Danica Despotović

# Ispitivanje sposobnosti pranja deterdženata različitog porekla i karakteristika njihovih otpadnih voda

Ispitivana je sposobnost pranja četiri različita deterdženta i pH vrednost i koncentracija ortofosfatnih jona njihovih otpadnih voda dobijenih probama pranja. Testirana su dva tipa komercijalnih deterdženata, "Ariel" (proizvođač Rocter & Gamble) i "Merix" (proizvođač Henkel), i dva tipa prirodnih deterdženata, ekstrakta saponina iz biljke sapunjače (Saponaria Officinalis L.) i amorfnom plodu biljke Soap Nut (Sapindus Mukorossi L.). Utvrđeno je da komercijalni deterdženti poseduju bolju sposobnost pranja, ali po ispitivanim parametrima ne ispunjavaju standarde propisane radi zaštite životne sredine od uticaja štetnih materija. Ukoliko se istovremeno poredi sposobnost pranja i kvalitet otpadnih voda, najefikasniji, a ujedno najmanje štetan jeste prirodni praškasti deterdžent Soap Nut.

#### Uvod

Površinski aktivne supstance (tenzidi) su organske supstance koje se osim za pranje i čišćenje koriste i u industriji, a takođe su prisutne i u sredstvima za pranje tekstila – deterdžentima. Za molekule tenzida je svojstveno da imaju hidrofilan ("glava") i hidrofoban ("rep") deo, koji u zajedničkoj interakciji otklanjaju nečistoće. Deterdženti sadrže nekoliko grupa supstanci koje imaju različitu ulogu pri pranju. To su supstance koje deluju na granici faza (tenzidi, optički izbeljivači, antipenušavci), zatim one koje izazivaju hemijske promene nečistoća (enzimi, he-

mijski izbeljivači i njihovi aktivatori), supstance koje utiču na rastvaranje sredstava za pranje (jono-izmenjivači, stabilizatori hemijskih izbeljivača, elektroliti, kompleksirajući agensi), kao i supstance koje su pomoćne i nemaju ulogu u samom čišćenju, već u pratećim aspektima (inhibitori korozije, stabilizatori, parfemi, boje).

U komercijalnim deterdžentima se koriste mnoge u vodi teško razgradive ili štetne supstance, kao što su fenoli, fosfati, etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA) i hlor (Jovanović 1999). Takođe postoje deterdženti koji koriste prirodne saponine koje biljke sintetišu i na taj način uklanjaju nečistoće, što je posebno naglašeno kod biljaka Saponaria Officinalis L. (narodni naziv je sapunjača) i Sapindus Mukorossi L. (opšteprihvaćen engleski naziv je Soap Nut). Saponini, ili saponozidi, su grupe biljnih glikozida koje imaju osobinu da sa vodom grade koloidne rastvore i pene slično sapunima, pa se koriste kao sredstva za čišćenje. U rodu biljaka Saponaria najprisutniji saponini su triterpenoidni saponini, dok je kod roda Sapindus u pitanju hederagenin (slike 1 i 2) (Noller 1973; Huang et al. 2003; Jia et al. 1998).

Slika 1. Struktura triterpenoida

Figure 1. Triterpenoid structure

Danica Despotović (1993), Novi Sad, Milice Stojadinović Srpkinje 4, učenica 2. razreda Gimnazije "Isidora Sekulić" u Novom Sadu

Slika 2. Struktura hederagenina

Figure 2. Hederagenin structure

Prema supstancama na koje se razgrađuju nakon upotrebe, deterdženti se mogu podeliti na biodegradabilne i one koji to nisu. Komercijalni deterdženti se, između ostalog, razlažu na određene količine fosfata, koji pospešuju rast i razvoj algi i biljaka, pa tako posredno zagađuju vode narušavajući prirodnu ravnotežu ekosistema. Nije utvrđeno na koje supstance se razlažu biodegradabilni deterdženti, ali se pretpostavlja da one ne zagađuju vodu niti organizme u njoj. Pravilnikom o kvalitetu otpadnih voda propisane su koncentracije supstanci koje su dozvoljene, jer ne škode životnoj sredini (Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda Republike Srbije 1975).

Cilj ovog rada je poređenje kvaliteta pranja prirodnih i veštačkih deterdženata i utvrđivanje eventualne štetnosti deterdženata po životnu sredinu prema najuticajnijim parametrima kvaliteta otpadnih voda.

# Materijal i metode

Eksperiment je obuhvatao tri etape. Najpre su pripremljeni uzorci deterdženata, zatim je usledilo njihovo korišćenje za probe pranja i, na kraju, ispitivanje otpadnih voda nakon pranja koje su analizirane na pH vrednost i koncentraciju ortofosfatnih jona.

