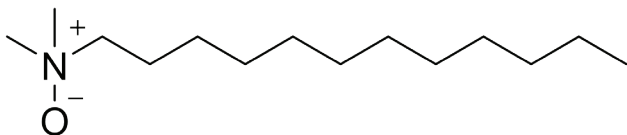


**Rysunek 1.** Budowa cząsteczkowa tlenku N,N-dimetylo-lauryloaminy



**Theeuwes Elke,**  
specjalista ds. badań aplikacyjnych  
**Clendennen Stephanie,**  
starszy współpracownik ds. technologii

**Moonen Kristof,**  
lider zespołu ds. rozwoju zastosowań i usług  
technicznych, pion chemii pielęgnacyjnej  
Eastman

## PEŁNA PALETA NOWYCH SKŁADNIKÓW. STUDIUM PRZYPADKU: TLENKI AMIN

Wielu właścicieli marek w segmencie chemii gospodarczej wyznacza dziś ambitne cele w zakresie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju. Jednym z elementów przyjmowanych strategii jest zrównoważony proces pozyskiwania składników, który staje się coraz bardziej istotnym kryterium wyboru. Oprócz surowców ze źródeł biologicznych i kopalnych dzięki nowoczesnym technologiom coraz częściej dostępne są również materiały innego pochodzenia, m.in. tworzywa sztuczne z recyklingu po zakończeniu cyklu eksploatacji czy surowce pochodzące z fermentacji biomasy i wychwytu dwutlenku węgla. W odniesieniu do tlenków amin, których dotyczy niniejsze opracowanie, zastosowanie tych technologii umożliwi uzyskiwanie surfaktantów o zerowej zawartości węgla ze źródeł kopalnych. Surfaktanty aminotlenkowe są powszechnie wykorzystywane w preparatach chemii gospodarczej, gdzie mają korzystny wpływ na skuteczność działania i zdolność pianotwórczą. W poniższym opracowaniu podano przykłady optymalizacji właściwości różnych produktów chemii gospodarczej dzięki wprowadzeniu tlenków amin, takich jak poprawa zdolności pianotwórczej w płynach do mycia naczyń oraz zwiększanie skuteczności usuwania tłustych zabrudzeń w odplamiaczach i zdolności emulgowania w środkach do czyszczenia powierzchni twardych.

### Wprowadzenie

Z perspektywy formulatorów kwestia pochodzenia składników surfaktantów wykorzystywanych w produktach chemii gospodarczej nabiera dziś coraz większego znaczenia. Ważną rolę odgrywają także inne aspekty, m.in. właściwości fizykochemiczne, synergizm oraz kompatybilność z innymi składnikami produktów, a także profil ekotoksyczności i koszt. Przez całe dziesięciolecie przy produkcji mydeł i środków czyszczących wyko-

rzystywano surowce naturalne. Po wojnach światowych – z uwagi na niedobory tradycyjnych surowców oraz konieczność podniesienia wydajności – przemysł przestawił się na surowce syntetyczne. Pod koniec XX wieku na rynku pojawiły się marki ekologiczne, wyróżniając się na tle tradycyjnych konkurentów ofertą środków czystości opracowywanych niemal w całości na bazie składników pochodzących ze źródeł biologicznych. Największe firmy w branży tradycyjnie wykorzystują główne zalety surowców pochodzenia biologicznego i ze źródeł kopalnych. Chociaż surowce biologiczne

mogą wydawać się atrakcyjną opcją z perspektywy klientów końcowych, niektóre z nich, takie jak olej palmowy, budzą kontrowersje ze względu na związek z procesem wylesiania, utratą bioróżnorodności i niekorzystnymi aspektami logistycznymi – olej palmowy jest bowiem wytwarzany w regionach tropikalnych, skąd jest transportowany do zakładów produkujących środki czystości. Wdrażane są inicjatywy takie, jak Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO, okrągły stół na rzecz zrównoważonej produkcji oleju palmowego), które obejmują certyfikację łańcuchów dostaw oleju z ziaren palmo-

wych i wprowadzają zasady regulujące modele dostaw oparte na bilansie masy i segregacji. Coraz częściej w skali przemysłowej wykorzystywane są jednak także inne źródła surowców.

