

UNIwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Wydział Towaroznawstwa

mgr inż. Emilia KLIMASZEWSKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Kształtowanie i ocena jakości preparatów do czyszczenia z udziałem surowców wtórnych

**Praca wykonana w Katedrze Chemii Politechniki Radomskiej
pod kierunkiem prof. dr hab. Mariana Włodzimierza SUŁKA,
prof. zw.**

POZNAŃ 2011

Składam serdeczne podziękowania:

Panu prof. dr hab. Marianowi Włodzimierzowi Sulkowi za opiekę naukową, życzliwość i cenne wskazówki udzielone podczas pisania niniejszej pracy,

Współpracownikom z Katedry Chemii Politechniki Radomskiej, którzy przyczynili się do powstania pracy w trakcie wielu interesujących dyskusji i rozmów,

Mojej Rodzinie, w szczególności mężowi, za wiele cierpliwości i nieustanne wsparcie.

SPIS TREŚCI

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ.....	5
I WSTĘP	6
II CZĘŚĆ LITERATUROWA	8
1. PREPARATY CHEMII GOSPODARCZEJ PRZEZNACZONE DO CZYSZCZENIA TWARDYCH POWIERZCHNI.....	8
1.1. Rynek preparatów chemii gospodarczej	8
1.2. Charakterystyka i podział preparatów chemii gospodarczej.....	20
1.3. Rodzaje zabrudzeń w gospodarstwie domowym i sposoby ich usuwania.....	29
1.4. Zarządzanie bezpieczeństwem stosowania środków czystości.....	33
1.5. Opakowania produktów chemii gospodarczej	37
2. PRODUKTY ODPADOWE: MIKROSFERA I GLICERYNA JAKO SUROWCE KSZTAŁTUJĄCE JAKOŚĆ PRODUKTÓW CHEMII GOSPODARCZEJ	40
2.1. Mikrosfera.....	41
2.2. Gliceryna.....	48
III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	54
3. CEL I ZAKRES PRACY	54
4. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY	56
4.1. Charakterystyka wykorzystywanych surowców	56
4.2. Receptury preparatów do czyszczenia twardych powierzchni	61
5. METODYKI BADAWCZE.....	73
5.1. Metody oceny właściwości fizykochemicznych mikrosfery i gliceryny	73
5.1.1. Skład chemiczny mikrosfery i fazy stałej wyodrębnionej z produktów handlowych.....	73
5.1.2. Analiza sitowa mikrosfery.....	74
5.1.3. Napięcie powierzchniowe gliceryny	74
5.1.4. Gęstość gliceryny	74
5.1.5. Lepkość kinematyczna gliceryny	75
5.1.6. pH gliceryny	76
5.2. Badania konsumenckie preparatów czyszczących.....	76

5.3. Wyróżniki jakości preparatów czyszczących	78
5.3.1. Stabilność	79
5.3.2. Lepkość dynamiczna	81
5.3.3. Roztworzalność preparatów w wodzie	82
5.3.4. Właściwości pianotwórcze	83
5.3.5. Efektywność nakładania i rozprowadzanie preparatów na czyszczonych powierzchniach	84
5.3.6. Skuteczność usuwania zabrudzeń.....	84
5.3.7. Test zgodności materiału	88
5.3.8. Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych	88
5.3.9. Działanie niszczące czyszczone powierzchnie.....	89
5.3.10. Działanie wysuszające środków czyszczących	90
5.4. Analiza statystyczna wyników badań	91
5.5. Analiza sensoryczna.....	91
IV WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA.....	94
5.6. Właściwości fizykochemiczne mikrosfery i gliceryny jako determinanty określające możliwość ich zastosowania w preparatach chemii gospodarczej..	94
5.6.1. Mikrosfera i inne ścierniwa stosowane w preparatach handlowych ..	94
5.6.2. Gliceryna	103
5.7. Zachowanie konsumentów środków czystości w świetle badań ankietowych .	106
5.8. Ocena jakości środków czyszczących.....	111
5.8.1. Pasty	112
5.8.2. Mleczka	143
5.8.3. Proszki	180
V PODSUMOWANIE I WNIOSKI	199
6. LITERATURA.....	206
7. SPIS TABEL.....	212
8. SPIS RYSUNKÓW.....	214

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ZPC – związki powierzchniowo czynne

AZPC – anionowe związki powierzchniowo czynne

NZPC – niejonowe związki powierzchniowo czynne

SLS (Sodium Lauryl Sulfate) – laurylosiarczan sodu

SLES (Sodium Laureth Sulfate) – oksyetylenowany laurylosiarczan sodu

m – ilość moli tlenku etylenu na mol surowca

EO (Ethylene Oxide) – tlenek etylenu

EMKT (FAME – Fatty Acid Methyl Esters) – estry metylowe kwasów tłuszczowych

KMC – karboksymetyloceluloza

UPS – uboczne produkty spalania

Laureth – 7 – oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7)

Butyldiglikol – eter butylowy glikolu dietylenowego

S – pasty do czyszczenia otrzymane w oparciu o własne receptury

M – mleczka do czyszczenia otrzymane w oparciu o własne receptury

P – proszki do czyszczenia otrzymane w oparciu o własne receptury

SH – pasty handlowe

MH – mleczka handlowe

PH – proszki handlowe

A – powierzchnia ceramiczna

B – powierzchnia granitowa

C – powierzchnia marmurowa

D – powierzchnia stalowa pokryta chromem

E – powierzchnia emaliowana

F – powierzchnia stalowa

G – powierzchnia lastryko

H – tworzywo sztuczne (polipropylen)

I WSTĘP

Rynek chemii gospodarczej charakteryzuje szeroki i bogaty asortyment oraz duże zróżnicowanie produktów. Do preparatów chemii gospodarczej należą m.in. preparaty do mycia naczyń i szyb, czyszczenia różnych powierzchni, preparaty do prania, płyny do płukania tkanin a także odświeżacze powietrza. Wiele z tych produktów występuje w różnych formach jak: pasty, proszki, mleczka, tabletki, płyny czy pianki.

Dominującą grupę preparatów chemii gospodarczej stanowią domowe środki czystości (ok. 53%). Jest to bardzo złożony segment, do którego należą produkty uniwersalne oraz specjalistyczne. Ponad jedną trzecią rynku domowych środków czystości stanowią preparaty uniwersalne, przeznaczone do czyszczenia różnych powierzchni. Produkty te cieszą się szczególnie dużym zainteresowaniem konsumentów. Pomimo, że środki do czyszczenia zazwyczaj charakteryzują się wysoką jakością, producenci ciągle udoskonalają ich receptury, oferując lepsze, skuteczniejsze produkty. Coraz częściej do środków do czyszczenia twardych powierzchni proponuje się wprowadzenie tzw. „zielonych surowców”, czyli komponentów pochodzenia naturalnego. Duże znaczenie ma także zastosowanie surowców odpadowych, spełniających wymagania jakościowe, których zastosowanie oprócz poprawy jakości wpływa również na obniżenie ceny produktów. W ostatnich latach można zaobserwować szczególną wrażliwość społeczeństwa na potrzeby środowiska naturalnego. Stanowiło to asumpt do podjęcia w niniejszej pracy próby wykorzystania surowców wtórnych w środkach czyszczących.

Jako surowce odpadowe zastosowano mikrosferę i glicerynę. Mikrosfera jest to produkt odpadowy powstały w elektrowniach opalanych węglem kamiennym. Posiada ona specyficzną strukturę: jej cząstki są kulkami o średnicy 10-500 μm , wewnątrz wypełnionymi gazem. Na podstawie analizy właściwości fizykochemicznych mikrosfery stwierdzono, że korzystnym będzie wykorzystanie jej jako wysokiej jakości ścierniwa w preparatach chemii gospodarczej. Mikrosfera może być konkurencyjna w porównaniu z innymi ścierniwami, z uwagi na cenę i walory użytkowe. Natomiast gliceryna jest produktem odpadowym powstającym przy produkcji glikoli estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME – Fatty Acid Methyl Esters), które są wykorzystywane do produkcji biodiesla. Przewiduje się, że zastosowanie gliceryny w preparatach chemii gospodarczej będzie wpływać na: konsystencję i stabilność formy preparatów, ograniczenie ich wysychania oraz zmniejszenie wysuszania skóry rąk podczas stosowania preparatów. Tworzenie receptur z udziałem nowych surowców (mikrosfery

i gliceryny) jest trudne i wymaga przeprowadzenia szeregu badań. Należy do nich dostosować pozostałe komponenty występujące w formulacjach jak: anionowe i niejonowe związki powierzchniowo czynne, rozpuszczalniki organiczne, regulatory lepkości, sekwestranty, kompozycję zapachową oraz konserwant.

Opracowano i wykonano szereg oryginalnych receptur środków czystości w formie: past, mleczek i proszków zawierających w swym składzie m.in. mikrosferę i glicerynę. Weryfikacja jakości opracowywanych preparatów wymaga zidentyfikowania najważniejszych wyróżników jakości. Zostały one określone poprzez badania preferencji konsumenckich, własne doświadczenia oraz dane literaturowe. Dobór kryteriów oceny był istotną częścią pracy, gdyż obecnie w Polsce i innych krajach Unii Europejskiej brak jest metod kompleksowej oceny jakości tego typu preparatów. Stanowić to może istotny progres w kompleksowej ocenie środków czyszczących i może być pomocne technologom, chcącym wdrożyć surowce wtórne do wyrobów chemii gospodarczej. Wyniki badań fizykochemicznych i użytkowych oraz rezultaty analizy sensorycznej nowych preparatów otrzymanych w oparciu o oryginalne (własne) receptury porównano z ich odpowiednikami handlowymi.

Wymiernym efektem realizacji niniejszej pracy są 3 zgłoszenia patentowe oraz liczne artykuły naukowe.

II CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. PREPARATY CHEMII GOSPODARCZEJ PRZEZNACZONE DO CZYSZCZENIA TWARDYCH POWIERZCHNI

1.1. Rynek preparatów chemii gospodarczej

Rynek jako kategoria ekonomiczna

Rynek jest jednym z podstawowych pojęć teorii nauk ekonomicznych. Jednakże, dotychczas nie wykształciła się jedna, powszechnie akceptowana definicja rynku. Rynek jest to miejsce gdzie kupuje się i sprzedaje dobra i usługi. Rynek jako kategoria ekonomiczna to proces, za pośrednictwem którego wzajemne oddziaływania nabywców i sprzedawców danego dobra prowadzą do określenia jego ceny i ilości. Sprzedawcy i nabywcy są podmiotami sfery wymiany, którzy zamierzają dokonać zakupu bądź sprzedaży, a zatem wymienić produkty lub usługi na pieniądze, pieniądze na produkty lub usługi, pracę na pieniądze, pieniądze na pracę. Sprzedawcy mają do zaoferowania przedmioty wymiany tj. produkty, usługi, pracę, a nabywcy wyrażają zainteresowanie ich zakupem. Do podstawowych podmiotów rynku można zaliczyć: gospodarstwa domowe (konsumenci), przedsiębiorstwa produkcyjne (przemysłowe przedsiębiorstwa produkcyjne, gospodarstwa rolne), przedsiębiorstwa usługowe (handlowe, transportowe, ubezpieczeniowe), banki, państwo itp. Wzajemne relacje występujące między podmiotami rynku, w tym również rynku preparatów chemii gospodarczej, wymagają wyjaśnienia trzech podstawowych elementów rynku, do których należą: popyt, podaż oraz cena. Popyt to zapotrzebowanie na dobra i usługi zgłaszane przez konsumentów na określonym rynku przy różnych cenach. Podaż to ilości dobra lub usługi oferowane na rynku przy różnych cenach. Przy cenie równowagi ilość zaoferowana zrównuje się z zapotrzebowaniem. Cena to wyrażona w jednostkach pieniężnych wartość wymienna towaru, która oznacza ilościowy stosunek wymiany jednego towaru na inny. Odgrywa ona bardzo ważną rolę w relacjach między podmiotami rynku. Ekonomisci w XIX wieku sformułowali dwa prawa rządzące zachowaniem konsumentów i producentów: prawo popytu oraz prawo podaży. Prawo popytu rynkowego głosi, iż wraz ze wzrostem ceny produktu zmniejsza się popyt na ten produkt, natomiast wraz ze spadkiem ceny popyt wzrasta. Między zmianami ceny i zmianami popytu istnieje zależność odwrotna. Przy wyjaśnieniu prawa popytu przyjmuje się, że inne czynniki wpływające na popyt (czynniki pozacenowe) są stałe, czyli wykorzystuje się zasadę *ceteris paribus*. Natomiast prawo podaży brzmi następująco:

wzrost ceny rynkowej produktu prowadzi, *ceteris paribus*, do wzrostu oferowanych ilości tego produktu. Przy wyższej cenie produkcja staje się bardziej korzystna, co skłania producentów do zwiększania ilości swoich produktów na rynku. Spadek ceny produktu wywołuje, *ceteris paribus*, zmniejszenie oferowanych ilości produktów. Produkcja staje się mniej opłacalna ze względu na niższą cenę produktu [1 – 11].

Na popyt na produkty, w tym także produkty chemii gospodarczej, poza ceną mają wpływ takie czynniki jak: dochody nabywców, zmiany cen innych dóbr, reklama i preferencje nabywców oraz liczba nabywców. Natomiast do czynników pozacenowych wpływających na podaż można zaliczyć: ceny czynników produkcji, technologię produkcji, liczbę producentów oraz warunki finansowe [2, 3].

Popyt, podaż i cena są dynamicznymi elementami rynku, podlegają nieustannym zmianom. Poszczególne elementy rynku nie zmieniają się w sposób samoistny, lecz pod wpływem decyzji i działań podmiotów rynku.

Współczesny rynek jest bardzo skomplikowany. Rynkiem są wydzielone obszary targowisk, hurtownie produktów spożywczych i przemysłowych, państwowe i prywatne biura pośrednictwa pracy, banki, giełdy papierów wartościowych itp. Na uwagę zasługuje również rozwój rynku elektronicznego. Rosnące możliwości zakupów za pomocą Internetu upraszczają dotychczasową strukturę rynku, eliminują pośredników handlowych oraz redukują koszty zakupów [3 – 6].

Zjawiskiem nieodłącznie związanym z rynkiem jest konkurencja, czyli proces przedstawiania korzystniejszych ofert. Według stopnia i rodzaju konkurencji rynek można podzielić na: wolnokonkurencyjny (konkurencji doskonałej), konkurencji monopolistycznej, oligopolu, monopolu i firmy dominującej [2, 3 – 6].

Rynek preparatów chemii gospodarczej

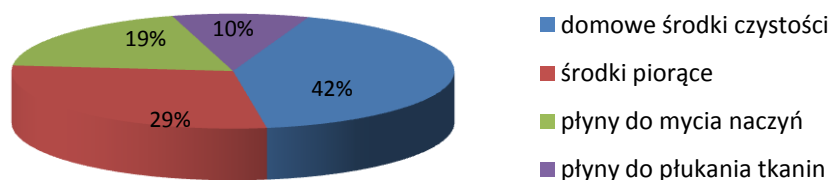
Rynek preparatów chemii gospodarczej to wszelkie relacje między sprzedającymi, reprezentującymi podaż produktów chemii gospodarczej, a kupującymi, reprezentującymi popyt na te produkty.

