které nesplňují kritéria biologické rozložitelnosti.

V roce 1989 bylo vydáno doporučení Komise č. **89/542/EHS** o označování pracích a čisticích prostředků, rozšiřující informace týkající se označování obalů uložené výrobci detergentů již směrnicí č. 73/404/EHS. Další doporučení Komise č. **98/480/EHS** se týkalo environmentální praxe při používání pracích prostředků v domácnostech, které obsahovalo opatření vedoucí k zamezení dopadů používání detergentních přípravků na životní prostředí.

Z důvodu některých nedostatků ve výše uvedených předpisech (například omezení jen na primární stupeň biologického rozkladu) byly tyto na začátku 21. století přepracovány do podoby jediné právní normy, a to **nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentech**, které vstoupilo v platnost 8. 10. 2005. Nařízení je přímo závazné ve všech členských zemích EU. Součástí nařízení je změna v posuzování biodegradability tensidů, a to, že detergenty uváděné na trh musí obsahovat takové povrchově aktivní látky splňující příslušná kritéria pro totální biologický rozklad.

Pokud testované povrchově aktivní látky nesplňují předepsané limity pro úplnou biodegradaci, může výrobce v souladu s nařízením č. 648/2004 podat žádost Komisi EU a Ministerstvu životního prostředí ČR o udělení výjimky. Jde ale pouze o případy, kdy jsou detergenty aplikovány v průmyslu, nikoliv v domácnostech, a obsahují tensidy splňující podmínky primárního biologického rozkladu alespoň z 80 %. Dále jsou zohledňovány doplňující testy posuzování rizika tensidů. Komise EU má pak povinnost zveřejnit seznam povrchově aktivních látek, jimž byla výjimka udělena (včetně omezení jejich aplikací).

### 8.1.1 Nařízení REACH

Jde o **Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky**, které vstoupilo v platnost 1. 6. 2007. Zkratka REACH vychází z prvních písmen anglických slov: Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals, tedy registrace, hodnocení a povolování chemikálií.

Cílem nařízení je zlepšit ochranu lidského zdraví a životního prostředí, zefektivnit kontrolu nad danými látkami, sjednotit podmínky uvádění na trh, posílit konkurenceschopnost chemického průmyslu EU, zajistit volný oběh látek na vnitřním trhu EU a využívat alternativní metody hodnocení jejich nebezpečnosti.

Průběžně byly do původního nařízení zařazeny další doplňky a aktualizace: č. 1354/2007, č. 340/2008, č. 440/2008, č. 771/2008, č. 987/2008, č. 134/2009, č. 552/2009, č. 761/2009.

## 8.2 Předpisy v České republice

Prvním „předpisem“ zahrnujícím problematiku detergentů v ČR se stala **Dobrovolná dohoda o postupném snižování dopadů pracích prostředků na životní prostředí** uzavřená v roce 1995 mezi Českým sdružením výrobců mýdla, čisticích a pracích prostředků (CSDPA) a Ministerstvem životního prostředí (MŽP). Podobné dohody prokázaly řadu výhod ve srovnání s běžnými legislativními opatřeními (flexibilita v případě nutnosti zavádění změn, rychlejší nástup účinku) a byly později uzavírány i v dalších evropských zemích. Hlavním předmětem dohody je stanovení limitů pro obsah určitých složek v detergencích, preference tzv. kompaktních pracích prostředků, požadavky na dodržování příslušných směrnic EU a snaha zlepšit informovanost spotřebitelů. V letech 1998 a 2001 byla dohoda rozšířena o dva dodatky, jejichž obsahem bylo zamezení používání neionických tenzidů na bázi ethoxylovaných alkylfenolů v pracích prostředcích určených pro použití v domácnostech a závazek uvádět na český trh pouze bezfosfátové prací prostředky (od roku 2005).

S nástupem platnosti nařízení č. 648/2004 o detergencích v EU se toto stalo přímo právně závazným i pro ČR. Orgánem odpovědným za sdělování informací týkajících se daného nařízení bylo ustaveno MŽP a hlavní kontrolní orgán je Česká inspekce životního prostředí (zabezpečení dozoru u výrobců, distributorů a uživatelů chemických látek). Dalšími kontrolními orgány jsou krajské hygienické stanice (dozor pouze u předmětů běžného užívání).

Ostatními významnými legislativními předpisy v ČR, které se týkají tenzidů a detergentů, byly zákony: **č. 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů ve znění pozdějších předpisů**, dále vyhlášky MŽP **č. 221/2004 Sb. a č. 222/2004 Sb. (novela č. 389/2005 Sb.)**. Obsahem zákona č. 356/2003 Sb. byla ustanovení vymezující povinné údaje pro obaly chemických látek a přípravků. Detergenty, klasifikované jako nebezpečné, musí být dle tohoto zákona označeny a zabaleny v souladu s pravidly platnými pro kategorii nebezpečných přípravků. Ve vyhlášce č. 221/2004, resp. č. 389/2005 byly uvedeny metody pro testování biodegradability a analytické stanovení tenzidů. Součástí vyhlášky č. 221/2004 je omezení použití neionických tenzidů, nonylfenoletoxylátů, které se nesmí uvádět na trh, nebo do oběhu nebo používat jako látka nebo jako složka přípravku v koncentracích rovných nebo vyšších než 0.1 % hm. při vyjmenovaných použití (například domácí čištění, průmyslové a profesionální čištění s výjimkou uzavřených systémů chemického čištění, kosmetické prostředky aj.). Jmenované vyhlášky byly později novelou **zákona o chemických látkách a přípravcích č. 371/2008 Sb.** zrušeny a nahrazeny pouze nařízením č. 1907/2006 REACH, ve znění pozdějších předpisů. Omezení aplikace nonylfenoletoxylátů je součástí přílohy XVII tohoto nařízení. Díky zákonu č. 371/2008 Sb. byla zajištěna kompatibilita našich národních předpisů s nařízením REACH a souvisejícími předpisy EU.

Od 1. 6. 2009 nabyla účinnosti vyhláška **č. 139/2009 Sb.** o omezení nebezpečných chemických látek a chemických přípravků, jejíž součástí je omezení obsahu fosforu v pracích prostředcích. Podle této vyhlášky se na trh nesmí uvádět a prodávat spotřebitelům prací prostředky s obsahem fosforu více jak 0.5 % hm (omezení se netýká prostředků určených pro praní v průmyslu a institucích a na prostředky určené pro vývoz nebo distribuci do jiných členských zemí EU).

Od 1. 1. 2012 je v platnosti tzv. „nový chemický zákon“ – **č. 350/2011 Sb. o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů**, který nahrazuje výše uvedený zákon č. 371/2008 Sb. Tento zákon v § 22 nově upravuje oznamovací povinnost pro výrobce a distributory detergentů, kteří jsou povinni od 1. 12. 2012 poskytovat Ministerstvu zdravotnictví (MZ) informace z datového listu prostřednictvím informačního systému Chemické látky a prostředky do 45 dnů od uvedení detergentu na trh. Zákon dále mění povinnosti oznamování informací o chemických směsích nebezpečných pro zdraví a nebezpečných z jejich fyzikálně chemické podstaty. Informace musí být MZ poskytnuty do 45 dnů od uvedení takových směsí na trh. V zákoně je současně rozšířen rozsah osob, které musí tyto informace ministerstvu poskytnout (dovozci, následní uživatelé a dodavatelé).

### 8.3 Označování obalů detergentů

Povinnosti týkající se značení obalů jsou opět zahrnuty do nařízení č. 648/2004. V příloze VII, která byla později aktualizována nařízením č. 907/2006 přílohou II jsou uvedeny příslušné informace týkající se označování obsahu a dávkování přípravku. Obsah jednotlivých složek, pokud jsou zastoupeny v množství vyšším než 0.2 % hm., je uváděn v rozpětích hmotnostních procent, a to:

- méně než 5 %
- 5 % nebo více, avšak méně než 15 %
- 15 % nebo více, avšak méně než 30 %
- 30 % a více

Tato rozmezí se týkají následujících složek: fosforečnany, fosfonáty, anionické, kationické, amfoterní a neionické tenzidy, bělicí činidla, kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) a její soli, kyselina nitriltriocetová (NTA) a její soli, fenoly a halogenované fenoly, paradichlorbenzen, aromatické uhlovodíky, alifatické uhlovodíky, halogenované uhlovodíky, mýdlo, zeolity, polykarboxyláty.

Dále musí být bez ohledu na koncentraci uvedeny enzymy, dezinfekční prostředky, optické zjasňovače a parfémy.

Pokud detergent obsahuje konzervační činidla, musí se tato uvádět bez ohledu na koncentraci, a to podle předepsaného názvosloví (stanovené v článku 8 směrnice Rady 76/768/EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se kosmetických prostředků). Podobně se musí uvádět alergenní a ostatní vonné látky obsažené v koncentracích vyšších než 0.01 % hm., a to podle příslušných předpisů.

Výše uvedené požadavky nemusí být splněny u detergentů, určených pro aplikace v průmyslu a institucích (nejsou tedy dostupné veřejnosti). Rovnocenné informace musí být ale poskytnuty prostřednictvím technických nebo bezpečnostních listů nebo jiným vhodným způsobem.

Na obalu musí být dále povinně uvedeno doporučené množství nebo pokyny pro dávkování (vyjádřené v mililitrech nebo gramech pro standardní náplň pračky), přičemž je zohledněna tvrdost vody a počet pracích cyklů. V případě specifických detergentů (s vysokou účinností nebo přípravků pro jemné tkaniny) se uvádí počet standardních náplní pračky, které je možno vyprat vodou o střední tvrdosti. Pokud je přiložena odměrná nádoba, je nutno uvést její obsah v mililitrech nebo gramech a opatřit ji značkami, které indikují dávku detergentu vhodnou pro standardní náplň pračky při použití vody o různé tvrdosti.

Výrobce detergentů určených pro domácí použití musí vypracovat tzv. **datový list složek**. Tento dokument obsahuje název výrobku a jméno výrobce. Jednotlivé složky se uvádějí v sestupném pořadí

dle hmotnosti, a to ve srozumitelnější podobě, než je odborné vědecké názvosloví. Jde především o názvosloví podle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (z anglického International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), Mezinárodní názvosloví kosmetických přísad (z anglického International Nomenclature of Cosmetic Ingredients, INCI), příp. jiné názvosloví, uvedené v platné legislativě. Složkami, které je nutno v datovém listu uvést, se rozumí každá chemická látka syntetického nebo přírodního původu, která je úmyslně zahrnuta do složení směsi. Složky parfémů a vonných silic se neuvádí, označí se pouze slovy "parfum" a barviva slovem "colorant". Rozpětí hmotnostních procent a čísla CAS (z anglického Chemical Abstracts Service) se pro veřejnost neuvádí.

Tento datový list složek je výrobcem zveřejněn na internetových stránkách, přičemž je možno některé údaje vynechat.

#### 8.4 Ekologicky šetrné přípravky

Detergenty, stejně jako ostatní výrobky, mohou být označeny tzv. ekoznačkou. V rámci EU se pravidly pro udělování ekoznačky zabývá nařízení Evropského parlamentu a Rady **č. 1980/2000** o revidovaném systému Společenství pro udělování ekoznačky. Výrobky s obsahem tenzidů jsou rozděleny do skupin, přičemž každé z nich jsou přiřazena určitá kritéria, která musí být splněna pro udělení ekoznačky. Jedním z nich je úplná biologická rozložitelnost všech povrchově aktivních látek obsažených v detergentu, a to za aerobních i anaerobních podmínek. U některých výrobků je také stanoveno maximální množství povrchově neaktivních látek, které nesplňují podmínky biologického rozkladu. Jednotlivé skupiny výrobků a příslušná rozhodnutí Komise jsou uvedena v Tab. 14. Novějšími rozhodnutími Komise, kde se řeší prodloužení platnosti již vydaných uvedených kritérií, jsou **č. 2008/63/ES** a **č. 2008/889/ES**.

**Tab. 14 Skupiny výrobků a odpovídající rozhodnutí zahrnující kritéria pro udělení ekoznačky v rámci EU**

| Skupina výrobků                                                             | Rozhodnutí Komise |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Univerzální čisticí prostředky a čisticí prostředky pro hygienická zařízení | 2007/506/ES       |
| Prostředky pro ruční mytí nádobí                                            | 2005/342/ES       |
| Prací prostředky                                                            | 2003/200/ES       |
| Mycí prostředky do myček nádobí                                             | 2003/31/ES        |
| Mýdla, šampony a vlasové kondicionéry                                       | 2007/506/ES       |

U přípravku označeného ekoznačkou je zaručeno, že představuje menší zátěž pro životní prostředí, než je u dané skupiny výrobků garantováno standardně platnými právními předpisy. Takový výrobek je pak možno rozlišit prostřednictvím loga na obalu (Obr. 32).



**Obr. 32 Grafická podoba ekoznačky v EU**

V České republice je také zaveden systém ekoznaček, které jsou udělovány v rámci národního programu koordinovaného MŽP ve spolupráci s Agenturou pro ekologicky šetrné výrobky. Příslušné logo obsahuje označení „ekologicky šetrný výrobek“ (Obr. 33). Pravidla pro udělování ekoznačky jsou zahrnuta v technických směrnících MŽP (Tab. 15).



**Obr. 33 Grafická podoba ekoznačky v ČR**

**Tab. 15 Skupiny výrobků a odpovídající směrnice zahrnující kritéria pro udělení ekoznačky v rámci ČR**

| Skupina výrobků                                                             | Směrnice |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|
| Prací prostředky                                                            | 03-2012  |
| Univerzální čisticí prostředky a čisticí prostředky pro hygienická zařízení | 07-2012  |
| Tenzidové mycí kosmetické prostředky                                        | 17-2010  |
| Mýdla, šampony a vlasové kondicionéry                                       | 53-2012  |
| Mycí prostředky pro ruční mytí nádobí                                       | 67-2012  |
| Mycí prostředky do myček nádobí                                             | 68-2012  |

Plné znění příslušných předpisů lze vyhledat na internetových stránkách EUR-Lex (pro EU) a stránkách Ministerstva životního prostředí (pro ČR).

## 8.5 Akreditované laboratoře

Zkoušky tenzidů jsou prováděny akreditovanými laboratořemi, které splňují podmínky nařízení 648/2004 (splňující zásady správné praxe v souladu se směrnicí 2004/9/ES nebo vyhovující normě EN ISO/ IEC 17025). Seznam laboratoří v České republice naleznete na stránkách Střediska pro posuzování způsobilosti laboratoří ASLAB (dostupné z <http://www.aslab.cz/spravna-laboratorni-praxe>). Seznam laboratoří splňujících zásady správné laboratorní praxe z EU lze nalézt na stránkách Evropské komise (dostupné z [http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/detergents/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/detergents/index_en.htm)).

### Shrnutí

Tenzidy patří mezi klíčové ingredience detergentů, kosmetických produktů a dalších výrobků. Většina z nich je po použití vyloučena do prostředí a je proto nezbytné regulovat jejich koncentrace pomocí příslušných legislativních opatření. Jedním z nejvýznamnějších mezníků ve vývoji legislativy je nařízení č. 648/2004 o detergentech, které vstoupilo v platnost v říjnu 2005, a které již zahrnovalo nutnost posuzování totální biodegradability. Významným krokem bylo také sjednocení metod testování biodegradability všech typů tenzidů a zavedení závazných pravidel týkajících se uvádění informací na obalech detergentů. Dalším důležitým nařízením je č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky.

V České republice stála na počátku vývoje právních předpisů zahrnujících tenzidy a detergenty tzv. Dobrovolná dohoda o postupném snižování dopadů pracích prostředků na životní prostředí. Po vstupu ČR do Evropské unie se tehdejší evropské směrnice staly součástí české legislativy.

### Pojmy k zapamatování

- Rada EU
- Komise EU
- Nařízení REACH
- Datový list složek
- Ekoznačka, ekologicky šetrné výrobky

## 9 Biotenzidy

**Studijní cíle:** Cílem této kapitoly je obeznámit studenty s problematikou i jiných, než běžně vyráběných tenzidů. Student získá stručný přehled o zástupcích biotenzidů, které jsou produkovány různými mikroorganismy, jejich struktuře a vlastnostech.

**Klíčová slova:** Biotenzid, glykolipidy, lipopeptidy, fosfolipidy

**Potřebný čas:** 80 minut

## 9.1 Obecná charakteristika

Biotenzidy jsou povrchově aktivní látky, které jsou produkovány mikroorganismy a mají charakteristické schopnosti shromažďovat se na rozhraní fází a snižovat mezifázové napětí. Některé typy působí antimikrobiálně, a to proti bakteriím, kvasinkám a virům.

V porovnání s chemicky syntetizovanými tenzidy mají biotenzidy řadu výhod, jako jsou:

- lepší biodegradabilita
- nižší toxicita
- biokompatibilita a stravitelnost, což umožňuje jejich využití v kosmetice, farmacii a potravinářství (jako funkční aditiva)
- dobrá dostupnost surovin: biotenzidy lze vyprodukovat z poměrně levných materiálů, které jsou dostupné ve velkých množstvích
- přijatelná ekonomika výroby: v závislosti na finálních aplikacích lze biotenzidy vyrobit z průmyslového odpadu a vedlejších produktů
- chemická rozmanitost: široký výběr produktů s vlastnostmi odpovídajícími specifické aplikaci
- vyšší stabilita v nepříznivých podmínkách (extrémní teploty, pH, obsah soli)

Problém může nastat s čistotou produktů, což hraje velkou roli například ve farmaceutických aplikacích.

## 9.2 Chemická struktura

Biotenzidy mají amfifilní charakter, obsahují tedy hydrofilní i hydrofobní část. Hydrofobní část je složena z uhlovodíkového řetězce nasycených, nenasycených, hydroxylovaných nebo rozvětvených mastných kyselin. Hydrofilní skupina může být tvořena sacharidy, aminokyselinami nebo fosforečnany. Hydrofilní složka biotenzidů je zodpovědná za stupeň rozpustnosti ve vodě, zatímco hydrofobní část molekuly souvisí s kapilární aktivitou. Tyto dvě části mohou být spojeny esterickou vazbou s organickými a anorganickými kyselinami, amidovou vazbou nebo glykosidovou vazbou. Ionizace funkčních skupin má podstatný význam pro povrchovou aktivitu. Většina těchto sloučenin jsou anionické nebo neionické, pouze některé, obsahující aminoskupiny, mají kationický charakter.

## 9.3 Vlastnosti biotenzidů

Biosurfaktanty se adsorbují na fázovém rozhraní mezi kapalinou a plynnou fází, přičemž polární část se orientuje do vodného a nepolární část do plynného prostředí. Mnoho biotenzidů má tedy schopnost snižovat povrchové napětí; povrchové napětí klesá s rostoucí koncentrací biotenzidu. Obecně biotenzidy dokážou snížit hodnotu povrchového napětí vody ze  $72 \text{ mN m}^{-1}$  na  $< 30 \text{ mN m}^{-1}$ .

Kritická micelární koncentrace biotenzidů je mnohem menší než u chemicky syntetizovaných tenzidů. Například surfaktin má hodnotu CMC okolo 0.0025 % hm. a u *P. aeruginosa* rhamnolipidů je CMC 0.001 %. V porovnání se SDS, kdy bylo u 0.005%ního roztoku naměřeno povrchové napětí  $56.5 \text{ mN m}^{-1}$ , je povrchové napětí stejně koncentrovaného roztoku surfaktinu podstatně nižší ( $27.9 \text{ mN m}^{-1}$ ). Obecně se

hodnota kritické micelární koncentrace biotenzidů pohybuje v rozmezí od 1 do 200 mg l<sup>-1</sup>. Platí, že čím je delší hydrofobní řetězec v molekule biotenzidu, tím nižší je hodnota CMC.

Tab. 16 uvádí přehled některých biotenzidů a jejich povrchových napětí včetně hodnot kritické micelární koncentrace.

**Tab. 16 Vlastnosti vybraných biotenzidů**

| Biotenzid                 | Produkující organismus        | Zdroj uhlíku            | Náboj                | Povrchové napětí (mN m <sup>-1</sup> ) | CMC(mg l <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| Rhamnolipidy              | <i>Pseudomonas</i> sp.        | Alkany, glycerol        | Anionický            | 25-31                                  | 10-200                   |
| Sophorolipidy             | <i>Torulopsis</i> sp.         | Glukóza, rostlinný olej | Neionický/anionický* | 25-35                                  | 60-82                    |
| Mannosylerythritol lipidy | <i>Candida</i> sp.            | Glukóza, sójový olej    | Neionický            | 28                                     | -                        |
| Lipopeptidy               | <i>Bacillus licheniformis</i> | Glukóza                 | Neionický            | 27                                     | 0.02-10                  |
| Surfaktin                 | <i>Bacillus subtilis</i>      | Glukóza                 | Neionický            | 27                                     | 5                        |

\*v závislosti na podmínkách

## 9.4 Aplikace biotenzidů

Podobně jako syntetické tenzidy jsou biotenzidy vynikající emulgátory a smáčedla, takže mohou být využívány v řadě praktických aplikací v domácnostech, v průmyslu a zemědělství. Jsou součástí čistících přípravků a prostředků podporujících solubilizaci, emulgaci a dispergaci dalších molekul v kosmetických, potravinářských, textilních a farmaceutických produktech. Biotenzidy jsou využívány v ropném průmyslu, při čištění odpadních vod nebo kontaminovaných půd. Při těžbě ropy jsou, podobně jako syntetické tenzidy, aplikovány pro zvýšení výtěžku, jelikož zajistí snížení povrchových resp. mezifázových napětí ropy v zásobníku a následně usnadní její průtok.

V medicíně je kromě antimikrobiální aktivity biotenzidů důležitý i jejich antivirový účinek. Dále jsou aplikovány jako emulgační činidla pro usnadnění transportu léčiv do místa infekce, látky doplňující účinky plicního surfaktantu (viz kapitola 13.2) a adjuvanty ve vakcínách.

Antimikrobiální aktivita biotenzidů má zásadní význam při působení na bakteriální biofilm, který se tvoří na řadě živých i neživých površích. Biotenzidy mohou interagovat s mezifázovým rozhraním a inhibovat tak adhezi mikroorganismů. Ve zdravotnictví je tedy lze aplikovat například na povrchy katetrů, protéz a jiných zdravotnických pomůcek. Biotenzidy byly v tomto sektoru využity také jako součást probiotických preparátů pro zamezení urogenitálních infekcí.

Biotenzidy jsou i součástí nejrůznějších produktů oplachové kosmetiky, přípravků pro dekorativní kosmetiku, prostředků proti stárnutí pleti aj. Jejich emulgační aktivita a smáčecí schopnost zajistí vhodnou konzistenci finálního výrobku, antibakteriální vlastnosti napomáhají snížení rizika bakteriální kontaminace při denní aplikaci těchto přípravků. Největší využití v kosmetickém průmyslu mají glykolipidy, díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, biologické aktivitě, biokompatibilitě a biodegradabilitě. Tab. 17 uvádí příklady kosmetických produktů, v nichž mohou být glykolipidy obsaženy, včetně mikroorganismů, z nichž jsou produkovány.

#### Průvodce studiem

*Biotenzidy se využívají při tzv. bioremediaci, což je proces, při němž dochází působením živých organismů nebo enzymů k přeměně toxických (rizikových) látek na látky netoxické (nerizikové). V zemědělství se biotenzidy aplikují při odstraňování toxických látek z půdy pomocí mikroorganismů, kdy napomáhají průniku mikroorganismů do půdy.*

*Naopak, lipopetidové typy biotenzidů jsou toxické pro hmyz, a z toho důvodu jsou testovány pro aplikace ve formě biopesticidů.*

*Testují se i další potenciální aplikace biotenzidů, jako například použití ve spermicidních gelech k prevenci přenosu viru HIV.*

Tab. 17 Glykolipidy a jejich použití v kosmetice

| Typ glykolipidu           | Produkující organismus                             | Funkce                                                                | Kosmetická aplikace                                                                                     |
|---------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sophorolipidy             | <i>Candida bombicola</i><br><i>Candida apicola</i> | Antibakteriální, antioxidační, zvlhčující, smáčecí, emulgační činidla | Lotiony, vlasové a tělové mycí prostředky, oční stíny, léčba akné, deodoranty, prostředky proti vráskám |
| Rhamnolipidy              | <i>Pseudomonas aeruginosa</i>                      | Antimikrobiální a emulgační činidla                                   | Prostředky proti vráskám a stárnutí pokožky                                                             |
| Mannosylerythritol lipidy | <i>Candida antartica</i>                           | Antimikrobiální, emulgační, dispergační činidla                       | Prostředky proti vráskám                                                                                |

## 9.5 Klasifikace biotenzidů

Na rozdíl od chemicky syntetizovaných tenzidů, které jsou klasifikovány nejčastěji podle povahy jejich polární skupiny, jsou biotenzidy děleny hlavně v závislosti na jejich chemickém složení a mikrobiálním původu. Do skupiny biotenzidů lze řadit jak vysokomolekulární tak nízkomolekulární látky. Ze zástupců nízkomolekulárních látek jsou to např. glykolipidy a lipopeptidy, které jsou schopny efektivně snižovat

povrchové napětí. Příkladem vysokomolekulárních látek jsou například proteiny, lipoproteiny, polysacharidy, lipopolysacharidy, které jsou někdy nazývány bioemulgátory.

Biotenzidy lze rozdělit do následujících kategorií:

- Glykolipidy
- Lipopetidy a lipoproteiny
- Fosfolipidy
- Mastné kyseliny
- Polymerní látky

### 9.5.1 Glykolipidy

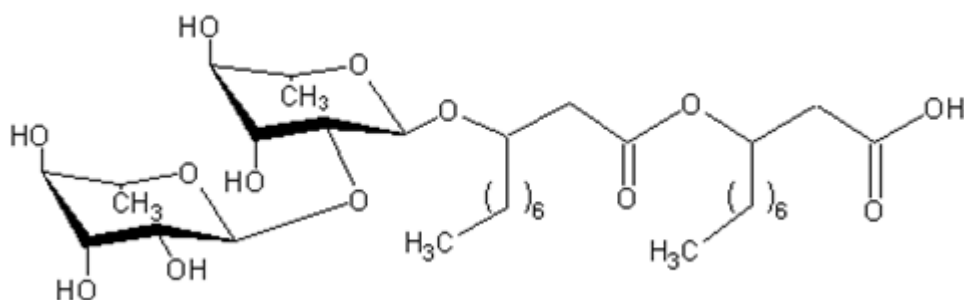
Glykolipidy představují nejvýznamnější skupinu biotenzidů, které jsou vzhledem ke svým fyzikálně-chemickým vlastnostem, biokompatibilitě a biodegradabilitě s úspěchem aplikovány v kosmetice a produktech osobní péče. Jedná se o sacharidy v kombinaci s alifatickými kyselinami s dlouhými řetězci nebo hydroxylalifatickými kyselinami. Mezi nejznámější a zároveň nejúčinnější glykolipidy patří rhamnolipidy, trehalolipidy u mykobakterií a sophorolipidy kvasinek.