## Skuteczność w produktach chemii gospodarczej

Surfaktanty aminotlenkowe są powszechnie stosowane w produktach chemii gospodarczej, m.in. w płynach do mycia naczyń, prania i czyszczenia powierzchni twardych. Wynika to z ich wyjątkowo korzystnej budowy chemicznej (**Rysunek 1**): atom azotu ma częściowy ładunek dodatni, a atom tlenu ma częściowy ładunek ujemny, przy czym rozkład ładunków zależy od wartości pH. W środowisku kwaśnym (pH<3) zachowują się typowo dla surfaktantów kationowych, natomiast w warunkach obojętnych i zasadowych zachowują się jak surfaktanty niejonowe.

Surfaktanty aminotlenkowe są znane ze swoich właściwości utrwalających pianę, stabilności w szerokim przedziale wartości pH oraz łagodnego działania. Kolejną istotną cechą jest stabilność w obecności podchlorynu i wybielaczy nadtlenkowych. Oprócz tego doskonale sprawdzają się w usuwaniu tłustych plam. W wielu produktach chemii gospodarczej cechy te mogą działać korzystnie, gdy surfaktanty aminotlenkowe są wykorzystywane jako kosurfaktant w skojarzeniu z SLS i/lub SLES. Stosowanie surfaktantów aminotlenkowych w produktach do ręcznego mycia naczyń pozwala uzyskać trwalszą i gęstszą pianę, wyższą skuteczność usuwania tłustych plam, łagodne działanie, a dzięki dodatkowi soli jako zagęstnika także wymaganą lepkość. W środkach piorących wartość dodaną stanowi skuteczne usuwanie tłustych i oleistych zabrudzeń. Warto dodać, że w odplamiaczach surfaktanty te zachowują stabilność w obecności wybielaczy. Tlenki amin udowodniły swoją wszechstronność w czyszczeniu powierzchni twardych i mogą być stosowane zarówno w alkalicznych, jak i kwasowych preparatach czyszczących. Wprowadzanie tlenków amin do formułacji w charakterze kosurfaktantów poprawia zwilżalność środków czystości.

**Tabela 1.** Formułacje środków do ręcznego mycia naczyń zawierające różne kosurfaktanty

surowiec	ilość, wyrażona jako 100% substancji aktywnych, %wag.
Sodium Laureth Sulfate (SLES)	9,00
Sodium Lauryl Sulfate (SLS)	5,00
kosurfaktant – zmienna	2,00
alkohol etoksylogowany C10C18 - 5EO	1,20
chlorek sodu	1,00
woda	q.s.
etanol	0,10
pH	8,7

### Budowa cząsteczkowa

Istotnym czynnikiem wpływającym na działanie i ogólne właściwości tlenków amin jako kosurfaktantów w preparatach chemii gospodarczej jest ich budowa cząsteczkowa, a konkretnie rodzaj hydrofobowego łańcucha tłuszczowego. Z punktu widzenia chemicznej budowy cząsteczkowej istotne znaczenie dla skuteczności działania mają takie czynniki, jak długość łańcucha kwasu tłuszczowego, rozgałęzienie „ogona” hydrofobowego oraz rozmieszczenie poszczególnych struktur cząsteczkowych. W branży najczęściej wykorzystywane są kwasy tłuszczowe zawierające 12 lub 14 atomów węgla w łańcuchu. Podobnie jak w przypadku każdego surfaktantu celem jest utrzymanie delikatnej równowagi między właściwościami hydrofobowymi i hydrofilowymi. Rozgałęzienia w części hydrofobowej mogą niekorzystnie wpływać na zdolność danego surfaktantu do biodegradacji. Oprócz tego w surfaktantach korzystne jest rozmieszczenie struktur wzdłuż łańcucha, co często wpływa na poprawę skuteczności w stosunku do surfaktantów o liniowej budowie.