Rynek produktów chemii gospodarczej obejmuje środki piorące, środki do zmywania naczyń, środki do czyszczenia toalet, domowe środki czystości oraz odświeżacze powietrza. Według badań firmy AC Nielsen z 2010 roku wartość sprzedaży domowych środków czystości wyniosła ok. 509 mln zł. Branża chemii gospodarczej stała się jedną z szybciej rozwijających się gałęzi polskiego przemysłu. Na szybki rozwój chemii gospodarczej wpłynęły min. akcesja Polski do Unii Europejskiej, proces

prywatyzacji największych przedsiębiorstw, poprawa jakości oferowanych produktów, zmiany ekonomiczne w kraju, zaangażowanie kapitału zagranicznego oraz wzrost popytu. Na wzrost popytu na preparaty chemii gospodarczej miały wpływ przede wszystkim wzrost siły nabywczej społeczeństwa i zmiana modeli konsumpcyjnych. Polacy zaczęli poszukiwać profesjonalnych, bezpiecznych i skutecznych preparatów, które zapewnią w ich domach czystość i zabezpieczą wyposażenie mieszkań przed niszczeniem. Obecnie na rynku tym panuje bardzo duża konkurencja, dlatego też stale pojawiają się nowości, innowacyjne rozwiązania. Rynek chemii gospodarczej zdominowany jest przez międzynarodowe koncerny, które oprócz innowacyjnych produktów chemii gospodarczej oferują także konkurencyjne ceny. Polscy producenci śledząc trendy, wykorzystując badania rynku, wprowadzają coraz bardziej wyspecjalizowane preparaty oraz modernizują znane i cenione od lat produkty. Największe firmy bazują na dokładnej analizie rynku, mniejsze firmy wykorzystują je w podstawowym zakresie. Natomiast małe firmy próbują samodzielnie rozpoznać rynek. Należy zaznaczyć, iż wykorzystanie badań rynku to podstawa sukcesu [7].

Preparaty chemii gospodarczej odgrywają ogromną rolę na rynku. Obecnie trudno jest wyobrazić sobie sprzątanie, pranie itp. bez użycia do tego celu preparatów chemii gospodarczej. Nabywcy preparatów czyszczących mają do wyboru produkty o różnych właściwościach, formach, pojemnościach, zapachach oraz cenie. Współczesne tempo oraz styl życia sprawiają, że przy wyborze środków czyszczących, już nie cena jest najważniejsza, ale liczy się zwłaszcza skuteczność, jakość oraz wydajność wybieranych produktów [12 – 18].

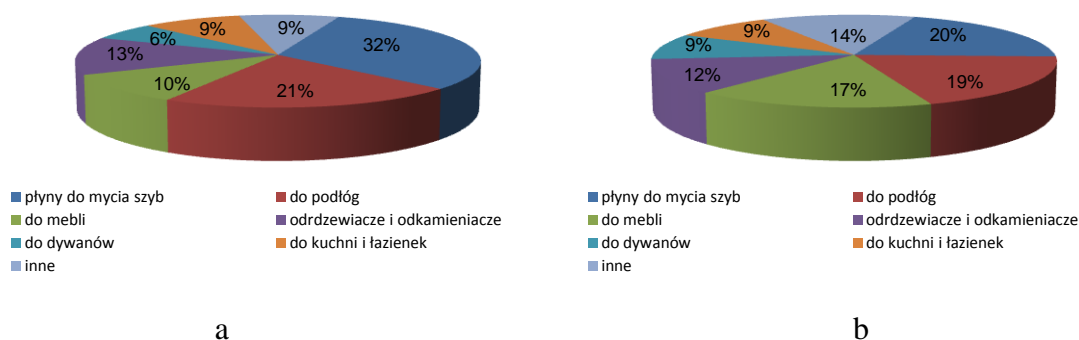
Na polskim rynku występuje bardzo bogaty asortyment preparatów chemii gospodarczej. Nieustanny rozwój chemii warunkuje produkcję coraz to skuteczniejszych surowców, ułatwiających usuwanie brudu. Pozwala to na opracowanie coraz doskonalszych receptur na środki myjące i czyszczące. Na Rys. 1 przedstawiono ogólny podział preparatów chemii gospodarczej.



Rys. 1. Segmentacja rynku chemii gospodarczej w ujęciu ilościowym (w sztukach) [19, 20]

Dominującą grupę preparatów chemii gospodarczej stanowią domowe środki czystości (42% sprzedaży). Należą do nich preparaty uniwersalne, cieszące się dużym zainteresowaniem konsumentów, ponieważ mogą jednocześnie służyć do mycia i czyszczenia wielu różnych powierzchni, zarówno kuchenek, zlewów, podłóg, toalet, szyb itp. Na drugim miejscu znajdują się preparaty do prania (29%) tj. proszki, płyny, żele do prania, itp. Kolejną grupą preparatów chemii gospodarczej są preparaty do mycia naczyń (19%) oraz płyny do płukania tkanin (10%).

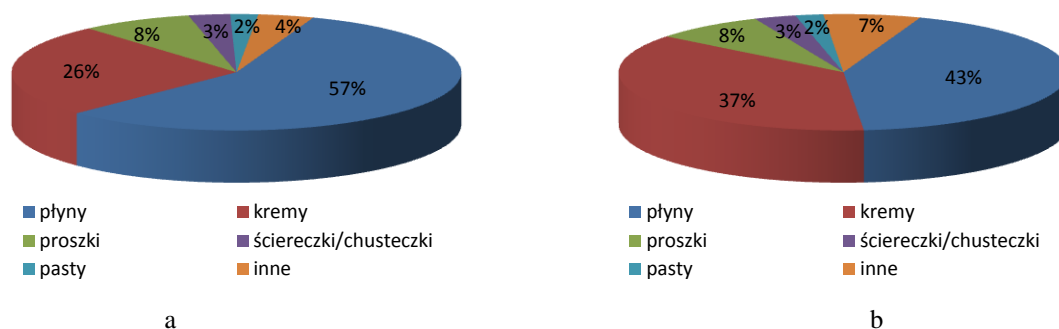
Domowe środki czystości to bardzo rozdrobniony asortyment chemii gospodarczej. Podział domowych środków czystości ze względu na przeznaczenie oraz ich udział procentowy w rynku domowych środków czystości przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Podział domowych środków czystości ze względu na przeznaczenie oraz ich udział procentowy w rynku domowych środków czystości, a – wielkościowo, b – wartościowo (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]

Największymi segmentami pod względem wielkościowym są płyny do mycia szyb oraz preparaty do mycia podłóg, generujące po ok. 20 – 30% przychodów ze sprzedaży. Udział tych środków jest również dominujący pod względem wartościowym i plasuje się na pierwszych miejscach (ok. 20%). Na preparaty do mebli przypada ok. 10 i 17 %, odpowiednio w ujęciu wielkościowym i wartościowym. Dosyć obszerna jest również kategoria inne – 14 % wartości obrotów. Należą do niej głównie preparaty uniwersalne, które pełnią kilka funkcji. Najmniejszy przychód na rynku produktów chemii gospodarczej generują środki do dywanów.

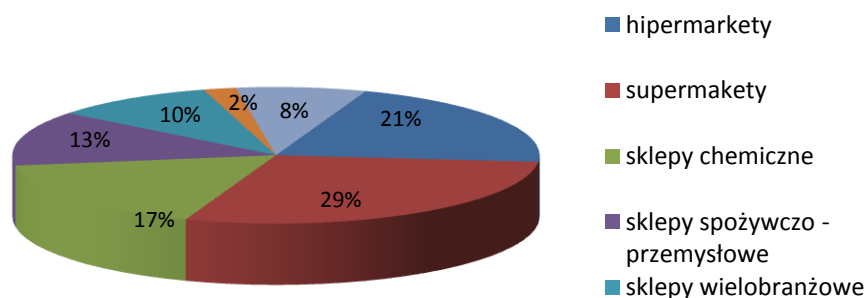
Domowe środki czystości mogą występować w różnych formach. Rynek charakteryzuje zatem wielka różnorodność produktów, zarówno co do ich postaci jak i przeznaczenia [12, 23 – 26]. Podział ze względu na formę preparatu przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Podział domowych środków czystości ze względu na formę , a – wielkościowo [%], b – wartościowo[%] (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]

Bazując na formie produktu, można wyróżnić: płyny, proszki, kremy, pasty, ściereczki, nasączone chusteczki. Płyny i kremy stanowią łącznie ok. 80% rynku domowych środków czystości w ujęciu wielkościowym i wartościowym. Najmniejszy udział pod względem formy stanowią pasty oraz nasączone chusteczki 2 – 3% (wielkościowo i wartościowo). Te ostatnie są najmłodszą grupą, albowiem pierwsze nasączone ściereczki wprowadzono na polski rynek dopiero w drugiej połowie 2001 roku [12]. Należą one do nowoczesnych środków czyszczących.

Sprzedaż środków czystości odbywa się przy wykorzystaniu różnych kanałów dystrybucji. Można wyróżnić następujące rodzaje punktów sprzedaży: hipermarkety, supermarkety, sklepy duże spożywczo-przemysłowe, małe spożywczo – przemysłowe, kosmetyczne, kioski oraz sklepy wielobranżowe. Sprzedaż domowych środków czystości w różnych typach sklepów przedstawiono na Rys. 4.

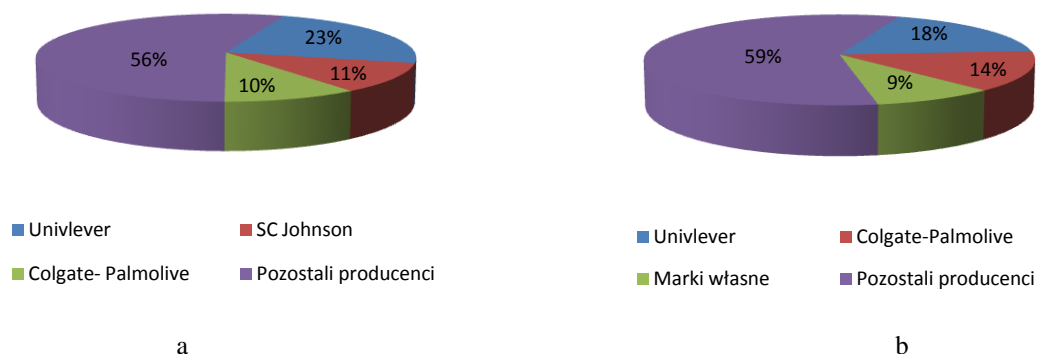


Rys. 4. Sprzedaż domowych środków czystości w różnych typach sklepów, wartościowo [%] (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]

Ze względu na typ sklepów, największy udział wykazują supermarkety i hipermarkety odpowiednio w złotych w 29% i 21%. Handel za pomocą placówek

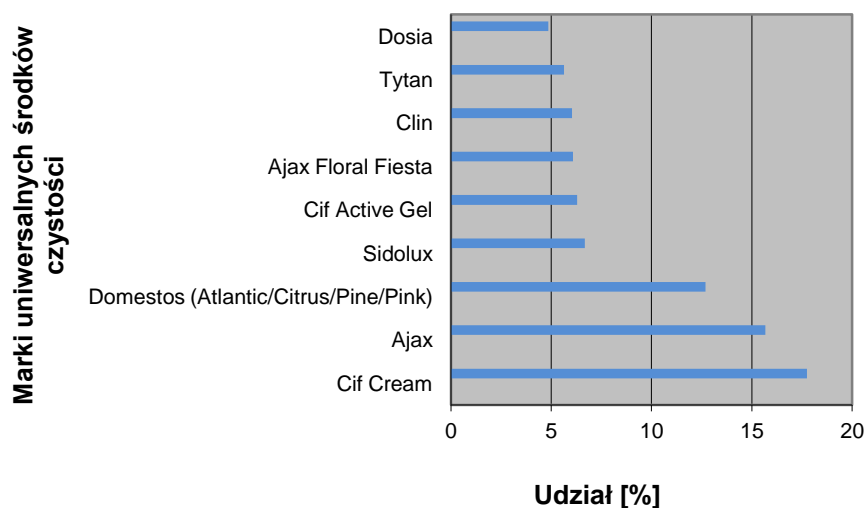
wielkopowierzchniowych (super i hipermarkety), wyniósł w sumie 50% sprzedaży w ujęciu wartościowym. Związane jest to z niższymi cenami w tych sklepach. Do wzrostu sprzedaży domowych środków czystości przyczynił się również handel tradycyjny (mały format < 300 m²), który stanowił 49% sprzedaży.

Do największych producentów domowych środków czystości można zaliczyć firmy Unilever, SC Johnson, oraz Colgate – Palmolive (Rys. 5).



Rys. 5. Najwięksi producenci domowych środków czystości, a - wartościowo [%], b - wielkościowo [%], (Źródło MEMRB, 2008 r.) [21]

Marki uniwersalnych środków czyszczących (płyny, mleczka oraz proszki) najczęściej używane w gospodarstwach domowych przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Marki środków czystości (płynów, mleczek, proszków) najczęściej używane w gospodarstwach domowych (źródło TGI, Instytut MillwardBrown SMG/KRC, 2009 – 2010) [21, 22]

Wśród najlepiej sprzedających się marek handlowcy najczęściej wymieniali Cif (18%) Ajax (16%) oraz Domestos (13%).

Wśród preparatów chemii gospodarczej przeznaczonych do czyszczenia twardych powierzchni, na polskim rynku chemii gospodarczej, najczęściej dostępnymi formami są pasty, mlecza i proszki. Pasty i proszki do czyszczenia twardych powierzchni mają wielu zwolenników. Przemawia za nimi tradycja i przekonanie wśród konsumentów, że nic tak nie usunie brudu z powierzchni, jak solidne szorowanie. Owszem, są skuteczne, ale ich stosowanie ma swoje minusy. Proszki są przechowywane w opakowaniach trudnych do dozowania, ich sposób aplikacji często nie spełnia oczekiwań konsumenta. Problemem jest także nadmierne pylenie oraz zdolność proszków do absorbowania wilgoci, co w konsekwencji prowadzi do zbrylania się preparatów. Natomiast główną wadą past jest zbyt wysychanie, co wymusza na konsumentach kontrolę szczelności opakowania. Rozpatrując mlecza do czyszczenia należy zwrócić uwagę, że w ostatnich czasach podbiły one rynek preparatów czyszczących, zyskując zaufanie oraz przychylność konsumentów m.in. ze względu na stosunkowo łatwą i praktyczną aplikację oraz ergonomiczny kształt opakowania. Sposób użycia tego typu preparatów opiera się głównie na naniesieniu mlecza na zbrudzoną powierzchnię oraz na przetarciu czyszczonego materiału gąbką, bez konieczności szorowania. Należy jednak zaznaczyć, iż mlecza przeznaczone są głównie do czyszczenia delikatnych powierzchni.

Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie past, mleczek oraz proszków zawiera Tab.1 – 3. Wybrano produkty czyszczące ze średniej półki cenowej, ponieważ preparaty te mają najszerszą grupę odbiorców. Dobór produktów handlowych był podyktowany głównie przeznaczeniem – do czyszczenia twardych powierzchni. Spośród past czyszczących dostępnych na rynku wyróżniono m.in. Beatesca Sama 73 (Chemiczna Spółdzielnia Pracy – Białystok), Bingo (Bingo Cosmetics), Filip (Global Pollena S.A.), Ola (Amat S.C), Alum (Alfa) i Sawana (Maxpro). Do najpopularniejszych mleczek czyszczących należą: Cif (Unilever), AJAX (Colgate-Palmolive), IZO (Global-Pollena), Sansed (Libella), Carrefour (Pollena Silesia Sp. z o.o), mleczo E do czyszczenia (PZ Cussons Polska S.A.), Non Stop (Libella Sp. z o.o), E Boom (PZ Cussons Polska S.A.), ECO+ (Pollena Ścinawa S.A.), Tim (Intersilesia MC Bride Polska Sp. z o.o.). W grupie proszków czyszczących można wyróżnić: Filip (Global Pollena S.A.), AJAX (Colgate-Palmolive), Lemon (Akacja Products Sp. z o.o.).