#### Priprema uzorka

Prva faza eksperimenta bila je ekstrakcija saponina iz sveže ubrane biljke *Saponaria Officinalis* tehnikom maceracije. Maceracija je jednokratna ekstrakcija propisano usitnjene droge propisanim rastvaračem na sobnoj temperaturi. Kao rastvarač je korišćena destilovana voda. Usitnjena droga je

prelivena vodom u odnosu 1:10 (m/V) u zatvorenom erlenmajeru od 1 L zaštićenom od direktne sunčeve svetlosti. Da bi proces maceracije kraće trajao, primenjena je sledeća procedura: erlenmajer sa maceratom je ostavljen jedan čas na sobnoj temperaturi uz povremeno mešanje, zatim jedan čas na ultrazvučnom kupatilu (Decon FS100) i ova procedura je ponovljena dva puta. Pre odvajanja macerata filtracijom, erlenmajer sa maceratom je ostavljen tri časa na sobnoj temperaturi uz povremeno mešanje. Macerat je zatim filtriran uz blago presovanje droge staklenim štapićem (Pharmacopea Jugoslavica 1984; Popov 2009). Tako pripremljen preparat je korišćen za probe pranja.

### Probe pranja

Metoda kojom je vrednovan kvalitet deterdženata jeste proba pranja. Ova metoda podrazumeva potapanje etalona (bele pamučne tkanine dimenzija  $10 \times 20$  cm) u standardni uzorak nečistoće po Sandersu i Lambertu i njihovo pranje. Standardni uzorak nečistoće po Sandersu i Lambertu se sastoji od humusa (175 masenih delova – md), cementa (75 md), peska (15 md), natrijum-hlorida (5 md), želatina (17.5 md), čađi (17.5 md), gvožđe(III)-oksida (1.25 md), stearinske kiseline (8 md), palmitinske kiseline (8 md), parafinskog ulja (10 md), masti (15 md) i vode (250 md) (Sachidev *et al.* 2006).

Ukupna zapremina standardnog uzorka nečistoće je bila 600 mL. Zaprljani etaloni su oprani ispitivanim deterdžentima nakon 36 časova sušenja na vazduhu. Preporučena doza komercijalnih deterdženata (7.5 g deterdženta "Ariel" i 5 mL deterdženta "Merix") rastvorena je u 1 L vode, dok je u slučaju Soap Nuta rastvoreno 13.7 g u 1 L vode. Pored navedenog, za probe pranja korišćen je i čist ekstrakt saponina iz Saponaria Officinalis. Probe pranja su identične za sva četiri deterdženta. Etaloni su prani na 60°C i 90°C uz iskuvavanje tokom određenog vremena simulirajući uslove u mašinama za pranje veša. Etaloni su mešani staklenim štapićem uz održavanje date temperature konstantnom. Prvobitni rastvori deterdženata su podeljeni na dva jednaka dela. U prvih 0.5 L rastvora deterdženta potopljena su tri zaprljana etalona. Sistem je zagrevan na rešou na 60°C u toku 30 minuta. Nakon toga jedan etalon je izvađen iz datog rastvora i osušen u sušnici na 40°C. Preostala dva etalona su premeštena u drugih 0.5 L rastvora deterdženta, uz zagrevanje na 90°C tokom 30 minuta. Izvađen je drugi etalon i takođe

osušen na 40°C. Nastavljeno je pranje trećeg etalona na 90°C, da bi nakon još 30 minuta i treći etalon bio izvađen i osušen na 40°C, čime je postupak završen. Etaloni su vizuelno upoređeni prema stepenu čistoće u odnosu na neisprljan etalon. Postupak je ponovljen za sva četiri tipa deterdženta, a vremenski razmak između prve i poslednje probe pranja je iz praktičnih razloga bio 24 časa.

### Analiza otpadnih voda

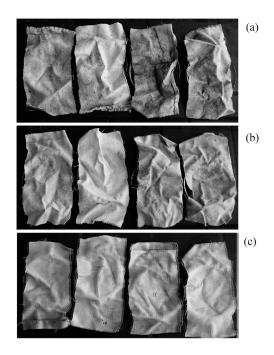
Treća faza eksperimentalnog rada je analiza otpadnih voda nastalih probama pranja na pH vrednost i koncentraciju ortofosfata. Ispitivana je pH vrednost univerzalnom pH indikatorskom hartijom (kolorimetrijski - Merck) i pH-metrom (potenciometrijski - Corning 15) na svaka 24 časa u toku četiri dana od završetka proba pranja. Za kolorimetrijsko određivanje fosfatnih jona bilo je neophodno filtrirati uzorke otpadnih voda radi otklanjanja krupnijih čestica (prečnika većeg od 0.7 µm), a potom i centrifugirati (uređaj Harrier 15/80, 3000 rpm, 15 minuta). Uzorci otpadnih voda pripremljeni na opisani način su zatim ispitivani standardnom metodom za analizu fosfata. U staklenu čašu je sipano 25 mL uzorka otpadne vode u koju su zatim dodati i sledeći reagensi: 1 mL amonijum-molibdata i 2-3 kapi sveže pripremljenog kalaj(II)-hlorida i rastvor je ostavljen 10 minuta na sobnoj temperaturi. Nakon toga, na kolorimetru (Iskra, MA 9507) je izmerena apsorbanca uz upotrebu žutog filtra. Koncentracija ortofosfatnih jona u uzorcima otpadnih voda određena je pomoću kalibracione krive prethodno formirane pomoću standardne serije fosfata. (Poček 1990).