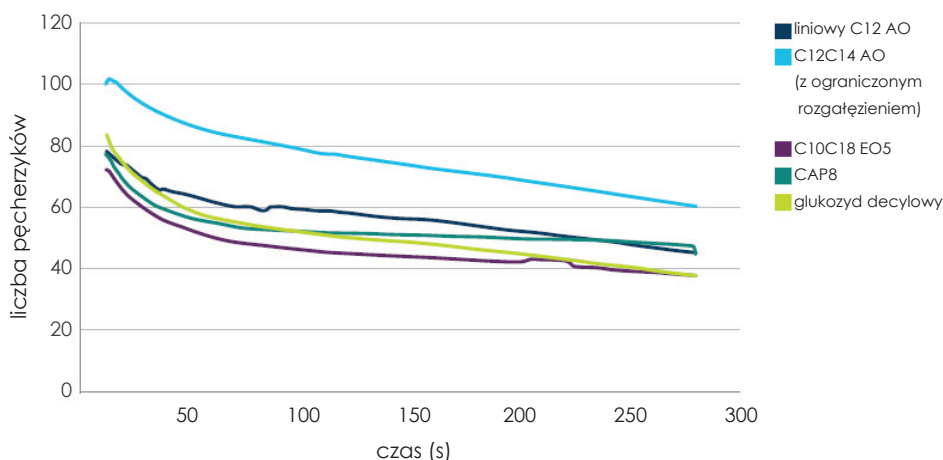
### Ręczne mycie naczyń

W produktach do ręcznego zmywania naczyń piana jest nadal głównym parametrem utożsamianym przez konsumentów ze skutecznością działania. Istotną rolę odgrywa zarówno zdolność pianotwórcza, jak i trwałość wytwarza-

nej piany. Właściwości te są zależne od doboru kosurfaktantów.<sup>[1]</sup> Surfaktanty aminotlenkowe mają udokumentowane właściwości wspomagające proces pianotwórczy. Można to wykazać na podstawie prostego preparatu do ręcznego mycia naczyń (**Tabela 1**), zawierającego różne kosurfaktanty: liniowy tlenek aminy C12, tlenek aminy C12/C14 (z ograniczonym rozgałęzieniem w grupie hydrofobowej), kokamidopropylobetainę, glukozyd decylogowy i alkohol etoksylogowany (C10/C18 5EO). Przy pomocy analizatora piany Krüss (DFA100) zbadano profil piany w funkcji czasu. Pianę wytworzono, przepuszczając powietrze z prędkością 0,3 l/min przez 50 ml wodnego roztworu badanego preparatu (4 ml/5 l) przez 20 s. Zliczono liczbę pęcherzyków powietrza w funkcji czasu i obliczono średnią z trzech powtórzeń pomiaru (**Wykres 1**). Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Uzyskane wyniki wskazują, że dobór kosurfaktantu ma wpływ na profil wytwarzanej piany. Zwłaszcza w przypadku tlenków amin C12/C14 (o niewielkim stopniu rozgałęzienia) odnotowano większą liczbę pęcherzyków w funkcji czasu w porównaniu z innymi zastosowanymi kosurfaktantami, co wskazuje na większą trwałość piany. Inne ko-

**Wykres 1.** Średnia liczba pęcherzyków powietrza w wodnym roztworze preparatów do mycia naczyń (4 ml/5 l) w funkcji czasu. Średnia z trzech pomiarów



mercyjnie stosowane wzorcowe kosurfaktanty, takie jak kokamidopropylobetaina, alkohol etoksylogowany i glukozyd decylowy, wykazują podobne właściwości pianotwórcze, jak preparat zawierający liniowy tlenek aminy C12.

**Odplamiacze do tkanin**

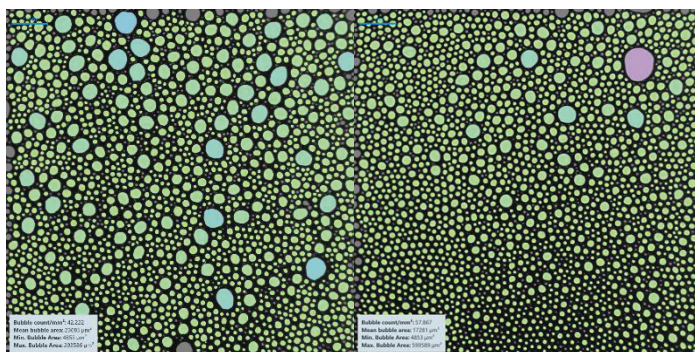
Przeprowadzone wśród konsumentów europejskich badanie ankietowe dotyczące skuteczności prania wskazuje, że respondenci nie są zadowoleni ze stopnia usuwania uporczywych plam<sup>[2]</sup>. W badaniu ustalono także, że powszechnie używane są dodatki do detergentów piorących, chociaż rodzaj i sposób ich wykorzystywania są specyficzne dla poszczególnych regionów. W kategorii odplamiaczy wyróżnia się dwa główne rodzaje preparatów: z dodatkiem wybielacza lub bez.