Tab. 1. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie past

PASTY CZYSZCZĄCE	Sama	Bingo	Filip	Ola	Alum	Pasta SAWANA
Producent	Betesca - Chemiczna Spółdzielnia Pracy	Bingo Cosmetics	Global Pollena S.A.	Amat S.C.	Alfa	Maxpro
Opakowanie	250 g	250 g	250 g	250 g	300, 200g	250 g
Skład	Kwas szczawiowy, 5-15% anionowe związki powierzchniowo czynne, <5% niejonowe związki powierzchniowo czynne, <5% fosforany, zapach.		Ścierniwo, anionowe związki powierzchniowo czynne, niejonowe związki powierzchniowo czynne, kwasy organiczne i nieorganiczne, woda, CMC, barwnik.	<5% anionowe związki powierzchniowo czynne, 15%-30% ścierniwo: piasek szklarski, >30% mączka kwarcowa, kompozycja zapachowa, barwnik.	-	Niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne, wypełniacze, korektory pH, barwniki, kompozycja zapachowa.
Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	Łatwo zmywa tłuszcze, spaleniznę, rdzę oraz inne naloty i zanieczyszczenia.	Wysokopieniąca pasta do czyszczenia. Może być stosowana do czyszczenia naczyń i urządzeń kuchennych, wanien zlewów i armatury sanitarnej.	Pasta zmywa rdzę, tłuszcze, spaleniznę i inne zanieczyszczenia.	Pasta czyści powierzchnie emaliowane: zlewy, wanny, armaturę chromowaną – niklową. Łatwo zmywa tłuszcze, spaleniznę, rdzę.	Pasta czyści naczynia i urządzenia sanitarne.	Pasta przeznaczona do mycia naczyń kuchennych, kuchenek gazowych, wanien, umywalk. Nie rysuje powierzchni, przyjazna dla środowiska.

Źródło: opracowanie własne na podstawie etykiet past handlowych

Tab. 2. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie mleczek

MLECZKA CZYSZCZĄCE	Cif Cream	Ajax Floral Fiesta	Izo Oxy power	Sansed	Carrefour	E mleczko do czyszczenia	Non Stop Cream fruit	E Boom	ECO+	Tim
Producent	Unilever Polska S.A.	Colgate-Palmolive	Global Pollena S.A.	Libella Sp. z o.o.	Pollena Silesia Sp. z o.o	PZ Cussons Polska S.A.	Libella Sp. z o.o.	PZ Cussons Polska S.A.	Pollena Ścinawa S.A.	Intersilesia MC Bride Polska Sp. z o.o.
Opakowanie	700 ml, 500 ml	700 ml, 250 ml	250 ml	550 ml	500ml	750 ml	750 ml	900 ml	550 ml	750 ml
Skład	<5% AZPC, NZPC, mydło, kompozycja zapachowa, Limonene, Butylphenyl Methylpropional, Benzisothiazolinone.	<5% AZPC, NZPC, mydło, kompozycja zapachowa, Butylphenyl Methylpropional, Amyl Cinamal, Cinnamyl Alcohol, Citronellol, Linalool.	<5% AZPC, NZPC, kompozycja zapachowa (Hexyl Cinnamal), konserwant (Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, Glutanal, Tetrametylołglo-luni).	5-15% NZPC, kompozycja zapachowa, środek konserwujący: 2-Bromo-2Nitropropane-1,3-Diol, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone.	≥30% mineralna mączka, <5% AZPC, NZPC, kompozycja zapachowa (Limonene Citral), konserwant (Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, 2-Bromo-2Nitropropane-1,3-Diol).	Aqua, Dolomite, Sodium C13-17 Alkyl Sec Sulfonate, Trideceth-3, Sodium Carbonate, Sodium Bicarbonate, Parfum, Acrylates/Palmeth-25 Acrylate Copolymer, Sodium Hydroxide, Limonene, Dimethicone, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, 2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol.	5-15% NZPC, substancje ściernie, inne: środek konserwujący (2-Bromo-2Nitropropane-1,3-Diol, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone).	<5% AZPC, NZPC, fosforany, kompozycja zapachowa, konserwant (Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, 2-Bromo-2Nitropropane-1,3-Diol).	Woda, mączka dolomitowa, trójpolifosforan sodu, <5% AZPC, NZPC, siarczan sodu, soda kaustyczna, kompozycja zapachowa, Methylchloroisothiazolinone.	<5% AZPC, NZPC, kompozycja zapachowa (Limonene), konserwant (2-Bromo-2Nitropropane-1,3-Diol, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone).
Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	Skutecznie usuwa nawet najbardziej oporny brud w kuchni, łazience oraz w całym domu. Jego skuteczna formuła czyści nawet tłuszcz oraz osad z kamienia pozostawiając czystość oraz ośniewający blask bez zarysowań.	Mleczko dzięki swojej konsystencji nie rysuje nawet delikatnych powierzchni nie pozostawia osadów oraz zacieków. Długotrwały zapach świeżości unoszący się w powietrzu uprzyjemnia sprzątanie. Skutecznie usuwania zabrudzenia z powierzchni emaliowanych, ceramicznych i chromowanych.	Mleczko do czyszczenia ceramicznych płyt kuchennych z łatwością czyści i pielęgnuje płyty ceramiczne. Szybko i skutecznie usuwa wszystkie, nawet bardzo odporne zabrudzenia.	Skutecznie usuwa brud i tłuszcz nie rysując powierzchni emaliowanych, ze stali nierdzewnej, ceramicznych, akrylowych np. wanien, zlewów. Preparat ten poradzi sobie z każdym zabrudzeniem..	Mleczko do czyszczenia delikatnych powierzchni w łazience i kuchni, np. wanny, muszli klozetowej, glazury, zlewu, kuchenki.	Szybko i skutecznie usuwa nawet najbardziej oporny brud i tłuszcz w łazience i kuchni, nie rysując powierzchni. Sprawia, że czyszczone powierzchnie są lśniące. Wyjątkowe kompozycje zapachowe nadają przyjemny i świeży zapach.	Skutecznie usuwa brud i tłuszcz, nie rysując powierzchni. Stosowana do czyszczenia zmywalnych powierzchni emaliowanych, ze stali nierdzewnej, ceramicznej, akrylowe.	Dzięki innowacyjnej recepturze, usuwa 10 najtrudniejszych zabrudzeń: przypalony tłuszcz, sadzę, przypalone sosy, olej, lepki brud z okapu, rdzę, zaschnięte resztki jedzenia, kamień.	Usuwa tłuszcz i zabrudzenia nie rysując powierzchni. Stosowana do czyszczenia naczyń kuchennych, stołowe, szklane, ceramiczne, metalowe, emaliowane.	Likwiduje bardzo skutecznie trudny do usunięcia brud i pozostawia powierzchnie czyste ma świeży i przyjemny zapach. Mleczko to stosowane jest do czyszczenia zlewów, kuchenek, wanien, toalety, kafelek itp.

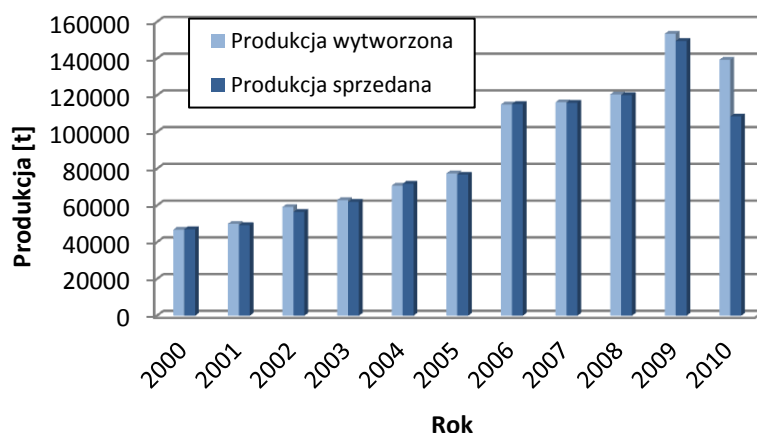
Źródło: opracowanie własne na podstawie etykiet mleczek handlowych

Tab. 3. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie proszków

PROSZKI CZYSZCZĄCE	Filip	Ajax Ajax Floral Fiesta	Lemon Cleanic Powder	VIM Clorex	DIX	DOSIA	MORS	IZO Oxy power
Producent	Global Pollena S.A.	Colgate-Palmolive	Akacja Products Sp. z o.o.	Lever Polska	Gold Drop	Reckitt Benckiser	Przedsiębiorstwo Produkcyjno Usługowo Handlowe Polin Sp z o.o.	Global Pollena S.A
Opakowanie	500 g	500 g, 1000 g	1000 g	500g	500 g	450g	1 kg	500g
Skład	<5% anionowe związki powierzchniowo czynne, kompozycja zapachowa.	>5% anionowych środków powierzchniowo czynnych, związków wybielających na bazie chloru.	Mineralne składniki czyszczące, <5% anionowe związki powierzchniowo czynne, niejonowe związki powierzchniowo czynne, kompozycja zapachowa.		Anionowy związek powierzchniowo czynny <5%, niejonowy związek powierzchniowo czynny <5%, kompozycja zapachowa.		Dolomite, Sodium Carbonate, Dodium Dodecylbenzenesulfonate, Citric Acid, Perfume, 2 bromo-2 nitropropane-1,3-diol, methylchloroisothiazolinone, methylisothiazolinone.	Poniżej 5% anionowe środki powierzchniowo czynne, związki wybielające na bazie aktywnego tlenu, fosforany, kompozycję zapachową, Hexyl Cinnamal, Benzyl Salicylate.
Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	-	Łączy w sobie skuteczność w usuwaniu zaschniętego brudu i tłuszczu z delikatnością dla czyszczonych powierzchni. Jest skuteczny dzięki działaniu drobnoziarnistej substancji. Nie rysuje czyszczonych powierzchni dzięki niskiemu wskaźnikowi twardości ziarenek proszku.	Praktyczny środek o delikatnym działaniu, skutecznie usuwa wszelkie zabrudzenia, nie rysując czyszczonych powierzchni.	Czyści i dezynfekuje silnie zabrudzone powierzchnie metalowe, emaliowane i ceramiczne. Doskonały do przypalonych garnków.	Proszek do czyszczenia, usuwa tłuszcz i przypalenia.	Skuteczny proszek do czyszczenia i szorowania. Może być stosowany do czyszczenia różnych powierzchni w kuchni i w łazience.	Proszek do czyszczenia urządzeń sanitarnych i kuchennych. Skutecznie czyści, usuwa brud, osady z mydła, rdze, przypalone resztki jedzenia. Nadaje powierzchnię piękną połysk, nie rysuje, łatwo się soplukuje.	Proszek czyści porcelanę, emalię, garnki, zlewy, urządzenia sanitarne.

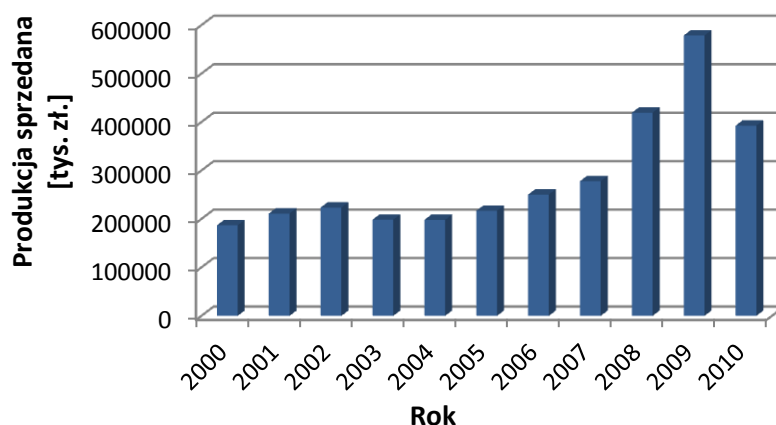
Źródło: opracowanie własne na podstawie etykiet proszków handlowych

Produkcję ilościową oraz wartość sprzedaży past, mleczek i innych preparatów do czyszczenia (dane zebrane przez Główny Urząd Statystyczny) w Polsce w latach 2000 – 2010 przedstawiono na Rys.7 – 8.



Rys. 7. Wielkość produkcji wytworzonej i sprzedanej past, proszków i innych preparatów do czyszczenia w Polsce w latach 2000 – 2010

Wielkość produkcji wytworzonej i sprzedanej past, proszków i innych preparatów do czyszczenia (podaż) w Polsce od 2000 do 2005 r. charakteryzowała się monotonicznym wzrostem od ok. 40 000 t do 70 000 t. W 2006 r. nastąpił intensywny wzrost produkcji tego typu preparatów do 110 000 t. W kolejnych latach 2007 i 2008 nie odnotowano znaczących zmian produkcji past, proszków i innych preparatów do czyszczenia. Największe wielkości produkcji wytworzonej i sprzedanej środków czyszczących spostrzeżono w roku 2009, ok. 150 000 t. W roku 2010 nastąpił spadek o 10% produkcji wytworzonej oraz o 27% produkcji sprzedanej, w porównaniu z rokiem 2009.



Rys. 8. Wartość produkcji sprzedanej past, proszków i innych preparatów do czyszczenia w Polsce w latach 2000 – 2010

Wartość sprzedaży past, mleczek i innych preparatów do czyszczenia w Polsce w latach 2000 - 2005 utrzymywała się na względnie stałym poziomie wynoszącym od 186 902 do 216 822 tys. zł. Od roku 2004 (data wejścia Polski do Unii Europejskiej) do 2009 odnotowano wzrost wartości produkcji sprzedanej. W 2009 r. sprzedaż środków czyszczących, mimo niekorzystnych warunków gospodarczych (kryzys gospodarczy) wynosiła 578 760 tys. zł, zatem o 68% więcej w porównaniu z rokiem 2000. Wzrost sprzedaży środków czyszczących może wynikać głównie ze wzrostu zamożności społeczeństwa (wzrost płacy minimalnej, emerytur i rent), rozwoju przedsiębiorstw zajmujących się czystością (firmy sprzątające), rozwoju społeczeństwa (wzrost znaczenia czystości) oraz częstotliwości ich stosowania. Według badań TGI przeprowadzonych przez Instytut MillwardBrown SMG/KRC wynika, że 11,71% ankietowanych deklaruje stosowanie środków czyszczących częściej niż raz dziennie, 17,88 % raz dziennie, 11,73 % 5 – 6 razy w tygodniu, 20,13 % 3 – 4 razy w tygodniu, 20,03 % 2 razy w tygodniu, 12,37 % raz w tygodniu, 6,16 % rzadziej niż raz w tygodniu. Używanie środków czyszczących deklaruje aż 83,2% gospodarstw domowych.