#### Rhamnolipidy

Rhamnolipidy jsou složeny z jedné nebo dvou molekul rhamnózy a jsou vázány na molekuly hydroxylových mastných kyselin s různou délkou řetězce. Rhamnolipidy jsou produkovány rodem *Pseudomonas sp.*, nejznámější je *P. aeruginosa*, z něhož vzniká nejdůležitější komerční biotenzid, který je vhodný jak z aplikačního, tak ekonomického hlediska. Výsledné rhamnolipidy jsou schopny snížit povrchové napětí vody ze 72 mN m<sup>-1</sup> na 27 mN m<sup>-1</sup> s hodnotou CMC v rozmezí 110–150 mg l<sup>-1</sup>. Rhamnolipidy nejsou jen účinnými surfaktanty, ale vykazují také výborné antimikrobiální vlastnosti vůči houbám, bakteriím a dalším mikroorganismům.

Povrchové a biologické vlastnosti těchto tenzidů jsou využívány v mnoha zdravotnických aplikacích a kosmetickém průmyslu, které zahrnují například antacidy (přípravky proti překyselení žaludku), repelenty, přípravky proti akné a lupům, roztoky pro kontaktní čočky, deodoranty a zubní pasty. Všechny tyto produkty vyžadují tenzidy s dostatečnou povrchovou a emulgační aktivitou, která je klíčovým faktorem pro optimální konzistenci finálních výrobků. V kosmetice byla patentována řada produktů obsahujících rhamnolipidy, které jsou používány proti vráskám a stárnutí pleti. Výhodou je kompatibilita s pokožkou a extrémně nízký iritační potenciál.

Jedním z problémů týkajících se těchto látek je fakt, že *P. aeruginosa* patří mezi patogenní organismy. Jsou sice známy i další, nepatogenní druhy (*P. putida*, *P. chlororaphis*, *P. fluorescens*), které ovšem produkují mnohem menší podíl glykolipidů. Na Obr. 34 je znázorněna struktura rhamnolipidu se dvěma jednotkami rhamnózy.

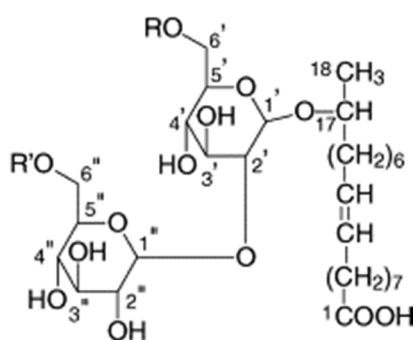


Obr. 34 Struktura rhamnolipidu

### Sophorolipidy

Sophorolipidy jsou složeny z hydrofilní části sophorózy a hydrofobního konce na bázi mastné kyseliny (Obr. 35). Zdrojem uhlíku při jejich produkci je glukóza. Tyto biotenzidy jsou získávány z kvasinek *Candida bombicola*, *Candida apicola*, a *Wickerhamiella domercqiae*. Fyzikálně-chemické vlastnosti těchto biotenzidů závisí na jejich chemické struktuře. Sophorolipidy jsou schopny redukovat povrchové napětí vody při teplotě 25°C ze 72 mN m<sup>-1</sup> na 35–60 mN m<sup>-1</sup> s hodnotou CMC v rozmezí 5–80 mg l<sup>-1</sup>. Hodnota CMC klesá s narůstající délkou alkylového řetězce. Podobně jako u rhamnolipidů byla u těchto látek prokázána antimikrobiální aktivita.

Sophorolipidy jsou aplikovány jako emulgátory, pěnicí činidla, solubilizátory, smáčedla a detergenty. Díky jejich biologické aktivitě jsou využívány jako aktivní složky v kosmetických produktech. Bývají obsaženy ve rtěnkách, balzámech na rty, očních stínech. Vykazují dobrou kompatibilitu s pokožkou a výborné zvlhčující vlastnosti. Sophorolipidy se také podílejí na hojení a obnově pokožky. Vzhledem k antimikrobiální povaze jsou součástí deodorantů, produktů proti akné, lupům.



Obr. 35 Struktura sophorolipidu

### Mannosylerythritol lipidy

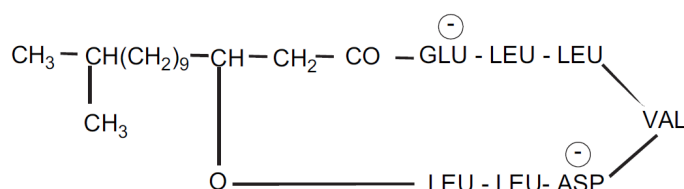
Tyto biotenzidy jsou známy svou výbornou povrchovou aktivitou. Mannosylerythritol lipidy mají nízkou kritickou agregační koncentraci a jsou vhodné jako emulgátory, dispergační činidla a detergenty. Snižují povrchové napětí vody na 33.8 mN m<sup>-1</sup> při hodnotě CMC 3.6 x 10<sup>-4</sup> M. Jejich HLB hodnota je 12.5. Jako

výše uvedené skupiny vykazují antimikrobiální aktivitu. Jsou využívány jako součást produktů proti stárnutí pleti.

### 9.5.2 Lipopeptidy a lipoproteiny

Jde o širokou skupinu povrchově aktivních látek, které jsou složeny z lipidů připojených k polypeptidovému řetězci. Jedním ze zástupců je surfaktin, který je používán jako antibiotikum. Jde o jeden z 24 typů antibiotik produkovaných Gram pozitivní bakterií *Bacillus subtilis*, obsahující 7 aminokyselin navázaných na karboxylové a hydroxylové skupiny kyseliny obsahující 14 uhlíků (Obr. 36). Surfaktin je schopen penetrovat do buněčných membrán všech typů bakterií. Minimální inhibiční koncentrace se pohybuje v rozmezí 12–50  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . Rozpustnost a povrchová aktivita surfaktinu závisí na poloze reziduí, ovšem je známo, že již při velmi nízkých koncentracích (0.005 %) je schopen snížit povrchové napětí ze 72  $\text{mN m}^{-1}$  na 27  $\text{mN m}^{-1}$ .

Tato skupina tenzidů má vzhledem ke svým antibakteriálním, antifungálním a antivirovým vlastnostem široké využití ve farmakologii.



Obr. 36 Struktura surfaktinu

### 9.5.3 Fosfolipidy

Několik typů bakterií a kvasinek produkuje velká množství biotenzidů během růstu na alkanech. Příkladem jsou *Acinetobacter* sp. a *Aspergillus* sp.

### 9.5.4 Polymerní látky

Mezi nejznámější polymerní biotenzidy patří emulsan, produkovaný *Acinetobacter calcoaceticus*, složený heteropolysacharidového řetězce, na němž jsou kovalentně navázány mastné kyseliny. Dalším příkladem je liposan, syntetizovaný *Candida lipolytica* a další komplexy polysacharid – protein.

## 9.6 Produkce biotenzidů

Na rozdíl od syntetických tenzidů, které jsou většinou připravovány z ropných zdrojů, jsou biotenzidy produkovány mikrobiálními fermentačními procesy. Mohou vznikat z různých živných substrátů, jako je glukóza, glycerol a oleje (např. parafinový, palmový olej).

Například rhamnolipidy lze vyprodukovat rodem *Pseudomonas* sp. s použitím media obsahujícího 3 % glukózy s výtěžkem 2.5 g  $\text{l}^{-1}$ . Vyšší koncentrace glukózy by byly nevhodné vzhledem k nadměrnému

pěnění. Rhamnolipidy jsou pak z živného media extrahovány adsorpcí a následně promývány methanolem. Následuje čištění, např. prostřednictvím iontové výměnné chromatografie.

Mikroorganismy, produkující biotenzidy, lze rozdělit do tří kategorií:

- Mikroorganismy produkující biotenzidy výhradně během růstu na alkanech (např. některé kmeny *Arthrobacter* sp., *Corynebacterium* sp. a *Nocardia* sp.).
- Mikroorganismy produkující biotenzidy jak na alkanech, tak na ve vodě rozpustných sloučeninách. Nejznámějším příkladem je *Pseudomonas aeruginosa*, který produkuje rhamnolipidy.
- Mikroorganismy produkující biotenzidy výhradně během růstu na ve vodě rozpustných sloučeninách. Jde například o *Bacillus subtilis* produkující surfaktin.

Produkce biotenzidů je ovlivněna řadou faktorů, jako je zdroj uhlíku, dusíku či vnějším prostředím. Z faktorů vnějšího prostředí má význam převážně teplota, pH či přítomnost kyslíku. Podstatnou roli hraje také fáze růstového cyklu a typ živného média. Například použití laktózy namísto glukózy jako zdroje uhlíku může vést ke zvýšené tvorbě biotenzidů. Aby bylo možno efektivně produkovat a aplikovat biotenzidy ve větším měřítku, je nutno zaměřit se na snížení nákladů spojených s jejich výrobou a čištěním.

## 9.7 Analýza biotenzidů

Biotenzidy lze detekovat prostřednictvím různých experimentálních metod, přičemž cílem je nalézt látky s požadovanými fyzikálními a chemickými vlastnostmi (vysoká povrchová aktivita, nízká hodnota CMC, dobrá rozpustnost a aktivita v širokém rozmezí pH). Důležitým faktorem je také ekonomika procesu, tzn. nalezení takových bakteriálních kmenů, které zajistí vysoké výtěžky biotenzidů.

Mezi metody, využívané pro detekci biotenzidů, řadíme například:

- Měření povrchového napětí – např. Wilhelmyho metoda, stalagmetrie
- Mikrodestičkový test – umožňuje kvalitativně stanovit povrchové aktivity jednotlivých kmenů. Při testu je využívána mikrotitrační destička, v níž se sledují změny v optickém zakřivení vzorku. Pokud je přítomen tenzid, dochází vlivem vyššího smáčení u okrajů jednotlivých jamek k většímu zakřivení menisku.
- CTAB (cetyltrimetylamonium bromid) agarový test – založen na kultivaci testovaných kmenů na speciálním agaru s obsahem kationického tenzidu CTAB a methylenové modři. V případě produkce biotenzidů dochází ke změně barvy ze světlé na tmavě modrou. Tento test je vhodný především pro detekci extracelulárních glykolipidů.
- Test emulgační aktivity
- Test penetrace

## Shrnutí

Biotenzidy jsou amfifilní povrchově aktivní látky, které jsou produkovány různými mikroorganismy za specifických podmínek. Patří sem nízkomolekulární glykolipidy a lipopeptidy, které účinně snižují povrchové a mezifázové napětí. Vysokomolekulární látky zahrnují například polysacharidy, proteiny a lipoproteiny. Biotenzidy jsou výborné emulgátory, smáčedla a pěnicí činidla a v porovnání s chemicky

produkovanými tensidy mají řadu výhod, jako je lepší biodegradabilita, dobrá biokompatibilita, nižší toxicita. Určité typy biotenzidů vykazují také vysokou antimikrobiální aktivitu. Biotenzidy jsou aplikovány v procesech bioremediace, v zemědělství, potravinářském průmyslu, farmacii a kosmetice.

### Pojmy k zapamatování

- Biotenzidy
- Glykolipidy, lipopetidy, lipoproteiny, fosfolipidy
- Biodegradabilita, biokompatibilita
- Bioremediace

### Kontrolní otázky

44. *Charakterizujte biotenzidy.*
45. *Jak se dělí mikroorganismy produkující biotenzidy?*
46. *Uveďte příklady nízkomolekulárních biotenzidů.*

## 10 Tenzidy v procesu detergence

**Studijní cíle:** Kapitola představuje nejvýznamnější aplikaci tensidů, což jsou detergenty a proces detergence. Student získá informace o rozdělení detergenčních přípravků a složení jednotlivých typů s důrazem na obsažené povrchově aktivní látky.

**Klíčová slova:** Detergent, detergence, nečistoty, buildery, bělicí činidla

**Potřebný čas:** 150 minut

Je zřejmé, že tensidy představují jedinečnou skupinu chemických sloučenin s širokým využitím v mnoha průmyslových odvětvích. Lze konstatovat, že dominují aplikace v detergenčních prostředcích a produktech pro osobní hygienu, kde jsou hlavními složkami alkyl benzen sulfonáty, alkohol ethoxyláty, sulfáty a éter sulfáty. Tenzidy zde usnadňují proces čištění a mytí díky jejich schopnosti snižovat povrchové napětí kapalin.

### 10.1 Proces detergence

Detergence, tj. mytí a čištění, představuje velmi komplexní proces, který zahrnuje řadu mezifázových efektů. Důležitými faktory jsou typy povrchů, které mají být čištěny (pevné, textilní, části těla), povaha nečistot, které je třeba odstranit a složení detergenční lázně.

Hlavní kroky detergentního procesu jsou následující:

- Smáčení substrátu, který má být čištěn
- Interakce detergentu s nečistotou
- Odstranění nečistoty z povrchu substrátu
- Stabilizace nečistoty v detergentní lázni

Všechny uvedené procesy probíhají postupně nebo současně a závisí na mnoha mezifázových parametrech.

### 10.1.1 Typy nečistot

Obečně mohou být nečistoty pevné nebo kapalné konzistence (většinou se vyskytují kombinace obou forem). Kapalné nečistoty, které mohou obsahovat kožní tuk (sebum), mastné kyseliny, minerální a rostlinné oleje, mastné alkoholy a kapalné složky obsažené v kosmetických materiálech, bývají obecně odstraňovány tzv. „**roll-up mechanismem**“, kdy je kapka nečistoty postupně „sbalena“ a odplavena.

Pevné nečistoty mohou obsahovat buď organické pevné látky, jako jsou minerální a rostlinné vosky, které mohou být zkapalněny působením tepla nebo pomocí různých aditiv, anebo různorodé materiály, jako je uhlík, oxid železitý, částice jílu, které nemohou být zkapalněny. U prvního uvedeného typu se nejdříve provede zkapalnění a následně se aplikuje roll-up mechanismus, druhé jsou odstraňovány prostřednictvím **odpudivých elektrických potenciálů** na povrchu nečistoty a substrátu.

Nečistoty lze rozdělit do následujících skupin:

- ve vodě rozpustné materiály: anorganické soli, cukr, močovina, pot
- tuky: živočišné a rostlinné povahy, sebum (kožní tuk), minerální oleje, vosky
- bělitelná barviva: ovoce, zelenina, víno, káva, čaj
- pigmenty: oxidy kovů, uhličitany, křemičitany, saze
- bílkoviny: z krve, mléka, vajec
- sacharidy: škrob

## 10.2 Detergenty a jejich složení

**Detergent** je chemická látka určená k čištění, jehož funkcí je zajistit odstranění nežádoucího materiálu z povrchu, například nečistoty z textilních vláken, zbytků jídel z nádobí, a dispergovat a stabilizovat tento odstraněný materiál v objemové fázi roztoku (v lázni). Tyto schopnosti vyplývají nejen ze složení detergentů a vlastností použitých tenzidů, ale i charakteru dalších složek, které se účastní detergentního procesu, tj. vlastností povrchu, povaze čisticí lázně a nečistot.

Detergenty jsou komplexní směsi látek, které se podílejí na pracím procesu. Složení detergentů je uzpůsobeno tak, aby byl zajištěn maximální čistící efekt.

Obsahují:

1. **aktivní složku** (tenzidy), která zajišťuje dokonalé smáčení nečistoty na povrchu substrátu, odstraní nečistotu z povrchu a zabrání opětovnému usazení nečistot;
2. **aktivační přísady**, které změkčují vodu a zvyšují tak účinnost tenzidů, napomáhají udržovat smočenou uvolněnou nečistotu v prací lázni (ochranné koloidy) a udržují konstantní hodnotu pH prací lázně (alkalická 7.4 – 9.4);
3. **pomocné přísady**, které zajišťují kvalitu pracího procesu. Patří sem opticky zjasňující prostředky, inhibitory koroze (snižují korozivní účinky na materiál pračky), antistatické látky, mikrobicidní látky, parfémové a barviva.

Složení běžného detergenčního přípravku ve formě prášku je uvedeno v Tab. 18. Z tohoto příkladu lze konstatovat, že tenzidy jsou obsaženy zhruba ze 20 % hm., dalšími významnými složkami jsou buildery a plniva. V menším množství jsou pak zastoupeny další přídavné látky.

**Tab. 18 Příklad složení běžného práškového detergentu**

| Složka                        | % hm. |
|-------------------------------|-------|
| Voda                          | 3-15  |
| Tenzidy                       | 15-25 |
| Builder                       | 20-55 |
| Plnivo (síran sodný)          | 20-45 |
| Opticky zjasňující prostředky | 0-0.8 |
| Bělicí látky                  | 0-25  |
| Polymery                      | 0-6   |
| Enzymy                        | 0-1   |

### 10.2.1 Tenzidy

Tenzidy patří mezi nejběžnější složky detergenčních přípravků. Jejich primární funkcí je modifikovat vlastnosti rozhraní mezi dvěma fázemi za účelem dosažení disperze jedné fáze do druhé. V prostředcích pro čištění tenzidy zajišťují smáčení povrchu a snížení mezifázového napětí mezi nečistotou a vodou, takže nečistota může být odstraněna z povrchu substrátu a dispergována ve vodné fázi.

Do roku 1940 byly detergenty založeny výhradně na sodných nebo draselných solích mastných kyselin s řetězcí obsahujícími 12 až 20 uhlíků. V pozdních 40. letech se začaly vyrábět syntetické tenzidy z ropných zdrojů, což odstartovalo výrobu tzv. „soap-free“ syntetických detergentů, které se ukázaly být mnohem efektivnějšími pro čištění při nižších teplotách a ve tvrdé vodě.

Většinou část v detergenčních produktech představují anionické tenszidy. V současnosti jsou pro výrobu detergentů nejčastěji využívány lineární alkyl benzen sulfonáty (LAS), alkyl sulfáty (AS), alkyl etoxy sulfáty a alkyl éter ethoxyláty. Také se využívají alkyl polyglykosidy, alkylglukosamidy a methyl ester sulfonáty. Pro systémy, které neobsahují jako kontinuální vodnou fázi, byla vyvinuta řada speciálních tenszidů (např. na bázi polydimethylsiloxanu). Nejčastěji využívané typy tenszidů v detergenčních prostředcích jsou uvedeny v Tab. 19.

**Tab. 19 Běžné tenszidy anionického typu využívané v detergentech**

| Tenzid                         | Vzorec                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lineární alkyl benzen sulfonát | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$  $\text{SO}_3\text{Na}$                  |
| Parafinsulfonát                | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$  $\text{SO}_3\text{Na}$                  |
| Alkyl éter sulfát              | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x\text{SO}_3\text{Na}$                                                                                              |
| Mýdlo                          | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$                                                                                                                                  |
| Methyl ester sulfonát          | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$  $\text{SO}_3\text{Na}$ |

LAS je využíván pro své nízké náklady a vysokou výkonnost vůči různým typům nečistot. Je snadno zpracovatelný, jak v práškových, tak v kapalných detergenčních prostředcích. Je poměrně stálý vůči oxidaci a vůči kyselému i alkalickému prostředí. Mezi jeho nevýhody patří fakt, že je poměrně citlivý na tvrdou vodu a není příliš příznivý pro kontakt s pokožkou, což znemožňuje jeho použití v určitých produktech (detergenty na mytí nádobí).

Dalšími anionickými tenszidy, které jsou často součástí detergentů, jsou sulfáty. Příkladem je alkohol éter sulfát, který je více odolný vůči tvrdé vodě než LAS. Také je účinnější při nižších teplotách v porovnání s ostatními tenszidy a obzvláště dobře se osvědčil při čištění mastných skvrn. Často je využíván jako kosurfaktant v kombinaci s LAS.

Druhou hlavní skupinou tenszidů aplikovaných v detergenčních přípravcích jsou neionické tenszidy, u kterých lze sledovat řadu výhod v porovnání s látkami anionickými. Jsou odolnější vůči tvrdé vodě a lépe fungují při odstraňování mastných nečistot. Navíc jsou v porovnání s předchozí skupinou kompatibilnější s enzymy. Zástupcem jsou alkohol ethoxyláty, které mohou aplikovány jak v práškových, tak v kapalných detergentech. S výhodou se využívá jejich synergického efektu v kombinaci s anionickými tenszidy.

V závislosti na požadavcích lze využít látky s různou délkou uhlíkového řetězce a množstvím ethylenoxidových skupin.

Kationické tenzidy nejsou při procesu detergentce aplikovány samotný čistící účinek vzhledem k tomu, že většina pevných nečistot nese negativní povrchový náboj a v přítomnosti kationických látek by pak docházelo ke specifické adsorpci (hydrofobní část směrem do čistící lázně), nevhodné pro proces detergentce. Tato orientace molekul kationických tenzidů způsobuje hydrofobizaci povrchu a následné snížení statického náboje. Této vlastnosti je využíváno v avivážních prostředcích s cílem změkčení vláken. Přesto je možno nalézt malá množství těchto látek v běžných pracích přípravcích obsahujících jako základ anionické tenzidy, čímž vznikají tzv. pseudo-neionické tenzidy se zlepšeným účinkem vůči mastným nečistotám.

### Vztah mezi strukturou tenzidů a účinnou detergentní schopností

Struktura tenzidu (tzn. povaha a umístění hydrofilní skupiny a délka hydrofobního řetězce) hraje klíčovou roli pro jeho úspěšnou aplikaci v detergentním procesu. Obecně platí, že:

- detergentní schopnost tenzidu roste s délkou hydrofobního řetězce v molekule (v rámci zajištění dostatečné rozpustnosti);
- efektivnější jsou tenzidy s přímými hydrofobními řetězci;
- sloučeniny s hydrofilní částí umístěnou na konci řetězce mají lepší detergentní vlastnosti;
- u neionických tenzidů platí, že optimálního detergentního účinku je dosaženo, pokud bod zákalu daného tenzidu je právě nad pracovní teplotou roztoku;
- u neionických tenzidů ethylenoxidového typu vede zvýšení délky polyethylenoxidového řetězce často ke snížení detergentní účinnosti.

### 10.2.2 Buildery

Primární funkcí builderů je snižování obsahu vícemocných iontů, především iontů vápníků  $\text{Ca}^{2+}$  a hořčíku  $\text{Mg}^{2+}$  ve vodě, čímž jsou významně redukovány škodlivé efekty tvrdé vody na proces praní a čištění. Vápenaté a hořečnaté ionty totiž reagují s tenzidy za vzniku nerozpustných komplexů. Kromě toho buildery obecně slouží ke zlepšení prací účinnosti tenzidů, dále zvyšují pH prací lázně, čímž usnadňují proces odstraňování nečistot, a také zabraňují jejich zpětnému usazování.

Snižování tvrdosti vody může probíhat buď komplexačním mechanismem nebo prostřednictvím výměny iontů. Tudíž mezi látky snižující obsah vícemocných iontů patří jednak **ve vodě rozpustná komplexační činidla**, jednak **pevné iontoměniče**. Jako vodorozpustná činidla jsou používány polyfosfáty (trifosfát pentasodný), polykarboxyláty sodné a citran sodný. Nerozpustné iontoměniče jsou převážně zeolity (hlinitokřemičitany sodné), vážou vápník prostřednictvím iontové výměny.

### Fosfáty

Fosfáty byly považovány za jedny z nejúčinnějších změkčujících látek kombinujících vysokou účinnost, nízkou toxicitu a relativně nízké náklady. Výhodou je také jejich kompatibilita s velkým množstvím zpracovatelských metod a forem produktů, což je předurčuje k použití do detergentů práškových, kapalných i do typů pracích kostek.

Od konce devadesátých let minulého století se ale použití fosfátů v řadě zemí omezilo, a to z ekologických důvodů. Tyto látky jsou totiž zdrojem fosforu, který má podstatný význam pro rozvoj eutrofizace - jednoho z nejzávažnějších vodohospodářských problémů. Pokud budou ve všech čistírnách odpadních vod funkční stupně pro zadržování fosforu, lze o jeho používání znovu diskutovat. Z uvedených ekologických důvodů jsou fosfáty stále více nahrazovány zeolity popřípadě jejich kombinací s polykarboxyláty, případně citráty s akrylovými polymery a kopolymery.

## **Zeolity**

Nejčastěji používanou látkou nahrazující fosfáty je Zeolit A, což je syntetický hlinitokřemičitan, vyráběný z hliníku a alkalického křemičitanu sodného. Jeho specifická struktura umožňuje výměnu původních sodných iontů za kationty vápníku z detergenční lázně. Zeolity jsou ovšem méně účinné než některé fosfáty (např. nejznámější tripolyfosfát sodný), a to z důvodu nižší kapacity pro vázání vápenatých iontů a neschopnosti vázat ionty hořčíku. Z ekologického hlediska jsou sice méně závadné a na rozdíl od fosfátů je lze zachytit v mechanickém stupni čištění v čistírnách odpadních vod, ale přesto mají jisté nedostatky. Zeolity jsou totiž nerozpustné, což má za následek navýšení pevných odpadů v životním prostředí.

## **Uhličitany**

Uhličitany se často kombinují se zeolity. Odstraňují vápenaté ionty za tvorby uhličitanu vápenatého, přičemž vzniklá sraženina může způsobit vznik krust na tkaninách, což má za následek „drsný“ pocit při nošení a ošumělý vzhled. Výhodou těchto látek ovšem je, že nejsou drahé a jsou bezpečné pro životní prostředí.