Dzięki wzbogaceniu produktów konsumenckich o dodatkowe surfaktanty można uzyskać zróżnicowany efekt na modelowym zabrudzeniu olejowym. W badaniu laboratoryjnym analizującym skuteczność usuwania zabrudzeń olejowych wykorzystano próbki tkaniny (poliester/

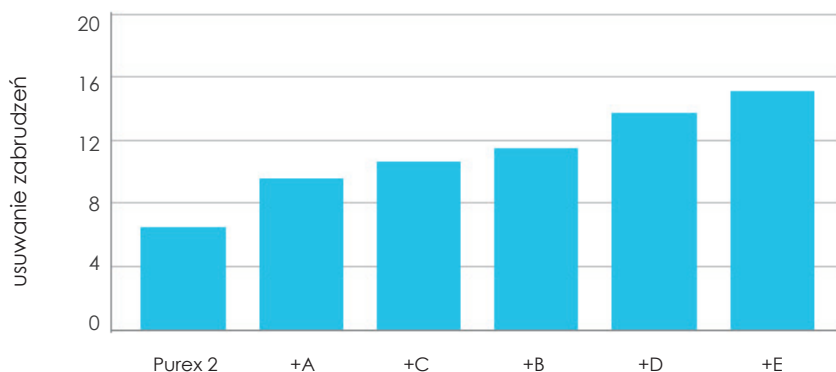
bawełna) zanieczyszczone łojem wołowym i barwnikiem. Próbki poddano odplamianiu przez 10 minut, a następnie wyprano w zimnej wodzie z dodatkiem detergentu i wysuszono przez noc. Skuteczność odplamiania określono ilościowo, ważąc próbki przed i po procesie prania.

Na **Wykresie 2** przedstawiono wyniki badania, w którym komercyjnie dostępny odplamiacz Purex2 (Henkel US) został wzbogacony odpowiednio 3% dodatkiem kokamidopropylobetainy, silnie rozgałęzionego surfaktantu aminotlenkowego, laurylobetainy, rozgałęzionym tlenkiem aminy oraz liniowym tlenkiem aminy. Wyniki wskazują, że skuteczność odplamiania można zwiększyć poprzez dodatek tlenków amin. Ponieważ Purex2 zawiera nadtle-

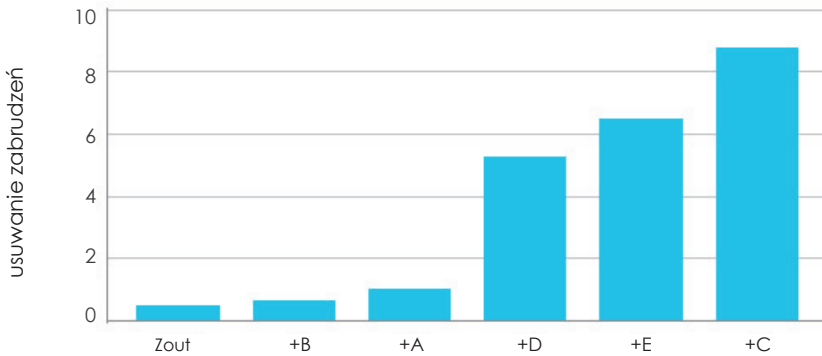
**Rysunek 2.** Obraz pęcherzyków powietrza (w czasie 300 s) w wodnym roztworze płynu do mycia naczyń zawierającym alkohole etoksylogowane (z lewej) i surfaktanty aminotlenkowe C12/C14 (z prawej) jako kosurfaktanty



**Wykres 2.** Skuteczność usuwania zabrudzeń z łożu wołowego i barwnika po zastosowaniu preparatów na bazie produktu Purex2 z dodatkiem 3% (A: kokamidopropylobetainy, B: laurylobetainy, C: silnie rozgałęzionego tlenku aminy, D: rozgałęzionego tlenku aminy i E: liniowego tlenku aminy) w ujęciu wagowym



**Wykres 3.** Skuteczność usuwania zabrudzeń z łożu wołowego i barwnika po zastosowaniu preparatów na bazie produktu Zout z dodatkiem 3% (A: kokamidopropylobetajny, B: laurylobetajny, C: silnie rozgałęzionego tlenku aminy, D: rozgałęzionego tlenku aminy i E: liniowego tlenku aminy) w ujęciu wagowym



nek wodoru, w badaniu potwierdzono jednocześnie, że surfaktanty aminotlenkowe zachowują stabilność w obecności wybielacza.