Środki czyszczące cechuje sezonowość. Wzrosty sprzedaży występują generalnie w okresach przedświątecznych. Skala wzrostu sprzedaży waha się między 10 a 20 % [16, 22]. Sprzedaż danego produktu chemii gospodarczej rośnie także w wyniku promocji cenowych i kampanii reklamowych, które ułatwiają wyeksponowanie produktu.

Rok później (2010) nastąpiło zmniejszenie sprzedaży tej grupy produktów do 392 664 tys. zł. Powodem zarówno mniejszych nakładów finansowych producentów chemii gospodarczej, jak również konsumentów był kryzys gospodarczy.

Obecnie na rynku chemii gospodarczej dużą popularnością cieszą się zarówno preparaty uniwersalne (różnego przeznaczenia) oraz preparaty specjalistyczne [19]. Na rynku jest wiele produktów pozwalających na utrzymanie czystości, mimo to co rok producenci środków czystości wprowadzają nowe produkty, które mają więcej zastosowań, bądź zostały stworzone w oparciu o nowe technologie. W sprzedaży pojawiły się już produkty z aktywnym tlenem, typu „oxy-gel” (płyn do mycia podłóg OLE oxy gel firmy PPH APOLLO, „oxy-action” (wybielacz i odplamiacz Vanish oxy action), produkty zawierające sodę „banking soda”(uniwersalny płyn do mycia Ajax) „soda effect” (Proszek Rex soda efekt) czy produkty „clean water” (uniwersalny płyn do czyszczenia Ajax clean water) [13].

Rynek nowoczesnych preparatów do czyszczenia stanowią tzw. „praktyczne” produkty. Są to gotowe do użycia preparaty w sprayu, w butelkach ze spryskiwaczem.

Stosowanie tego typu preparatów wiąże się z oszczędnością cennego czasu klientów. Zbędne stają się takie czynności jak: rozcieńczanie przed użyciem, spłukiwanie, wycieranie czyszczonych powierzchni. Proponowane są one jako „gotowe do użycia”.

W dziedzinie chemii gospodarczej życie codzienne przynosi coraz więcej nowości i możliwości zastosowań. Dziś podstawowym źródłem sukcesu nie jest niska cena lecz jakość. Dlatego też poszukując nowych rozwiązań technologicznych należy zwrócić szczególną uwagę na aspekt użytkowy produktu. O produkcie finalnym powinny decydować przede wszystkim jego cechy jakościowe, nowość oraz konkurencyjność z produktami dostępnymi na rynku [18].

1.2. Charakterystyka i podział preparatów chemii gospodarczej

Preparaty chemii gospodarczej ogólnie można podzielić na „light duty” i „heavy duty”. Środki myjące, o łagodnym działaniu, ogólnego przeznaczenia, noszą nazwę „light duty”. W literaturze technicznej zachodniej noszą nazwę „All purpose cleaning liquid”. Preparaty light duty są głównie przeznaczone do zmywania łatwo usuwalnych zabrudzeń takich jak: pył, kurz, błoto, resztki jedzenia itp. Spośród nich można wyróżnić płyny do ręcznego mycia naczyń oraz ciekłe preparaty ogólnego stosowania (all purpose cleaners). Produkty tego typu są najczęściej mieszaniną podstawowych związków powierzchniowo czynnych tj. alkilobenzenosulfonianów (LAS), etoksylatów alkoholi (AE), alkiloeterosiarczanów (AES), mogą także zawierać niewielkie ilości dodatków wspomagających proces mycia tj. fosforany, krzemiany, sól kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz rozpuszczalniki [27 – 30].

Preparaty „light duty” powinny przede wszystkim wykazywać: dobrą zwilżalność powierzchni zabrudzonej, wysoką zdolność penetrowania i dyspergowania brudu oraz zdolność emulgowania tłuszczów w zimnej wodzie. Preparaty te najczęściej produkowane są w postaci klarownych lub opalizujących płynów. Przykładowy skład środka typu light duty przedstawiono w Tab.4.

Tab. 4. Skład uniwersalnego środka myjącego typu „light duty” [31]

<i>Surowiec</i>	<i>Zawartość %</i>	<i>Funkcja</i>
Koncentrat (Monamine ALX – 100S)	9,0	Myjąca, czyszcząca i dezynfekująca
Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy	11,0	Zdolność myjąca i czyszcząca
Dietanolamid kwasu stearynowego	2,0	Środek usuwający zabrudzenia
Woda	78,0	Rozpuszczalnik

Jeżeli do usunięcia zabrudzenia nie wystarcza zastosowanie tego typu preparatów wówczas używa się środki o silniejszym działaniu, nazywane „heavy duty”. Stosuje się je między innymi do zmywania twardych powierzchni o stosunkowo dużej odporności na działanie środków czyszczących oraz alkaliów. Preparaty tego typu stosuje się do mycia silnie zabrudzonych powierzchni, najczęściej naczyń, kuchenek gazowych i elektrycznych pokrytych brudem z dużą ilością tłuszczu, przypalonych garnków, ceramicznych kafelków ściennych, wyciągów nad kuchenkami gazowymi. Można je stosować także do mycia wanien, zlewów i innych urządzeń sanitarnych. W preparatach tych wysoką zdolność usuwania zabrudzeń osiąga się przez stosowanie odpowiednich detergentów i składników pomocniczych wspomagających ich działanie.

Do podstawowych związków powierzchniowo czynnych zaliczane są niejonowe związki powierzchniowo czynne na bazie alkilofenoli i alkoholi tłuszczowych, mydła etanoloaminowe, alkanolosulfoniany, alkilobenzenosulfoniany, pochodne kwasu fosforowego [31 – 32].

Jako dodatki wspomagające stosuje się sole nieorganiczne tj. fosforany działające dyspergująco oraz sekwestrująco, krzemiany, np. metakrzemian sodu, węglany, wodorotlenki potasu i sodu, sole zastępujące fosforany, np. cytrynian sodu, sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego.

Wśród składników preparatów „heavy duty” znajdują się także rozpuszczalniki organiczne (min. alkohole niskocząsteczkowe, etery alkoholi, terpeny, lekkie frakcje ropy naftowej), enzymy jak również substancje ścierne (mączka drzewna, kreda, krzemionka, mielony kwarc, proszek szklany, pumeks). Przykładowy skład preparatu „heavy duty” przedstawiono w Tab. 5.

Tab. 5. Skład ciekłego preparatu do szorowania typu „heavy duty” [32]

<i>Surowiec</i>	<i>Zawartość %</i>	<i>Funkcja</i>
Siarczan laurylosodowy	0,8	Myjąco – czyszcząca
Oksyetylenowany nonylofenol	0,6	Niejonowy środek powierzchniowo czynny, myjąca
Pirofosforan czteropotasowy	3,0	Związek kompleksujący
Fosforan trójpotasowy	1,5	Związek wspomagający mycie, wypełniacz aktywny
Veegum	0,5	Zagęszczacz
Węglan wapnia	21,0	Środek ścierny
Krzemionka	9,0	Związek wspomagający
Woda	63,6	Rozpuszczalnik

Specyficzną grupę środków heavy duty stanowią rozpuszczalne w wodzie proszki. Grupa ta w Polsce jest praktycznie nieznaną.

Preparaty chemii gospodarczej można także klasyfikować ze względu na zakres stosowania m.in. na: środki do mycia naczyń, środki do mycia szyb, preparaty do prania, środki do czyszczenia i konserwacji podłóg, środki dezynfekujące oraz środki do czyszczenia i szorowania twardych powierzchni [32].

Środki do czyszczenia i szorowania

Preparaty do czyszczenia i szorowania przede wszystkim powinny posiadać: właściwości emulgowania i usuwania brudu, dobrą zwilżalność hydrofilowych i hydrofobowych powierzchni, charakteryzować się trwałym dyspergowaniem brudu w roztworze. Poza tym środki te nie powinny pozostawiać plam ani zacieków na czyszczonych materiałach. Muszą być bezpieczne dla konsumenta, łagodnie działać na skórę oraz posiadać przyjemny zapach i barwę [31]. Z uwagi na to, że używany środek dostaje się do systemu kanalizacyjnego, wody lub gleby, powinien być on także bezpieczny ekologicznie..

W skład większości preparatów do czyszczenia wchodzi:

- *anionowe związki powierzchniowo czynne (AZPC)* – są one odpowiedzialne za takie zjawiska jak: zwilżanie powierzchni, penetracja w głąb warstwy zabrudzenia, jego pęcznienie a także emulgowanie i dyspergowanie zanieczyszczeń. Do ważniejszych grup anionowych związków powierzchniowo czynnych wykorzystywanych w produktach do czyszczenia możemy zaliczyć: mydła, alkilobeznzenosulfoniany, sole sodowe, potasowe i amonowe siarczanów alkilowych, sole alfa-olefinosulfonianów, sole estrów kwasu sulfobursztynowego z alkoholami tłuszczowymi [25 – 33].
- *niejonowe związki powierzchniowo czynne (NZPC)* – mogą pełnić funkcję: emulgatorów, solubilizatorów, dyspergatorów lub czynników natłuszczających. Ponadto związki tej klasy wykazują samodzielnie doskonałe właściwości usuwania zabrudzeń, a w połączeniu z anionowymi surfaktantami wykazują często efekt synergizmu. Pełnią także rolę stabilizatorów piany. Największy udział wśród niejonowych ZPC stanowią etoksylaty: alkoholi tłuszczowych, estrów, olejów [34 – 36]
- *rozpuszczalniki organiczne* – stanowią grupę dodatków wspomagających proces mycia. Stosowane są w preparatach do czyszczenia w celu rozpuszczania zanieczyszczeń lub przyspieszania wysychania mytych powierzchni. Rozpuszczalniki spełniają różne funkcje w zależności od składu i przeznaczenia środka myjącego. Do najczęściej stosowanych należą rozpuszczalniki hydrofilowe, np. alkohol etylowy, izopropylowy, izobutyłowy, etery glikoli oraz rozpuszczalniki hydrofobowe,

rozpuszczalne w tłuszczach tj. nafta oczyszczona, estry metylowe kwasów tłuszczowych, olej parafinowy, oleje silikonowe [23, 33, 37 – 42].

- *środki ściernie* – wspomagają mechaniczne usuwanie zabrudzeń. Pomagają w zmniejszeniu spoistości brudu, oderwaniu go od podłoża oraz zdyspergowaniu. Dobór środka ściernego, a przede wszystkim jego odpowiedniej granulacji zależy od rodzaju i twardości mytej powierzchni. Substancje ściernie w środkach czyszczących były wykorzystywane od dawna. Na początku był to piasek lub popiół. Aktualnie stosowane są: mączka drzewna, kreda, krzemionka, mielony kwarc, proszek szklany, pumeks. Mogą to być także środki ściernie oparte na związkach wielkocząsteczkowych: granulowany polichlorek winylu (PCV), granulowany polietylen, proszek poliuretanowy. Produkty zawierające ścierniwa są produkowane w formie: proszków, past, ciekłych zawiesin. Produkcja proszków jest stosunkowo prosta, polega na odpowiednim dobraniu ilościowym i jakościowym składników i ich wymieszaniu. Problem może stanowić odpowiednie rozdrobnienie komponentów i ich pylenie. W przypadku past i ciekłych zawiesin, konieczne jest staranne opracowanie receptur i otrzymanie stabilnych kompozycji nie ulegających rozwarstwieniu czy sedymentacji [23, 25 – 33, 43– 46].
- *modyfikatory lepkości* – prowadzą do uzyskania produktu o lepkości odpowiedniej do wymagań technicznych i handlowych. Powszechnie stosowane modyfikatory lepkości można podzielić na następujące grupy: polimery naturalne i syntetyczne, związki powierzchniowo czynne, związki nieorganiczne. W trosce o ochronę środowiska naturalnego konieczne staje się stosowanie związków biodegradowalnych. W związku z powyższym następuje powrót do surowców naturalnych. Spośród surowców naturalnych na szczególną uwagę zasługuje celuloza oraz jej pochodne metyloceluloza oraz karboksymetyloceluloza [47 – 50].
- *sekwestranty* – są związkami, które usuwają jony (np. wapnia, magnezu) zawarte w wodzie twardej m.in. poprzez tworzenie kompleksów. Do związków sekwestrujących zaliczyć można: polifosforan sodu, sól sodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), glukonian sodu oraz cytrynian sodu [51].

Środki przeznaczone do czyszczenia można podzielić również ze względu na formę, w jakiej są produkowane. Forma odgrywa rolę, jako czynnik ułatwiający stosowanie oraz zwiększający komfort użycia. Ma ona duży wpływ na walory

marketingowe produktu. Ze względu na formę preparatu rozróżniamy następujące środki czyszczące: pasty, mlecza oraz proszki.

Pasty przeznaczone do czyszczenia

Pasty przeznaczone do czyszczenia to produkty chemii gospodarczej stanowiące zawiesinę drobnoziarnistego materiału ściernego oraz związków powierzchniowo czynnych, najczęściej o konsystencji stałej lub półstałej. Ich głównym przeznaczeniem, jest usuwanie szczególnie odpornych zabrudzeń, powstających w wyniku działania wysokiej temperatury z powierzchni: naczyń kuchennych, kuchenek gazowych, armatury. W warunkach wysokich temperatur zachodzą procesy: polimeryzacji tłuszczów, denaturacji białek czy karmelizacji cukrów, co prowadzi do powstawania spoistych powłok o złożonej strukturze chemicznej i dużej adhezji w stosunku do powierzchni. Opracowanie receptur past do czyszczenia wymaga starannego doboru ilościowego i jakościowego poszczególnych komponentów w taki sposób, by zapewnić im działanie czyszczące i stabilność podczas użytkowania i przechowywania [52 – 57].

Pasty do czyszczenia muszą spełniać wysokie wymagania jakościowe. Są to m.in.: skuteczność usuwania zabrudzeń, łatwość nakłania i rozprowadzania, odpowiednia konsystencja, wygląd, barwa, zapach.

Istotnym jest także aby powierzchnia poddana czyszczeniu była gładka, błyszcząca oraz aby pasta nie pozostawia na niej żadnych zanieczyszczeń oraz zarysowań. Konsystencja pasty powinna być w temperaturze pokojowej jednorodna i niezbyt twarda. Niepożądanym jest, aby miała grudki. Podczas przechowywania pasta może wyschnąć, zmniejszając tym samym swoją objętość. Jednakże dopuszczalne jest tylko minimalne odstępstwo w deklarowanej przez producenta masie produktu. Oceniając barwę, ważnym jest, aby pasta była jednorodna na całej powierzchni oraz w całej masie produktu. Nie powinna także ulegać zmianie podczas użytkowania i przechowywania. Kolejną ważną właściwością jest zapach. Powinien być on przyjemny przez cały czas użytkowania.

Pasty są klasą produktów chemii gospodarczej przeznaczonych do czyszczenia dość słabo rozpowszechnioną. W porównaniu do mleczek lub proszków czyszczących są niewygodne w stosowaniu, ze względu na szybkie wysychanie.