# Rezultati i diskusija

### Probe pranja

Na slici 3 su dati etaloni poređeni po fazama pranja. Prema stepenu čistoće, etaloni su procenjeni i poređani od bolje opranog ka lošije opranom na sledeći način:

- 1. "Ariel" 2
- 2. "Merix" 2
- 3. Soap Nut 3
- 4. Saponaria Officinalis 3
- 5. "Merix" 3
- 6. S. Officinalis 2
- 7. "Ariel" 3
- 8. Soap Nut 2



Slika 3.

- (a) etaloni 1 (nakon 30 minuta na 60°C)
- (b) etaloni 2 (nakon 30 min. na 60°C i 30 min. na 90°C)
- (c) etaloni 3 (nakon 30 min. na 60°C i 1 časa na 90°C) S leva na desno: "Merix", "Ariel", *S. Officinalis*, Soap Nut

Figure 3.

- (a) standard no. 1 (after 30 minutes at 60°C)
- (b) standard no. 2 (after 30 minutes at 60°C and 30 minutes at 90°C)
- (c) standard no. 3 (after 30 minutes at  $60^{\circ}\text{C}$  and 1 hour at  $90^{\circ}\text{C})$

From left: "Merix", "Ariel", S. Officinalis, Soap Nut

- 9. "Merix" 1
- 10. "Ariel" 1
- 11. Soap Nut 1
- 12. Saponaria Officinalis 1

Zbog mehaničkog odstranjivanja nečistoća usled mešanja staklenim štapićem, prisutne mrlje nisu ravnomerno uklonjene sa svih etalona. Razlika između etalona posle drugog i trećeg pranja istim rastvorom deterdženta je neznatna. Pri pažljivom posmatranju uočava se da je prvi etalon kod svih tipova deterdženata najslabije opran. Uzrok pojave da etaloni oprani deterdžentom "Ariel" postaju svetliji, ali prljavštine ne budu uklonjene u potpunosti, može

Tabela 1. pH vrednost otpadnih voda deterdženata

Poreklo	Tip	Deterdžent	Vreme proteklo nakon pranja			
			24h	48h	72h	96h
prirodni	Praškasti	Soap Nut 1	8	7	5.98	5.05
		Soap Nut 2	6.5	6	6.53	6.43
	Tečni	S. Officinalis 1	7	7	6.52	6.49
		S. Officinalis 2	7	7	5.70	5.63
komercijalni	Praškasti	"Ariel" 1	11	10.27	10.04	9.45
		"Ariel" 2	11	10.05	9.95	9.58
	Tečni	"Merix" 1	10	9.27	8.77	8.76
		"Merix" 2	10	9.53	9.22	8.04

se tražiti u sastavu ovog komercijalnog deterdženta – optički izbeljivači imaju ulogu da izbeljuju tkaninu. Nakon pranja etalona ekstraktom saponina iz *Saponaria Officinalis*, etaloni su poprimili svetlo žutozelenu boju, najverovatnije zahvaljujući pigmentima koji su takođe bili prisutni u ekstraktu saponina.

### pH vrednost

Izmerene pH vrednosti otpadnih voda su prikazane u tabeli 1, uz poređenje deteredženata prema poreklu i tipu. Propisana vrednost za pH otpadnih voda koje se ispuštaju u prirodni recipijent prema Pravilniku o kvalitetu otpadniih voda je u opsegu od 6.5 do 9.0.

Dobijene pH vrednosti samo kod otpadnih voda nastalih korišćenjem Soap Nuta ni pri jednom merenju nisu izvan dozvoljenog intervala. pH vrednosti otpadnih voda oba komercijalna deterdženta u toku ispitivanja koje je trajalo četiri dana ne zadovoljavaju propisane vrednosti. Otpadne vode nastale nakon proba pranja prirodnim deterdžentima pokazuju slabo kiselu reakciju, dok su one nastale probama pranja komercijalnim deterdžentima jako bazne.