Podobny wynik uzyskano dla odplamiacza Zout (Henkel US). Dodatek surfak-

tantów aminotlenkowych zwiększył skuteczność odplamiacza przy usuwaniu zabrudzenia z łożu wołowego.

Wyniki te pokazują, jak istotne znaczenie ma wybór części hydrofobowej surfaktantu aminotlenkowego (**Wykres 3**).

**Czyszczenie powierzchni twardych**

W produktach do czyszczenia powierzchni twardych tlenki amin wykazują liczne zalety, m.in. możliwość stosowania zarówno w alkalicznych, jak i kwasowych środkach czyszczących. Aby określić właściwości emulgujące środków do czyszczenia powierzchni twardych, przeprowadzono pomiar napięcia międzyfazowego. Metoda ta pozwala określić, co dzieje się na granicy faz wodnego roztworu surfaktantu i oleju oraz w jaki sposób surfaktanty obniżają energię na tej granicy faz. Im niższa energia, tym mniejszy rozmiar powstających kropli. Jest to zatem wskaźnik właściwości emulgujących surfaktantu<sup>[3]</sup>.

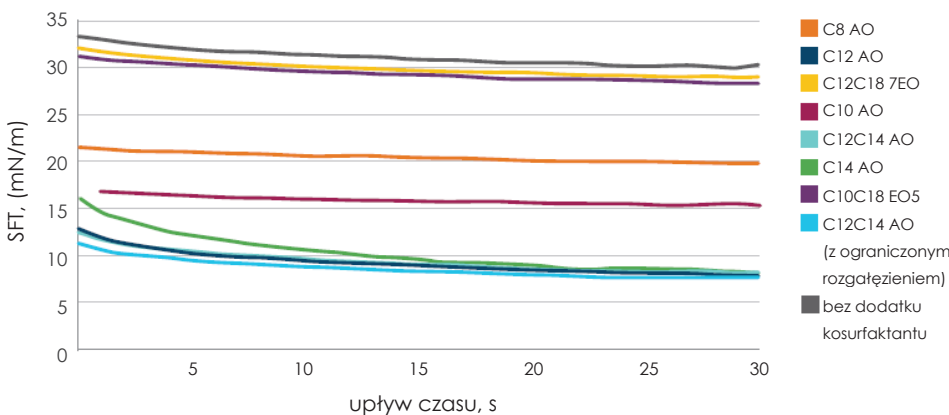
Opracowano kilka formułacji zawierających w składzie różne kofurfaktanty (**Tabela 2**). Zmierzono napięcie międzyfazowe za pomocą analizatora kształtu kropli Krüss (DSA100) po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu formułacji. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej przez 30 s. Obliczono średnią z pięciu pomiarów. Jako drugą fazę ciekłą zastosowano olej rzepakowy.

Wyniki przedstawiono na **Wykresie 4**. Wskazują one, że poprzez wprowadzenie do formułacji

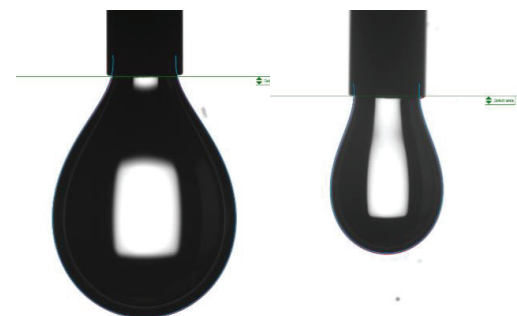
**Tabela 2.** Formułacje preparatów do czyszczenia powierzchni twardych zawierające różne surfaktanty

surowiec	ilość, wyrażona jako 100% substancji aktywnych, % wag.
kwas alkilobenzenosulfonowy	5,7
kwasy tłuszczowe z oleju kokosowego	1
kosurfaktant – zmienna	2
alkohol etoksylogowany C12C18 EO7	2
NaOH	0,78
woda	q.s.
pH	9,3 ± 0,3