Receptury past przeznaczonych do czyszczenia twardych powierzchni zawierają głównie mieszaniny anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych, substancje wspomagające (np. rozpuszczalniki, związki sekwestrujące), modyfikatory lepkości (np. karboksymetyloceluloza). Skład past czyszczących w dużej mierze jest

oparty na wysokiej zawartości ok. 60 – 80 % wag. środka ściernego, który stanowi ich podstawowy komponent, odpowiednio dobrany do czyszczonej powierzchni. Struktura reologiczna past do czyszczenia ułatwia ich rozprowadzanie po czyszczonej powierzchni oraz poprawia splukiwanie z czyszczonych elementów. Zawartość wody w tych preparatach znacznie eliminuje pylenie zastosowanego ścierniwa. Wadą tego typu preparatów jest szybkie wysychanie. Po odparowaniu wody następuje stwardnienie pasty, co często uniemożliwia jej dalsze stosowanie [38]. Dlatego też do receptur past do czyszczenia powinno wprowadzać się humektanty. Najpopularniejszym ich przedstawicielem jest gliceryna. Chroni ona preparat przed nadmiernym wysychaniem, jak również nawilża skórę rąk [57 – 58].

Pasty do czyszczenia pakowane są w pudełka z tworzyw sztucznych, ze szczelnym wieczkiem zabezpieczającym przed wysychaniem. Przechowuje się je w miejscach chronionych przed zawilgoceniem, w temperaturze od 5 – 20°C.

Przykładowe receptury past przeznaczonych do czyszczenia przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Receptury przykładowych past do czyszczenia [52 – 54]

FUNKCJA	NAZWA	STĘŻENIE [% wag.]				
		1	2	3	4	5
Niejonowy związek powierzchniowo czynny	Kwas laurynowy oksyetylenowany 9 molami tlenu etylenu	28,30	28,00	6,00	28,30	21,00
	Mieszanina alkoholi C10 – C14 oksyetylenowana 5 molami tlenu etylenu	10,00	21,00	48,00	10,00	14,00
Rozpuszczalnik	Etanol	14,00	12,50	8,00	14,00	14,00
	Glikol propylenowy	6,00	5,00		6,00	6,00
	Eter butylowy glikolu dietylenowego	14,00	7,00	8,00	14,00	7,00
Sekwestrant	Pirofosforan czterosodowy	20,00		12,00	20,00	23,00
Środek wspomagający czyszczenie	Węglan sodu		23,00			
Środek pianotwórczy	Plurafac RA40 (USA)					7,00
	Pluronic L – 64 (USA)			15,50		
Regulator pH	Wodorotlenek sodu	1,50	0,80	0,70	1,50	1,50
	Kompozycja zapachowa	0,30				
	Barwnik	q.s.				
	Woda	Do 100				

Mleczka czyszczące

Jedną z najbardziej popularnych form środków czyszczących stanowią mleczka. Proste preparaty w formie mleczek pojawiły się już na początku lat 30 – tych. Są one dostępne zarówno jako produkty czyszczące specjalistyczne jak również uniwersalne.

Mleczka czyszczące, na początku posiadały wiele cech preparatów do czyszczenia, stosowanych już wcześniej np. proszków. Do ich wytworzenia stosowano tak jak w proszkach surfaktanty anionowe (np. alkilobenzenosulfoniawy) i składniki o wysokiej zasadowości. Odróżniają się jednak od proszków następującymi zaletami:

- łatwością rozprowadzania po czyszczonych powierzchniach,
- nie pylą się,
- są wygodniejsze w użyciu niż proszki – mogą być używane prosto z opakowania, bezpośrednio na zabrudzone powierzchnie,
- łatwością spłukiwania.

Receptury mleczek są także zbliżone do past, a ich mniejsza lepkość jest zazwyczaj osiągnięta przez dodanie rozpuszczalnika organicznego. Rozpuszczalniki wspomagają proces mycia, nie mogą jednak wykazywać działania drażniącego na skórę rąk. Mleczka do czyszczenia charakteryzują się niezbyt wysoką lepkością, dzięki czemu ułatwione jest ich dozowanie i rozprowadzanie po czyszczonej powierzchni, a duża zawartość wody powoduje obniżenie właściwości pyłących zastosowanego ścierniwa oraz zapobiega wysychaniu [37, 58 – 73].

W przeciwieństwie do proszków i past czyszczących mleczka zawierają delikatne środki ścierne. Fakt ten oraz ciekła forma mleczek pomaga w ukazaniu ich konsumentom jako łagodnych produktów czyszczących. Jest to ważne zwłaszcza dla klientów, którzy posiadają więcej powierzchni plastikowych, które są znacznie bardziej podatne na uszkodzenia tj. zarysowanie niż tradycyjne materiały.

Jednym z głównych problemów przy tworzeniu receptur płynnych środków do czyszczenia jest stabilność preparatów. Zatem proces wytwarzania mleczek czyszczących, zawierającego środek ścierny, wymaga stosowania surowców umożliwiających stabilizację zawiesiny, którą można osiągnąć stosując substancje zwiększające lepkość roztworu np. polimery czy emulgatory [37, 40 – 41, 57 – 58, 62 – 66]. Najczęściej jako substancje zagęszczające stosowane są polimery akrylowe, kopolimer styrenu, monoalkanoamidy, jak również glina lub koloidalny tlenek glinu

ze związkami amfifilowymi. Przykładowe receptury mleczek do czyszczenia przedstawiono w Tab. 7 – 8.

Tab. 7. Mleczko do szorowania [71]

SUROWIEC	ZAWARTOŚĆ	FUNKCJA
Nazwa handlowa	[% wag.]	
Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy	9,0	Związek niejonowy, właściwości myjące i czyszczące
Veegum Pure	11,0	Stabilizator emulsji, środek zagęszczający
Węglan wapnia	2,0	Środek ścierny, czynnik alkalizujący, dodatek wspomagający czyszczenie
Woda	78,0	Rozpuszczalnik

Tab. 8. Skład mleczka do szorowania typu „heavy duty” [23]

SUROWIEC	ZAWARTOŚĆ	FUNKCJA
Nazwa handlowa	[% wag.]	
Siarczan laurylosodowy	0,8	Związek powierzchniowo czynny, właściwości myjące, czyszczące, pianotwórcze
Oksyetylenowany nonylofenol	0,6	Związek niejonowy, właściwości myjące, penetrujące i emulgujące zabrudzenia
Pirofosforan czteropotasowy	3,0	Związek kompleksujący, wspomagający mycie, poprawiający wygląd mytych powierzchni
Fosforan trójpotasowy	1,5	Dodatek wspomagający czyszczenie, działający dyspergująco i sekwestrująco
Veegum	0,5	Substancja zagęszczająca
Węglan wapnia	21,0	Dodatek wspomagający czyszczenie, środek ścierny
Krzemionka	9,0	Ścierniwo
Woda	63,6	Rozpuszczalnik

Według danych literaturowych mleczka do czyszczenia zawierają zarówno anionowe (alkilosiarczany, alkilobenzenosulfoniany) jak i niejonowe związki powierzchniowo czynne (oksyetylenowane alkohole tłuszczowe), a także związki wspomagające usuwanie zanieczyszczeń, do których należą: ścierniwa (węglany, krzemiany, fosforany), sekwestranty (EDTA Na, pirofosforan tetrapotasowy), rozpuszczalniki (woda, eter butylowy glikolu dietylenowego, eter metylowy glikolu tripropylenowego, monooleinian diglikolu etylenowego, FAME). Często w recepturach mleczek do czyszczenia pojawiają się humektanty (gliceryna, glikol propylenowy), które chronią preparat przed nadmiernym wysychaniem, substancje zagęszczające (polimery akrylowe, pochodne celulozy) czy regulatory pH (wodorotlenek sodowy, amoniak) [61 – 73].

Opakowania mleczek czyszczących stanowią zwykle plastikowe butelki o ergonomicznym kształcie z zintegrowanym zamknięciem, ułatwiającym dozowanie.

Proszki do czyszczenia

Proszki do czyszczenia stanowią istotny asortyment produktów przeznaczonych do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni. Pierwsze produkty w formie proszków zaczęły pojawiać się w latach 20-tych XIX wieku na amerykańskim rynku. Stosowano je głównie do utrzymania czystości w gospodarstwie domowym i nazywano proszkami do uniwersalnego użycia. Były to produkty zasadowe używane do mycia podłóg, czyszczenia łazienek oraz usuwania tłustych zabrudzeń. Proszki do czyszczenia skomponowane były tak, aby mogły rozpuszczać się w wodzie, w odpowiednio wysokiej temperaturze. W skład proszków wchodziły m.in. fosforany, węglany, krzemiany, które skutecznie łagodzą działanie twardej wody oraz chronią preparat poprzez utrzymanie wysokiego pH. Były one skuteczne w działaniu, ale wymagały dokładnego spłukiwania wodą. Technolodzy zwiększali skuteczność proszków przez wzrost koncentracji substancji, często trudnouslywalnych przez wodę. Ponadto, z uwagi na to, iż były to proszki higroskopijne, łatwo zbijały się i twardniały po otwarciu opakowania – zwykle kartonu, w którym się znajdowały [25, 28].

Okolo 1880 roku pojawił się uniwersalny proszek czyszczący w postaci sprasowanej kostki mydła zawierający składniki ściernie. W latach 1930 – 1935 zaczęły pojawiać się nowoczesne proszki czyszczące, zawierające anionowe związki powierzchniowo czynne np. alkilobenzenosulfoniany. Wprowadzenie substancji ściernych do podstawowej receptury pomogło w działaniu mechanicznym podczas czyszczenia, ale jednocześnie spowodowało, że produkty te nie mogły być stosowane do każdej powierzchni. Fakt ten przyczynił się do ograniczenia ich użycia, gdyż produkty te mogły uszkodzić i porysować powierzchnie o niższej twardości [25, 28].

Podsumowując, proszki do czyszczenia zawierają związki powierzchniowo czynne (anionowe i niejonowe), ścierniwa, środki alkalizujące (węglan sodu), środki dezynfekujące i wybielające. Składniki w tych preparatach występują w postaci stałej. Największy udział procentowy w proszkach stanowi ścierniwo oraz wypełniacz obniżający koszt wyprodukowanego preparatu. Proszki do czyszczenia służą do usuwania silnych zanieczyszczeń ze stosunkowo twardych powierzchni. Jednak posiadają najmniej korzystne parametry użytkowe w porównaniu z pastami i mleczkami do czyszczenia. Preparaty te mogą pylić, a także utrudnione jest ich dozowanie oraz równomierne rozprowadzanie po powierzchni. Zakres zastosowań tego typu preparatów czyszczących w dużej mierze zależy od jakości środka ściernego. Powinien on wzruszać zespolone

z czyszczoną powierzchnią zabrudzenia, nie niszcząc przy tym nadmiernie powierzchni [74 – 76].

Aby proszki do czyszczenia mogły zostać uznane za produkty wysokiej jakości, muszą spełniać określone wymagania jakościowe. Produkty te powinny być sypkie, jednorodne w całej masie, bez zbryleń i wtrąceń dostrzegalnych gołym okiem, suche oraz szorstkie w dotyku, bez wyczuwalnych większych i ostrych kryształów, które mogłyby powodować rysowanie czyszczonych powierzchni.

Proszki do czyszczenia zwykle pakowane są w pudełka z PCV, zaopatrzone w otworki w górnym wieczku, które umożliwiają łatwe dozowanie. Tego typu preparaty powinno się przechowywać w pomieszczeniach suchych i przewiewnych [25, 28, 77 – 79].

W Tab. 9 – 10 przedstawiono przykładowe receptury proszków.

Tab. 9. Skład proszku do szorowania [23]

SUROWIEC	ZAWARTOŚĆ [%]	FUNKCJA
Alkilobenzenosulfonian sodu	3,5	Zwilżająca, pianotwórcza i solubilizująca.
Trójpolifosforan sodu	5,0	Związek kompleksujący, wspomagający mycie
Węglan sodu	5,0	Wypełniacz aktywny
Metakrzemian sodu	1,0	Związek wspomagający, inhibitor korozji
Krzemionka	85,5	Związek wspomagający

Tab. 10. Skład proszku do mycia twardych powierzchni [23]

SUROWIEC	ZAWARTOŚĆ [%]	FUNKCJA
Oksyetylenowany nonylofenol	1,0	Związek niejonowy, myjąco- czyszcząca
Alkilobenzenosulfonian sodu	2,0	Zwilżająca, pianotwórcza, solubilizująca
Trójpolifosforan sodu	20,0	Związek kompleksujący
Fosforan trójsodowy	20,0	Związek wspomagający mycie, wypełniacz aktywny
Węglan sodu	32,0	Wypełniacz aktywny
Kwaśny węglan sodu	22,0	Wypełniacz aktywny
Podchloryn + fosforan	3,0	Środek wybielający

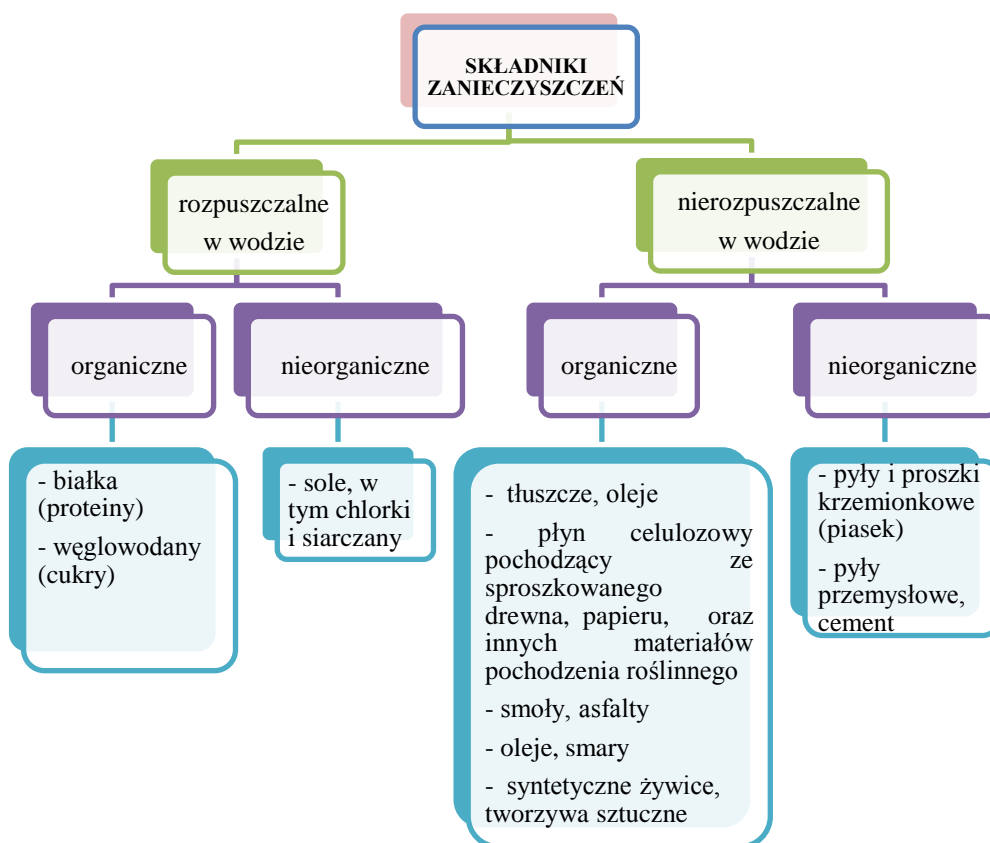
1.3. Rodzaje zabrudzeń w gospodarstwie domowym i sposoby ich usuwania

Dyskusja o zabrudzeniach w gospodarstwie domowym wymaga wyjaśnienia definicji terminu „czysty”. W fizykochemicznym znaczeniu powierzchnia jest czysta, gdy nie zawiera cząstek molekularnych innych niż w wewnętrznych stykających się fazach. Stan taki jest trudny do osiągnięcia nawet w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. W praktycznym znaczeniu czysta powierzchnia to ta doprowadzona do pożądanego stanu z uwzględnieniem obecnej na niej obcej materii, jest wolna od niepożądanego obcej materii, co jest potwierdzone standardowymi i specjalistycznymi metodami. Większość standardów

dotyczących czystości uwzględnia wizualny lub optyczny osąd. W odtłuszczaniu metalu, czystość jest określana przez masę brudu na jednostkę powierzchni podłoża. W myciu naczyń lub szkła czystość jest często określana poprzez zdolność kąpieli myjącej do zwilżania powierzchni, jak również przez ocenę wizualną [28, 77 – 78].