## **Křemičitany**

Křemičitany slouží v detergenčních prostředcích mnoha účelům. Například mohou vytvářet ochranný film na částech zařízení pračky, který zamezuje korozi. Jsou také aplikovány jako pomůcka pro zpracování jak fosfátových, tak bezfosfátových práškových detergentů. Slouží i jako poměrně levný ko-builder. V zeolitových systémech jsou nízké koncentrace silikátů přidávány za účelem minimalizace tvorby nerozpustných komplexů se zeolitem.

## **Polykarboxyláty**

Tyto složky detergenčních přípravků jsou obecně využívány jako ko-buildery v zeolitových systémech. Ve funkci primárního builderu nejsou využívány z důvodů vysokých nákladů. Nevýhodou je i omezená biodegradabilita.

Mezi další látky, které mohou být aplikovány jako buildery, patří fosfonáty a citráty, které jsou lépe biologicky odbouratelné, jsou však účinné pouze při pracích teplotách do 60° C, proto se nehodí do univerzálních pracích prášků. Obecně zesilují odpudivé síly mezi nečistotou a vláknem, čímž zlepšují působení tenzidu a stabilizují uvolněnou špínu.

### 10.2.3 Chelatační činidla

Chelatační činidla bývají obsaženy v detergenčních přípravcích za účelem odstranění kovových iontů (např. měď, železo, mangan), které mohou mít negativní účinky na účinnost dalších složek (odbarvení textilií, destabilizace bělicích prostředků), tudíž i na celý proces detergence. Příkladem chelatačních činidel jsou kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) a glukonát sodný.

### 10.2.4 Bělicí činidla

Bělicí činidla jsou běžnými složkami pracích a čisticích přípravků, přičemž jejich úkolem je odstranit barevné nečistoty (skvrny od kávy, vína, ovoce, zeleniny) procesem oxidace. Bělicí látky mohou být na bázi chloru, peroxidu, může se jednat o tzv. aktivované peroxidové systémy anebo kovové katalyzátory. První skupina látek bývá využívána v některých typech práškových abrazivních čističích pevných povrchů a v produktech pro automatické mytí nádobí. Peroxidové bělicí látky jsou založeny buď přímo na bázi peroxidu vodíku, nebo příslušného prekursoru. Aktivované peroxidové systémy využívají tzv. aktivátor pro vznik peroxokyselinového bělicího činidla *in situ*.

Mezi nejběžnější bělicí činidla patří tetrahydrát a monohydrát perboritanu sodného, a perkarbonát sodný. Proces bělení vyžaduje vyšší teploty, okolo 80 až 90 °C. Při nižších teplotách bělicí schopnost těchto látek podstatně klesá, proto se kombinují s tzv. aktivátory bělení (např. tetraacetyلهthylendiamin, TAED). Ten vytváří v prací lázni peroctové radikály, které jsou při středních teplotách účinným oxidačním a dezinfekčním činidlem. Začlenění aktivátoru bělicího činidla vede k účinnému odstraňování špíny při 40-50°C.

### 10.2.5 Dispergační polymery

Dispergační účinek těchto látek hraje významnou roli při prevenci proti redepozici nečistoty na substrát. Obecně jsou v detergentech využívány dva typy polymerních dispergačních činidel – polymery obsahující ionické nabitě skupiny a neionické polymery. Typickým příkladem první skupiny jsou homopolymery akrylové kyseliny a kopolymery kyseliny akrylové a maleinové, které jsou aplikovány v recepturách pracích přípravků. V těchto produktech je využíván i další anionický polymer, karboxymethylcelulóza (CMC). V posledních letech se rozvíjí snaha o přípravu biodegradabilních dispergačních činidel. Jako příklad lze uvést polyaspartát připravený katalytickou kondenzací kyseliny polyasparagové a funkční polysacharidy. Neionické polymery zahrnují například polyethylenglykol a polyvinylalkohol.

### 10.2.6 Rozpouštědla

Výběr rozpouštědla pro detergenční přípravek závisí na povaze obsažených aktivních látek, finální aplikaci produktu a ekonomické stránce. Převládajícím rozpouštědlem ve většině přípravků pro domácnost a pro průmyslové čištění zůstává voda. Obecně platí, že přípravky na bázi vody jsou méně toxické, jsou šetrnější k životnímu prostředí, levnější, prokazují lepší kompatibilitu s povrchem a snadnější praktickou manipulaci. Problémem je, že většina aktivních látek obsažených v detergentech, je ve vodě hůře rozpustná, takže je nutná přítomnost dalšího rozpouštědla nebo hydrotropu. Příkladem

takových látek jsou např. ethanol, glycerol, a 1,2-propandiol, xylen sulfonát sodný, toluen sulfonát sodný a kumen sulfonát sodný.

V některých aplikacích může být přítomnost vody nežádoucí, např. v případě suchého čištění jemných textilií, jako je hedvábí a vlna. Další oblastí je čištění některých kovových částí a elektronických obvodových desek. V těchto případech jsou využívána rozpouštědla jako např. terpeny a dvojsytné estery.

### **10.2.7 Speciální přídatné látky**

Rozšiřují použití pracích prostředků v těch případech, kde běžné prostředky selhávají. Jejich použití v detergenčním přípravku závisí na požadované aplikaci a vlastnostech finálního produktu.

#### **Enzymy**

Enzymy jsou bílkoviny přírodního původu. Jde v podstatě o přírodní katalyzátory, které jsou účinné pro rozpad velkých organických molekul a tak zlepšují účinnost čištění detergentu. Přidávají se z důvodu odstranění jinak špatně čistitelných skvrn pomocí katalytického štěpení. Tyto enzymy jsou tedy za určitých teplot schopné vyčistit skvrny od krve, vajíček, mléka, omáček a kakaa. Nejčastěji využívanými jsou proteázy, které štěpí bílkoviny. Dále jsou aplikovány amylázy (štěpí škrob), lipázy (štěpí tuky) a celulózy (štěpí celulózu).

#### **Antiredepoziční přísady**

Antiredepoziční látky mají za úkol zabránit zpětnému usazování odstraněné nečistoty na prané tkanině. Tento proces může probíhat pomocí činidel zabraňujících zpětnému usazení špíny adsorpcí na textilií (karboxymethylcelulóza) nebo pomocí činidel zabraňujících zpětnému usazení špíny v pracím roztoku (polykarboxyláty, silikáty, fosfáty). Platí, že odpuzující síly mezi špínou a substrátem se zvyšují v alkalickém prostředí.

#### **Opticky zjasňující látky**

Tyto přísady zlepšují vzhled bílých povrchů (bavlněných tkanin) absorbováním neviditelného ultrafialového (UV) záření o vlnové délce 340 až 400 nm, které „přemění“ na viditelné světlo o vlnové délce 415 až 466 nm. Bílé tkaniny jsou pak vizuálně „bělejší“. Mezi běžně používané optické zjasňovače patří deriváty 4,4-diaminostilben-2,2-disulfonové kyseliny.

#### **Regulátory pěnovosti**

V některých kosmetických přípravcích, jako jsou tekutá mýdla na ruce a šampony, je žádoucí tvorba kvalitní stabilní pěny. Většina tenzidů je sice schopna vytvářet velké množství pěny, ovšem při kontaktu s nečistotou se tento efekt podstatně snižuje. Proto jsou do některých prostředků přidávány tzv. „posilovače“ pěny. Například proteiny prokázaly zvýšenou pěnovost u některých systémů, zejména v potravinářských aplikacích. Další stabilizátory pěn jsou např. alkanolamidy (obzvláště mono a

diethanolamidy), které se používají v přípravcích na mytí nádobí a šamponech. Mohou se používat i zesilovače pěn na polymerní bázi.

Existují i aplikace, kde je větší množství pěny nežádoucí (například při automatickém praní). V těchto případech se k detergentům přidávají odpěňovací činidla, která buď zcela zabrání vzniku pěny nebo urychlí rozpad pěny již vytvořené. Běžně jsou používány alkyl etoxylované neionické tenzidy, dále např. hydrofobní částice na bázi siliky.

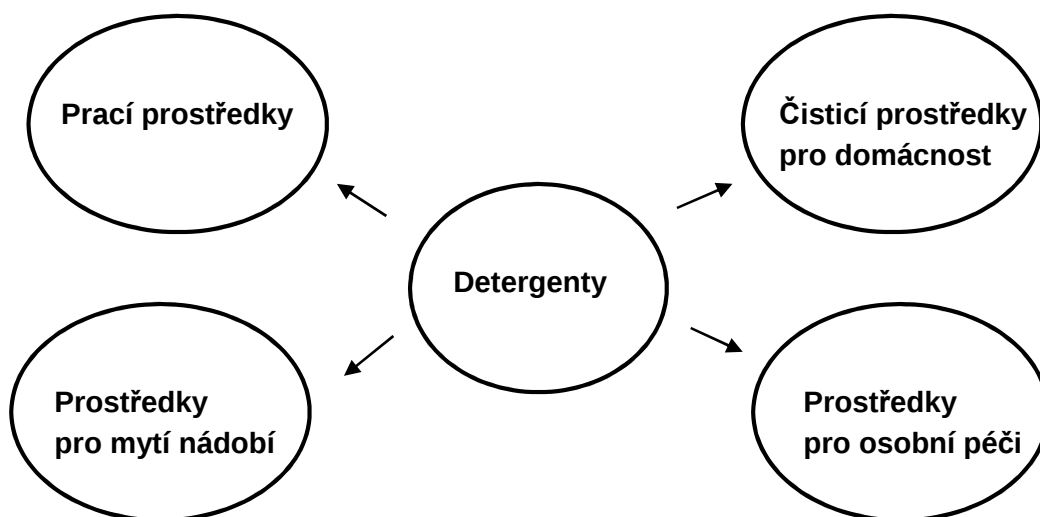
### Zahušťovadla

Zahušťující látky modifikují reologické vlastnosti tak, aby odpovídaly příslušné aplikaci. Například se zahušťují gelové přípravky do praček, za účelem lepší dispergace pevných částic, které by se jinak separovaly z kapalné fáze. Zahuštění lze provést přidávkem anorganických elektrolytů, např. NaCl, jílu (laponit, hectorit) nebo vysokomolekulárních polymerních látek na bázi karboxymethylcelulózy. Úspěšně se využívají polakrylátové polymery (Carbopol).

Další látky, které mohou být obsaženy v detergentním přípravku, jsou avivážní prostředky (zlepšení vláčnosti, poddajnosti), parfémy (dodávají vůni), látky upravující pH (jsou používány zásadité látky jako např. uhličitan sodný, které příznivě ovlivní botnění vlákna a tím zvýší účinnost detergentního procesu), plnicí přísady (např. síran sodný).

## 10.3 Typy detergentů

Detergenty celkově zahrnují prostředky na praní (a to ve formě prášků, kapalin, tablet, kostek), dále široké spektrum čisticích prostředků, jak pro domácnosti, tak pro průmyslové aplikace, a také čisticí kosmetické prostředky, jako jsou tělové, vlasové šampony, kondicionéry, zubní pasty (Obr. 37).



Obr. 37 Typy detergentů

### 10.3.1 Prací prostředky

Tyto detergenty se mohou dále dělit na tzv. „silné“ prostředky, speciální detergenty a pomocné prací prostředky. Mohou být dodávány ve formě běžných prášků, granulí, tablet, kostek, v kapalném stavu i ve formě past.

#### A) Silné detergenty

Skupina silných detergentů představuje klasické prací přípravky, které jsou vhodné pro všechny typy prádla a všechny prací teploty. Mezi různými formulacemi existují zásadní rozdíly v závislosti na konceptu produktu, výrobním procesu, místních normách a nařízeních, úrovni kvality.

#### Prací kostky

Do této skupiny patří mýdlové kostky, které byly do konce 19. století jediným dostupným pracím prostředkem. Dále jsou zde zahrnuty později vyvinuté syndetové kostky, které obsahují syntetické detergenty (konec 1. poloviny 20. století). Existují také kombinace obou typů, které jsou známy pod názvem „combo“ kostky.

Mýdlové kostky jsou na bázi zmýdelněného živočišného tuku nebo rostlinného oleje, obsaženým tenzidem je tedy pouze mýdlo. Výběr surovin (tuků a olejů) závisí na lokální dostupnosti. Přípravky mohou obsahovat další ingredience, jako například parfémy, pigmenty, jíly, kalcinovanou sodu a silikáty. Kvalita finálního produktu závisí na použitém oleji. Mýdlové kostky jsou obecně šetrnější vůči pokožce.

Syndetové přípravky obsahují podobné ingredience jako práškové detergenty, tzn. tenzidy, buildery, optické zjasňovače, antiredepoziční činidla a parfémy. Kromě toho ovšem v nich musí být přítomny další látky, a to různá pojiva a tvrdidla, aby byla dosažena požadovaná úroveň konzistence a mechanické odolnosti při použití. Syndetové kostky jsou účinnější než mýdlové kostky, zejména ve tvrdé vodě.

V kombinovaných produktech je podstatná část anorganických plniv, která je běžně použita u syndetových přípravků, nahrazena mýdlem. Výsledná směs tedy kombinuje výhody obou předchozích přípravků a zlepšuje vlastnosti finálního produktu.

#### Prací prášky

Ve většině zemí představují práškové detergenty největší podíl na trhu. Prášky jsou využívány jak pro ruční, tak pro automatické praní. Prášky se mohou dělit do dvou kategorií – konvenční práškové detergenty (mají nízkou objemovou hustotu, 0.2 až 0.5 g/ml) a kompaktní prášky (mají vysokou objemovou hustotu, 0.5 až 1.5 g/l), které byly vyvinuty na počátku 90. let.

Kompaktní prací prášky v současné době zaznamenávají velký rozvoj, přičemž důvodem je ochrana životního prostředí. Tyto prostředky poskytují díky vylepšené kombinaci účinných látek srovnatelnou prací účinnost jako u běžných prášků, ovšem v mnohem menším objemu. To znamená, že se sníží množství chemikálií spotřebované na jeden prací cyklus, šetří se suroviny na výrobu, také se snižuje množství obalových materiálů a energie potřebná pro přepravu. Další výhodou je, že kompaktní prášky neobsahují fosfáty (viz Kapitola 7).

Srovnání složení konvenčního a kompaktního produktu je uvedeno v Tab. 20. Z tabulky je zřejmé zejména rozdíl v obsahu plniv, přičemž u konvenčního prostředku je tato hodnota v podstatě dvojnásobná.

**Tab. 20 Příklad složení konvenčního a kompaktního pracího prášku**

| <b>Složky</b>                    | <b>Konvenční prací prášek (% hm.)</b> | <b>Kompaktní prací prášek (% hm.)</b> |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Voda                             | 3–15                                  | 3–10                                  |
| Tenzidy                          | 15–25                                 | 10–40                                 |
| Builder                          | 20–55                                 | 30–55                                 |
| Plniva                           | 20–45                                 | 0–20                                  |
| Zjasňující prostředky            | 0–0.8                                 | 0–0.5                                 |
| Bělicí činidla                   | 0–25                                  | 0–25                                  |
| Polymery                         | 0–6                                   | 0–5                                   |
| Enzymy                           | 0–1                                   | 0–2                                   |
| Příspěvky pro úpravu konzistence | 0–1                                   | 0–2                                   |

## Tablety

Tato forma byla na evropský trh uvedena v roce 1997, ovšem s jejím vývojem bylo nutno zavádět i nové ingredience jako např. dezintegrátory pro rychlé „rozmělnění“ aktivních látek.

## Kapalné prací prostředky

Kapalné detergenty v porovnání s konvenčními prášky a kostkami patří mezi novější přípravky a jejich používání se v současné době značně rozšiřuje. Lze je dále dělit na strukturované a nestrukturované. Nestrukturované jsou obvykle řidší, jednofázové, čiré kapaliny. Jde o homogenní systémy s malými kulatými micelami, které jsou příliš malé na to, aby ovlivnily rozptyl světla roztoku a tudíž se produkt jeví jako transparentní. Viskozita se pohybuje od 0.05 Pa.s do maximálně 1 Pa.s. Strukturované produkty jsou typicky hustší a neprůsvitné. Jsou to heterogenní systémy obsahující tenzidy, buildery a další složky. Tenzidy zde tvoří lamelární struktury, které mění rozptyl světla a jsou tedy zodpovědné za výsledný neprůsvitný vzhled. Viskozity se pohybují od 1.5 do 10 Pa.s.

Do této skupiny se řadí i novější formy v podobě gelových koncentrátů o vyšších viskozitách, které jsou výkonnější zejména v procesu tzv. předúpravy skvrn. Dále jsou používány tzv. tekuté tablety (sáčky), které jsou pro spotřebitele výhodné z pohledu dávkování. Kapalina je uzavřena ve vodorozpustném filmu, který je např. na bázi polyvinylalkoholu.

## **B) Speciální detergenty**

Tato skupina zahrnuje produkty pro jemné a barevné prádlo, které neobsahují bělicí a zjasňující činidla. Do většiny je přidávána celuláza, do některých přípravků jsou také zahrnuty inhibitory přenosu barviva. Patří sem také detergenty pro vlněné oděvy a záclony, u nichž je nutný program praní za speciálních podmínek (nižší teploty, kratší čas), a pro ruční praní. Detergenty pro vlnu mohou obsahovat místo anionických látek kombinaci kationických a neionických tenzidů. Kationické látky účinkují jako změkčovače a napomáhají udržovat měkkou a načechranou vlnu.

## **C) Pomocné prací prostředky**

Pomocné prací prostředky zahrnují pomůcky pro tzv. předúpravu a pro následnou úpravu (změkčovače tkaniny, pomůcky pro rychlejší schnutí, pomůcky pro regeneraci tkaniny po sušení v sušičkách, odstraňovače pachů).

### **10.3.2 Prostředky pro mytí nádobí**

Prostředky na mytí nádobí se dělí na prostředky pro ruční a automatické mytí. Oba produkty se zásadně liší v jejich složení a způsobech dávkování. Detergenty pro ruční mytí s bohatým obsahem tenzidů vykazují neutrální nebo slabě kyselé pH (z důvodu v podstatě denního kontaktu s pokožkou) a jsou převážně dodávány v tekuté formě, zatímco pevné přípravky pro automatické myčky produkují silně alkalické roztoky. Kromě „jednoduchých“ přípravků na trhu existují i přípravky 2v1 a 3v1, které kromě samotné čisticí složky obsahují i další přísady (např. pomůcky pro oplachování).

#### **A) Detergenty pro ruční mytí**

Jsou to vodné roztoky různých směsí tenzidů a dále obsahují aditiva, jako jsou parfémy, barvicí činidla a pomocné přípravky, např. pro úpravu viskozity. Na rozdíl od kapalných pracích přípravků neobsahují buildery a alkalické anorganické soli. Důležitými faktory u těchto přípravků je kromě samotného čisticího účinku i podíl na hygieně a kompatibilita s pokožkou. Pro spotřebitele hraje roli i příjemná vůně, snadnost oplachování, pohodlné balení, dobrá cena a v neposlední řadě má podstatný význam i biodegradabilita.

Primární funkcí prostředku pro mytí nádobí ovšem zůstává odstranění nečistot. Tento proces může probíhat několika mechanismy, tzv. „roll-up“ mechanismem (nebo také „odrolováním“ nečistot), emulzifikací, přímou solubilizací a tvorbou mikroemulzí nebo kapalných krystalických fází. Existuje řada metod pro vyhodnocení čisticího, resp. odmašťujícího účinku detergenčních přípravků. Jednou z nich je namáčecí test, kdy je odmaštění vyhodnoceno prostřednictvím hmotnostního rozdílu získaného zvážením znečištěného povrchu před a po namočení do testovaného přípravku. Součástí další metodologie je aplikace mastné nečistoty na skleněné destičky, které jsou následně opakovaně ponořovány do detergenčního prostředku; účinnost odstranění mastnoty je opět stanovena rozdílem hmotností.

## **Používané tenzidy**

Mezi nejběžnější povrchově aktivní látky používané v přípravcích pro ruční mytí nádobí patří anionické tenzidy, menší podíl tvoří tzv. sekundární tenzidy – neionické a zwitterionické. Existuje řada parametrů, které napovídají o účinku tenzidů v prostředcích na mytí nádobí jako je hodnota kritické micelární koncentrace, schopnost hromadit se na mezifázovém rozhraní a schopnost snižovat zde mezifázové napětí. Důležité je také posoudit možnosti vzájemných interakcí jednotlivých obsažených tenzidů a jejich synergické účinky.

### **Lineární alkyl benzen sulfonáty**

Lineární alkyl benzen sulfonáty (LAS) patří mezi nejvíce využívané tenzidy ve světě. První zmínky o jejich použití pocházejí z počátku 60. let, kdy nahradily rozvětvené alkyl benzen sulfonáty s nízkou biodegradabilitou. V přípravcích na mytí nádobí jsou aplikovány ze stejných důvodů jako u detergentů na praní, a to kvůli nízkým výrobním nákladům a vysoké výkonnosti. Jejich výhodou je tedy výborná čisticí, odmašťovací a pěnicí schopnost a fakt, že nejsou příliš ovlivňovány tvrdou vodou. Primární nevýhodou je tendence iritovat pokožku, proto bývají kombinovány společně s dalšími ingrediencemi, které toto podráždění eliminují.

### **Alfa olefin sulfonáty**

Příkladem alfa olefin sulfonátu (AOS) je C14-C16 olefin sulfonát sodný. Olefin sulfonáty mají vlastnosti srovnatelné s LAS, navíc jsou lépe biodegradovatelné, jemnější k pokožce, mají vyšší pěnovost. Jsou dostatečně účinné i ve tvrdé vodě a nejsou příliš drahé.

### **Alkyl sulfáty**

Jsou vyráběny buď z lineárních syntetických nebo přírodních alkoholů.

### **Etoxylované alkyl sulfáty**

Tyto látky jsou také nazývány alkyl éter sulfáty a jsou známy po zkratku AES nebo AEOS. Představují jednu z nejvýznamnějších skupin po LAS, co se týká objemu výroby. V porovnání s klasickými alkylsulfáty mají AES výhodu lepší rozpustnosti ve vodě a lepší stability pěny v přítomnosti elektrolytů, tvrdé vody a proteinů. Jsou mírnější pro pokožku než alkyl sulfáty, přičemž bylo prokázáno, podráždění pokožky a očí klesá s vyšším stupněm etoxylace.

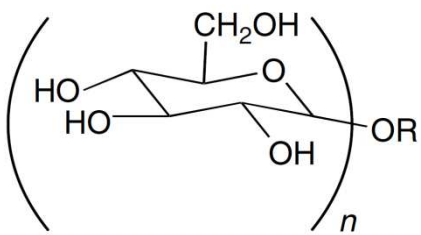
### **Neionické tenzidy**

Obecně platí, že působením polyethylenoxidových (POE) neionických tenzidů dochází, v porovnání s anionickými zástupci, k lepšímu odstranění nepolárních mastných nečistot z hydrofobních substrátů. Tyto látky se také projeví účinnější při nižších teplotách, a to zejména díky nižší hodnotě CMC. Navíc bylo prokázáno, že jsou schopny zajistit i lepší prevenci proti redepozici nečistot.

Některé příklady běžně aplikovaných neionických tenzidů obsažených v detergentech pro ruční mytí jsou uvedeny v Tab. 21. Etoxylované alkoholy, které jsou vyráběny reakcí mastných alkoholů s ethylenoxidem, patří mezi výborné detergenty, mírné vůči pokožce a poměrně odolné vůči tvrdé vodě.

Typický tensid obsažený v kapalných detergentech pro ruční mytí nádobí obsahuje přibližně 9 ethylenoxidových jednotek

Tab. 21 Příklady neionických tensidů

| Tenzid            | Chemická struktura                                                                   |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Alkohol ethoxylát | $R(OCH_2CH_2)_nOH$                                                                   |
| Alkylpolyglykosid |     |
| Alkanolamid       | $  \begin{array}{c}  O \\     \\  R-C-NHCH_2CH_2OH  \end{array}  $                   |
| Aminooxid         | $  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  R-N \rightarrow O \\    \\  CH_3  \end{array}  $ |

R je uhlovodíkový řetězec o délce 12–18 uhlíků

Přípravky na ruční mytí musí vykazovat dostatečný čistící účinek, vytvářet kvalitní pěnu a být šetrný k pokožce. Schopnost detergentu příslušného tensidu obecně roste s delším hydrofobním řetězcem (délka nesmí překročit hranici, kdy by docházelo k omezení rozpustnosti). Pokud jsou v receptuře obsaženy ionické typy tensidů, je lepšího výkonu dosaženo zvýšením teploty a dále přidavkem elektrolytů, které zajistí snížení hodnoty CMC. Pro tvorbu objemné pěny jsou využívány zejména anionické tensidy (viz výše uvedené), některé neionické (aminooxidy) a amfoterní látky (betainy).

Jak již bylo řečeno, při používání detergentů pro ruční mytí nádobí je nutné zajistit jejich minimální negativní vliv na pokožku, tzn., neměly by způsobovat její vysušení, zčervenání, zbotnění nebo jiná podráždění. Tenzidy interagují s pokožkou, zejména se *stratum corneum*, kde vážou proteiny, což má za následek botnění. Při studiu chování SDS (lauryl sulfát sodný) bylo zjištěno, že tento proces probíhá podle modelu Langmuirovy izotermy, přičemž v oblasti CMC dochází k ustálení hodnot. Tím se potvrdilo, že při vázání na pokožku hrají hlavní roli monomery a ne micely tensidů. Tzn., že tensidy s nižší hodnotou CMC vyvolávají menší vázání proteinu, takže například neionické tensidy jsou pro pokožku vhodnější. Tenzidy, známé svou příznivostí pro pokožku, se nazývají tzv. „skin-friendly“ materiály. Kromě alkylpolyglykosidů a etoxylovaných alkoholů, uvedených v Tab. 21, jsou to například sulfosukcinátové estery a isethionáty. Přídavek těchto látek k základním anionickým tensidům ve výsledném produktu zajistí snížení hodnoty CMC celého systému a tudíž i nižší koncentraci monomerů. Příklad složení běžného přípravku pro ruční mytí nádobí je uveden v Tab. 22.