**Wykres 4.** Napięcie międzyfazowe wodnego roztworu preparatów do czyszczenia powierzchni twardych, z zastosowaniem oleju rzepakowego jako drugiej fazy



**Rysunek 3.** Powstawanie kropli wodnego roztworu (rozcieńczenie 10x) preparatu do czyszczenia powierzchni twardych bez dodatku kofurfaktantu (po lewej) i z dodatkiem (rozgałęzionego) tlenku aminy C12/C14 (po prawej). Jako fazę otaczającą zastosowano olej rzepakowy



tlenków amin jako kosurfaktantów można obniżyć napięcie na granicy faz woda/olej rzepakowy, co przekłada się na lepsze właściwości emulgujące. Różnica jest znacząca, zwłaszcza w porównaniu z alkoholami etoksylowanymi. Istotne znaczenie ma także budowa cząsteczkowa surfaktantów aminotlenkowych. Długołańcuchowe tlenki amin (C12/14) odznaczają się niższym napięciem międzyfazowym niż ich krótkołańcuchowe odpowiedniki (C8 i C10).

### Synteza surfaktantów aminotlenkowych

Tlenki amin są syntetyzowane poprzez utlenianie odpowiednich alkilodimetyloamin (ADMA). ADMA są wytwarzane na dużą skalę na całym świecie w zakładach należących do wielu przedsiębiorstw, m.in. KAO, Albermarle, Solvay czy Eastman. W procesie syntezy alkilodimetyloamin niezbędne są dwa podstawowe elementy budulcowe: dimetyloamina i tłuszczowy składnik al-

kilowy. Pierwszy z nich – dimetyloamina – jest otrzymywany na drodze syntezy z metanolu i amoniaku. Łańcuch alkiłowy może pochodzić z alkoholu tłuszczowego lub olefiny. Podczas gdy olefiny są dziś otrzymywane wyłącznie ze źródeł kopalnych, alkohole tłuszczowe można pozyskiwać z zasobów odnawialnych (tłuszczów i olejów) albo źródeł kopalnych. W kolejnym etapie procesu alkilodimetyloamina jest utleniana w reakcji z nadtlenkiem wodoru w celu otrzymania tlenku aminy.