Kluczową rolą jaką powinny pełnić preparaty czyszczące jest wyczyszczenie powierzchni, poprzez usunięcie brudu. Pod pojęciem brudu rozumie się mieszaninę substancji pochodzenia zewnętrznego, gromadzącą się najczęściej na powierzchniach różnych materiałów, obniżającą właściwości estetyczne jak również funkcjonalne materiałów. W zależności od składu chemicznego, właściwości, rodzaju zabrudzeń, do ich usuwania dobiera się odpowiednie produkty, które zawierają m.in. związki powierzchniowo czynne, alkalia, kwasy, rozpuszczalniki [23, 28, 43, 46, 77 – 78].

Najczęściej spotykanymi zabrudzeniami są zanieczyszczenia środowiskowe, resztki produktów spożywczych oraz stosowanych w życiu codziennym chemikaliów, jak również odpady przemysłowe. Podział składników zanieczyszczeń spotykanych w gospodarstwie domowym przedstawia Rys. 9.



Rys. 9. Podział składników zanieczyszczeń [31, 43]

Zanieczyszczenia te osadzając się na powierzchniach tworzą zabrudzenia, których skład i struktura przede wszystkim zależą od warunków, w jakich powstało zabrudzenie.

Brud powstający na twardych powierzchniach takich jak: glazura, tapety, meble kuchenne składa się zwykle z nierozpuszczalnych w wodzie cząstek kurzu, związanych tłuszczami spożywczymi, używanymi podczas przygotowywania potraw. Natomiast na powierzchniach podłóg najczęściej występują pyły pochodzenia glebowego z domieszkami soli nieorganicznych [23, 31 – 34].

Na właściwości brudu mają wpływ procesy fizyczne i chemiczne, przebiegające samorzutnie lub pod działaniem czynników zewnętrznych. Takim przykładem jest wysychanie. Podczas odparowywania wody zachodzi destabilizacja kąpieli myjącej i aglomeracja zdyspergowanych cząstek brudu, co w konsekwencji wymaga dodatkowej energii do rozdrobnienia brudu.

Spośród procesów chemicznych utrudniających usuwanie brudu można wyróżnić:

- denaturację białek (protein) zachodzącą pod wpływem temperatury i czynników chemicznych,
- polimeryzację tłuszczów szczególnie roślinnych, zachodzącą pod wpływem światła i tlenu z powietrza,
- termiczny rozkład tłuszczów,
- karmelizację węglowodanów pod wpływem temperatury ($>100^{\circ}\text{C}$).

Z punktu widzenia usuwania brudu ważne znaczenie odgrywają oddziaływania między powierzchnią a zanieczyszczeniami. Jednym z nich jest adhezja, czyli łączenie się powierzchni dwóch różnych (stałych lub ciekłych) ciał (faz) na skutek przyciągania międzycząsteczkowego. W wyniku tego zjawiska z powierzchni hydrofobowych np. tworzyw sztucznych łatwo usuwa się hydrofilowe resztki jedzenia, a trudno natomiast usuwa się te same resztki jedzenia z powierzchni drewnianych [23, 31 – 43].

Kolejną właściwością powierzchni, która ułatwia usuwanie zanieczyszczeń jest jej porowatość. Tego typu zjawisko także oparte jest na oddziaływaniach adhezyjnych, gdyż cząsteczki brudu wnikające w pory oraz zagłębienia mytej powierzchni stanowią idealne „punkty chwytu” dla warstwy brudu pokrywającego przedmiot. W przypadku podłogi świeżo pokrytej lakierem wystarczy tylko przetrzeć ją ścierką zwilżoną wodą z dodatkiem detergentu, natomiast podłogę pokrytą mikrorysami trzeba już szorować szczotką.

Niezwykle ważny jest również rodzaj mytej powierzchni i jej odporność na zniszczenie. W wyniku stosowania zbyt silnych preparatów lub intensywnego szorowania czyszczony materiał może zostać uszkodzony. Przykładem jest szorowanie

np. proszkami powierzchni miękkich, które wiąże się z ryzykiem porysowania czyszczonych powierzchni.

Ze względu na różnorodność form zabrudzeń, usuwanie ich jest zawsze procesem złożonym. Najłatwiejsze jest czyszczenie zabrudzeń, które rozpuszczają się w wodzie, nie przylegając przy tym zbyt mocno do czyszczonej powierzchni. Wystarczy tu zwykle spłukanie wodą, rozpuszczenie w niej brudu np. podczas usuwania pozostałości roztworu cukru. Jeżeli zabrudzenie zdążyło wyschnąć to stosujemy wówczas łagodne działanie mechaniczne (miękki zmywak), w celu przyspieszenia rozpuszczenia.

Znacznie bardziej skomplikowane jest natomiast usuwanie zanieczyszczeń, które nie rozpuszczają się w wodzie np. tłuszcze. Koniecznym jest w tym przypadku użycie preparatu czyszczącego, ponieważ jest on jedynym środkiem umożliwiającym emulgowanie tłuszczu.

Mycie zanieczyszczeń mieszanych tj. zlepionych tłuszczami cząstek stałych to proces, w którym emulgowanie i dyspergowanie musi zostać poprzedzone przez zwilżenie i penetrację wodnego środka myjącego w głąb zanieczyszczenia, wspomagane intensywnym działaniem mechanicznym [23, 28 – 31, 43 – 46, 71 – 78].

Podczas usuwania zanieczyszczeń zachodzą procesy, spośród których do najważniejszych można zaliczyć:

- zwilżanie powierzchni – jest podstawowym i niezbędnym warunkiem myjącego działania roztworu. Dzięki użyciu zwilżających związków powierzchniowo czynnych warstwa brudu, trudno zwilżana wodą, zostaje pokryta równomiernie wodnym roztworem środka myjącego,
- penetracja substancji myjącej w głąb warstwy brudu – solubilizujące ZPC, sekwestrany, środki zasadowe lub kwasy wymywają selektywnie pewne składniki brudu, powodując erozję zbitej warstwy zabrudzenia i ułatwiając wnikanie roztworu środka myjącego w głąb zabrudzenia,
- pęcznienie brudu – woda, solubilizatory i rozpuszczalniki organiczne, wspomagane działaniem zasad penetrują strukturę brudu, powodując zwiększenie objętości i zmiękczenie, co ułatwia mechaniczne odrywanie zanieczyszczeń,
- wypieranie brudu z powierzchni – składniki mieszaniny myjącej, które mają duże powinowactwo do centrów aktywnych mytej powierzchni adsorbują się silniej niż brud, dzięki czemu ułatwiają jego odrywanie i utrudniają powtórne osiadanie i wiązanie,

- emulgowanie i dyspergowanie brudu – w obecności ZPC o działaniu emulgującym i dyspergującym rozdrabniane mechanicznie zabrudzenia są przeprowadzane w formę emulsji (ciekłe) lub zawiesiny (stałe). Utrudnia to powtórne osadzanie się brudu na mytej powierzchni,
- hydroliza substancji tłuszczowych i białkowych – wnikający w głąb zabrudzenia wodny roztwór zasad powoduje reakcje alkalicznej hydrolizy, a przez to zmniejszenie spoistości i wzrost rozpuszczalności zanieczyszczeń,
- mechaniczne rozdrabnianie i odrywanie zabrudzeń – pod wpływem działania środków mechanicznych tj. strumienia wody, materiału ściernego, ostrych ściereczek, cząsteczki brudu są odrywane od podłoża, rozdrabniane i przeprowadzane do roztworu środka myjącego,
- płukanie – strumień czystej wody usuwa pozostałości roztworu środka myjącego razem z zemulgowanymi i zdyspergowanymi zabrudzeniami.

1.4. Zarządzanie bezpieczeństwem stosowania środków czystości

Produkty chemii gospodarczej obok bardzo dobrych właściwości użytkowych oraz wygody w użyciu muszą także spełniać prawne wymogi Unii Europejskiej w zakresie ochrony zdrowia użytkownika oraz środowiska naturalnego [27 – 31]. Dlatego też w nowoczesnych środkach czystości coraz częściej stosowane są surowce pochodzenia naturalnego, zwykle roślinnego bądź surowce odpadowe [27].

Przestrzeganie prawnych wymogów Unii Europejskiej może być gwarancją, że preparaty chemii gospodarczej dostępne na rynku są bezpieczne dla konsumenta oraz środowiska. Spośród ustaw Unii Europejskiej dotyczących środków czystości oraz wchodzących w ich skład substancji chemicznych należą [80 – 88]:

- *Rozporządzenie Unii Europejskiej dotyczące detergentów (Rozporządzenie 648/2004/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r.)* – zapewnia swobodny obrót detergentów na rynku wewnętrznym przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiego poziomu ochrony środowiska naturalnego i zdrowia ludzi, poprzez ustanowienie przepisów dotyczących biodegradacji związków powierzchniowo czynnych oraz przepisów dotyczących oznakowania produktów.
- *Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca ogólnego bezpieczeństwa wyrobów (Dyrektywa 20001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 grudnia 2001 r.)* – zawiera zestaw zobowiązań dla producentów i dystrybutorów oraz władz Państw

Członkowskich, zapewniający bezpieczeństwo stosowania produktów wprowadzanych na rynek wspólnotowy. Skuteczny nadzór nad bezpieczeństwem produktów wymaga ustanowienia na szczeblach krajowym i wspólnotowym systemu szybkiej wymiany informacji o produktach niebezpiecznych przeznaczonych dla konsumentów (RAPEX). Do obowiązków producentów i dystrybutorów poza wprowadzeniem na rynek wyłącznie produktów bezpiecznych należy: udzielanie konsumentom ostrzeżeń, w celu uniknięcia zagrożenia, jakie niesie ze sobą dany produkt, wprowadzenie odpowiedniego oznakowania, umożliwiającego identyfikację produktu oraz monitorowanie i nadzorowanie kwestii bezpieczeństwa. W przypadku konieczności uniknięcia zagrożenia powinni oni podjąć stosowne działania, łącznie z wycofaniem produktów z rynku oraz w ostateczności działanie w celu odzyskania produktów, co może być związane z odpowiednią formą rekompensaty, np. z wymianą bądź zwrotem kosztów. Natomiast zadaniem Państw Członkowskich jest zapewnienie, aby producenci i dystrybutorzy wywiązywali się ze swoich zobowiązań, w sposób gwarantujący wprowadzenie do obrotu wyłącznie bezpiecznych produktów.

- *Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976r.)* – dotyczy ograniczeń stosowania następujących substancji i preparatów: polichlorowane bifenyle (PCB), z wyjątkiem bifenyli jedno – i dwuchlorowanych, polichlorowane terfenyle (PCT), preparaty z zawartością PCB lub PCT większą niż 0,1 % wag., chloro – 1– etylen.
- *Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca niebezpiecznych substancji (Dyrektywa 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r.)*- obejmuje przepisy dotyczące klasyfikacji, pakowania oraz etykietowania substancji niebezpiecznych, które są wprowadzane do obrotu w Państwach Członkowskich. Zawiera wykaz substancji niebezpiecznych sklasyfikowanych według liczby atomowej pierwiastka najbardziej charakterystycznego dla ich właściwości.
- *Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca niebezpiecznych preparatów (Dyrektywa 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r.)*- zawiera wytyczne o klasyfikowaniu wszystkich preparatów w zakresie zagrożeń, jakie stanowią dla zdrowia człowieka i środowiska tj. toksyczność oraz wytyczne na temat etykietowania i pakowania. Dyrektywa odnosi się do preparatów, które zawierają co najmniej jedną substancję niebezpieczną.

- *Decyzja Komisji z dnia 23 marca 2005r nr C(2005) 1028* – dotyczy ustaleń ekologicznych kryteriów przyznawania wspólnotowego oznakowania ekologicznego uniwersalnym środkiem czyszczącym oraz środkiem czyszczącym przeznaczonym do urządzeń sanitarnych. Do ekologicznych kryteriów należy: toksyczność w stosunku do organizmów wodnych, podatność na biodegradację środków powierzchniowo czynnych, barwniki lub środki barwiące, środki zapachowe, substancje uczulające, lotne związki organiczne, fosfor, wymagania dotyczące opakowania.
- *Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca środków biobójczych (Dyrektywa 98/8/WE z dnia 16 lutego 1998 r.)* – jej głównym celem jest zapewnienie, że sprzedawane środki biobójcze spełniają standardy Unii Europejskiej. Wymaga także szczegółowej oceny każdego z środków biobójczych. Produkt biobójczy to w rozumieniu dyrektywy substancja czynna lub preparat zawierający co najmniej jedną substancję czynną, w postaciach, w jakich są dostarczone użytkownikowi, przeznaczony do niszczenia, odstraszania, unieszkodliwiania, zapobiegania działaniu lub kontrolowania w jakikolwiek inny sposób organizmów szkodliwych, przez działanie chemiczne bądź biologiczne.
- *REACH (Europejskie rozporządzenie w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów)* – ma na celu zwiększenie bezpieczeństwa i zmniejszenie wpływu na środowisko środków chemicznych. Jest to pakiet legislacyjny zakładający obowiązkową rejestrację substancji chemicznych, ocenę dokumentacji technicznej oraz ocenę substancji, udzielanie zezwoleń na wykorzystywanie substancji do produkcji i obrotu, a także powołujący Europejską Agencję Chemikaliów z siedzibą w Helsinkach, w Finlandii. System RECH na mocy rozporządzenia WE nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady wszedł w życie 1 czerwca 2007 r.
- *UN GHS (Globalnie ujednoczony system klasyfikacji i oznakowania chemikaliów)* – pozwala identyfikować i przekazywać informacje o zagrożeniach stwarzanych przez substancje i mieszaniny (preparaty) chemiczne. W tym celu zostały zharmonizowane kryteria klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych pod względem stwarzanych przez nie zagrożeń dla zdrowia i środowiska, w tym także zagrożeń związanych z właściwościami fizycznymi chemikaliów. Ujednoczono także zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia, symbole zagrożenia i hasła ostrzegawcze. Dnia 16 grudnia 2008 roku Parlament Europejski i Rada przyjęły nowe rozporządzenie w sprawie klasyfikacji,

oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP – Classification, Labelling and Packaging), dostosowując prawodawstwo UE do systemu GHS. Rozporządzenie opublikowano w Dzienniku Urzędowym dnia 31 grudnia 2008 r.

- *Ustawa z dnia 11 stycznia 2001 roku o substancjach i preparatach chemicznych* – reguluje warunki, zakazy i ograniczenia produkcji, wprowadzania do obrotu, stosowania lub nabywania substancji i preparatów chemicznych, w celu ochrony przed szkodliwym ich wpływem na zdrowie człowieka i środowisko.