**Tab. 22 Složení detergentu pro ruční mytí nádobí**

| Složka                                                                        | Obsah (%) | Funkce                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|
| Tenzidy                                                                       | 1-50      | Čištění, tvorba pěny                         |
| Hydrotrop                                                                     | 0-10      | Fázová stabilita, rozpustnost                |
| Soli                                                                          | <3        | Regulátor viskozity                          |
| Konzervanty                                                                   | <0.5      | Ochrana proti mikroorganismům                |
| Vonné látky                                                                   | 0.1-1     | Estetická stránka, odlišení produktu na trhu |
| Barvicí pomůcky                                                               | <0.5      |                                              |
| Další přísady (chelatační, antibakteriální činidla, enzymy, UV stabilizátory) | 0–3       | Specifické požadavky                         |
| Voda                                                                          | do 100    |                                              |

## **B) Detergenty pro automatické mytí**

V současné době je používání myček nádobí hodně rozšířené v řadě domácností. Automatické mytí nádobí vyvolalo kompletně nové požadavky na mycí prostředky. Na rozdíl od ručního mytí, které je charakteristické potřebou zvýšeného množství mechanické energie, při automatickém mytí je použito více chemických přípravků (spolu s tepelnou energií). Hlavními složkami detergentů pro myčky jsou fosfáty, disilikát sodný a uhličitán sodný. Jsou zde využívány málo pěnivé tenzidy, a to pouze v malém množství oproti přípravkům pro ruční mytí. Z důvodu vysokých koncentrací soli se mohou na čištěných površích objevovat její zbytky, tudíž po procesu samotného čištění je nutný ještě krok oplachovací (kde je využito vyššího obsahu tenzidů). Je také nutno přidat regenerační sůl (čistý granulát chloridu sodného) za účelem ochrany iontoměniče, zabudovaného v myčce. Dalšími složkami, které pečují o zařízení myčky, jsou organické kyseliny k odstranění vápenatých usazenin, vícemocné alkoholy pro péči o pryžová těsnění a odstranění zbytkové mastnoty, různá rozpouštědla.

Přípravek na automatické mytí by měl fungovat komplexně, tzn., že musí zajistit emulzifikaci mastných a olejových nečistot, potlačit nadměrnou tvorbu pěny, zajistit dostatečné snížení povrchového napětí a navíc chránit vůči korozi. Klíčovou roli v tomto případě hrají buildery (tvořící cca 30 % celkového složení přípravku). Tenzidy jsou zastoupeny 2 % a méně. Typické složení detergentu pro automatické myčky nádobí je uvedeno v následující Tab. 23.

**Tab. 23 Složení detergentu pro automatické mytí nádobí**

| Složka                | Obsah (%) | Funkce                                                                                |
|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Tripolyfosfát sodný   | 25-45     | Vazba vápenatých a hořečnatých iontů tvrdé vody, udržování vysoké alkality            |
| Křemičitan sodný      | 15-60     |                                                                                       |
| Uhličitan sodný       | 0-25      |                                                                                       |
| Chlorované sloučeniny | 0-25      | Emulzifikace nečistot bílkovinného charakteru, dezinfekce                             |
| Tenzidy               | 0-6       | Snížení povrchového napětí, emulzifikace nečistot                                     |
| Další přísady         | 0-3       | Zlepšení finálních vlastností (enzymy, zahušťovadla, rozpouštědla, inhibitory koroze) |
| Voda                  | do 100    |                                                                                       |

Běžně jsou využívány neionické tenzidy, které mají vysokou detergenční schopnost, ale zároveň jsou málo pěnivé a navíc dobře odolávají tvrdé vodě, např. alkohol ethoxyláty, dále kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

### 10.3.3 Čisticí prostředky pro pevné povrchy

Tyto detergenty lze dělit na prostředky víceúčelové a speciální, jako jsou například čisticí přípravky pro kuchyně, koupelny a WC, prostředky na sklo, podlahu, nábytek, odstraňovače skvrn a další. Speciální segment zahrnuje prostředky na kůži a na mytí aut.

#### A) Víceúčelové čisticí prostředky

Všechny víceúčelové prostředky jsou používány ve velmi ředěných vodných roztocích a čistí větší plochy jako stoly, pracovní plochy, lakované dřevěné povrchy, kachlíkové stěny, okenní rámy, radiátory, kuchyňský a zahradní nábytek. V případě silných znečištění jsou využívány neředěné formy.

Čisticí schopnost všech víceúčelových prostředků závisí na obsažených tenzidech. Přídavek organických kyselin (jako je kyselina citrónová) pak zvyšuje účinnost vůči usazeninám tvořeným uhličitanem vápenatým. Slabě alkalické produkty jsou naopak efektivnější při čištění mastných nečistot.

Kromě klasických tekutých prostředků sem řadíme i víceúčelové detergenty ve formě prášků a čisticí utěrky. Složení jednotlivých forem se kromě základních složek (tenzidy, organické kyseliny) do určité míry liší; prášky například obsahují různá abraziva pro zlepšení odstranění odolných skvrn (uhličitan vápenatý, oxid hlinitý, křemičitany), přípravky absorbované do čisticích utěrek obsahují nižší alkoholy, mohou zde být přítomny různé antimikrobiální látky atd.

## B) Čistící prostředky pro kuchyně, koupelny a WC

Přípravky této skupiny jsou formulovány podle typu převažujících nečistot. Mírně alkalické čistící prostředky pro kuchyně jsou zaměřeny na odstranění mastných nečistot, zatímco detergenty pro koupelny mají kyselejší charakter a jejich účelem je odstranění usazenin vápníku. Typické složení těchto prostředků je uvedeno v Tab. 24.

Tab. 24 Složení detergentů pro kuchyně a koupelny

| Složka                                                   | Čistič pro koupelny, obsah (%) | Čistič pro kuchyně, obsah (%) | Funkce                                                  |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Tenzidy                                                  | 0–5                            | 0–5                           | Smáčení povrchů a nečistot, jejich následné rozpouštění |
| Alkálie (aminy, alkalické hydroxidy)                     | 0–5                            | -                             | Zlepšení odstranění mastných nečistot                   |
| Organické kyseliny (mravenčí, octová, citrónová, mléčná) | -                              | 0–5                           | Odstranění vápenatých usazenin                          |
| <b>Další možné přídatné látky:</b>                       |                                |                               |                                                         |
| Oxidační činidla (peroxid vodíku, chlornan sodný)        | +                              | +                             | Oxidační vybělení skvrn; antimikrobiální účinek         |
| Nižší alkoholy                                           | 0–5                            | -                             | Solubilizační činidlo                                   |
| Barvicí činidla, vonné látky                             | <1                             | <1                            | Estetika produktu                                       |
| pH hodnota                                               | až do 11.5                     | 3–5                           |                                                         |

Vzhledem k narůstající rozmanitosti vybavení kuchyní a koupelen musí být současné detergenty kompatibilní s celou řadou použitých materiálů (např. alkylpolyglykosidy).

## C) Čistící prostředky pro speciální aplikace

Do této kategorie spadá celá řada přípravků, jejichž složení se liší podle místa aplikace. Zahrnují například čističe skel, nábytku, textilu.

**Čističe skla:** Přípravky pro tyto povrchy musí mít nejen vysokou detergenční schopnost a dobré smáčecí vlastnosti, ale při jejich aplikaci by se neměly tvořit šmouhy. Jsou složeny z alkoholického roztoku s přídavkem malého množství tenzidů a alkálií. Vhodnými tenzidy pro tyto účely jsou například

dialkyldifenyloxid sulfonáty. Dvoufázové čističe obsahují alifatické uhlovodíky nebo ethery s vyšším bodem varu pro zlepšení rozpouštění mastných skvrn. Nedávno byly vyvinuty speciální přípravky s tzv. „anti-mlhovým efektem“, které zamezují mlžení skel, zejména zrcadel.

**Odstraňovače skvrn:** Tyto detergenty jsou aplikovány podle typu skvrny (mastnota, skvrny od ovoce, čaje, kávy, pigmentů, rzi). Také záleží na druhu čištěného povrchu, tzn., zda jde o textilní materiály, oděvy, koberce, čalounění, nebo o tuhé povrchy. Jednotlivými složkami přípravků jsou různá rozpouštědla, mýdla, kyseliny, oxidační a redukční bělicí činidla, komplexační činidla, a enzymy

**Produkty na ošetření nábytku:** Většinou jde o kombinaci čističů a leštičů, které se aplikují pro dočasné vyčištění a obnovu lesku. Aplikací je vytvořen tenký film na bázi oleje nebo vosku, který také chrání povrch proti rychlému opětovnému usazování prachu. Produkty jsou ve formě emulzí, vosků nebo past. V případě emulzí se doporučují jako emulgátory sulfonované oleje, někdy v kombinaci s mýdly a neionickými tensidy typu v/o. Pro dosažení dlouhotrvajícího lesku mohou tyto přípravky obsahovat silikonové oleje. V současnosti jsou dodávány i tzv. ekologické přípravky na nábytek obsahující přírodní látky, jako je například včelí vosk, vosk z karnauby a šelak (druh pryskyřice).

**Čističe podlah a podlahovin:** Tato skupina výrobků se dále dělí na přípravky pro pevné a textilní podlahoviny, přičemž vlastnosti povrchu jsou pro složení detergentu směrodatné.

Pevné povrchy mohou být na bázi přírodního nebo umělého kamene, keramických dlaždic, parket, plastů a laminátů. Přípravky obsahují anionické a neionické tensidy, alkoholy, glykol ethery a dále pečující složky jako vosky nebo polymery. Textilní podlahoviny (koberce) jsou vyráběny ze syntetických nebo přírodních vláken, které jsou ukotveny do základního materiálu, který je laminován (například vrstvou PUR pěny). Procesy čištění těchto typů povrchů může probíhat ručně nebo mechanicky, s využitím šamponu nebo prášku na koberce nebo pomocí parního čištění.

Kromě uvedených přípravků je známa celá řada dalších produktů, například detergenty pro čištění aut, kůže, náterrů a maleb, kovů atd. Další významnou skupinou jsou čisticí prostředky využívané v kosmetice, které budou probírány v kapitole 11.

#### **Průvodce studiem**

*Mezi první detergenční látky patřila bez pochyby voda, dále pak různé oleje, a abraziva jako mokrá písek nebo hlína. Používala se také hovězí žluč.*

*Prvním komerčně vyráběným syntetickým čisticím prostředkem byl Nekat (na bázi alkyl naftalen sulfonátu), prodáváný v Německu v roce 1917. Důvodem bylo zejména vyřešit nedostatky mýdla během první světové války. Až ke konci 40. let došlo k rapidnímu rozmachu používání detergentů v domácnostech (do té doby byly čisticí prostředky využívány spíše v průmyslu). Koncem 60. let byly firmou Procter & Gamble uvedeny na americký trh biologické čisticí prostředky s obsahem enzymů.*

## Shrnutí

Detergenční látky představují hlavní oblast využití tenzidů. Detergenty jsou prací a čisticí prostředky, jejichž hlavní účinnou složkou jsou tenzidy, snižující povrchové napětí na fázových rozhraních. Pro zvýšení účinnosti detergentů jsou v nich obsaženy aktivační přísady (změkčení vody, udržování konstantního pH), a speciální pomocné složky (parfémy, mikrobicidní látky, opticky zjasňující prostředky aj.). Detergenty jsou dostupné v tekuté nebo práškové formě, dále ve formě tablet. Detergenční přípravky lze dělit na prací prostředky, přípravky pro mytí nádobí, čisticí prostředky pro domácnost a prostředky pro osobní péči.

## Pojmy k zapamatování

- „roll-up mechanismus“
- Buildery, zeolity
- Kompaktní prací prášky
- „skin-friendly“ materiály

## Kontrolní otázky

47. Jaké jsou fáze detergenčního procesu?
48. Definujte hlavní složky detergenčních prostředků.
49. K čemu slouží buildery?
50. Jaký je rozdíl mezi konvenčním a kompaktním pracím práškem?
51. Uveďte příklady tenzidů příznivých pro pokožku, které jsou aplikovány v přípravcích pro ruční mytí nádobí.

## 11 Tenzidy v kosmetice

**Studijní cíle:** Kapitola je zaměřena na aplikaci tenzidů v kosmetice. Student zde najde příklady receptur kosmetických produktů, jako jsou mýdla, sprchové gely, šampony. Součástí je i zhodnocení vlivu tenzidů na lidskou pokožku.

**Klíčová slova:** Kosmetika, kosmetický prostředek, mýdla, syndety, sprchové gely

**Potřebný čas:** 100 minut

Kosmetika a kosmetické prostředky se řídí platnou legislativou. Podle zákona č. 258/2000 Sb. je kosmetickým prostředkem látka nebo prostředek určený pro styk se zevními částmi lidského těla, zuby a sliznicí dutiny ústní s cílem výlučně nebo převážně je čistit, parfémovat, měnit jejich vzhled, chránit je, udržovat je v dobrém stavu nebo korigovat lidské pachy, nejde-li o léčivo.

Dle přílohy č. 1 §1 zákona č. 448/2009 Sb. řadíme ke kosmetickým produktům mýdla, prostředky do koupele a na mytí (šampony, koupelové pěny), pasty a jiné prostředky pro péči o zuby a dutinu ústní; kožní prostředky repelentní, prostředky dezodorační, emulze, krémy, gely a roztoky na kůži, parfémy, toaletní vody, pudry, prostředky k barvení, krášlení a péči o rty, prostředky k barvení vlasů, prostředky proti vráskám atd. Tyto produkty jsou většinou tvořeny koncentrovanými roztoky anionických tenzidů, dále jsou součástí tenzidy neionické a amfoterní v kombinaci s barvivý, pigmenty a konzervanty. Běžně jsou aplikovány karboxyláty, sulfáty, ethery sulfátů, sulfonáty, kvartérní aminy, betainy, sarkosináty. V kosmetice jsou využívány také některé přírodní tenzidy, které jsou získány např. z lanolinu nebo extrahovány ze včelího vosku.

Tenzidy v těchto produktech plní řadu funkcí, jako např. čisticí, smáčecí, pěnicí, solubilizační, kondicionační a zahušťující. Velké množství kosmetických produktů je dodáváno ve formě emulzí a suspenzí, kde tenzidy zajišťují snížení mezifázového napětí a umožňují tak právě vytvoření požadovaného disperzního systému. Jsou významné nejen při tvorbě těchto systémů, ale i při zajištění přijatelné úrovně jejich fyzikální a termodynamické stability. V současné době existuje jen málo kosmetických produktů, které by neobsahovaly tenzidy, tedy aby jejich vlastnosti nebyly těmito látkami ovlivněny.

Pro suroviny, které lze použít pro výrobu kosmetického prostředku, dle zákona č. 448/2009 Sb., §2 platí, že svými vlastnostmi v koncentracích použitých v receptuře výrobku podmiňují výrobu bezpečného kosmetického prostředku. Proto i výběr tenzidů pro kosmetické přípravky je limitován určitými kritérii, která jsou přísnější než pro průmyslové produkty. Obsažené tenzidy musí splňovat základní podmínky:

- bezpečnost – minimalizace jakýchkoliv nepříznivých vlivů na výsledný výrobek;
- čistota – tenzidy s přítomnými nečistotami jsou pro kosmetiku nepřijatelné;
- aroma a barva – tenzidy nesmí být silně aromatické nebo zbarvené, jelikož by byla negativně ovlivněna celková estetická stránka finálního produktu.

### **11.1 Mýdla a syndety**

Základní surovinou pro výrobu mýdel jsou živočišné (hovězí lůj) nebo rostlinné (kokosový, palmový, palmojádrový olej) tuky a oleje. Jednotlivé složky jsou míchány v různých poměrech. Typické složení toaletního mýdla je uvedeno v Tab. 25.

**Tab. 25 Složení toaletního mýdla**

| Složka                           | Obsah (%)   |
|----------------------------------|-------------|
| Tuky (palmový:palmojádrový olej) | 80:20       |
| Sodné mýdlo                      | 83–88       |
| Na EDTA*                         | 0.015–0.030 |
| Etanhydroxydifosfonáty           | 0.010–0.025 |
| Kyselina orthofosforečná         | +           |
| Barviva                          | +           |
| Kalidla (oxid titaničitý)        | 0.1-0.7     |
| Rozjasňující činidla             | +           |
| Parfém                           | +           |
| Voda, sůl                        | do 100      |

\* sodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové

Receptura může obsahovat další přídatné látky, jako například volné mastné kyseliny (pro výrobu tzv. „supermastných“ mýdel), glycerin (pro přípravu transparentních mýdel). Kromě produktů na bázi sodných mýdel existují i měkká mýdla na bázi draselných solí a nenasycených olejů. Další přípravky mohou zahrnovat antibakteriální činidla.

Je známo, že mýdla jsou velice citlivá na prostředí tvrdé vody, kdy dochází k vzniku nerozpustných sraženin, čímž se snižuje celková účinnost mýdla. Další nevýhodou je zásadní snížení jejich funkce v kyselém prostředí. Navíc mohou při častém používání způsobovat nežádoucí reakce na lidské pokožce. Některé nepříznivé účinky mýdla vedly k vývoji nových syntetických čisticích přípravků, tzv. „syndetu“, jejichž základem není mýdlo. Výraz „syndet“ pochází z angličtiny a je tvořen prvními slabikami dvou slov: „syn“ od slova synthetic (syntetický) a „det“ od slova detergent (čisticí přípravek). Oproti mýdlům nejsou tyto prostředky citlivé na tvrdou vodu a nenarušují přirozené pH kůže. Příklad složení syndetu je v Tab. 26. Dalšími běžně využívanými tenzidy v syndetech kromě lauryl sulfátu sodného (SDS) jsou lauryl sulfosukcináty a cocoyl glutamát sodný.

**Tab. 26 Složení syndetu**

| Složka                           | Obsah (%) | Funkce                                   |
|----------------------------------|-----------|------------------------------------------|
| Cocoyl izethionát sodný          | 44–60     | Aktivní složka (pěnicí a čisticí účinek) |
| Ethoxy sulfát sodný              | 0–2       | Tvorba rychlé a objemné pěny             |
| Bezvodé mýdlo                    | 7-8       | Pocit hebkosti                           |
| Izethionát sodný                 | 2-3       | Tvrdidlo                                 |
| Stearát sodný                    | 2-3       | Tvrdidlo                                 |
| Kyselina stearová                | 15-19     | Změkčovaadlo                             |
| Oxid titaničitý                  | 0.2       | Kalidlo                                  |
| Konzervanty, komplexační činidla | +         | Ochrana proti mikrobiálnímu napadení     |
| Parfém                           | +         | Estetika produktu                        |
| Voda                             | do 100    |                                          |

Existují i kombinace mýdel a syndetů, které jsou nazývány „combibars“ (z ang.), v nichž hlavními tensidy jsou mýdla a cocoyl izethionát sodný.

Pro odstranění silnějšího znečištění jsou používána mýdla s obsahem různých rozpouštědel (alkany, isoalkany, dikarboxylové estery). Tyto speciální čisticí prostředky mohou obsahovat také abrazivní složky, například na bázi polymerních prášků (polyethylen, polyuretan), které jsou v současnosti nahrazovány lépe biodegradovatelnými prášky z přírodních materiálů (písek nebo skořápky).

#### **Průvodce studiem**

*Historie mýdla sahá až do roku 2800 př.n.l., kdy byly objeveny babylonské keramické nádoby obsahující látku podobnou mýdlu. V Čechách se stal významným mezníkem rok 1848, kdy Georg Schicht zřídil svou mýdlárnu v domku v Rynolticích u Liberce. V roce 1882 vybudoval jeho syn, Johann Schicht, továrnu na výrobu mýdla v Novosedlicích u Ústí nad Labem, z níž se již před 1. světovou válkou stal největší evropský koncern na zpracování tuků. Po 2. světové válce došlo ke znárodnění a podnik byl přejmenován na Severočeské tukové závody (dnešní SETUZA). Právě zde bylo vyráběno dodnes známé Mýdlo s jelenem.*

## **11.2 Sprchové gely a pěny do koupele**

Klíčovou roli u tohoto typu produktů hraje kromě minimálních nákladů kompatibilita s pokožkou. Z toho důvodu jsou do těchto přípravků stále více zařazovány tensidy, které nemají negativní vliv na pokožku (tzv. „skin-friendly“ tensidy). Mezi tyto látky lze zahrnout lauret sulfosukcinát disodný, PEG-5 laurylcitrát sulfosukcinát disodný (nejmírnější anionický tensid), cocamphodiacetát disodný a cocamphoacetát disodný. Základem zůstávají většinou tensidy typu lauret sulfátu sodného (SLES) a cocamidopropylbetainu (CAPB). Příklad receptury sprchového gelu je uveden v Tab. 27. Kromě zmíněných ingrediencí se často přidávají další látky, jako například silikony, parafinové oleje nebo přírodní extrakty. Pro dosažení žádané viskozity jsou důležitá zahušťovadla a z estetického hlediska hrají roli barvicí složky a parfémy. Koncentrace tensidů ve sprchových gelech je nižší než v koupelových pěnách, a to z důvodu přímého kontaktu s pokožkou. Sprchové gely se svým složením více blíží vlasovým šamponům.

**Tab. 27 Složení sprchového gelu**

| <b>Ingredience</b>             | <b>Obsah (%)</b> |
|--------------------------------|------------------|
| Lauret sulfát sodný            | 37               |
| PEG-7 Glyceryl cocoate         | 2                |
| Voda                           | 42.5             |
| Cocamfoacetát sodný            | 9                |
| Kapryl/Kapramidopropyl Betain  | 5                |
| Laktát sodný                   | 1                |
| Kyselina citrónová             | 1.3              |
| PEG-200 glyceryl palmát, PEG-7 | 2.0              |
| Chlorid sodný                  | 0.2              |
| Konzervanty, parfémy           | q.s.             |

### **11.3 Vlasové šampony a kondicionéry**

Hlavním úkolem šamponů je odstranění mastných a prachových nečistot z vlasů. Jsou na ně kladeny ale i další požadavky, jako například rychlá a dostatečná pěnivost, fungování v prostředí různě tvrdé vody, příjemná vůně i vzhled, přijatelná cena.

V šamponech jsou využívány anionické tenzidy (primární), které jsou kombinovány s tenzidy neionickými a amfoterními (sekundární). Základem receptury šamponu je, podobně jako v případě sprchových gelů, opět kombinace SLES a CAPB, který zlepšuje jemnost a viskozitu produktu. Požadovaného pH 5 - 6 je dosaženo přidávkem kyseliny citronové. Viskozita je upravena pomocí vhodného elektrolytu, například chlorid sodný. Do speciálních produktů lze přidávat i cocamphopropionát sodný – např. do tónovacích šamponů, kde není možno přidávat NaCl. Specifické produkty pak představují šampony pro děti, které musí obsahovat ještě šetrnější složky pro jejich citlivou pokožku. Receptura běžného vlasového šamponu je uvedena v Tab. 28.

**Tab. 28 Složení jemného vlasového šamponu**

| Složka                                         | Obsah (%) |
|------------------------------------------------|-----------|
| Lauret sulfát sodný                            | 18.5      |
| Cocamphodiacetát disodný                       | 5         |
| Cocamidopropylbetain                           | 10        |
| PEG-5 laurylcitrát sulfosukcinát disodný       | 4         |
| PEG-200 glyceryl palmát; PEG-7 glyceryl kokoát | 2         |
| Voda                                           | 60.5      |
| Kyseliny citronová monohydrát                  | q.s.      |
| NaCl                                           | 1         |
| Konzervant                                     | q.s.      |

Do této skupiny lze zařadit i vlasové kondicionéry, které slouží k následné péči o vlasy po jejich umytí šamponem. Tyto přípravky uhlazují povrch vlasů, čímž usnadňují rozčesávání i následnou úpravu účesu. Jsou zde využívány kationické tensidy, jako např. alkyltrimethylamoniové sloučeniny, které mají kondicionační vlastnosti.

#### 11.4 Zubní pasty

Kosmetické produkty zahrnují i přípravky pro péči o zuby. Podstatou zubní pasty je čištění a abraze dentálního plaku, k čemuž jsou využívány křemičitany a fosfáty. Levnější pasty mohou jako abrazivní činidlo obsahovat uhličitán vápenatý, zatímco některé přípravky se silnějším abrazivním účinkem obsahují fosforečnan vápenatý, který slouží i jako zdroj vápníku pro mineralizaci zubů. Kvalitnější produkty obsahují speciální povrchově ošetřené částice na bázi siliky. Dalším úkolem zubních přípravků je kromě remineralizace samozřejmě ochrana před zubním kazem, proto jsou do zubních past přidávány fluoridové preparáty (například fluorid amonný nebo sodný).

Tenzidy jsou zde aplikovány pro zlepšení procesu odstranění dentálního plaku, pro tvorbu pěny, pro snadnější rozpouštění a dispergaci aromatických přísad, které jsou běžně nerozpustné ve vodě. V recepturách zubních past dominují dva anionické tensidy, a to lauryl sulfát sodný a lauryl benzen sulfonát sodný. Součástí receptury bývají i amfoterní (cocamidopropyl betain, CAPB) a kationické povrchově aktivní látky (např. cetylpyridinium bromid, CPB) nebo jejich kombinace. Kationické látky jsou do zubních past a ústních vod aplikovány i pro zajištění antimikrobiálních vlastností produktu.

## 11.5 Dekorativní kosmetika

Dekorativní kosmetika tvoří samostatnou skupinu a zahrnuje produkty určené pro péči o pleť, rty, nehty, oči. Smyslem této kosmetiky je dodávat pleti svěžest, korigovat drobné nerovnosti a nedostatky pokožky.

Tenzidy v těchto produktech slouží podobně jako v ostatních kosmetických přípravcích k mnoha účelům, například v make-upech mají významnou funkci emulgační, v lacích na nehty napomáhají smáčení a dispergaci pigmentů a obecně ovlivňují reologické vlastnosti i stabilitu finálních výrobků.

## 11.6 Dermatologické aspekty

Jak již bylo naznačeno, z hlediska praktických aplikací je důležité, aby jednotlivé složky kosmetických přípravků byly bezpečné, tzn. kompatibilní s pokožkou. Z toho důvodu jsou hodnoceny dermatologické vlastnosti obsažených látek, tedy i tenzidů. Při těchto postupech je nutno brát v potaz, zda jde o kosmetické produkty, které jsou v kontaktu s pokožkou jen krátkodobě (tj. ty, které se oplachují, jako např. vlasové šampony, tekutá mýdla, koupelové pěny) nebo ty, které na pokožce zůstávají po delší časový interval (pleťová mléka a krémy, dekorativní kosmetika). Další důležité rozdělení je podle místa působení, jelikož jiné složky budou obsaženy v přípravcích aplikovaných v okolí očí a další v kosmetice používané na změkčování ztvrdlé kůže na nohou.