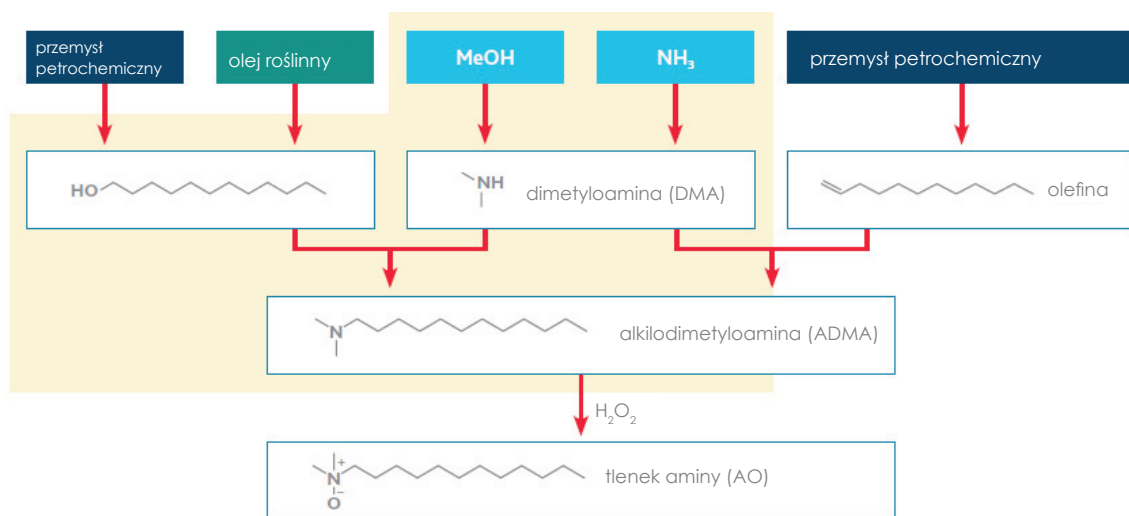
### Pełna paleta surowców węglowych

Składniki hydrofobowe można dziś pozyskiwać z różnych źródeł, głównie biologicznych i kopalnych. Coraz częściej właściciele marek o dużym udziale w rynku zobowiązują się jednak do zmniejszania śladu węglowego swoich produktów chemii gospodarczej, a tym samym ograniczania wpływu na środowisko. Przyjmowane są strategie obejmujące wykorzystywanie surowców ze źródeł odnawialnych oraz recyklingu (Unilever<sup>[4]</sup>), a także wprowadzanie cykularnych łańcuchów dostaw (P&G<sup>[5]</sup>). Często wykorzystywaną metodą umożliwiającą

określanie skuteczności wprowadzanych usprawnień i dokonywanie porównań jest środowiskowa ocena cyklu życia (ang. life cycle assessment, LCA). W analizach LCA uwzględniane są wszystkie fazy życia produktu: od jego wytworzenia aż po wykorzystywanie przez użytkownika końcowego. W fazie produkcyjnej istotne znaczenie ma energochłonność procesów wytwarzania oraz względy logistyczne.

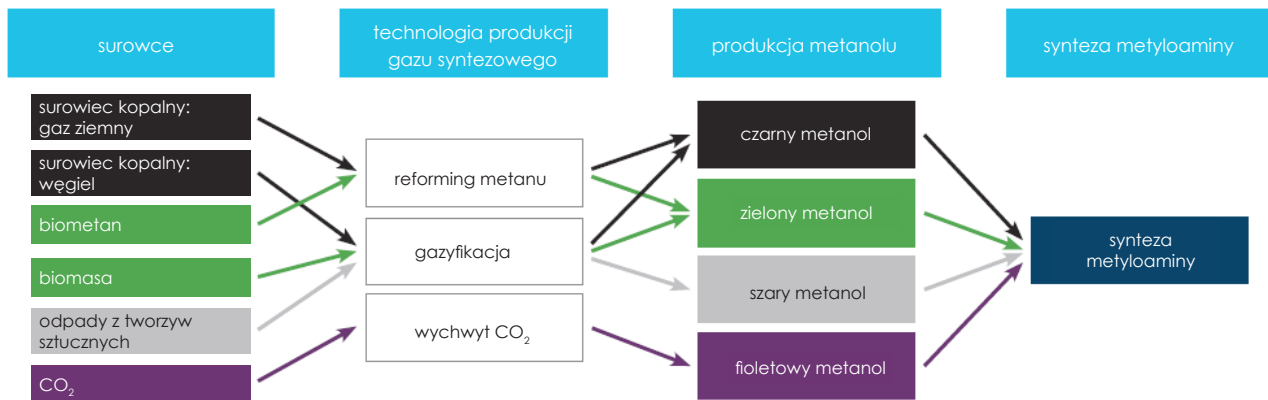
Z alkoholi tłuszczowych pozyskiwanych ze źródeł biologicznych można otrzymać tlenek aminy o zawartości substancji biologicznych rzędu 86%-88% (odpowiednio dla łańcucha 12- lub 14-węglowego). Aby otrzymać całkowicie nieropopochodny tlenek aminy (na bazie związków węgla), metanol używany do wytworzenia prekursora – dimetyloaminy – musi być pozyskiwany w inny sposób. Dostępne są różne źródła związków węgla, które przedstawiono na *Rysunku 5*<sup>[6]</sup>. Jeśli chodzi o surowce kopalne, metanol można wytwarzać z gazu ziemnego w procesie, w którym metan przekształcany jest w gaz syntezowy poprzez reforming parowy lub gazyfikację węgla. Jednak trendy proekologiczne wpłynęły na rozwój alternatywnych metod otrzy-

Rysunek 4. Proces syntezy surfaktantów aminotlenkowych



■ proces produkcyjny w Eastman

Rysunek 5. Pozyskiwanie składników w procesie syntezy metyloamin



mywania metanolu. Stale opracowywane są nowe procesy umożliwiające bardziej lokalne pozyskiwanie i produkcję składników. Przykładowo, zamiast metanu z gazu ziemnego można wykorzystywać biometan otrzymywany dzięki beztlenowej fermentacji biomasy do produkcji biogazu syntezowego. Metanol produkowany w procesie biologicznym z gazu syntezowego można następnie przekształcać w pozyskiwaną biologicznie dimetyloaminę.