Prva dva merenja u slučaju deterdženata Soap Nut i *Saponaria Officinalis*, odnosno prvog merenja u slučaju "Ariel" i "Merix" deterdženata, mogu biti smatrana manje pouzdanim od naknadih merenja usled korišćenja univerzalne pH indikatorske hartije. Kasniji rezultati su pouzdaniji zbog korišćenja pH-metra. Prirodni deterdženti imaju ograničen rok trajanja, te postoji mogućnost da su na rezultat uticali i drugi faktori, poput biološkog raspada.

### Ortofosfatni joni

Rezultati merenja koncentracije ortofosfatnih jona takođe pokazuju odstupanja od dozvoljenih vrednosti – manjih od 1 mg/L. Neočekivano visoka koncentracija navedenih jona izmerena je u uzorcima otpadnih voda deterdženta "Ariel" (drugo pranje) i *S. Officinalis* (takođe drugo pranje). Rezultati merenja su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Koncentracije ortofosfatnih jona u otpadnim vodama deterdženata

Deterdžent	Koncentracija ortofosfatnog jona [mg/L]		
Soap Nut 1	0.95		
Soap Nut 2	1.11		
S. Officinalis 1	5.59		
S. Officinalis 2	6.31		
"Ariel" 1	3.57		
"Ariel" 2	7.13		
"Merix" 1	0.32		
"Merix" 2	0.91		

Usled neočekivanih eksperimentalnih poteškoća, planirana analiza hemijske (HPK) i biološke potrošnje kiseonika (BPK) nije urađena. Pored navedenih metoda, radi boljeg uporedjivanja takođe bi se istraživanje moglo nastaviti ispitivanjem pene i penušavosti deterdženata, kao i eventualnom sinergizmu prirodnih deterdženata sa enzimima.

### Zaključak

Može se zaključiti da je od ispitivanih deterdženata najkvalitetnije sredstvo za pranje komercijalni praškasti deterdžent "Ariel". Međutim, ako se istovremeno poredi sposobnost pranja i kvalitet otpadnih voda, najkorisniji, a ujedno najmanje štetan jeste prirodni praškasti deterdžent Soap Nut. Takođe se može zaključiti da pojedini komercijalni deterdženti koji se nalaze u slobodnoj prodaji, kao što su "Ariel" i "Merix", ne ispunjavaju standarde propisane radi zaštite životne sredine od uticaja štetnih materija.

Zahvalnost. Zahvaljujem se dipl. ing. tehnologije Mariji Radojković (Tehnološki fakultet, Novi Sad) na nesebičnoj pomoći pri izradi rada i nabavci "sapunjače", kao i Aleksandri Radusinović za poklon-uzorak Soap Nuta.

#### Literatura

Huang H. C., Liao S. C., Chang F. R., Kuo Y. H., Wu Y. C. 2003. Molluscicidal saponins from *Sapindus mukorossi*, inhibitory agents of golden apple snails, *Pomacea canaliculata*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **51**: 4916.

Jia Z., Koike K., Nikaido T. 1998. Major triterpenoid saponins from *Saponaria officinalis*. *Journal of natural products*, **61**: 11.

Jovanović S. 1999. *Hemijska čitanka*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Noller 1973. *Kemija organskih spojeva*. Zagreb: Tehnička knjiga

Pharmacopea Jugoslavica, editio qutra. Ph. Jug. IV. 1984. Beograd: Savezni zavod za zdravstvenu za zaštitu

Poček B. 1990. Voda za piće (Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti). Beograd: Privredni pregled

Popov G. 2009. Farmaceutska tehnologija. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Pravilnik o kvalitetu otpadnih voda. 1975. Službeni glasnik Republike Srbije

Sachidev A., Krishnan S., Shulman J. 2006. *Heavy-Duty Liquid Detergents*. New York: Taylor and Frances

Danica Despotović

### Analysis of Detergents' Washing Properties and their Waste Water Characteristics

The presented experimental study compares the washing properties and specified characteristics of waste waters of four different detergents. The detergents that were analyzed differ by origin (natural and commercial) and form (liquid and powder). The following detergents were tested: commercial detergents "Ariel" (powder, produced by Procter & Gamble), "Merix" (liquid, produced by Henkel), and natural detergents Soap Nut (milled shells powder) and Saponaria Officinalis (solution of saponins extracted from the plant). The contents of the commercial detergents are known to be somewhat dangerous for the environment, so this research examines if natural detergents are a better option for households. The concentration of orthophosphate ions (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), determined by colorimetrical analyses, is higher than the allowed concentration (which is 1 mg/L). Electrochemical pH analyses also show a significant deviation from the values regulated by the Rulebook for wastewater, and it varies from 6 to 11, instead of being between 6.5 to 9. Although "Ariel" demonstrated the best washing properties, considering all the results Soap Nut proved to be the best choice because of its both solid washing properties and minimal damage after usage.