Tenzidy obecně jsou často využívány jako model pro vyhodnocení iritace pokožky a studium různých anti-iritačních činidel. Jedním z důvodů je fakt, že lze poměrně snadno získat standardizovanou látku pro testování. Pro tyto účely bývá využíván jako modelový případ lauryl sulfát sodný (SDS), který je klasifikován jako kožní iritant, Xi-R38. Důvodem je fakt, že jej lze získat ve velmi čisté formě a je možné jej začlenit do různých médií. Navíc lze stupeň indukované iritace řídit úpravou jeho koncentrace a proces podráždění pokožky je poměrně rychle vratný.

Vliv prostředků na stav pokožky se může členit do různých kategorií, jako například:

- vliv na normální pokožku;
- vliv na suchou nebo mastnou pokožku;
- vliv na fyziologickou mikroflóru pokožky;
- vliv na prokrvení pokožky;
- stupeň botnání a podráždění pokožky;
- senzibilizační a alergizační účinky;
- reakce tenzidů s rozpustnými proteiny.

Souhrn uvedených vlivů se vyjadřuje pojmem **snášlivost pokožky**. V kosmetice se nepoužívají tenzidy s velkou smáčecí schopností, které by zásadně snížily snášlivost pokožky po aplikaci. Důležitými faktory je také stupeň penetrace tenzidů přes pokožku a vliv na fyziologickou hodnotu pH prostředí pokožky.

### 11.6.1 Mechanismy interakcí mezi tensidy a pokožkou

Dermatologické účinky tensidů na pokožku lze vysvětlit pomocí několika základních mechanismů, které ovlivňují vlastnosti kožní bariéry:

- adsorpce na povrch kůže (vazba na proteiny v povrchové vrstvě);
- změna vlastností povrchových proteinů;
- solubilizace nebo reorganizace mezibuněčných kožních lipidů;
- penetrace do hlubších vrstev;
- cytotoxické účinky na živé buňky.

Vazba tensidů na *stratum corneum*, tedy nejvrchnější vrstvu pokožky, se ustaluje v blízkosti hodnoty kritické micelární koncentrace, což koresponduje s faktem, že pouze monomery tensidů mohou adsorbovat na kožní proteiny. Tento proces vede k jejich denaturaci a následnému botnání vrstvy *stratum corneum*. Denaturace funkčních proteinů a zejména enzymů má následně vliv na obranný systém proti volným radikálům, je ovlivněn proces deskvamace a zrání lipidů a proteinů. Tendence k vázání proteinů klesá v řadě od anionických přes amfoterní po neionické tensidy. Opačný problém může nastat při dlouhodobějším kontaktu tensidového přípravku s pokožkou, kdy dochází k reakci povrchově aktivních látek s lipidovými složkami biologických membrán, což má za následek zvýšení jejich propustnosti a následnou transepidermální ztrátu vody (z ang. transepidermal water loss, TEWL) vlivem snížené hydratace kůže. Jakmile je lipidová bariéra jednou porušena či oslabena, monomery tensidů se mohou dostat k „živé“ části pokožky a interagovat s keratinocyty, což má za následek rozklad buněk a změny v buněčné membráně. Tensidy mohou rovněž ovlivňovat teplotu celé vrstvy *stratum corneum*. U citlivých osob může dojít k podráždění pokožky, které se projeví pocitem svědění, pálení.

### 11.6.2 Anti-iritační systémy

V dnešní době existuje řada systémů, které mají za úkol minimalizovat výše uvedená rizika negativních reakcí způsobených kosmetickými produkty na bázi tensidů. Vzhledem k současnému životnímu stylu, kdy jsou lidé zvyklí častěji využívat kosmetické a hygienické přípravky, jsou tyto anti-iritační systémy velmi významné.

Základním přístupem pro vývoj šetrných produktů s obsahem tensidů je výběr takových látek, které mají co nejnižší iritační potenciál. Tensidy, které jsou vhodné pro kontakt s pokožkou, se nazývají „skin-friendly“ tensidy (což lze z ang. přeložit jako látky „pro pokožku příznivé“). Za nejmírnější jsou považovány neionické tensidy, které jsou často využívány k výrobě kosmetiky pro děti, pro osoby s velmi citlivou pokožkou a pro čistící pleťovou kosmetiku. Ovšem i některé anionické tensidy vykazují mírné účinky při působení na pokožku. Jde například o vysoce ethoxylované alkylsulfáty s obsahem nejméně 5 ethylenoxidových jednotek, estery sulfosukcinátů, sarkosináty, alkylglutamáty, tauráty aj. Amfoterní tensidy jsou zřídka používány v recepturách samostatně, ale většinou jako sekundární látky, tudíž jejich iritační potenciál má menší význam. Kationické tensidy jsou spíše než detergenty využívány pro své antibakteriální vlastnosti a bývají označovány za silně dráždivé.

Další možností získání šetrného produktu je zařadit do receptury s obsahem tensidů další povrchově aktivní látky, které při vhodné kombinaci působí jako anti-irity. Bylo prokázáno, že například amfoterní

tenzidy snižují iritační potenciál tenzidů anionických. Překvapivě i některé anionické tenzidy mají stejný efekt.

Předpokládá se, že mechanismus působení těchto anti-iritačních systémů souvisí s přítomností směsí tenzidů v roztoku a následně ve tvorbě větších a hlavně stabilnějších micel tenzidů. Jak již bylo uvedeno, pouze jednotlivé monomery povrchově aktivních látek mohou přímo interagovat s kožními proteiny a tak způsobovat iritaci. Tzn., že existence větších a stálějších micel může zamezit negativním účinkům na pokožku.

Podobný princip je spojen i s využitím polymerních tenzidů. Polymery jsou začleněny do micel, což má za následek snížení relativního množství jednotlivých monomerů v roztoku, u kterých je méně pravděpodobné, že proniknou přes *stratum corneum* a následně tak způsobí podráždění pokožky.

Změny vlastností lipidové bariéry lze redukovat aplikací látek, které zajistí opětovné promaštění pokožky, která byla vystavena negativním účinkům tenzidů. Principem působení těchto látek je potlačení ztráty transepidermální ztráty vody, tzn. omezení procesu dehydratace. Příkladem takových substancí jsou ethoxylované mono-, di- a triacylglyceroly, mastné alkoholy a ethoxylované mastné alkoholy, estery mastných kyselin, deriváty lanolinu.

Při testování anti-iritačních systémů pro tenzidové přípravky byly sledovány i účinky některých dvojmocných kationtů, z nichž se jako vhodné osvědčily deriváty zinku.

### 11.6.3 Metody hodnocení dermatologických vlastností tenzidů

Dermatologické a toxikologické testy jsou nezbytné pro vyhodnocení rizik nově vyvinutých přípravků a jejich úkolem je stanovit jakékoliv potenciální podráždění v oblasti pokožky. Tenzid, který má být aplikován do kosmetického přípravku, musí být zcela kompatibilní s fyziologickou a funkční stránkou lidské pokožky. Fyziologické účinky tenzidů jsou testovány prostřednictvím nejrůznějších dermatologických a biofyzikálních metod. Zároveň jsou prováděny testy subjektivních pocitů na pokožce po aplikaci kosmetického přípravku.

Běžně používané testovací metody zahrnují náplastové uzavřené testy, mycí testy, které simulují denní použití produktu otevřenou opakovanou aplikací. Lze také využít metod měření elektrické vodivosti, TEWL, kolorimetrie.

## Shrnutí

Většina kosmetických přípravků obsahuje ve svých recepturách tenzidy. Ty zde fungují jako emulgační, solubilizační, pěnotvorná a kondicionační činidla. Nejčastěji jsou využívány tenzidy anionické (lauret sulfát sodný), které mají silný čisticí účinek (primární tenzidy). Tyto jsou kombinovány s látkami neionického nebo amfoterního charakteru (nejčastěji cocamidopropylbetain), jejichž účelem je zjemnit vliv produktu na pokožku (sekundární tenzidy). Vzhledem k aplikaci kosmetických produktů je nutno zvážit dermatologické aspekty všech obsažených složek. Hodnotí se vliv na prokrvení pokožky, alergizační účinky, stupeň botnění pokožky aj.

## Pojmy k zapamatování

- Syndet
- Anti-iritační systém
- Snášenlivost pokožky
- Transepidermální ztráta vody

## Kontrolní otázky

52. Vysvětlete rozdíl mezi mýdly a syndety.
53. Jaké tenzidy tvoří základ sprchových gelů a šamponů?
54. Vysvětlete pojem „anti-iritační systémy“.
55. Co jsou tzv. „skin-friendly tenzidy“? Uveďte příklady.

## 12 Tenzidy v potravinářství

**Studijní cíle:** Cílem je poskytnout studentům přehled nejčastěji používaných emulgátorů v potravinářství. Jsou zde uvedeny vlastnosti a aplikace jednotlivých typů emulgátorů.

**Klíčová slova:** Emulgátory, lecitiny, fosfolipidy, monoacylglyceroly, estery polyglycerolu, sacharózy, sorbitanu, polysorbáty

**Potřebný čas:** 150 minut

Tenzidy se v potravinářství využívají zejména jako emulgátory, tj. povrchově aktivní látky, které jsou schopny adsorbovat se na fázové rozhraní olej/voda a chránit emulze proti rozpadu. Umožňují tedy tvorbu stejnorodé směsi dvou nebo více nemísitelných kapalných fází, vzniklé emulze následně i stabilizují. Kromě směsí kapalina/kapalina mohou emulgátory stabilizovat i systémy kapalina/plynná fáze. Emulgátory patří mezi velmi často aplikované přídatné látky v potravinách. Jejich funkcí je například úprava reologických charakteristik čokolád, zmrzlin a dalších mléčných produktů, zlepšení vlastností těst, zpomalení procesu stárnutí (okorání) pečiva, aj. Emulgátory jsou také využívány ke zlepšení rozpustnosti instantních nápojů. Potravinářské emulgátory lze dělit podle různých hledisek. Například podle struktury polární části molekuly (estery glykolů, glycerolu a jejich deriváty, estery sorbitanu, sacharosy, lecitin a jeho deriváty), podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly, podle schopnosti tvořit ionty (ionické a neionické), podle původu (přírodní a syntetické).

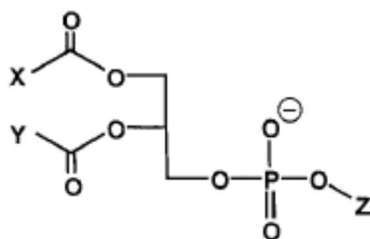
## 12.1 Lecitiny

Lecitiny patří mezi nejvíce využívané emulgátory v potravinářství, vyskytují se pod označením E 322. Nejde o standardní látku s uniformními vlastnostmi, ale o přírodní směs řady povrchově aktivních složek, které se podílejí na finálních emulgačních schopnostech. Významnou charakteristikou tohoto materiálu je obsah fosforu organicky vázaného na lipidní strukturu.

Někdy se literární zdroje rozcházejí, pokud jde o terminologii týkající se lecitinů. Ve vědeckých publikacích je jako „lecitin“ často označována individuální látka obsahující cholin, jelikož jde o první a hlavní složku, jež byla identifikována. V komerční sféře se pojem „lecitin“ většinou vztahuje na směs fosfolipidů, obsahující i některé další složky (tento způsob bude využíván i v dalším textu).

### 12.1.1 Struktura lecitinů

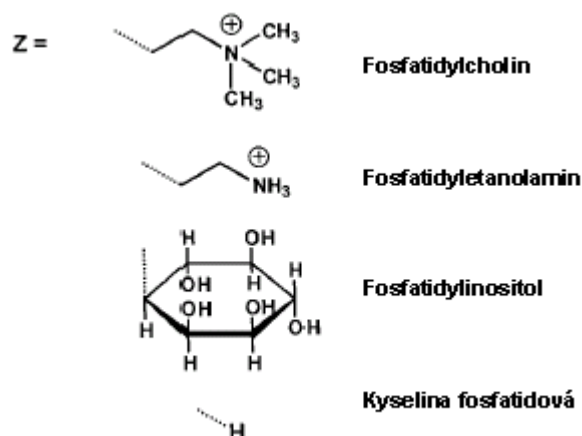
Všichni zástupci skupiny lecitinů jsou deriváty *sn*-glycero-3-fosfátu, z čehož je odvozena jejich základní struktura (Obr. 38).



Obr. 38 *sn*-glycero-3-fosfát

V případě, že X a Y jsou mastné kyseliny, jde o diacyl-glycerofosfolipidy, pokud je ve struktuře jen jedna mastná kyselina a druhá část je tvořena vodíkovým atomem, hovoříme o monoacyl-glycerofosfolipidech nebo lyso-fosfolipidech.

Acylové zbytky X a Y se mohou zásadně lišit (v délce řetězce, nasycenosti vazeb). Navíc obvykle platí, že zbytek mastné kyseliny připojený na C2 bývá více nenasycený než zbytek na C1. Jednotlivé druhy glycerofosfolipidů se dále mohou lišit v charakteru alkoholového zbytku Z, který může být ve formě aminoalkoholu (např. cholin, ethanolamin), polyvalentního alkoholu (např. inositol, glycerol) nebo hydroxyaminokyseliny (např. serin) (Obr. 39).



Obr. 39 Názvosloví lecitinů podle charakteru substituentu Z

Bylo prokázáno, že lecitiny se vyskytují ve všech organických tkáních, jak rostlinného, tak živočišného původu. Nejvyšší koncentrace se kromě vaječného žloutku vyskytují v olejových semenech, jako je sója, slunečnice a další. Rostlinné zdroje mají nižší obsah fosfolipidů, který nepřesahuje 2,5 %. V sušeném vaječném žloutku se nachází až okolo 17 % fosfolipidů. Složení fosfolipidů v různých rostlinných a živočišných zdrojích je uvedeno v Tab. 29.

Tab. 29 Průměrné složení rostlinných a živočišných lecitinových extraktů

| Fosfolipid           | % z celkového množství fosfolipidů |                |            |          |                 |       |
|----------------------|------------------------------------|----------------|------------|----------|-----------------|-------|
|                      | Sója                               | Řepkové semeno | Slunečnice | Kukuřice | Vaječný žloutek | Mléko |
| Fosfatidylcholin     | 24                                 | 25             | 25         | 30       | 74              | 27    |
| Fosfatidyletanolamin | 22                                 | 22             | 11         | 3        | 19              | 36    |
| Fosfatidylinositol   | 15                                 | 15             | 19         | 16       | 1               |       |
| Fosfatidová kyselina | 7                                  |                | 3          | 9        |                 |       |
| Sfingomyelin         |                                    |                |            |          | 2               | 29    |
| Lyso-fosfolipidy     | 3                                  | 5              |            | 5        | 3               |       |
| Další fosfolipidy    | 5                                  | 19             |            |          | 1               | 8     |

### 12.1.2 Výroba lecitinů

Procesy pro výrobu lecitinu v průmyslovém měřítku se mohou podstatně lišit, v závislosti na surovině.

Rostlinné lecitiny jsou vyráběny výlučně jako vedlejší produkty rafinace rostlinných olejů. Aby byly rostlinné oleje stabilizovány vůči sedimentaci a aby byly umožněny další procesy rafinace, musí být odstraněny fosfo- a glykolipidy. Surový olej je zahřát na 70°C, smíchán s 2% vody a dále míchán po dobu půl hodiny až hodiny. Vzniká lecitinový kal, který je následně separován centrifugací. Mokřý kal je

tvořen vodou, fosfolipidy a glykolipidy, některými triacylglyceroly (TAG), sacharidy, stopami sterolů, mastných kyselin (MK) a karotenoidů. Surový rostlinný lecitin je pak získán pečlivým vysušením. Tyto produkty nejsou ještě vhodné pro potravinářské aplikace a musí být podrobeny dalším postupům (např. rafinace pomocí peroxidu vodíku, bělicí procesy).

V případě živočišných lecitinů jsou využívány extrakční procesy. Vaječný lecitin, nejvýznamnější produkt této kategorie, je obvykle vyráběn kombinovanou extrakcí s ethanolem a acetonem. Výroba vaječných lecitinů je obecně dražší, tudíž v technologických aplikacích potravinářského průmyslu nemohou konkurovat lecitinům rostlinným. Živočišné lecitiny ovšem hrají klíčovou roli například v dětské výživě a také ve farmaceutických emulzních systémech, kde jsou přítomny ve vysoce čištěné formě.

### 12.1.3 Vlastnosti lecitinů

Lecitiny jsou vysoce viskózní, polotekuté nebo práškové produkty hnědé barvy. Existují i hydrolyzované lecitiny, které jsou získávány pomocí vhodných enzymů. Tyto mohou mít světle hnědou až hnědou barvu. Jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech závisí na povaze polárních skupin a mastných kyselin. Např. rozpustnost fosfatidylcholinu v ethanolu klesá s rostoucí délkou acylového řetězce. Ve vodě se lecitiny „rozpouštějí“ za vzniku mnoha vysoce uspořádaných kapalných krystalických mezifází. Kromě klasických micel jsou známy struktury jako inverzní micely, jednoduché a vícevrstevné lipozomy aj.

Jelikož jde o amfifilní látky, jsou lecitiny povrchově aktivní, tzn. na fázových rozhraních se orientují svými polárními skupinami směrem k hydrofilní části, řetězce mastných kyselin směřují k lipofilní fázi. Jejich povrchová aktivita může být kvantifikována pomocí měření povrchového nebo mezifázového napětí. Hydrolyzované lecitiny vykazují mnohem vyšší povrchovou aktivitu, než běžné formy. Při hydrolyze dochází ke ztrátě jednoho z acylů mastné kyseliny a látka se tudíž stává více hydrofilní.

HLB hodnota lecitinů je pohybuje obvykle v rozmezí 2–7 (u hydrolyzovaných forem může být vyšší), lze je tedy podle typu využít pro přípravu emulzí jak v/o, tak o/v.

#### Průvodce studiem

*Název lecitin vznikl ze starořeckého slova „lekithos“, což znamená žloutek. Představuje název pro všechny fosfolipidy, které jsou významnou složkou vnější buněčné membrány živočichů a rostlin. Největší koncentrace lecitinu se vyskytují v játrech, mozku, plících, srdci a také ve svalové tkáni. Fosfolipidy lze také nalézt v tělesných tekutinách, například v krevní plazmě obratlovců.*

### 12.1.4 Aplikace lecitinů – čokolády, polevy a cukrovinky

#### Čokolády

Čokoláda představuje jednu z nejtradičnějších aplikací lecitinu. Čokolády jsou velmi komplikovanými reologickými produkty, které obsahují cukr, kakaový prášek, mléčné přísady a kakaové máslo. Reologické vlastnosti mají význam nejen pro výrobu a zpracovatelské podmínky, ale zejména pro finální

organoleptické vlastnosti. Aby bylo dosaženo optimální viskozity směsi, přidává se právě kakaové máslo, které je ovšem poměrně drahé. Pro úpravu viskozity je mnohem výhodnější aplikovat malé množství lecitinu (cca 0.3 %). Fosfolipidy se totiž navážou na krystaly cukru tak, že lipofilní řetězce směřují do tukové fáze, čímž následně vzniká lipofilní povrch. Takto uspořádané molekulární vrstvy pak fungují jako mazadlo, které zajistí snížení vnitřního tření a tím i viskozity. Ovšem pokud by byl přídavek lecitinu vyšší, mohlo by naopak docházet k nárůstu viskozity. Tento efekt lze vysvětlit tvorbou fosfolipidových lamelárních struktur. V případě vyšší koncentrace lecitinu se další fosfolipidové struktury vážou na již adsorbovanou původní vrstvu takovým způsobem, že dojde k proplétání lipofilních řetězců. Vnější povrch má pak hydrofilnější charakter, což má za následek zvýšení viskozity systému.

Pro úpravu reologických charakteristik je také možno využít synergického efektu kombinací vybraných rostlinných lecitinů a koemulgátorů, které mohou významněji ovlivnit mez tečení. Důležitý je optimální poměr těchto dvou složek a také správná doba přidání lecitinu. Pokud by byl aplikován příliš brzo, mohl by zhoršit chuť. Naopak, pozdější přídavek by mohl vyústit v nehomogenní distribuci, a tudíž v nežádoucí změnu tokových vlastností. Běžně je doporučováno, aby lecitin byl ještě minimálně 60 minut konšován (Pozn.: Konšování je proces, při kterém se čokoládová hmota intenzivně míchá, roztírá a provzdušňuje).

Použitím lecitinu při výrobě čokolády se tedy snižuje viskozita, zkracuje se doba zpracování a snižuje se množství přidávaného kakaového másla. Celkově jsou příznivě ovlivněny vlastnosti čokolády, která získává větší odolnost proti vyšším teplotám, prodlouženou trvanlivost, zvýšený lesk povrchu a má menší tendenci k předčasné nežádoucí změně vzhledu (tzv. šedivění).

## **Polevy**

Tyto produkty jsou často používány namísto skutečné čokolády, mohou být ovšem připraveny pouze z náhražek kakaového másla. Polevy pak mají mnohem menší podíl sušiny než pravá čokoláda a tudíž i nižší viskozitu, tzn., že nevyžadují aplikaci lecitinů. Zvláštní případ představují polevy na zmrzliny, které při aplikaci přicházejí do kontaktu s vlhkostí a pohlcují tedy určité množství vody. Následně se tento fakt projeví na viskozitě materiálu a samozřejmě i na kvalitě výsledného produktu. Může vznikat vrstva nerovnoměrné tloušťky, celkový nežádoucí vzhled povrchu, může docházet k praskání polevy nebo tvorbě různých trhlin. Z těchto důvodů se přidávají lecitiny, které jsou schopné tuto přebytkovou vodu absorbovat a udržet tak viskozitu nezměněnou. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s fosfatidylcholinem.

## **Čokoládové produkty s tukovými náplněmi**

Tyto výrobky, které se často objevují v sortimentu cukrovinek, mohou obsahovat čokoládové náplně nebo i ořechy, mandle a další složky, které zvyšují obsah tuku. Charakteristickým rysem těchto produktů je tzv. „tukový výkvět“. Jelikož při pokojové teplotě jsou náplně tekuté, mohou začít migrovat k povrchu, což může následně vyvolat vzhled „jinovatky“ na povrchu cukrovinky. Čím je delší přepokládaná doba životnosti (tzn. i skladování) produktu, tím je větší tendence k tomuto jevu, který může být navíc urychlen při vyšších teplotách skladování. Prevencí je přídavek látky, která se naváže na kapalnou tukovou část, tím ji imobilizuje a zabrání tak její migraci. Takovou vlastnost má například bezolejnatý lecitin (přídavek 0.3 až 0.6 %). Standardní tekutý lecitin by naopak mohl tento problém zhoršit.

### 12.1.5 Aplikace lecitinů – pekařská výroba

Pekárenství je druhým významným tradičním odvětvím, kde je využíváno emulgačních vlastností lecitinů. Technologický efekt lecitinu se liší v závislosti na druhu produktu. V kvasnicových pšeničných těstech slouží ke zlepšení tažnosti glutenu, což vede k lepší zpracovatelnosti těsta, lepší fermentační stabilitě, struktuře a také dochází ke zvětšení objemu těsta. V případě koláčů a sušenek přídavek lecitinu zajistí lepší distribuci jednotlivých složek, tzn. těsto má pak opět lepší zpracovatelské vlastnosti a rovnoměrné zbarvení. Podobně je tomu u oplatek, kde je navíc díky lecitinu usnadněno oddělování produktu od forem. Chléb má díky lecitinu jemnější pórovitost, křupavou kůrku a vydrží déle „čerstvý“.

S rostoucími požadavky zákazníků se rozšiřuje i nabízený sortiment pekárenských výrobků. V současné době se na trhu objevují mražená těsta, při jejichž výrobě se využívá přerušení fermentačního procesu technologií hlubokého zamražení. Tím dojde ke vzniku „meziproduktu“, který pak lze finálně připravit až těsně před konzumací. Tento postup s sebou však nese riziko v podobě možného poškození kvasnicových buněčných membrán z důvodu tvorby ostrých ledových krystalů. Následkem toho dochází při opětovném rozmrazení ke značnému zhoršení fermentační stability těsta. Rozsah poškození závisí na velikosti ledových krystalů (větší krystaly vyvolají i rozsáhlejší vady). Platí, že čím rychleji je těsto zmrazeno, tím menší krystaly vzniknou. Nezanedbatelný vliv mají i skladovací podmínky, jelikož při výkyvech teplot může dojít k rekrystalizaci. Použití hydrolyzovaných lecitinů v tomto případě zajistí nejen homogenní a jemnou distribuci vody v těstě, ale snížené povrchové napětí má za následek tvorbu malých krystalů a omezení procesu rekrystalizace.