Producenci gwarantują bezpieczeństwo produktów, przeprowadzając odpowiednie oceny a także właściwe oznakowanie produktu. W przypadku oceny bezpieczeństwa składników bardzo często można spotkać się z dwoma terminami: „zagrożenie” i „ryzyko”. Zagrożenie powodowane jest przez środek chemiczny i oznacza możliwość wywołania przez niego niepożądanych efektów. Natomiast ryzyko to prawdopodobieństwo wystąpienia tych efektów w zastosowaniach, w których jest on używany. Podczas tworzenia receptur, producenci wyrobów chemii gospodarczej uwzględniają wnioski dotyczące oceny ryzyka. Na tej podstawie określają sposób jego ograniczenia oraz przekazują klientom informacje o sposobach bezpiecznego stosowania produktu. Takie informacje podawane są m.in. za pośrednictwem producenta, infolinii, witryny internetowej oraz na opakowaniu czy etykiecie [80 – 88].

W celu podwyższenia bezpieczeństwa stosowania środków czystości producenci umieszczają na etykietach ostrzeżenie o następującej treści: „Przed użyciem produktu zawsze przeczytaj informacje na etykiecie”. Wszystkie informacje na temat bezpiecznego oraz efektywnego stosowania preparatów chemii gospodarczej można znaleźć na etykiecie. Zastosowanie się do informacji podanych w instrukcji ułatwi zapewnienie bezpieczeństwa podczas użytkowania, ochronę środowiska oraz optymalne wykorzystanie produktu. W przypadku stosowania produktów żrących, należy założyć rękawice ochronne oraz przechowywać w miejscu niedostępnym dla dzieci. Dlatego też należy nie usuwać etykiet i stosować się do zawartych w nich zaleceń.

Istotnym jest także, że niektóre produkty stosowane w gospodarstwie domowym np. środki do udrażniania rur lub wybielacze wymagają zachowania szczególnej ostrożności i dlatego też oznaczane są specjalnymi symbolami dotyczącymi zagrożenia.

Ponadto na opakowaniach preparatów chemii gospodarczej znajdują się piktogramy, które wskazują zastosowanie i sposób użycia środka czyszczącego. Pierwsze piktogramy dotyczące zastosowania i sposobu użycia środków czystości zostały zaprojektowane w 1993 r. przez A.I.S.E (Międzynarodowe Zrzeszenie Producentów

Mydeł, Detergentów i Środków Utrzymania Czystości). Miały one na celu promocję poprawnego i bezpiecznego stosowania środków czystości oraz utrzymania higieny [80 – 84, 89].

1.5. Opakowania produktów chemii gospodarczej

W literaturze występuje wiele definicji opakowania. Według Polskiej Normy PN-O-79000 opakowanie to: „wyrób zapewniający utrzymanie określonej jakości pakowanych produktów, przystosowanie ich do transportu i składowania oraz prezentacji, a także chroniący środowisko naturalne przed szkodliwym działaniem niektórych produktów”. Natomiast według Normy ISO TC – 122WG5 opakowanie to: „zaprojektowany wyrób służący do zabezpieczenia, przygotowania wyrobu do dystrybucji, operacji logistycznych, oraz termin wieloznaczny określający opakowania konsumenckie, przechowalnicze, zbiorcze, transportowe, wielokrotnego użytku i inne”. Często cytowaną definicją opakowania jest pojęcie sformułowane przez profesora Bradleya, które brzmi następująco: „opakowanie chroni to, co sprzedaje i sprzedaje to, co chroni”[90 – 92].

Do zasadniczych funkcji, jakie powinno spełniać opakowanie należą: ochronna, informacyjno-promocyjna, ekonomiczna, logistyczna oraz użytkowa. Poza tym, można wyróżnić jeszcze inne funkcje tj: ekologiczna, ergonomiczna, edukacyjna, technologiczna, hedonistyczna, marketingowa czy towaroznawcza [90 – 94].

Opakowanie środków czystości odgrywa bardzo ważną rolę. Opakowania, w które pakowane są produkty chemii gospodarczej mają za zadanie zapewnienie bezpiecznego transportu, efektywne zaprezentowanie wyrobu na półkach oraz ułatwienie stosowania tego typu preparatów. Umożliwiają identyfikację produktu oraz jego producenta, informują o rodzaju produktu, jego przeznaczeniu i właściwościach, umożliwiają sprzedaż samoobsługową oraz możliwość prawidłowego korzystania z produktu. Ponadto oddziałują stymulująco na nabywcę przez konstrukcję, formę, kształt czy nadruk. Na opakowaniu środków czystości muszą znajdować się szczegółowe informacje o produkcji, sposobie jego użycia i dozowania oraz o zasadach bezpiecznego stosowania [90, 95 – 100].

W 1989 r. Komisja Europejska wprowadziła zalecenie w sprawie oznaczania środków czyszczących. Stężenia składników środków czyszczących zostały podzielone na 4 przedziały: poniżej 5%, od 5% do poniżej 15%, od 15% do poniżej 30% i powyżej 30%.

Na opakowaniach produktów do czyszczenia muszą być wymienione składniki, których zawartość jest wyższa niż 0,2% : EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) i jego sole, fosforany, fosfoniany, fenole i fenole chlorowcowane, mydło, NTA (kwas nitrylotrójoctowy) i jego sole, paradichlorobenzen, polikarboksylany, środki wybielające tlenowe, związki wybielające na bazie chloru, związki wybielające na bazie tlenu, węglowodory aromatyczne, węglowodory alifatyczne, węglowodory chlorowcowane, zeolity, związki amfoteryczne, związki anionowe, związki kationowe oraz związki niejonowe.

Natomiast bez względu na ilość muszą być wymienione enzymy, środki dezynfekujące , rozjaśniacze optyczne i kompozycje zapachowe [90 – 98].

W wykazie należy również umieścić, jeżeli zostały dodane, środki konserwujące niezależnie od ich stężenia.

Wymagania dotyczące oznakowania środków czystości określa obowiązujące we wszystkich krajach Unii Europejskiej Rozporządzenie Komisji WE nr 907/2006 z dnia 20 czerwca 2006 roku, zmieniające Rozporządzenie WE nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie detergentów w celu dostosowania jego załączników II i XII. Na opakowaniach detergentów przeznaczonych do sprzedaży muszą być umieszczone trwale, za pomocą czytelnych liter następujące informacje:

- nazwa i nazwa handlowa produktu,
- nazwa lub nazwa handlowa lub znak towarowy i pełny adres oraz numer telefonu osoby odpowiedzialnej za wprowadzenie produktu do obrotu,
- adres, adres e-mailowy, o ile jest dostępny oraz numer telefonu, pod którym dostępny jest arkusz danych składników.

Arkusz danych powinien zawierać, w porządku malejącym według wagi wszystkie składniki, według następującego zakresu:

- 10% lub więcej,
- 1% lub więcej, ale nie mniej niż 10%,
- 0,1% lub więcej, ale nie mniej niż 1%,
- mniej niż 0,1%.

Producenci są zobowiązani do udostępniania na stronie internetowej arkusza danych składników, za wyjątkiem:

- informacji dotyczących zakresów procentowych (wagowo),
- numerów CAS (Chemical Abstracts Service)

Dla każdego składnika należy podać nazwę INCI (Międzynarodowe Nazewnictwo Składników Kosmetycznych) lub jeśli taka nazwa nie jest dostępna, nazwę z Farmakopei Europejskiej. W przypadku gdy żadna z nazw nie jest dostępna, stosuje się zwyczajową nazwę chemiczną lub nazwę według IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej). Substancje zapachowe oznacza się wyrażeniem „parfum”, a barwniki „colorant”.

Do produkcji opakowań środków czystości wykorzystywana jest bardzo szeroka gama tworzyw sztucznych, charakteryzująca się cechami przydatnymi z punktu widzenia optymalizacji procesów pakowania, przechowywania oraz transportu. Odpowiednio dobrane tworzywa sztuczne nadają opakowaniom specyficznych cech, które między innymi zapewniają właściwą ochronę pakowanych produktów. Spośród najbardziej popularnych tworzyw sztucznych, stosowanych do produkcji opakowań preparatów czyszczących, można zaliczyć: polietylen małej gęstości (LDPE), polietylen dużej gęstości (HDPE), polipropylen (PP), polistyren (PS), polichlorek winylu (PCV) i politereftalan etylenu (PET).

Tworzywa sztuczne stosowane do wykonania pojemnika preparatów chemii gospodarczej, muszą być oznakowane zgodnie z dyrektywą 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (zmieniona rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1882/2003, dyrektywą 2004/12/WE i dyrektywą 2005/20/WE) lub DIN 6120 części 1 i 2 w połączeniu z DIN 7728 część 1.

Preparaty chemii gospodarczej najczęściej pakowane są w butelki, tuby, pudełka itp. Butelki produkowane są zazwyczaj z styrenu, polietylenu i polichloru winylu. Wyrabiane są one techniką wytłaczania próżniowego, techniką wytłaczania z rozdmuchem bądź też poprzez formowanie wtryskowe. Najczęściej występujące pojemności na rynku to: 0,33; 0,5; 1 l. Tuby produkowane są z polietylenu, polipropylenu i polichloru winylu. Produkowane są w różnych pojemnościach. Pudełka natomiast wytwarzane są z polistyrenu, poliamidu, twardej folii z polichloru winylu, rzadziej z polipropylenu. Zwykle mają kształt prostokątny lub okrągły. Składają się z 2 elementów: z pobocznicy i wieczka.

Zamknięcia opakowań z tworzyw sztucznych mają różne rozwiązania konstrukcyjne. Mogą być nakręcane, wciskane lub dozujące. Wieczka i nakrętki wymagają konstrukcji sztywnych. Wykonuje się je z tworzyw twardych tj. poliamidu, polistyrenu i polipropylenu [90 – 100].

2. PRODUKTY ODPADOWE: MIKROSFERA I GLICERYNA JAKO SUROWCE KSZTAŁTUJĄCE JAKOŚĆ PRODUKTÓW CHEMII GOSPODARCZEJ

Jakość jest pojęciem, które ulega ciągłej ewolucji, różnie definiowanym w zależności od dyscyplin naukowych. Jest ono nierozzerwalnie związane z oczekiwaniami oraz potrzebami człowieka. Obecnie można wyróżnić trzy podstawowe poglądy dotyczące określania jakości:

- ujęcie techniczne – oparte na technicznych elementach wyrobu,
- ujęcie ekonomiczne – przyjmujące za podstawę kryteria ekonomiczne,
- ujęcie techniczno – ekonomiczne – obok elementów technicznych występują także elementy ekonomiczne.

Jakość produktów chemii gospodarczej najczęściej określana jest przez pryzmat stawianych im wymagań. Wymagania te określane są przez normy, które definiują właściwości fizykochemiczne, użytkowe, sensoryczne. Rozwój rynku preparatów chemii gospodarczej oraz idąca za tym konkurencyjność wyrobów zmieniły podejście do jakości produktu. Zaczęto zwracać szczególną uwagę na konsumentów i poziom ich satysfakcji. Stąd też popularne stały się badania marketingowe, które określały oczekiwania użytkowników. Na podstawie tych badań precyzowano wymagania jakościowe produktów. Obecnie uważa się, że jakość powinna być szerzej rozpatrywana. Powinna wpływać nie tylko na zadowolenie konsumenta, ale również uwzględniać zagadnienia ochrony środowiska, bezpieczeństwa oraz zdrowia, określane mianem właściwości ekologicznych. Właściwości te określają wzajemne relacje produktu i środowiska naturalnego, uwzględniając zużywanie surowców i energii oraz uciążliwych odpadów produkcyjnych [101 – 108].

W niniejszej pracy postanowiono wprowadzić do preparatów czyszczących produkty odpadowe: mikrosferę i glicerynę. Surowce te są alternatywą do aktualnie stosowanych ścierniw (mączka drzewna, kreda, krzemionka, mielony kwarc, proszek szklany, pumeks, granulowany polietylen i polichlorek winylu itp.) i sprzyjają powstaniu innowacyjnych, przyjaznych środowisku naturalnemu domowych środków czystości o wysokiej jakości.

Mikrosfera to produkt odpadowy powstały w elektrowniach opalanych węglem kamiennym. Posiada ona specyficzną budowę: występuje w postaci kulek o średnicy 10-500 μm , wewnątrz wypełnionych gazem. Na podstawie analizy właściwości

fizykochemicznych mikrosfery stwierdzono, że korzystnym będzie wykorzystanie jej, jako wysokiej jakości ścierniwa w preparatach chemii gospodarczej.

Natomiast gliceryna jest produktem ubocznym, powstającym podczas otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, wykorzystywanych do produkcji biopaliwa. Zastosowanie gliceryny w preparatach chemii gospodarczej jest korzystne ze względu na stabilność formy preparatów, gdyż gliceryna ogranicza wysychanie oraz wpływa na zmniejszenie wysuszania skóry rąk podczas stosowania preparatów.

Budowa, właściwości oraz zastosowanie mikrosfery i gliceryny zostały przedstawione w rozdziale 2.1 i 2.2.

2.1. Mikrosfera

Głównym surowcem wykorzystywanym w polskim przemyśle energetycznym jest węgiel. W wyniku zużywania ogromnych jego mas powstają duże ilości odpadów paleniskowych, takich jak: popioły, żużle itp., zwanych także UPS (uboczne produkty spalania), stanowiących aktualny problem natury środowiskowej i gospodarczej [110].

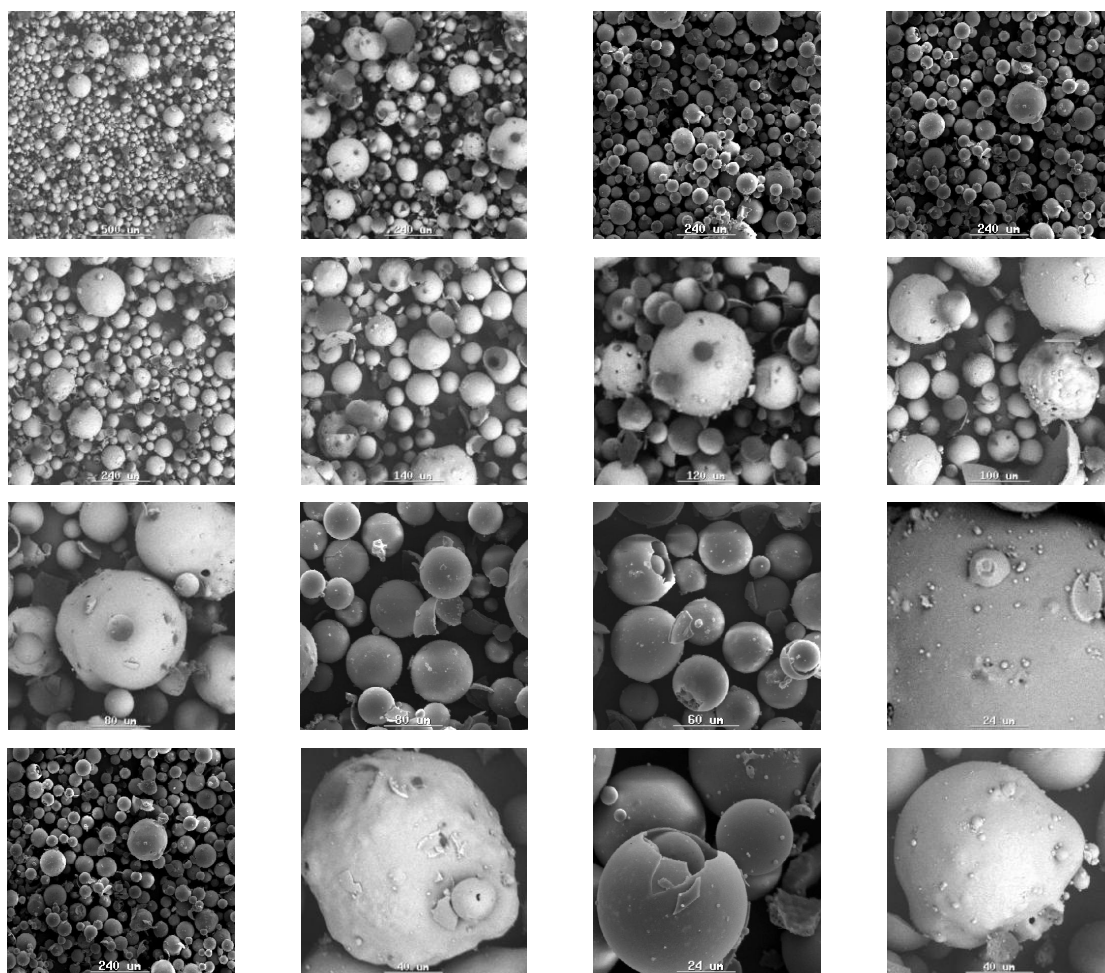
Popioły i żużle w wielu krajach a także w Polsce stanowią cenny surowiec, który znalazł zastosowanie do wypełnienia wyrobisk pokopalnianych, a także w wielu dziedzinach przemysłu jako komponent: materiałów budowlanych, betonu, cementu, tworzyw sztucznych itd. [109]. Kraje Unii Europejskiej już w latach sześćdziesiątych XX wieku wykorzystywały odpady z przemysłu energetycznego i ograniczały jego gromadzenie na składowiskach. Największe ilości popioło - żużli wykorzystywane są w Wielkiej Brytanii, Francji oraz Niemczech [109].