Innym alternatywnym procesem jest gazyfikacja biomasy w celu uzyskania syngazu. W przypadku połączenia z alkoholem tłuszczowym ze źródeł biologicznych można otrzymać tlenek aminy o 100% pochodzeniu biologicznym (na podstawie liczby atomów węgla). Kolejną dostępną metodą jest recykling odpadów z tworzyw sztucznych po zakończeniu cyklu eksploatacji. Przy wykorzystaniu technologii odnawiania węgla odpady z tworzyw sztucznych można przekształcać w gaz syntezowy, uzyskując metanol. Inny dostępny proces polega na wytwarzaniu metanolu przy wykorzystaniu dwutlenku węgla i odnawialnego wodoru. Wszystkie te metody umożliwiają uzyskiwanie surfaktantów aminotlenkowych bez żadnego udziału surowców kopalnych, przyczyniając się w ten sposób do osiągnięcia celów ekologicznych właścicieli marek w segmencie chemii gospodarczej.

Opisane powyżej rozwiązania mogą być wdrażane bardziej lokalnie, co ma korzystny wpływ na logistykę i sprawność procesów. Zgodnie z podejściem opar-

tym na bilansie masy – powszechnie wykorzystywanym w monitorowaniu łańcuchów dostaw oleju palmowego (RSPO) – surowce pochodzące ze źródeł kopalnych i innych są ze sobą mieszane na liniach produkcyjnych i w zbiornikach magazynowych, a rozliczane odrębnie w prowadzonej ewidencji. Procesy te są certyfikowane przez odpowiednie organy, takie jak ISCC<sup>[7]</sup>.

## Wnioski

Producenci mają dziś do dyspozycji szeroki wachlarz możliwości pozyskiwania surowców do wytwarzania surfaktantów. Przez wiele stuleci mydła były wytwarzane ze składników pochodzenia biologicznego, a na przestrzeni ostatniego stulecia także z surowców ropopochodnych. Obecnie na rynku pojawiają się kolejne składniki, które otwierają przed właścicielami marek w segmencie chemii gospodarczej nowe możliwości realizacji celów w obszarze zrównoważonego rozwoju. Składniki takie, jak metanol można pozyskiwać z surowców kopalnych, źródeł biologicznych, a także z tworzyw sztucznych w procesie recyklingu po zakończeniu cyklu eksploatacji oraz na bazie technologii wychwytu dwutlenku węgla. Dzięki tym nowym rozwiązaniom producenci mogą otrzymywać surfaktanty aminotlenkowe bez udziału surowców kopalnych. Te kosurfaktanty odgrywają istotną rolę w wielu preparatach chemii gospodarczej dzięki wysokiej skuteczności usuwania tłustych zabrudzeń i ko-

rzystnemu profilowi wytwarzanej piany. ■

## Literatura:

1. C. Nitsch, H.-J. Heitland, H. Marsen en H.-J. Schlüssler, „Cleansing Agents,” in Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
2. A. Ferri, M. Osset, K. Abeliotis, C. Amberg, C. Candan, J. Owens en R. Stamminger, „Laundry Performance: Effect of Detergent and Additives on Consumer Satisfaction,” *Tenside, Surfactants and Detergents* 53 (4), pp. 375-386, 2016
3. Krüss, „Krüss Scientific,” January 2022. [Online]. Available: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/interfacial-tension>
4. Unilever, „Creating net zero carbon products,” [Online]. Available: <https://www.unilever.com/planet-and-society/climate-action/partnering-with-suppliers-to-deliver-net-zero/>. [dostęp 27 stycznia 2022]
5. P&G, „Environmental sustainability,” [Online]. Available: <https://us.pg.com/environmental-sustainability/>. [dostęp 27 stycznia 2022]
6. [C. Pirola, G. Bozzano en F. Manenti, „Chapter 3 - Fossil or renewable sources for methanol production?,” in *Methanol*, Elsevier, 2018, pp. 53-93
7. ISCC, „The mass balance approach,” *International Sustainability & Carbon Certification*, 2022. [Online]. Available: <https://www.iscc-system.org/about/circular-economy/mass-balance-approach/> [dostęp 23 lutego 2022]