### 12.1.6 Aplikace lecitinů – instantní potraviny

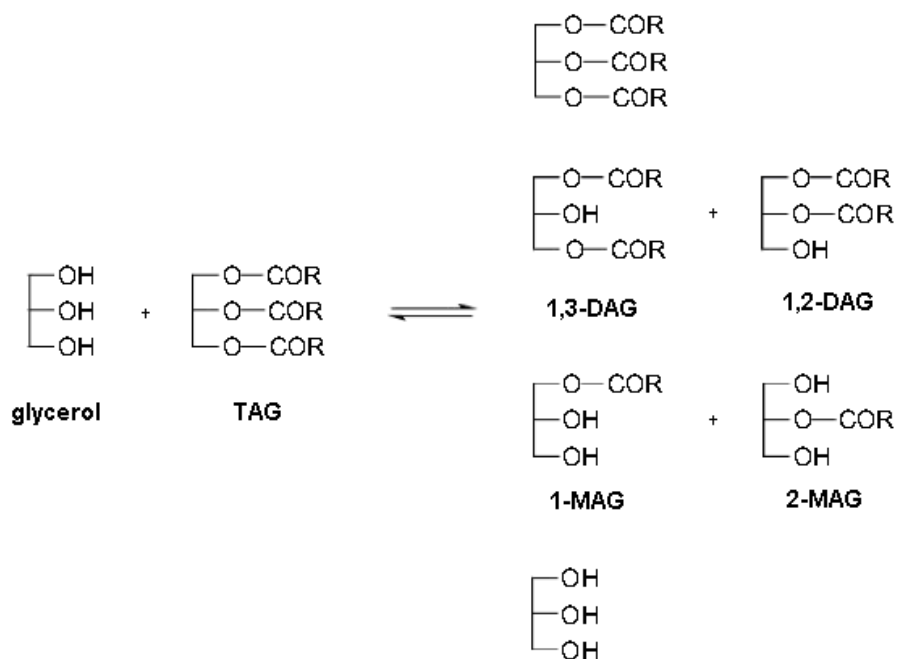
Typickými produkty této kategorie jsou: sušené mléko, sušená smetana, kojenecká výživa, proteinové drinky, kakaové a čokoládové nápoje, instantní polévky, omáčky atd. U všech zmíněných výrobků se požaduje, aby po jejich přidání do vody (nebo mléka) došlo okamžitě k vytvoření homogenní směsi bez jakýchkoliv usazenin a sedimentů. Během tohoto rehydratačního procesu proběhne několik kroků: smáčení (penetrace kapaliny do prášku), ponoření prášku do kapaliny, dispergace jednotlivých částic prášku a rozpuštění rozpustných složek. Avšak většina těchto práškových produktů není schopna dostatečné rekonstituce a dehydratace, jelikož povrch částíček obsahuje hodně snadno se hydratujících složek (např. proteinový prášek) a při kontaktu s kapalinou dojde k vytvoření povrchové gelovité vrstvy, která pak brání penetraci další tekutiny do vnitřní struktury. Výsledkem je vznik žmolků, které zůstávají na hladině. Druhý problém nastává, pokud povrch prášku naopak obsahuje příliš mnoho hydrofobních komponent (např. sušené mléko nebo kakaový prášek). Hydrofobní povrch pak brání penetraci vody a prášek opět zůstává na povrchu.

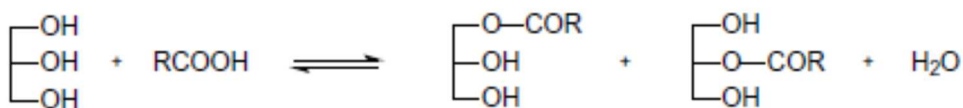
Existují dva procesy, které umožní redukovat výše zmíněné negativní aspekty, a to jsou **aglomerace** (tj. vytvoření hrubé porézní struktury, která podporuje penetraci kapalin prostřednictvím kapilárních sil) a **lecitinace** (tj. obalení povrchu produktu povrchově aktivní látkou, v závislosti na uspořádání fosfolipidových molekul na povrchu produktu se hydrofilní povrch stane hydrofobnějším a naopak). Oba tyto procesy podporují požadované vlastnosti pro instantní výrobky a většinou jsou kombinovány.

Proces lecitinace spočívá zejména ve způsobu, jak dopravit fosfolipidy na povrch prášku. Lze rozlišovat přímý kontinuální a diskontinuální proces lecitinace. Příkladem kontinuálního postupu je například lecitinace sušeného mléka, na jehož počátku je kapalné vysoce koncentrované mléko prostřednictvím sušení rozprašováním převedeno na jemný prášek. Po výstupu z rozprašovací věže je pomocí horkého

## 12.2 Mono- a diacylglyceroly

### 12.2.1 Výroba monoacylglycerolů





Obr. 41 Esterifikace glycerolu a mastné kyseliny

MAG mohou být z výsledné směsi separovány pomocí vysokomolekulární destilace. Výsledný produkt pak obvykle obsahuje 95 % MAG, 3–4 % DAG, 0.5–1 % volného glycerolu a 0.5–1 % volných mastných kyselin.

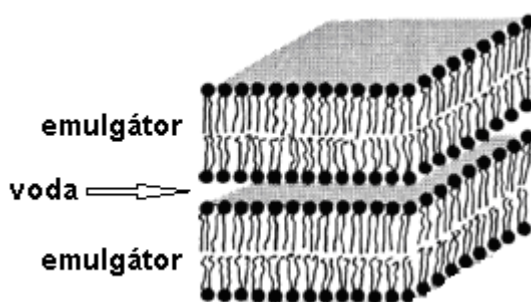
### 12.2.2 Vlastnosti monoacylglycerolů

Vzhled monoacylglycerolů se může podstatně lišit, v závislosti na použitém zařízení. Existují světle slámové až hnědé olejovité kapaliny a také bílé až šedobílé voskovité pevné produkty, které mohou být ve formě vloček nebo prášků. MAG jsou nerozpustné ve vodě, ale mohou tvořit stabilní hydratované disperze.

MAG jsou polymorfní a mohou existovat v různých krystalických formách v závislosti na teplotě. Krystalizují z taveniny v metastabilní  $\alpha$  formě, která přechází přes  $\beta'$  na nejstabilnější formu  $\beta$ . Pro některé aplikace má  $\alpha$  forma své výhody v podobě snadnější dispergovatelnosti, lepšího provzdušnění a zvýšené emulzní aktivity. Z toho důvodu je vysoce žádoucí pozdržet přechod  $\alpha$  na  $\beta$  formu, což lze provést přidáním vhodnému emulgátoru, který stabilizuje právě  $\alpha$  formu (například jde o ester kyseliny mléčné, ester sorbitanu, ester propylenglykolu).

MAG vykazují spíše lipofilní charakter, jejich HLB hodnota je tedy nižší (3–6). Stabilizují emulze v/o a tvoří inverzní micely v olejové fázi. MAG, obsahující nenasycené mastné kyseliny, musí být chráněny proti oxidativnímu žluknutí, čehož je dosaženo přidávkou různých antioxidantů.

Pokud jsou destilované MAG zahřívány ve vodném prostředí, vzniká gelovitá struktura, která je podobná lamelární fázi, přičemž vodná vrstva se střídá s dvojvrstevnými lipidy (Obr. 42). Přesná teplota tvorby gelu závisí na délce řetězce mastné kyseliny a na čistotě MAG. Pokud je přidán ionický koemulgátor, dojde k elektrickému odpuzování mezi nabitými skupinami, což způsobí zvýšené bobtnání, zvětšení tloušťky vodné vrstvy a tudíž zvýšení stability gelu. Efektivní koemulgátory jsou silně hydrofilní, obvykle ve vodě rozpustné a mohou být anionické, kationické i neionické. Neionické látky zmíněný stabilizační efekt nemají.



Obr. 42 Lamelární struktura lipidů

### 12.2.3 Aplikace MAG a DAG – chleba

Chleba představuje největší aplikační potravinářskou oblast pro MAG. Veškerý účinek MAG a dalších emulgátorů spočívá v jejich schopnosti dispergace během míchání těsta. Důležitou roli v tomto ohledu hraje rovnováha mezi velikostí částic a tvrdostí nebo teplotou tání MAG. Tvrdost monoacylglycerolů je dána zejména tvrdostí tuku, z něž byl daný emulgátor vyroben.

MAG se obecně přidávají do těsta z několika důvodů. Především proto, že zvyšují fermentační stabilitu, takže těsto je následně mnohem odolnější vůči kolapsu způsobeného různými vnějšími vlivy (mechanické šoky během transportu a další manipulace). Kromě fermentační stability má význam tvorba komplexů mezi MAG a škrobem, resp. amylázou, které zajistí prodloužení trvanlivosti pečiva, tj. dobu měkkosti střídy chleba. Přídavek MAG může dále omezit tvorbu „puchýřovitého“ povrchu těsta.

### 12.2.4 Aplikace MAG a DAG – koláče

MAG jsou do těchto produktů přidávány zejména pro zajištění lepšího provzdušnění těsta a zpomalení tvrdnutí. MAG mohou být do těsta aplikovány třemi různými způsoby. Často je využíván přídavek emulgátoru ve formě gelu, který je stabilizován prostřednictvím vhodného koemulgátoru. Gely jsou přidávány v koncentraci činící přibližně 2–2.5 % celkové hmotnosti těsta. Ovšem tato forma je pro menší pekárny a domácnosti nepraktická a proto se zde využívá práškových produktů, dodávaných na nosiči v aktivní  $\alpha$  formě. Tyto práškové emulgátory musí kromě samotných MAG obsahovat další emulgátory inklinující k výskytu ve formě  $\alpha$  (například propylenglykolové estery mastných kyselin). Obvyklé dávkování těchto směsí je 3–4 % z celkové hmotnosti těsta. Třetí metoda aplikace MAG do koláčů zahrnuje roztavení emulgátoru, většinou opět společně s dalšími emulgátory preferujícími  $\alpha$  formu, ve speciálních pekařských tucích. Tento způsob je využíván zejména v průmyslové velkovýrobě.

### 12.2.5 Aplikace MAG a DAG – margaríny a pomazánky

Typické margaríny jsou emulze v/o s obsahem tuku 60–80 %, stabilizované plně nasycenými MAG, které jsou aplikovány v koncentracích 0.2–0.5 % (v případě destilovaných MAG) nebo 0.25–0.6 % (v případě směsi MAG a DAG). Důvodem aplikace MAG je dosažení jemné distribuce vodních kapek v tukové fázi, dobrá roztíratelnost, stabilní krystalická struktura a příjemný pocit při konzumaci pro zákazníka.

Nízkotučné pomazánky jsou také emulze v/o s obsahem tuku pouze 35–45 %. Důvody přidávání MAG jsou podobné jako u běžných margarínů, ovšem podmínky jsou mnohem obtížnější vzhledem k tří- až čtyřnásobně vyššímu množství vody, které je nutno u těchto produktů stabilizovat. Koncentrace přidávaných MAG je opět okolo 0.2–0.5 %. Na rozdíl od klasických margarínů se ale používají ke stabilizaci nenasycené MAG, které více snižují povrchové napětí, tudíž je ke stabilizaci nutno méně molekul emulgátoru než v případě použití nasycených MAG. Navíc, nenasycené monoacylglyceroly vytvářejí s vodou jiné prostorové uspořádání (tzv. kubickou fázi).

### 12.2.6 Aplikace MAG – zmrzliny

Zmrzlina je komplexní systém sestavený z tukových kapiček, vzduchových bublin a ledových krystalek dispergovaných v koncentrovaném roztoku nebo disperzi cukrů, proteinů a solí. Struktura a chuť zmrzlin je dána především přítomností dvou rozhraní, a to vzduch/voda a tuk/voda, a proteinů. Proteiny patří

mezi základní emulgátory mlékárenských výrobků a zmrzlin, ovšem pouhá stabilizace mléčnými proteiny není dostačující pro proces deemulgace/aglomerace během mražení. Proto jsou právě přidávány nízkomolekulární tenzidy, jako jsou MAG. Obvyklé dávkování MAG do zmrzlin se pohybuje okolo 0.15 %. Jejich primární úlohou je tedy další snížení mezifázového napětí na rozhraní olej/voda a tudíž zefektivnění homogenizačního procesu. Další účel přídavku MAG je podpořit desorpci mléčného proteinu z rozhraní, vedoucí k vytvoření mezifázové vrstvy se sníženou pevností nebo elasticitou, což je nezbytný předpoklad pro řízenou deemulgaci a aglomeraci tukových kapiček během provzdušnění zmrzlinové směsi v mrazničce.

### 12.3 Deriváty MAG a DAG

Tyto deriváty vznikají tak, že volná hydroxylová skupina MAG a DAG mastných kyselin je esterifikována další kyselinou s krátkým řetězcem, jako například kyselinou octovou, mléčnou, citrónovou nebo vinnou. Lze je nalézt pod označením E 472. Nejběžnější deriváty a jejich mezinárodní zkratky jsou uvedeny v Tab. 30.

**Tab. 30 Přehled derivátů MAG a DAG**

| Emulgátor                                            | Zkratka | Označení |
|------------------------------------------------------|---------|----------|
| Estery MAG a DAG s kyselinou octovou                 | ACETEM  | E 472a   |
| Estery MAG a DAG s kyselinou mléčnou                 | LACTEM  | E 472b   |
| Estery MAG a DAG s kyselinou citrónovou              | CITREM  | E 472c   |
| Estery MAG a DAG s kyselinou vinnou                  | TATEM   | E 472d   |
| Estery MAG a DAG s kyselinou mono- a diacetylvinnou  | DATEM   | E 472e   |
| Směsné estery MAG a DAG s kyselinou octovou a vinnou | MATEM   | E 472f   |

Deriváty s navázanou monokarboxylovou skupinou (ACETEM, LACTEM) řadíme mezi neionické emulgátory. Deriváty s dvěma a více karboxylovými skupinami (CITREM, TATEM, DATEM, MATEM) jsou v závislosti na vlastnostech prostředí podmíněně anionické.

#### 12.3.1 ACETEM

Jde o látky, u nichž jedna nebo dvě hydroxylové skupiny jsou esterifikovány kyselinou octovou. ACETEM mohou být vyráběny následujícími procesy:

- reakcí glycerolu s mastnou a octovou kyselinou
- transesterifikací parciálních acylglycerolů s glyceryl triacetátem
- transesterifikací TAG s glycerolem a glyceryl triacetátem
- reakcí TAG s glyceryl triacetátem
- reakcí MAG a DAG s acetanhydridem

Chuť a aroma těchto emulgátorů závisí na poměru mastné a octové kyseliny. Většina ACETEM jsou bezbarvé nebo slonovinově zbarvené, mohou být olejovité či voskovité konzistence. ACETEM jsou

měkčí a mají nižší bod tání v porovnání s MAG a DAG, z nichž byly vyrobeny. Jsou nerozpustné v silně polárních rozpouštědlech, jako je například horká a studená voda nebo glycerol. Na druhou stranu se rozpouštějí ve všech druzích jedlých olejů a tuků a některých alkoholech (ethanol, propanol).

ACETEM patří mezi neionické povrchově aktivní látky, jejichž HLB hodnota je nižší než u MAG a DAG. Mezi jejich specifické vlastnosti patří schopnost tvořit plastické, ale mechanicky pevné filmy, které lze využít jako stabilní povrchovou úpravu potravin (salámy, sýry), bránící dehydrataci a mikrobiální nákaze.

ACETEM obsahující kratší nasycené zbytky mastných kyselin jsou za standardních podmínek kapalné a lze je využít jako lubrikanty. Jejich významnou charakteristikou je schopnost stabilizovat  $\alpha$  krystalickou formu tuků. Tyto tuky jsou pak aplikovány do šlehaných plev a pečárenských tuků.

### 12.3.2 LACTEM

Tyto deriváty jsou získávány esterifikační reakcí kyseliny mléčné a MAG a DAG. Struktura a vlastnosti výsledného produktu závisí na molárních poměrech použitých surovin a dále na reakční teplotě a času. Vedlejšími produkty jsou glycerol, volná kyselina mléčná, estery a volné mastné kyseliny.

LACTEM mají měkčí konzistenci a nižší bod tání v porovnání s MAG, z nichž byly odvozeny. Chuť a aroma závisí na struktuře obsaženého podílu mastné kyseliny a množství esterifikované kyseliny mléčné. Produkt je světle až jantarově žlutý, olejovitě či voskovitě konzistence. Chuť může být neutrální až hořká.

LACTEM nejsou běžně rozpustné v horké vodě a 1, 2-propylenglykolu. Rozpouštějí se některých horkých alkoholech (ethanol, isopropylalkohol) a tucích. Tyto emulgátory patří mezi neionické povrchově aktivní látky, které mají, podobně jako ACETEM, nižší HLB v porovnání s MAG a DAG. LACTEM jsou schopny snižovat povrchové napětí jakéhokoli systému obsahujícího olejovou a vodnou fázi a lze je klasifikovat jako emulgátory v/o.

LACTEM mají tendenci zůstávat v modifikaci  $\alpha$  a nepřecházejí v další formy. Stabilizují  $\alpha$  krystalickou formu dalších TAG a lze je využít jako synergické složky pro šlehané výrobky. V produktech zlepšují provzdušnění a stabilitu pěny stejně jako texturu a objem. Jsou tedy aplikovány do práškových plev, mléčných i nemléčných krémů, jemných pečárenských výrobků, čokolád.

### 12.3.3 CITREM

Tyto deriváty jsou získávány esterifikací MAG a DAG mastných kyselin s kyselinou citrónovou. Distribuce hlavních složek v emulgátoru závisí na podílu kyseliny citrónové, mastných kyselin, glycerolu a použitých reakčních podmínkách. Produkt může být částečně nebo plně neutralizován a vznikají odpovídající sodné nebo draselné soli.

Organoleptické vlastnosti CITREM jsou běžně srovnatelné s tuky. Konzistence je dána podílem zbytku mastné kyseliny použitých MAG a DAG a může být kapalná, voskovitá až tuhá. Význam má také množství esterifikované kyseliny citrónové (čím více, tím je produkt křehčí) a stupeň neutralizace. Neutralizované typy mají vyšší bod tání než produkty, které nejsou neutralizovány. Produkty mohou mít bílou až slonovinovou barvu, vůně je většinou neutrální.

CITREM jsou dispergovatelné v horké vodě, nerozpustné ve studené vodě a rozpustné v jedlých tucích a olejích. Tvoří stabilní emulze v oblasti nad jejich bodem tání. Patří mezi ionické emulgátory pro emulze

o/v, ovšem v závislosti na podmínkách mohou stabilizovat i emulze v/o. To znamená, že CITREM lze modifikovat a přizpůsobit konkrétním aplikacím. HLB hodnota oproti MAG a DAG je mnohem vyšší.

Mezi specifické vlastnosti CITREM patří schopnost vázat těžké kovy jako komplexy s kyselinou citrónovou. Proto jsou často aplikovány jako synergické komponenty v tuku rozpustných antioxidačních směsí. Jsou také využívány jako činidla zamezující „prskání“ tuků. Hlavní potravinářské aplikace CITREM tedy zahrnují pekárenské margaríny a tučky, fondány, majonézy, dresinky, omáčky, instantní potraviny. CITREM lze také využít ve farmaceutických produktech a kosmetických krémech.

#### **12.3.4 MATEM**

Jde o směsné estery MAG a DAG mastných kyselin s kyselinou octovou a vinnou. Produkty mohou mít mazlavou kapalnou až tuhou konzistenci, barva se může lišit od bílé po světle žlutou. Tyto emulgátory jsou nerozpustné ve vodě a rozpustné v methanolu, ethanolu a acetonu. Jsou využívány v pekárenském průmyslu pro úpravu vlastností těst, dále se aplikují do emulgovaných omáček, masných produktů, žvýkaček.

#### **12.3.5 DATEM**

DATEM mají mazlavou viskózní kapalnou konzistenci, mohou se také objevovat ve formě vloček nebo prášku. Bod tání DATEM klesá s rostoucím množstvím diacetylvinné kyseliny a je obecně nižší než u odpovídajících MAG a DAG. Barva emulgátoru může být hnědá až nažloutlá nebo slonovinová až bílá.

DATEM je dispergovatelný jak v horké tak ve studené vodě, jistou rozpustnost vykazuje v zahřátých tucích, olejích a některých alkoholech (methanol, ethanol). Produkty obsahující zbytky nasycených mastných kyselin tvoří ve vodném prostředí mezomórní a lamelární fázi, která je teplotně stabilní mezi 20 a 80°C. DATEM řadíme mezi ionické emulgátory stabilizující emulze o/v a v porovnání s MAG a DAG, z nichž byly vyrobeny, jsou hydrofilnější. Také vykazují vyšší hodnotu HLB.

Mezi typické aplikace patří pekárenství, kde slouží ke zlepšení vlastností těst, dále jsou používány při produkci emulgovaných omáček, masných produktů, žvýkaček. Jejich největším přínosem je, podobně jako u MAG, schopnost tvořit vazby s amylozou a bílkovinami mouky.

### **12.4 Estery polyglycerolu**

Tento typ emulgátorů se vyrábí z polyglycerolu a mastných kyselin přímou esterifikací (případně interesterifikací) TAG a polyglycerolu. Jde o neionické emulgátory, jejichž HLB hodnoty se pohybují v rozmezí od 6 do 11. Tento širší rozsah je ovlivněn několika faktory, jako je například stupeň polymerizace glycerolu, typ esterifikovaných mastných kyselin a stupeň esterifikace.

Estery polyglycerolu se vyskytují ve formě viskózních kapalin nebo pevných prášků a barva závisí zejména na zdroji mastných kyselin a může být špinavě bílá až nahnědlá. Produkty mají mdlou až slabě nasládlou chuť a většinou neutrální aroma (u kvalitních typů, které neobsahují zbytky nezreagovaného polyglycerolu). Deriváty polyglycerolu jsou považovány za teplotně stálé (pokud jsou udržovány v kapalně formě pod 100°C), přičemž význam hraje pH prostředí (v přítomnosti alkalických substancí se stabilita zásadně snižuje).

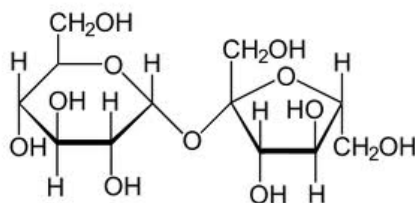
Estery polyglycerolu nevykazují známky polymorfního chování, krystalizují v  $\alpha$  formě. Bod tání závisí na původu mastných kyselin a na obsahu polyolů. Obecně se pohybuje v rozmezí 50–60°C pro nasycené typy (nenasycené produkty mají bod tání nižší). Rozpustnost esterů polyglycerolu v organických rozpouštědlech závisí na povaze rozpouštědla a polaritě esteru.

#### 12.4.1 Aplikace esterů polyglycerolu

Vzhledem k univerzálním vlastnostem těchto emulgátorů je lze nalézt v řadě nejen potravinářských aplikací. Nejčastěji jsou využívány pro stabilizaci margarínů a zlepšení vlastností těst. Jak již bylo uvedeno, margaríny jsou charakterizovány jako emulze v/o, přičemž jednotlivé produkty mohou obsahovat různý podíl vodné a tukové fáze. Estery polyglycerolu zlepšují organoleptické vlastnosti margarínu snížením zrnitosti tukové fáze a získáním produktu s konzistencí podobnou klasickému máslu. Tyto emulgátory mají podobné vlastnosti jako MAG a DAG a mohou tvořit vazby s amylózou, čímž prodlužují čerstvost pečiva. Dále se estery polyglycerolu používají při výrobě sladkých koláčů, krémů a plev a spolu s lecitinem například i do čokolád. Specifickou vlastností této skupiny emulgátorů je jejich nasládlá chuť, takže je možné je přidávat i ve vyšších koncentracích.

#### 12.5 Estery sacharózy

Sacharózové estery patří mezi neionické emulgátory vyráběné esterifikací mastných kyselin se sacharózou. Sacharóza se skládá z jedné molekuly glukózy a jedné molekuly fruktózy, celkem obsahuje osm hydroxylových skupin (Obr. 43).



Obr. 43 Vzorec sacharózy

Primární hydroxyly C6, C1' a C6' jsou nejreaktivnější, takže v praxi se nejčastěji setkáváme s mono-, di-, a triestery. Typy použitých mastných kyselin, které reagují s hydroxylovými skupinami sacharózy, do jisté míry ovlivňují vlastnosti finálních produktů. Preferovány jsou emulgátory připravené z nasycených kyselin, palmitové, laurové a stearové.

Mono-, di-, a triestery sacharózy nacházejí uplatnění jak u o/v, tak u v/o emulzí. Jejich HLB se může pohybovat v širokém rozmezí (1 až 18), přičemž tuto hodnotu ovlivňuje stupeň substituce (s rostoucím stupněm substituce hodnota HLB klesá).

S výrobou těchto emulgátorů je spojena řada problémů, které zahrnují například nestálost sacharózy při reakčních podmínkách (vyšší teploty), degradace výchozích materiálů, produkce různých vedlejších produktů (např. mýdla, acylglyceroly), použití toxických rozpouštědel.

Estery sacharózy lze vyrobit několika způsoby, mezi nimiž jsou nejvýznamnějšími:

- přímá esterifikace s využitím chloridu nebo anhydridu mastné kyseliny
- enzymatické metody
- interesterifikace prostřednictvím esterů mastných kyselin (např. metylesterů) – tento postup je nejvíce využíván v komerční sféře

### 12.5.1 Vlastnosti esterů sacharózy

Estery sacharózy mohou být pevné látky, tuhé gely nebo bílé či nažedlé prášky. Jsou netoxické a nedráždivé. Výhodou je, že jsou produkovány z obnovitelných surovin a jsou poměrně dobře biodegradovatelné. Tyto emulgátory jsou stabilní při pH mezi 4 a 8, což znamená, že je lze využít prakticky pro všechny typy potravin. Při pH > 8 může dojít k saponifikaci esterové vazby.

Sacharózové estery nabízejí řadu výhod pro využití ve formě emulgátorů. Změnou složení esterů je možno obdržet produkty s různými vlastnostmi (HLB 1–16). Tyto emulgátory zajišťují v potravinářství komplexní funkci vzhledem k interakcím s hlavními složkami potravin, tzn. se škrobem, proteiny, cukry, oleji a tuky. Emulgátory s hodnotami HLB 3.5 – 6 jsou vhodné pro emulze v/o, HLB od 8 – 18 je předurčují pro emulze o/v. Komerční produkty jsou směsi mon-, di- a triesterů, přičemž HLB roste s rostoucím obsahem monoesterů. Dalším faktorem, ovlivňujícím emulgační kapacitu, je délka řetězce mastné kyseliny a platí, že čím je řetězec kratší, tím je HLB vyšší.

Další významnou vlastností těchto emulgátorů je vliv na krystalizaci cukrů. Předpokládá se, že polární sacharidická složka molekuly vstupuje do krystalické mřížky přítomné sacharózy, čímž dochází k jejímu porušení a tudíž omezení tvorby velkých sacharózových krystalů. Nepochopitelné složky molekuly se přesunou z polárního sacharidického roztoku na méně polární krystaly, čímž se na nich vytvoří vrstva, bránící dalšímu růstu krystalů.

U řady potravinářských výrobků je nutno zajistit dostatečné provzdušnění, s čímž souvisí tvorba kvalitní a stabilní pěny. Produkty mohou obsahovat vodu, tuk, proteiny a další složky. Vzhledem k povrchovému napětí je obtížné ve výrobku dispergovat a udržet vzduch. Jak již bylo zmíněno, tento proces je usnadněn díky emulgátoru, přičemž nejlepšího efektu je dosaženo použitím emulgátorů s vysokou hodnotou HLB (v tomto případě jde o estery sacharózy s vysokým obsahem monoesteru).

Estery sacharózy jsou také známy svými antimikrobními vlastnostmi, které lze vysvětlit interakcí s buněčnými membránami a následnou autolýzou. Tyto emulgátory lze také využít jako synergické komponenty s dalšími konzervanty v potravinách.

### 12.5.2 Aplikace esterů sacharózy

Emulgátory nacházejí uplatnění při výrobě sterilizovaných omáček, kde kromě zajištění tvorby stabilní emulze minimalizují nežádoucí změny barvy produktu, způsobené procesem sterilizace (aplikují se produkty s HLB 15). Dále jsou tyto emulgátory aplikovány do majonéz a dresinků, kde nahrazují tradičně obsažený emulgátor – vaječný žloutek - který je náchylný na změny v ceně i kvalitě a ne vždy je preferován vzhledem k obsahu cholesterolu, riziku onemocnění salmonelou a možným alergiím. Emulgační a stabilizační vlastnosti těchto esterů jsou využívány i v cukrovinkářském průmyslu. V čokoládových produktech estery sacharózy s nízkou HLB hodnotou snižují viskozitu snížením tření mezi složkami a také inhibují tukové a sacharidové výkvěty. Produkty s vysokým obsahem di- a triesterů mohou být použity jako účinná alternativa sójového lecitinu.

## 12.6 Estery sorbitanu a polysorbáty

Tyto sloučeniny patří mezi neionické emulgátory a představují asi 15 % z celkové produkce potravinářských emulgátorů.

Sorbitanové estery vznikají reakcí sorbitolu a mastné kyseliny a jsou označovány názvem **Spany**. Polysorbáty vznikají z esterů sorbitanu navázáním polyethylenoxidu o různém počtu monomerů a vyskytují se pod označením **Tweeny**. Celkový počet monomerů je uváděn číslem v závorce, např. 20 nebo 4 nebo 5. Na konečnou hydroxylovou skupinu polyethylenoxidu může být vázána kyselina, např. laurová, palmitová, stearová, olejová. Tak vzniká např. polyoxyethylen (20) sorbitan monolaurát (= Tween 20), polyoxyethylen (20) sorbitan monopalmitát (= Tween 40), polyoxyethylen (20) sorbitan monostearát (= Tween 60), polyoxyethylen (4) sorbitan monostearát (= Tween 61).

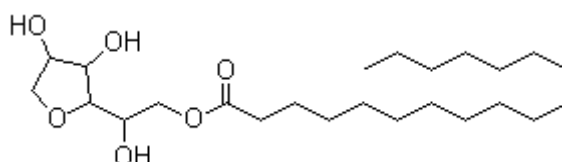
### 12.6.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Sorbitanové estery jsou neionické látky s nízkou HLB hodnotou. Hydrofilně-lipofilní vlastnosti závisí na typu mastné kyseliny a stupni esterifikace. Čím je řetězec mastné kyseliny kratší, tím je HLB hodnota nižší. Fyzikální vlastnosti jednotlivých sorbitanových esterů včetně jejich značení jsou patrné z Tab. 31.

Tab. 31 Názvosloví a fyzikální charakteristiky sorbitanových esterů

| Název                 | Běžné označení | Skupenství (25°C) | HLB hodnota |
|-----------------------|----------------|-------------------|-------------|
| Sorbitan monolaurát   | Span 20        | kapalné           | 8.6         |
| Sorbitan monopalmitát | Span 40        | pevné             | 6.7         |
| Sorbitan monostearát  | Span 60        | pevné             | 4.7         |
| Sorbitan monooleát    | Span 80        | kapalné           | 4.3         |
| Sorbitan tristearát   | Span 65        | pevné             | 2.1         |
| Sorbitan trioleát     | Span 85        | kapalné           | 1.8         |

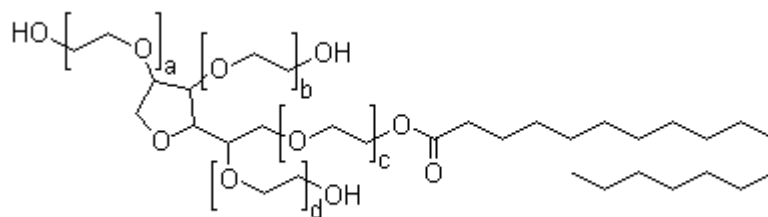
Sorbitan monostearát má některé charakteristiky podobné odpovídajícím MAG (např. glycerol monostearátu). Ovšem vzhledem k objemnému hydroxylovanému sorbitanovému kruhu (Obr. 44) je sorbitan monostearát více hydrofilní.



Obr. 44 Vzorec sorbitan monostearátu

Skupina polysorbátových produktů patří, vzhledem k dlouhému polyoxyethylenovému řetězci, mezi nejhydrofilnější emulgátory používané v potravinářství (Obr. 45). Jednotlivé typy produktů a jejich

vlastnosti se mohou lišit v závislosti na použité mastné kyselině a délce ethylenoxidového řetězce (Tab. 32).



Obr. 45 Vzorec polysorbátu 60

Tab. 32 Názvosloví a fyzikální charakteristiky polysorbátů

| Název                                                        | Běžné označení | Počet molů ethylenoxidu | Skupenství (25°C) | HLB hodnota |
|--------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------|-------------|
| Polysorbát 20<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan monolaurát)   | Tween 20       | 20                      | kapalné           | 16.7        |
| Polysorbát 40<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan monopalmitát) | Tween 40       | 20                      | kapalné           | 15.6        |
| Polysorbát 60<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan monostearát)  | Tween 60       | 20                      | gel               | 14.9        |
| Polysorbát 80<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan monooleát)    | Tween 80       | 20                      | kapalné           | 15.0        |
| Polysorbát 65<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan tristearát)   | Tween 65       | 20                      | pevné             | 10.5        |
| Polysorbát 85<br>(polyoxyethylen (20) sorbitan trioleát)     | Tween 85       | 20                      | kapalné           | 11.0        |

### 12.6.2 Aplikace

Většina sorbitanových esterů a polysorbátů nachází uplatnění v pekárenském průmyslu, ale mohou být využity i v mlékárenských výrobcích, cukrovinkách a dalších potravinách. Estery sorbitanu jsou většinou mdlé chuti a obecně se podobají pevným monoacylglycerolům a tukům. Na druhou stranu, polysorbáty mají specifickou, přetrvávající hořkou chuť, na kterou může být řada lidí citlivá. V produktech jsou polysorbáty používány v ředěné formě. Koncentrace v mlékárenských a pekárenských výrobcích se pohybuje pod 0.3 %.

Estery sorbitanu a polysorbáty jsou přidávány do koláčových těst, kde zajišťují měkčí konzistenci a jednotnou strukturu. V chlebovém těstě je díky aplikaci těchto emulgátorů dosaženo zlepšení stability a celkových zpracovatelských vlastností. Při výrobě margarínů a pomazánek jsou používány sorbitan tristearáty, jejichž chemická struktura je podobná spíše TAG. V uvedených produktech zásadně ovlivňují krystalické vlastnosti tukové složky. Do čokolád a polev jsou přidávány směsi polysorbátu 60 a sorbitan monostearátu nebo tristearátu pro zlepšení vzhledu (lesku) a zamezení tukovému výkvětu. Polysorbát zde působí jako smáčecí činidlo, napomáhající dispergaci sorbitanového esteru.

### Shrnutí

Tenzidy využívané v potravinářském průmyslu plní zejména funkci emulgátorů, tedy látek, umožňujících tvorbu stabilní směsi dvou nebo více běžně nemísitelných kapalných fází. Emulgátory patří mezi velmi často používané přídatné látky, které jsou aplikovány do celé řady potravinářských produktů, jako například do pekárenských výrobků, margarínů, majonéz, čokolád atd. V pekárenství zajišťují zvětšení objemu výrobků a také prodloužení jejich čerstvosti. V mražených krémech se využívá jejich schopnost stabilizovat pěny. Dále se emulgátory uplatňují při změkčení cukrovinek, regulaci viskozity tekutých čokolád, zlepšení rozpustnosti instantních nápojů atd. Příklady tenzidů využívaných v potravinářství zahrnují mono- a diacylglyceroly, jejich deriváty jako například estery kyseliny mléčné, octové, vinné, dále sorbitanové estery, polysorbáty a další.

### Pojmy k zapamatování

- Span
- Tween
- Lecitinace
- ACETEM, LACTEM, CITREM, TATEM, DATEM, MATEM

### Kontrolní otázky

56. *Co je charakteristické pro strukturu lecitinu?*
57. *Jaký je význam lecitinu při přidavku do čokolád?*
58. *Jaké znáte možnosti výroby monoacylglycerolů?*
59. *Definujte emulgátory LACTEM.*
60. *Jakých HLB hodnot dosahují estery polyglycerolu? Zdůvodněte.*
61. *Jaké jsou nejčastější aplikace polysorbátů?*

## 13 Tenzidy v medicíně a farmacii

**Studijní cíle:** Kapitola je zaměřena na význam tenzidů ve zdravotnictví. Důraz je kladen na využití povrchově aktivních látek v systémech řízeného uvolňování léčiv, které nacházejí stále častější uplatnění v současné farmakoterapii.

**Klíčová slova:** Řízené dávkování léčiv, lipozomy, antimikrobiální činidla, ústní vody

**Potřebný čas:** 50 minut

Ve zdravotnickém průmyslu jsou využívány všechny zmíněné charakteristiky povrchově aktivních látek, tzn., jsou využívány jako emulgátory, smáčedla a solubilizátory při výrobě mastí, emulzí a suspenzí. Farmaceutické emulze mohou být podávány orálně nebo parenterálně a jejich fyzikální vlastnosti lze zásadně ovlivnit vhodným výběrem povrchově aktivních látek. V případě suspenzí tenzidy usnadňují smáčení suspendovaných částic, což je klíčový faktor při přípravě těchto disperzních soustav. Tenzidy také zajišťují solubilizaci špatně rozpustných složek a ovlivňují jejich antimikrobiální aktivitu. Kromě toho některé typy mohou samy působit jako antimikrobiální činidla. Specifickou aplikací některých povrchově aktivních látek je jejich využití jako tzv. expektorantů, tj. prostředků usnadňujících vykašlávání. V tomto směru zajišťují snížení adheze hlenů a tím usnadňují jejich uvolnění z dýchacích cest.

### 13.1 Systémy řízeného dávkování léčiv

Řada léčivých substancí se nedostane k požadovanému cíli v dostatečné koncentraci, a tudíž finální terapeutický účinek není dostačující. Tenzidy, vzhledem k jejich amfifilní struktuře, hrají v tomto ohledu významnou roli. Jejich vzájemné interakce s léčivem mohou vést k podstatným změnám v rozpustnosti a propustnosti a tím ke zlepšení stupně cílené absorpce substance v lidském těle. Tenzidy lze také aplikovat za účelem přesného zaměření ke specifickému orgánu nebo pro dosažení lepší fyzikální a chemické stability dávkovací formy. Jsou využívány netoxické amfifilní látky schválené příslušnými organizacemi (FDA – Food and Drug Administration v USA a Committee for the Safety of Medicine ve Velké Británii). Vybrané příklady těchto tenzidů jsou uvedeny v Tab. 33.

**Tab. 33 Vybrané tenzidy schválené pro aplikaci do farmaceutických systémů řízeného dávkování**

| <b>Tenzid</b>           | <b>Třída</b> | <b>Aplikace</b>                                                                                      |
|-------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cetearyl alkohol        | Neionický    | Ústní, oční, vaginální, transdermální přípravky                                                      |
| Cetyl alkohol           | Neionický    | Ústní, ušní, rektální, vaginální přípravky                                                           |
| Cetylpyridinium chlorid | Kationický   | Ústní, inhalační a transdermální preparáty                                                           |
| Glyceryl monooleát      | Neionický    | Ústní, transdermální přípravky                                                                       |
| Glyceryl monostearát    | Neionický    | Dentální, ústní, oční, ušní, rektální, vaginální, sublingvální přípravky                             |
| Lanolin                 | Neionický    | Oční, vaginální a transdermální přípravky                                                            |
| Lecitin                 | Amfoterní    | Inhalační, intravenózní, intramuskulární, ústní, ušní, rektální, vaginální a transdermální přípravky |
| Estery sorbitanu        | Neionický    | Ústní, dentální, inhalační, sublingvální, a vaginální přípravky                                      |
| Estery sacharózy        | Neionický    | Ústní přípravky                                                                                      |
| Lauryl sulfát sodný     | Anionický    | Ústní, dentální, sublingvální, inhalační a vaginální přípravky                                       |

Pro systémy řízeného dávkování léčiv lze také využít povrchově aktivní polymery jako proteiny a polysacharidy. Každá látka, která může být zahrnuta do těchto farmaceutických preparátů, a její přesná povolená koncentrace, musí být zahrnuta do oficiální databáze FDA (FDA Database of Inactive Ingredients for Approved Drug Products).

Systémy dávkování léčiv obsahující povrchově aktivní látky se mohou vyskytovat v různých formách: micelární roztoky, emulze, „samoemulgační“ systémy, mikroemulze, suspenze, kapsle, tablety.

### **13.1.1 Ústní preparáty**

Ústní podání léků patří mezi nejběžnější a většinou i pro pacienta nejpohodlnější způsoby. Je využíváno fyziologické role gastrointestinálního (GI) traktu, který je zodpovědný za absorpci živin z přijímané potravy. Lék dávkovaný tímto způsobem musí mít dobrou rozpustnost v daném prostředí a dobré

absorpční charakteristiky (aby došlo k prostupu přes střevní membránu). Substance musí být také stabilní vůči „nepřátelskému“ prostředí GI traktu.

Povrchově aktivní látky mohou výše uvedené faktory zásadně ovlivnit. V případě léčiv špatně rozpustných ve vodě vytvářejí tenzidy na jejich povrchu vrstvu poskytující elektrickou nebo stérickou bariéru a zajistí tak vytvoření stabilního farmaceutického preparátu. Stejně tak tenzidy zlepšují charakteristiky látek, které se vyznačují špatnou propustností, a to narušením integrity a funkce membrány GI, čímž se zvýší její propustnost pro léčebnou substanci. Obecně schopnost tenzidů snižovat mezifázové napětí na rozhraní pevná látka/kapalina usnadní efektivnější pohyb gastrointestinální tekutiny a zlepší smáčecí schopnosti při kontaktu s pevným dávkovacím systémem. Dojde k celkovému zlepšení rozpustnosti a absorpce aktivní látky z tohoto systému. Tenzidy mohou dále zabránit negativním účinkům prostředí traktu, jako je enzymatická aktivita a nepříznivé pH podmínky.

Jedním ze způsobů, jak zajistit stabilitu léčiva, je jeho ukotvení do ochranných útvarů – tzv. vesiklů. Takovými útvary jsou lipozomy tvořené fosfolipidy, které obsahují vodnou fázi umístěnou mezi jednou nebo více soustřednými lipidovými dvojvrstvami. Mohou pojmout hydrofilní i hydrofobní léčebné substance, přičemž hydrofilní látky jsou udržovány ve vodném prostředí a hydrofobní látky se připojí k lipidové vrstvě. Lipozomy mohou být tvořeny jak přírodními (např. fosfatidylcholin), tak syntetickými fosfolipidy (dipalmitoylfosfatidylcholin). Syntetické fosfolipidy vytvářejí rigidní nepropustné struktury, zatímco přírodní tvoří propustné a méně stabilní dvojvrstvy. Zachycení léčiva ve struktuře lipozomu jej může nejen chránit před podmínkami nepřátelského prostředí, ale může také zajistit jeho řízené uvolnění. Kromě fosfolipidových útvarů se objevují také alternativní systémy tvořené dalšími tenzidy (například některé neionické tenzidy).

#### **Průvodce studiem**

*Lipozomy jsou velmi malé kulovité útvary o průměru 20 až 5000 nm, tedy jsou výrazně menší než kapky běžných emulzí. Lipozom, jehož vnitřní část je tvořena vodnou fází, má povrch hydrofilní, zatímco kapka emulze obsahující vodnou fázi má povrch lipofilní.*

### **13.1.2 Injekční preparáty**

Tyto dávkovací systémy mohou řešit některé problémy spojené s ústním podáním. Předpokládá se, že léčivo injekčně vpravené do krevního oběhu je plně bioavailable (tj. snadno absorbovatelné) a z toho důvodu je množství tenzidů a dalších neaktivních substancí při tomto způsobu podání léku omezeno. Tenzidy jsou zde aplikovány z důvodu stabilizace koloidních systémů obsahujících dávky léčiva a následně k zajištění jeho postupného uvolnění. Schválenými povrchovými látkami pro tyto účely jsou například polysorbáty, poloxamery a lecitiny.

### **13.1.3 Další preparáty**

Tato skupina zahrnuje například transdermální dávkovací systémy, tzn. doručování léku prostřednictvím kůže do krevního oběhu. Takto lze aplikovat pouze látky, které jsou schopny pronikat kůží a jsou účinné ve velmi malých dávkách, což může u některých substancí představovat problém. Permeabilita léčiva se

zvyšuje s hydratací *stratum corneum*, jelikož voda se naváže prostřednictvím vodíkové vazby na polární skupiny lipidních dvojvrstev přítomných v mezibuněčných prostorech. Vytvořený vodíkový „obal“ uvolní lipidovou vrstvu, což následně usnadní migraci léčiva přes *stratum corneum*.

Transdermální penetrace léčiv může být zásadně ovlivněna povrchově aktivními látkami, resp. jimi stabilizovanými nosnými medii, které interagují s kožními buňkami. Jsou využívány běžné lipozomové struktury, neionické vesikly (tzv. niozomy), emulze, mikroemulze. Mezi amfifilní látky, které zlepšují penetraci léčiva přes *stratum corneum*, patří například fosfolipidy, polysorbáty, estery sorbitanu a další. Principem je „otevření“ keratinových proteinů, což vede k získání poréznější hydratované struktury, přes niž mohou léčebné substance snadněji difundovat.

Další možnosti podávání léčiv, kde povrchově aktivní látky hrají roli při zvýšení absorpce, jsou například způsoby sublinguální (tzn. pod jazyk), dále lokální způsoby (do nosu, očí), atd. Například pro podávání očních ve vodě nerozpustných preparátů jsou využívány koloidní systémy obsahující povrchově aktivní polymery (jako jsou polyvinylalkohol, poloxamer, metylcelulóza), které fungují jako stabilizátory částic a modifikátory viskozity.

## 13.2 Respirační terapie

Tenzidové preparáty mají velký význam při léčbě předčasně narozených dětí trpících tzv. syndromem respirační tísně, který se projevuje nedostatečnou produkcí surfaktantu nezralou plicní tkání a následným kolapsem plic. Plicní surfaktanty jsou složeny z fosfolipidů a jsou kapalné krystalické nebo gelovité konzistence. Vytvářejí povrchově aktivní vrstvu na povrchu plic, čímž snižují povrchové napětí na styku vodné fáze a vzduchu, usnadňují rozepjetí plic při vdechu a zabráňují úplnému kolapsu při výdechu. Spolu s plicními surfaktanty zde hraje roli kyslík a mechanická aerace za účelem usnadnění výměny plynů. Vnější tenzidový preparát je získáván buď z plic živočichů nebo je připraven synteticky.

## 13.3 Ústní vody

Ústní vody jsou vodné roztoky, které jsou využívány jako doplněk ústní hygieny a mohou mít dvojitý účel – terapeutický a kosmetický. Terapeutické produkty mají sloužit k prevenci zubního kazu, zánětu dásní, stomatitidy (zánětu úst) a redukci zubního plaku. Účelem kosmetických ústních vod je eliminovat zápach z úst použitím antimikrobiálních a aromatických látek. Tenzidy jsou v těchto výrobcích použity pro usnadnění solubilizace obsažených složek a zefektivnění odstraňování nečistot z ústní dutiny díky tvorbě pěny. K tomu jsou využívány anionické (např. SDS) nebo neionické tenzidy (např. Poloxamer), příp. i některé amfoterní tenzidy (betainy). Některé typy kationických povrchově aktivních látek slouží jako antibakteriální činidla, ovšem je nutno najít optimální kombinace obsažených tenzidů vzhledem k možné deaktivaci účinku v přítomnosti anionických typů.

## 13.4 Čištění kontaktních čoček

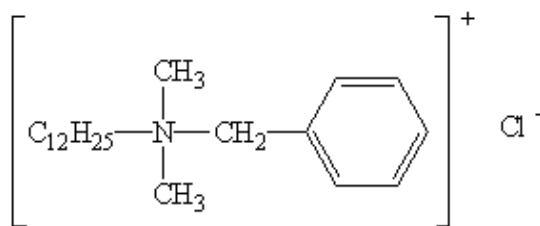
Schopnost tenzidů usnadňovat proces mytí a čištění je využíván právě při čištění kontaktních čoček od různých mastných a anorganických sloučenin. Tenzidové prostředky jsou aplikovány buď v kombinaci s mechanickým mycím zařízením nebo umístěním několika kapek roztoku na povrch čoček a následným

jemným otíráním (20 až 30 sekund). Složky těchto přípravků obvykle zahrnují neionický detergent, smáčecí činidlo, pufr a konzervanty.

### 13.5 Antimikrobiální činidla

Tenzidy mohou nejen ovlivňovat účinek léčiv, ale samy mohou být v tomto ohledu aktivní. Typickým představitelem jsou kvartérní amoniové sloučeniny (KAS) ze skupiny kationických tenzidů. Tyto jsou schopny se adsorbovat na buněčné povrchy, tím zvýšit propustnost membrán a následně zapříčinit jejich destrukci způsobenou ztrátou esenciálních látek z buněčné struktury. KAS jsou účinné vůči Gram negativním i Gram pozitivním bakteriím a jsou aktivní v širokém rozsahu pH. Zástupcem této skupiny látek je benzalkonium chlorid, který ve své struktuře obsahuje N-alkyldimethylbenzylamonium chlorid (Obr. 46). Dále je to například cetylpyridinium chlorid a cetyltrimetylamonium bromid. Řada těchto kationických tenzidů je využívána jako dezinfekční činidla pro sterilizaci nástrojů a pokožky v chirurgii.

Antimikrobiální vlastnosti byly prokázány také u mikroorganismy produkovaných biotenzidů (např. surfaktinu).



Obr. 46 Vzorec benzalkonium chloridu

#### Shrnutí

V této kapitole je zdůrazněn význam tenzidů při aplikacích v oblasti medicíny a farmacie. Tenzidy jsou využívány jako substance napomáhající dodávání léčiv, jelikož mohou měnit fyzikálně-chemické vlastnosti aktivních molekul, zvyšovat penetraci přes lipidové buněčné membrány, zvyšovat stabilitu systémů pro dávkování, nebo dokonce mohou samy mít terapeutický efekt. Ve zdravotnictví se tenzidy dále uplatňují například při čištění kontaktních čoček a jako součást ústních vod.

#### Pojmy k zapamatování

- Vesikly, lipozomy
- Bioavailabilní léčivo
- Plicní surfaktant
- Respirační terapie
- Kvarterní amoniové sloučeniny

## Kontrolní otázky

62. Vysvětlete význam tenzidů v systémech řízeného dávkování léčiv.
63. Uvedte příklady kvarterních amoniových sloučenin s antimikrobiálním účinkem.

## 14 Tenzidy v dalších odvětvích

**Studijní cíle:** Cílem kapitoly je poskytnout studentům přehled o dalších průmyslových odvětvích, kde mají tenzidy svůj význam. Studenti jsou seznámeni s aplikacemi, které zahrnují výrobu textilu, papíru, ale i oblast plastikářskou a ropný průmysl.

**Klíčová slova:** Textilní, ropný, plastikářský průmysl, egalizační prostředky, pesticidy

**Potřebný čas:** 50 minut

### 14.1 Textilní, papírenský a kožedělný průmysl

Tenzidy jsou v **textilním průmyslu** využívány již řadu let a jejich nejrozšířenější aplikace souvisí s procesem detergence (viz Kapitola 10). Tenzidy mají svůj význam během celého postupu od první fáze přípravy surovin až po finální operace (např. při mytí surové vlny, namáčení surové kůže a následném odmaštění). Je ale také známo, že tyto látky slouží jako pomocné přípravky při procesech barvení textilu, kdy je využíváno jejich smáčecích, probarvujících a egalizačních schopností.

Existují egalizační prostředky, které mají buď afinitu k vláknu nebo k barvivu, přičemž oba typy mají za úkol zpomalit rychlost barvení. Příkladem první skupiny prostředků jsou alkylsulfáty a kondenzační produkty mastných kyselin, které se aplikují při barvení vlny, hedvábí a dalších materiálů kyselými barvivy. Při barvení zásaditými barvivy se aplikují kationické tenzidy. Neionické tenzidy mají v tomto ohledu vzhledem k malé afinitě k vláknu menší význam.

Egalizační prostředky s afinitou k barvivu brzdí difúzní rychlost barviva k vláknům. Zástupci těchto tenzidů jsou kondenzáty mastných kyselin s hydrolyzáty bílkovin, neionické tenzidy s vyšším stupněm etoxylace. Na uvolnění barviv z těchto agregátů neionických tenzidů se aplikují anionické typy povrchově aktivních látek.

V **papírenském průmyslu** se uplatňují všechny skupiny povrchově aktivních látek za různými účely. Jsou využívány již při přípravě suspenze před tvorbou listu, zejména při zpracování vláknitých surovin. Přídavek tenzidů dále stabilizuje disperzi používaných plniv a ovlivňuje viskozitu celého systému. Vlastnosti tenzidů jsou využívány také při úpravě starého odpadového papíru, který je důležitou surovinou pro další zpracování. Při tomto postupu je nutno odstranit tiskařskou čerň a nečistoty a zajistit potřebný stupeň rozvláknění. I další následné procesy, jako je praní, bělení, odvodnění a flotace, jsou zefektivněny působením tenzidových přípravků. Tenzidy také fungují jako účinná odpěňovací činidla a

prostředky pro snížení tření, což má podstatný význam při zpracování materiálu na papírenských strojích. Tenzidy mohou zároveň působit jako mazadla a antikorozi činnidla.

Neméně významné je uplatnění tenzidů při regeneraci plstěných materiálů v lisovací části papírenského stroje. Při mechanické námaze a velkých rychlostech totiž dochází ke znehodnocení plstí a snížení jejich sací schopností. V tomto případě jsou s výhodou používány neionické tenzidy ethylenoxidového typu v kombinaci s avivážními prostředky.

Při povrchových úpravách papíru se používají nejrozličnější směsi krycích apretur a tenzidy v tomto smyslu stabilizují aplikované disperze a zlepšují adhezi těchto filmů. Při zpracování papíru jsou užitečné i bakteriostatické a fungicidní účinky povrchově aktivních látek.

**V kožedělném průmyslu** probíhá většina operací v heterogenním systému, který obsahuje tuhou a kapalnou fázi. Řada surových kůží obsahuje nerovnoměrně rozložené živočišné tuky, které je nutno z větší části před zpracováním odstranit. Z tohoto důvodu se aplikují povrchově aktivní látky, které také navíc usnadňují další operace, jako námok a následující loužení kůží. Nejvíce jsou v těchto procesech využívány neionické tenzidy, které nemají negativní vliv na teplotu smrštění opracovaného materiálu. Opět je využito schopnosti povrchově aktivních látek snižovat mezifázové napětí na rozhraní fází a tím usnadnění smáčení materiálu. Je výhodné při těchto operacích kombinovat smáčecí a emulgační účinek tenzidů s jejich bakteriocidními a bakteriostatickými vlastnostmi, které zamezí růstu a množení mikroorganismů a následným hnilobným procesům.

Tenzidy se také uplatňují při mazání usní, přičemž jejich hlavní funkce spočívá v usnadnění procesu penetrace funkčních složek mazacích lázní do porézní struktury usně. Jsou aplikovány emulze typu o/v nebo v/o a účelem operace je ovlivnit měkkost, tažnost, elasticitu a hydrofobicitu finálního produktu. Pro tento účel se uplatňují anionické, kationické i neionické typy tenzidů a jejich kombinace. Neionické tenzidy mají tu výhodu, že výsledné emulze nezávisí tolik na pH usně, pronikají hlouběji do struktury materiálu a zajišťují rovnoměrnější rozdělení tuku.

Povrchově aktivní látky jsou aplikovány i při dalším procesu, kterým je barvení usní některými typy barviv. Tenzidy zde mají funkci penetrátorů, dispergátorů nebo stabilizátorů disperzí usní používaných pro povrchovou úpravu. V počáteční fázi se barvivo adsorbuje na povrchu substrátu, přičemž důležitou roli hraje teplota. Pro charakterizaci procesu se využívají křivky vyčerpání barviva z barvicí lázně. Pro zlepšení difúze barviva se aplikují egalizační prostředky, které ovlivňují kinetiku procesu barvení anebo migraci barviva do vnitřních vrstev substrátu. Obsažené tenzidy zkracují čas migrace a zároveň zlepšují rovnoměrnou distribuci barviva. U některých barviv, s vysokou afinitou k substrátu, naopak dochází k rychlému probarvení, a to i při nižších teplotách. Tato velmi rychlá fixace způsobí nerovnoměrné rozložení barviva a tmavší zbarvení povrchu. Tento problém lze opět vyřešit přidávkou vhodných tenzidů, které mají na barvivo solubilizační účinek a snižují intenzitu povrchové fixace nebo blokují funkční skupiny substrátu. V případě použití směsi barviv tenzidy zlepšují vzájemnou kompatibilitu jednotlivých složek a zvyšují stupeň vyčerpání lázně.

## 14.2 Výroba a zpracování plastů

V tomto oboru se tenzidy aplikují jako mazací prostředky, stabilizátory, změkčující a antistatické prostředky. Příslušné antistatické prostředky příznivě modifikují dielektrické charakteristiky bez negativních účinků na původní vlastnosti materiálů. Pokud jsou tyto látky přidávány přímo do objemu materiálu, musí být stále vůči vyšším zpracovatelským teplotám polymerů.

Velký význam má využití tenzidů při emulzní polymeraci, jejímiž základními složkami jsou monomer, emulgátor a voda. Polymerace je iniciována přímo v micelách emulgátoru. Produktem této reakce je latex. Tenzidy jsou zde zodpovědné za stabilizaci kapek monomeru, tvorbu micel, množství a velikost částic, rychlost jejich růstu, stabilitu částic latexu v průběhu a po skončení polymerizačního procesu.

Tenzidy mohou hrát roli i při přípravě kompozitních materiálů, kdy dochází k míchání různých typů polymerů nebo polymerů a plniv. Povrchově aktivní látky brání fázové separaci a modifikují vlastnosti fázového rozhraní, čímž zajistí vznik stabilního kompozitního systému.

### 14.3 Ropný průmysl

S tenzidy se lze setkat ve všech fázích těžby ropy a následného zpracování – od tvorby ropného vrtu až po transport ropných emulzí ropovodem. Všechny tyto operace se uskutečňují na různých mezifázových rozhraních – plyn/kapalina, kapalina/kapalina, kapalina/pevná látka.

V souvislosti s aplikací tenzidů v tomto odvětví je nutno objasnit několik pojmů, jako jsou:

- primární těžba ropy – první dávka ropy (3–15 %) při otevření nového ložiska, která se poměrně snadno získává;
- sekundární těžba ropy – další dávka ropy (10–20 %) získávaná pomocí čerpací techniky;
- terciární těžba ropy, tzv. EOR (z angličtiny enhanced oil recovery) – při níž se získává zbytková ropa (může činit až 55 %).

Při sekundární těžbě vytéká z vrtu směs ropy a vody, přičemž obě kapaliny je nutno kvůli dalšímu zpracování od sebe oddělit. To lze provádět pomocí deemulgátorů, tedy tenzidů, které tuto separaci urychlují. EOR je chemická těžební metoda, jejíž podstatou je vyplavování zbytkové ropy, která má, na rozdíl od horní vrstvy získávané primární těžbou, tuhou konzistenci. Z toho důvodu je nutno ji „naředit“ pomocí vhodných tenzidů nebo polymerů.

Tenzidy působí v průmyslu zpracování ropy i jako inhibitory koroze. Využívají se kationické povrchově aktivní látky, které se přednostně adsorbují na všechna negativně nabitá místa kovového povrchu a vytvářejí kompaktní hydrofobní film, který zajistí snížení smáčivosti povrchu pro vodu a mineralizovanou podzemní vodu a redukuje potenciální chemické interakce oxidačních činidel s negativně nabitým povrchem kovu.

Diskutovaným problémem spojeným s těžbou ropy je vliv na životní prostředí, jelikož ropné havárie mohou mít v tomto ohledu katastrofální následky. Vzniklý ropný film působí jako bariéra pro transport kyslíku přes rozhraní vzduch/kapalina a tak ohrožuje život vodních organismů. Jakmile se ropa dostane do kontaktu s peřím vodního ptactva, nejsou schopni dále létat nebo plout na vodní hladině, což má pro ně smrtelné následky. Kromě těchto ekologických dopadů postižené pobřežní oblasti trpí také po ekonomické stránce. Pro odstraňování těchto environmentálních katastrof jsou používány roztoky povrchově aktivních látek, které jsou aplikovány po obvodu ropné skvrny, čímž vzniká gradient povrchového napětí, který zajistí „smrštění“ skvrny, což usnadní následný proces odstraňování. Účinnost celého procesu závisí na vnějších (mořských) podmínkách, na aplikační technice a na chemické povaze ropy a dispergačního činidla (tedy tenzidu). Jakmile je veškerá olejová fáze zachycena, jsou opět využívány povrchově aktivní látky a speciální filtry k oddělení emulze na olej a solný roztok.

Do této kapitoly lze řadit také aplikace tenzidů při přípravě asfaltových emulzí, které jsou používány pro úpravy vozovek. Účelem je snížit viskozitu asfaltu bez použití benzínu, který není příliš vhodný z

ekonomického a ekologického hlediska. Jsou využívány zejména kationické povrchově aktivní látky, jelikož většina kamenných povrchů má negativní náboj. Při kontaktu asfaltové emulze s povrchem pak dochází k migraci molekul tenzidu z povrchu kapek asfaltu a k vytvoření permanentního asfaltového filmu na kamenném povrchu. Kationické tenzidy jsou v těchto případech preferovány i přes jejich vyšší náklady, jelikož zajišťují rychlý proces rozprostření emulze, což je důležité kvůli vnějším vlivům (déšť), které by způsobily smytí asfaltu před jeho ztuhnutím. V poslední době jsou studovány možnosti použití neionických tenzidů, které by snížily náklady a zároveň zlepšily mechanické vlastnosti asfaltu.

#### **14.4 Agrochemický průmysl**

Produkty v této oblasti zahrnují pesticidy a jejich podskupiny herbicidy, fungicidy a insekticidy. Významným faktorem u všech uvedených přípravků je stabilita a účinnost. Současným trendem je i v těchto odvětvích snaha o zajištění bezpečnějších výrobků a menším negativním dopadem na životní prostředí, které jsou pohodlné pro uživatele z hlediska aplikací.

Principiálně jsou tyto výrobky velmi podobné farmaceutickým produktům s řízeným uvolňováním léčiv. Jde v podstatě také o doručení aktivní složky do specifické cílové oblasti, přičemž rozdíl spočívá v tom, že farmaceutické přípravky jsou používány v původní formě (balení) a zemědělské produkty jsou dodávány ve formě koncentrátů, které je většinou nutno před aplikací naředit.

Agrochemické produkty jsou nanášeny na rostliny v tenké vrstvě, která musí mít optimální smáčivost a přilnavost a musí být zajištěna požadovaná účinnost (krátkodobá či permanentní). Většina aktivních látek v těchto přípravcích je ve vodě nerozpustná nebo omezeně rozpustná. Úkolem tenzidů v těchto výrobcích je zajistit stabilitu za daných podmínek skladování a jednotné pokrytí aktivní látkou při aplikaci. Tenzidy dále napomáhají zapracování aktivní složky do daného přípravku a také následnému ředění do finálních emulzí, suspenzí či aerosolů. Kromě požadavků jako je vysoká emulgační schopnost, jsou u použitých tenzidů důležité aspekty nízké toxicity, biologické odbouratelnosti, nízké pěnivosti, vhodné rozpustnosti apod.

Typickými povrchově aktivními látkami, obsaženými v pesticidech, jsou etoxylované alkoholy, alkylfenoly, sorbitan a alkylaminy.

#### **14.5 Barvy a laky**

Barvy a laky jsou disperzní soustavy a proto i v tomto oboru hrají tenzidy významnou roli jako emulgátory, smáčedla a stabilizátory. Úpravou mezifázového napětí mohou ovlivňovat rychlost schnutí barvy a tím eliminovat nežádoucí účinky vlhkosti na povrch.

Do této oblasti lze řadit také procesy konzervování a restaurování, kde jsou používány speciální čisticí gely, emulze a mikroemulze. Pro odstraňování pryskyřičných laků se využívají speciální pryskyřičná mýdla. Tenzidy se používají také při procesech odmašťování povrchů, při přípravě akrylátových barev mají dispergační, emulgační, anti-flokulační, anti-pěnicí a smáčecí vlastnosti. V případě speciálních porézních omítek (např. u sanačních omítek) se využívá pěnicích vlastností tenzidů k napěnění malty. Při procesech retušování jsou v minimálních koncentracích aplikovány tenzidy pro zajištění smáčení hydrofobního povrchu. Dále lze v tomto oboru využít i biocidních účinků kationických tenzidů.

### Průvodce studiem

*Přísady s obsahem tenzidů se aplikují například i ve stavebnictví jako provzdušňovače, tedy látky, které zvyšují odolnost betonu proti mrazu. Principem je vznik mnoha sférických pórů, které nejsou naplněny vodou a při zamrznání vody tedy neexpandují. Tato aditiva se uplatňují zejména při stavbě cest a vodních děl (hráze, splavy apod.).*

### Shrnutí

Ve většině praktických aplikací jde o to připravit stabilní disperze, resp. je zrušit (např. některé aerosoly, škodlivé pěny) – ať už jde o emulze v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, latexové disperze při impregnaci materiálů, pigmentové disperze, dispergované barvy a egalizační přípravky. Zmíněné emulgační, smáčecí, ale třeba i antimikrobiální účinky tenzidů je tedy předurčují pro aplikace zasahující do mnoha průmyslových odvětví. Kromě detergentů a kosmetických produktů jsou tenzidy užitečné i v oblastech výroby papíru, textilu, v průmyslu zpracování ropy, při aplikaci různých povrchových úprav materiálů atd.

### Pojmy k zapamatování

- Emulzní polymerace
- Terciární těžba ropy (enhanced oil recovery)
- Egalizace

## Seznam literatury

BLAŽEJ, A., a kol. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.

BROZE, G.: *Handbook of detergents: Part A - properties*. USA: Marcel Dekker, 1999. 814 s. ISBN 0-8247-1417-2.

GHARAEI-FATHABAD, E: Biosurfactants in pharmaceutical industry: A mini-review. *American Journal of Drug Discovery and Development*. 2011, vol. 1, no. 1, s. 58-69. ISSN 2150-427x.

HORÁKOVÁ, M. *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2000. 283 s. ISBN 80-7080-391-6.

JANDOVÁ, J., SCHEJBAL, P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*. 2001, roč. 95, č. 7, s. 387-391. ISSN 1213-7103.

KJELLIN, M., JOHANSSON, I. *Surfactants from renewable resources*. 1st ed. UK: John Wiley & Sons, 2010. 336 s. ISBN 978-0-470-76041-3.

KUJALOVA, H., HEJNICOVÁ, M., SÝKORA, V. Právní předpisy o tenzidech a detergentech. *Chemické Listy* [online]. 2011, 105, s. 445-451 [cit. 2013-01-05]. Dostupné z www: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_06\\_445-451.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_445-451.pdf)>.

KVÍTEK, L., PANÁČEK, A. *Základy koloidní chemie*. 2007. VUP Olomouc. Olomouc.

LANGMAIER, F.; MLÁDEK, M.; RADIL, M. *Pomocné přípravky kožedělného průmyslu*. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1985. 456 s.

MILTON, J. R.: *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. 444 s. ISBN 0-471-47818-0.

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*. 2005, vol. 133, s. 183-198. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.06.009.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 400 s. ISBN 13978-0-471-68024-6.

PAYE, M.; BAREL, A. O.; MAIBACH, H. I. *Handbook of cosmetic science and technology*. 3rd ed. USA: Taylor and Francis, 2006. 983 s. ISBN 1-57444-824-2.

PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.

POPL, M., FÄHNRIK, J. *Analytická chemie životního prostředí*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.

RODRIGUES, L. et al. Biosurfactants: potential applications in medicine. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2006, vol. 57, s. 609-618. DOI: 10.1093/jac/dk1024.

SALVADOR, A.; CHISVERT, A. *Analysis of Cosmetic Products*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 475 s. ISBN 978-0-444-52260-3.

SCOTT, M. J., JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta* [online]. 2000, vol. 1508, s. 235–251. [cit. 2012-11-13]. Dostupné na [www: <http://www.sciencedirect.com>](http://www.sciencedirect.com).

SHOWELL, M. S.: *Handbook of detergents: Part D - formulation*. USA: Taylor and Francis Group, 2006. 530 p. ISBN 0-8247-0350-2.

SCHLOSSMANN, M.; O'LENICK, A.; SOMASUNDARAN, P. *Surfactants in personal care products and decorative cosmetics*. 3rd ed. USA: Taylor and Francis Group, 2007. 468 s. ISBN 1-57444-531-6.

ŠMIDRKAL, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* [online]. 1999, roč. 93 [cit. 2012-06-10], s. 421-427. Dostupný z [www: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/Smidrkal.pdf>](http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/Smidrkal.pdf).

Technické směrnice, kterými se stanovují požadavky na environmentální kritéria pro propůjčení ochranné známky: Praha: Ministerstvo životního prostředí. [online]. [cit. 2013-01-05]. Dostupné z [www: <http://www.cenia.cz>](http://www.cenia.cz).

VOGT, C., HEINIG, K. Trace analysis of surfactants using chromatographic and electrophoretic techniques. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 1999, vol. 363, no. 7 [cit. 2012-10-04]. Dostupný z [www: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs002160051260#page-1>](http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs002160051260#page-1).

WALDHOFF, H., SPILKER, R.: *Handbook of detergents: Part C - analysis*. USA: Marcel Dekker, 2005. 667 s. ISBN 0-8247-0351-0.

ZOLLER, U.: *Handbook of detergents: Part E - applications*. USA: Taylor and Francis Group, 2009. 504 s. ISBN 1-5744-4757-2.

## Seznam obrázků

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 1 Struktura molekuly tenzidu                                                                                                                                                                                 | 6  |
| Obr. 2 Dělení tenzidů podle jejich hydrofilní části                                                                                                                                                               | 7  |
| Obr. 3 Kapilární elevace (a), kapilární deprese (b)                                                                                                                                                               | 15 |
| Obr. 4 Působení výslednice sil při kapilární elevaci (a) a kapilární depresi (b)                                                                                                                                  | 16 |
| Obr. 5 Síly mezi molekulami v kapalině                                                                                                                                                                            | 17 |
| Obr. 6 Metoda kapilární elevace                                                                                                                                                                                   | 19 |
| Obr. 7 Wilhelmyho destičková metoda                                                                                                                                                                               | 20 |
| Obr. 8 Stalagmometrická metoda                                                                                                                                                                                    | 22 |
| Obr. 9 Visící a přisedlá kapka                                                                                                                                                                                    | 22 |
| Obr. 10 Metoda maximálního přetlaku v bublině                                                                                                                                                                     | 23 |
| Obr. 11 Popis třífázového systému tuhá látka/kapalina/plyn                                                                                                                                                        | 27 |
| Obr. 12 Popis třífázového systému kapalina/kapalina/plyn                                                                                                                                                          | 28 |
| Obr. 13 Práce adheze                                                                                                                                                                                              | 29 |
| Obr. 14 Práce koheze                                                                                                                                                                                              | 30 |
| Obr. 15 Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce                                                                                                                                                            | 35 |
| Obr. 16 Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině                                                                                                                                            | 35 |
| Obr. 17 Analýza profilu kapky                                                                                                                                                                                     | 37 |
| Obr. 18 Micela v polárním prostředí (a), v nepolárním prostředí (b)                                                                                                                                               | 41 |
| Obr. 19 Kritický agregační parametr CPP                                                                                                                                                                           | 43 |
| Obr. 20 Změna vlastnosti roztoku tenzidu v závislosti na jeho koncentraci $c$ , příp. $\log c$ : solubilizace barviv (A), specifická vodivost (B), rozptyl světla (C), povrchové napětí (D), molární vodivost (E) | 45 |
| Obr. 21 Hexagonální (a), kubické bikontinuální (b) a lamelární (c) kapalně krystalické struktury                                                                                                                  | 50 |
| Obr. 22 Typický fázový diagram amfifilních molekul ve vodě                                                                                                                                                        | 50 |
| Obr. 23 Rozdělení disperzních soustav podle velikosti částic                                                                                                                                                      | 52 |
| Obr. 24 Mechanismy rozpadu emulze: krémování (a), sedimentace (b), flokulace (c), fázová inverze (d), koalescence (e), Ostwaldovo zrání (f)                                                                       | 55 |
| Obr. 25 Gibbs-Plateauův kanálek                                                                                                                                                                                   | 59 |
| Obr. 26 Mechanismy destabilizace pěn: krémování (a), Ostwaldovo zrání (b), přeměna na mnohostěnnou strukturu (c), koalescence (d)                                                                                 | 60 |
| Obr. 27 Gibbs-Marangoniho efekt                                                                                                                                                                                   | 62 |
| Obr. 28 Mechanismus destrukce pěny působením povrchově aktivního odpěňovacího činidla                                                                                                                             | 64 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 29 Sternův model elektrické dvojvrstvy                           | 68  |
| Obr. 30 Methylenová modř ve formě chloridové soli                     | 79  |
| Obr. 31 Komplex (iontový pár) methylenové modři s anionickým tenzidem | 80  |
| Obr. 32 Grafická podoba ekoznačky v EU                                | 96  |
| Obr. 33 Grafická podoba ekoznačky v ČR                                | 96  |
| Obr. 34 Struktura rhamnolipidu                                        | 102 |
| Obr. 35 Struktura sophorolipidu                                       | 102 |
| Obr. 36 Struktura surfaktinu                                          | 103 |
| Obr. 37 Typy detergentů                                               | 113 |
| Obr. 38 <i>sn</i> -glycero-3-fosfát                                   | 133 |
| Obr. 39 Názvosloví lecitinů podle charakteru substituentu Z           | 134 |
| Obr. 40 Interesterifikace TAG a glycerolu                             | 138 |
| Obr. 41 Esterifikace glycerolu a mastné kyseliny                      | 139 |
| Obr. 42 Lamelární struktura lipidů                                    | 139 |
| Obr. 43 Vzorec sacharózy                                              | 144 |
| Obr. 44 Vzorec sorbitan monostearátu                                  | 146 |
| Obr. 45 Vzorec polysorbátu 60                                         | 147 |
| Obr. 46 Vzorec benzalkonium chloridu                                  | 153 |

## Seznam tabulek

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tab. 1 Příklady zástupců tenzidů.....                                                                        | 13  |
| Tab. 2 Možnosti třífázového systému tuhá látka/kapalina/plyn .....                                           | 31  |
| Tab. 3 Agregační čísla vybraných typů tenzidů.....                                                           | 43  |
| Tab. 4 Vzájemný vztah mezi kritickým agregačním parametrem CPP a typem vznikajícího agregátu ....            | 44  |
| Tab. 5 Vliv hydrofobní skupiny na CMC vybraných tenzidů .....                                                | 46  |
| Tab. 6 Vliv hydrofilní skupiny na CMC vybraných tenzidů.....                                                 | 47  |
| Tab. 7 Vliv organických přísad na hodnoty CMC ionických tenzidů .....                                        | 49  |
| Tab. 8 Rozdělení disperzních soustav podle skupenství .....                                                  | 52  |
| Tab. 9 Složky detergentů, které musí být deklarovány podle nařízení Evropské Unie .....                      | 71  |
| Tab. 10 Typické prvky v detergitech .....                                                                    | 73  |
| Tab. 11 Typické metody pro stanovení tenzidů.....                                                            | 74  |
| Tab. 12 Biodegradabilita vybraných tenzidů za anaerobních podmínek .....                                     | 83  |
| Tab. 13 Hodnoty LD <sub>50</sub> vybraných tenzidů .....                                                     | 88  |
| Tab. 14 Skupiny výrobků a odpovídající rozhodnutí zahrnující kritéria pro udělení ekoznačky v rámci EU ..... | 95  |
| Tab. 15 Skupiny výrobků a odpovídající směrnice zahrnující kritéria pro udělení ekoznačky v rámci ČR96       |     |
| Tab. 16 Vlastnosti vybraných biotenzidů.....                                                                 | 99  |
| Tab. 17 Glykolipidy a jejich použití v kosmetice .....                                                       | 100 |
| Tab. 18 Příklad složení běžného práškového detergentu .....                                                  | 107 |
| Tab. 19 Běžné tenzidy anionického typu využívané v detergitech .....                                         | 108 |
| Tab. 20 Příklad složení konvenčního a kompaktního pracího prášku .....                                       | 115 |
| Tab. 21 Příklady neionických tenzidů .....                                                                   | 118 |
| Tab. 22 Složení detergentu pro ruční mytí nádobí.....                                                        | 119 |
| Tab. 23 Složení detergentu pro automatické mytí nádobí.....                                                  | 120 |
| Tab. 24 Složení detergentů pro kuchyně a koupelny .....                                                      | 121 |
| Tab. 25 Složení toaletního mýdla .....                                                                       | 125 |
| Tab. 26 Složení syndetu .....                                                                                | 125 |
| Tab. 27 Složení sprchového gelu .....                                                                        | 127 |
| Tab. 28 Složení jemného vlasového šamponu .....                                                              | 128 |
| Tab. 29 Průměrné složení rostlinných a živočišných lecitinových extraktů.....                                | 134 |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tab. 30 Přehled derivátů MAG a DAG.....                                                           | 141 |
| Tab. 31 Názvosloví a fyzikální charakteristiky sorbitanových esterů .....                         | 146 |
| Tab. 32 Názvosloví a fyzikální charakteristiky polysorbátů .....                                  | 147 |
| Tab. 33 Vybrané tenzidy schválené pro aplikaci do farmaceutických systémů řízeného dávkování..... | 150 |

## Seznam rovníc

|              |    |
|--------------|----|
| Rov. 1.....  | 15 |
| Rov. 2.....  | 17 |
| Rov. 3.....  | 17 |
| Rov. 4.....  | 19 |
| Rov. 5.....  | 20 |
| Rov. 6.....  | 20 |
| Rov. 7.....  | 21 |
| Rov. 8.....  | 21 |
| Rov. 9.....  | 22 |
| Rov. 10..... | 23 |
| Rov. 11..... | 23 |
| Rov. 12..... | 28 |
| Rov. 13..... | 28 |
| Rov. 14..... | 29 |
| Rov. 15..... | 29 |
| Rov. 16..... | 30 |
| Rov. 17..... | 30 |
| Rov. 18..... | 31 |
| Rov. 19..... | 32 |
| Rov. 20..... | 32 |
| Rov. 21..... | 32 |
| Rov. 22..... | 33 |
| Rov. 23..... | 33 |
| Rov. 24..... | 33 |
| Rov. 25..... | 33 |
| Rov. 26..... | 34 |
| Rov. 27..... | 36 |
| Rov. 28..... | 36 |
| Rov. 29..... | 36 |
| Rov. 30..... | 37 |

|              |    |
|--------------|----|
| Rov. 31..... | 37 |
| Rov. 32..... | 38 |
| Rov. 33..... | 38 |
| Rov. 34..... | 43 |
| Rov. 35..... | 55 |
| Rov. 36..... | 57 |
| Rov. 37..... | 59 |
| Rov. 38..... | 59 |

## Rejstřík

Nebyly nalezeny položky rejstříku.