W Polsce problem wykorzystania odpadów paleniskowych jest znacznie większy niż w przypadku innych krajów Unii Europejskiej. W naszym kraju zużywa się ogromne ilości zarówno węgla kamiennego jak i brunatnego, w wyniku, czego produkcja UPS jest znacznie większa, a ilości składowane na składowiskach przy elektrowniach są ogromne [111, 112 – 115]. Od 1989 roku tworzą się nowe przedsiębiorstwa o charakterze recyklingowym, które profesjonalnie zajmują się utylizacją, jak również gospodarczym wykorzystaniem UPS. Należą do nich: „ZUMiR S.A.” z Radomia, Zespół Elektrowni Dolna Odra S.A, Elektrownia Kozienice S.A, „ECO – ZEC” z Poznania, „EPO” z Opola, „Energoutech” z Warszawy, Zespół Elektrowni Łódzkich, „KE Dolna Odra” z Dolnego Czarnewa, „UTEX” z Rybnika.

Jak już wspomniano w wyniku spalania węgla kamiennego oraz węgla brunatnego powstają popioły lotne, zawierające mikrosferę. Jej zawartość jest zróżnicowana (0,1 do 6% wag) i zależy od technologii spalania węgla oraz technologii jej pozyskiwania z popiołów [112 –117]. Do najważniejszych producentów mikrosfer zalicza się Elektrownie „Dolna Odra” i „Kozienice”. W ciągu roku powstaje w nich ponad 10 000 t mikrosfer, co objętościowo stanowi ok. 25 000 m³. Sprzedawana ona jest na rynku polskim oraz na rynkach: Unii Europejskiej, Stanów Zjednoczonych, krajów arabskich na podstawie Normy Europejskiej EN 10204 – 2.2 [109 – 111, 114 –115].

Budowa i właściwości mikrosfery

Mikrosfera posiada specyficzną strukturę. Jej cząsteczki są kulkami o średnicy w granicach 10 µm-500 µm, wewnątrz wypełnionymi gazem, np. CO₂, N₂ (Rys. 10).



Rys. 10. Obraz cząstek mikrosfery z elektronowego mikroskopu skaningowego(badania własne)

Mikrosferę można rozdzielić na frakcję poprzez sitowanie. Wyszuszony i oczyszczony produkt firmy ZUMiR rozdzielono na 3 frakcje (Tab. 11).

Tab. 11. Rozkład frakcyjny mikrosfery [111]

analiza sitowa [μm]	zawartość [% wag.]
0 – 80	10
80 – 250	78
250	10

Największy jest udział cząstek o średnicy w granicach 80 – 250 μm (78%) Pozostałe frakcje o rozmiarach 0 – 80 μm oraz powyżej 250 μm stanowią tylko 20% populacji.

Czasza mikrosfer jest zbudowana głównie z glinokrzemianów. Grubość tej powłoki dla każdej cząstki wynosi około 10% jej promienia, a zatem w granicach 2 – 10 μm . Wnętrze każdej mikrosfery wypełnione jest obojętnym gazem o niskim ciśnieniu. Najczęściej jest to azot (N_2) lub dwutlenek węgla (CO_2), obecne są również w ilościach śladowych tlenek węgla (CO) i tlen (O_2).

Skład chemiczny skorupki mikrosfer jest zbliżony do składu chemicznego popiołów lotnych. Dominującymi pierwiastkami są: krzem (Si), glin (Al), żelazo (Fe), tlen (O_2) [116 – 122]. W skład cząstki mikrosfery wchodzi tlenki różnych metali (Tab. 12).

Tab. 12. Związki chemiczne wchodzące w skład mikrosfery glinokrzemianowej [111]

Związek	Zawartość [%wag.]
SiO_2	55,0 – 59,0
Al_2O_3	27,0 – 31,0
Fe_2O_3	4,6 – 5,5
K_2O	1,1 – 1,8
CaO	1,1 – 1,8
MgO	1,3 – 1,7
TiO_2	0,1 – 1,1
SO_2/SO_3	0,05 – 0,1
Cl	< 0,1

W największych ilościach w skład mikrosfery wchodzi tlenki krzemu oraz glinu. Najmniejszy udział wykazują tlenek tytanu, tlenek siarki (IV), tlenek siarki (VI) jak również związki chloru. W skład cząstki mikrosfery wchodzi również śladowe ilości: arsenu (As), baru (Ba), berylu (Be), wapnia (Ca), kobaltu (Co), chromu (Cr), fluoru (F), galu (Ga), germanu (Ge), molibdenu (Mo), niklu (Ni), ołowiu (Pb), wanadu (V), cynku (Zn) oraz selenu (Se). Mikrosfery są bardzo odporne na działanie kwasów i zasad. Natomiast charakter obojętny wyciągu wodnego (pH w granicach 6-8) ma duże znaczenie w zastosowaniu tego surowca w produktach chemii gospodarczej. Ciekawe jest również to, iż powierzchnia mikrosfer posiada niską chropowatość, dzięki czemu może być

stosowana jako wypełniacz, jak również ścierniwo obniżające zarysowania powierzchni w preparatach chemii gospodarczej przeznaczonych do czyszczenia [116, 120 – 122].

W dalszej części zostaną przedstawione właściwości fizyczne mikrosfer, które mają istotne znaczenie w proponowanych aplikacjach:

- *barwa*

Klasyfikację barwy mikrosfery określa się na podstawie analizy chemicznej zawartości Al_2O_3 i SiO_2 (Tab. 13).

Tab. 13. Barwa mikrosfery suchej w zależności od zawartości Al_2O_3 i SiO_2 [123]

Zawartość Al_2O_3 i SiO_2 [%]	Barwa
Al_2O_3 - 31-33; SiO_2 - 52-54	biała
Al_2O_3 - 28-30; SiO_2 -55-57	żółta
Al_2O_3 -24-27; SiO_2 -57-59	szara

- *ciężar nasypowy*

Ciężar nasypowy to stosunek ciężaru materiału do jego całkowitej objętości [52]. Mikrosfera ze względu na budowę posiada niewielki ciężar nasypowy około 3200 – 4500 $[N/m^3]$ [115, 120].

Ścianki kulek mają grubość od 0,2 do 3 mikronów. Taka struktura budowy powoduje, że mikrosfera zajmuje dużą objętość przy względnie niskim ciężarze. Jest ona od 2,5 do 3,5 raza lżejsza od wody.

- *twardość w skali Mohsa*

Twardość to cecha ciał stałych świadcząca o podatności lub odporności na odkształcenia powierzchni, zgniecenie jej lub zarysowanie, pod wpływem zewnętrznego nacisku [61]. W Tab. 14 podano twardości różnych materiałów oraz mikrosfery w dziesięciostopniowej skali Mohsa [115, 120].

Tab. 14. Skala twardości według Mohsa [113, 120]

Skala twardości według Mohsa	Minerał
1	talk
2	gips
3	kalcyt
4	fluoryt
5	apatyt
6	ortoklaz
7	kwarc
8	topaz
9	korund
10	Diament
6 - 7	Mikrosfera

- *przewodnictwo cieplne*

Mikrosfera zawierająca w swym wnętrzu głównie dwutlenek węgla, wyjątkowo efektywnie izoluje termicznie i akustycznie, zwłaszcza w niskiej temperaturze. Przewodnictwo cieplne mikrosfery jest niskie i wynosi ok. 0,07 – 0,10 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]. Dlatego też materiał ten znajduje zastosowanie jako składnik materiałów ognioodpornych, cementów geotermicznych, rurociągów olejowych itp. [111].

- *pH roztworu wodnego*

Jedną z zalet mikrosfery jest neutralny odczyn wodnego roztworu tego materiału (pH ok. 6 – 8).

- *temperatura topnienia*

Mikrosfera charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia około 1673 [K]. Wpływa to korzystnie na jej zastosowanie przy produkcji kompozytów o właściwościach ognio- i termo- odpornych [120, 122].

Wybrane właściwości fizyczne mikrosfer zestawiono w Tab. 15.

Tab. 15. Wybrane właściwości fizyczne mikrosfer [109 – 111]

Parametr	Wartości
barwa	jasno szara
gęstość nasypowa (w stanie suchym)	320 – 450 [kg/m^3]
gęstość otoczki	2000 – 2400 [kg/m^3]
twardość w skali Mohsa	6 – 7
przewodnictwo cieplne	0,07 – 0,10 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
pH roztworu wodnego	6 – 8
temperatura topnienia	1673 [K]
temperatura spiekania	1290 – 1481 [K]
ciśnienie wewnątrz kulek	0,2 [bar]
rozmiar cząstek	10– 500 [μm]

Zastosowania mikrosfery

Mikrosfera dzięki takim właściwościom jak: odporność na wysoką temperaturę, dobre właściwości cieplne, niska przewodność cieplna, mała gęstość nasypowa, dobra izolacja termiczna i akustyczna, niski ciężar nasypowy, jak również drobnoziarnista struktura ma bardzo szerokie zastosowanie w wielu branżach tj.:

- budownictwo (panele elewacyjne, cementy specjalne, zaprawy murarskie, tynki, materiały dachowe, panele wygłuszające, powłoki, beton natryskowy, aluminiowe panele itp.),

- tworzywa sztuczne (podłogi PCV, cienkie powłoki, nylon, polietylen dużej gęstości, polietylen małej gęstości, polipropylen itp.),
- ceramika (materiały ogniotrwałe, masy lejne, dachówki, cegły ognioodporne, powłoki, materiały izolacyjne, cement glinowy),
- energia i technika (płuczki wiertnicze, powłoki przemysłowe, materiały wybuchowe, powłoki i kompozyty statków kosmicznych, ramiona śmigieł, materiały szlifierskie),
- przemysł samochodowy (kompozyty, opony, podkłady, klocki cierne hamulcowe, formy odlewnicze, wypełniacze nadwozia, materiały wygłuszające, tworzywa, listwy ozdobne),
- rekreacja (sprzęt pływający, łodzie, deski surfingowe, kajaki, sprzęt do gry w golfa, kule do kręgli, trawniki i dekoracja ogrodów, obuwie)

W branżach tych mikrosfera potwierdziła swoją przydatność między innymi jako składnik:

- cementowych ociepleń stropów,
- płytek i kształtek izolacyjnych,
- tworzyw sztucznych,
- tynków o podwyższonej izolacji cieplnej i akustycznej zwłaszcza w budownictwie wielkopłytowym.

Mikrosfera ze względu na swą lotność jest niebezpieczna dla środowiska, a jej wykorzystanie w różnych gałęziach gospodarki jest także podyktowane względami ekologicznymi.

Możliwość zastosowania mikrosfery w produktach chemii gospodarczej

Jednym z najważniejszych czynników wspomagających usuwanie zabrudzeń jest działanie mechaniczne. Powoduje ono zmniejszenie spoistości brudu, oderwanie go od podłoża jak również ułatwia dyspergowanie i emulgowanie.

Wprowadzenie do preparatów czyszczących ścierniwa stanowi jedną z metod mechanicznego wspomaganie mycia. Jako materiały ściernie stosuje się najczęściej nierozpuszczalne w wodzie substancje nieorganiczne. Aktualnie stosowane

są rozdrobnione materiały np. marmur, dolomit, kalcyt, materiały wapienne, mogą to być także tworzywa sztuczne np. polietylen, polichlorek winylu, poliuretan. Dobór środka ściernego zależy przede wszystkim od rodzaju i twardości mytej powierzchni. Ważnym jest, aby nie wchodził w reakcje chemiczne z innymi składnikami preparatu czyszczącego, jak również nie może oddziaływać niekorzystnie na organizm ludzki podczas użytkowania. Istotną właściwością charakteryzującą materiały ścierne jest stopień rozdrobnienia i kształt ziaren. Średnica poszczególnych cząstek powinna być od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów. Winny one odznaczać się określonym stopniem rozdrobnienia, geometrią oraz twardością, która pozwala na usunięcie mechaniczne brudu i jednocześnie nie niszczyć nadmiernie czyszczonej powierzchni. Kolejnym parametrem charakteryzującym ścierniwo jest kształt ziaren. Ziarna o ostrych krawędziach silnie uszkodzają myte lub czyszczone powierzchnie. Powszechnie stosowane składniki nieorganiczne są zmielone w celu uzyskania odpowiedniej granulacji. W efekcie mogą być otrzymywane ziarna o bardzo nieregularnych kształtach. Rzadko natomiast stosuje się piasek rzeczny, którego ziarna są dość regularne i okrągłe, ale posiadają zbyt duże rozmiary [31-32, 55, 64, 111].

Analiza różnych rodzajów materiałów ściernych, obecnie stosowanych w wyrobach chemii gospodarczej, wskazuje na możliwość zastąpienia ich mikrosferą. Dzięki swojej charakterystycznej budowie oraz właściwościom fizykochemicznym, spełnia wymogi stawiane ścierniom. W dostępnej literaturze jest niewiele informacji dotyczących wykorzystania produktu odpadowego – mikrosfery, w preparatach przeznaczonych do czyszczenia [52]. Można jednak teoretycznie zaproponować zastąpienie popularnego ścierniwa tym surowcem. W trakcie rozpatrywania, możliwości zastosowania mikrosfery w wyrobach chemii gospodarczej, należy brać pod uwagę jedynie surowiec odpowiednio oczyszczony, pozbawiony dodatkowych substancji chemicznych.

Na podstawie badań laboratoryjnych oceniano stopień zanieczyszczenia mikrosfery, a tym samym możliwość jej zastosowania jako składnika w produktach chemii gospodarczej. Etapy uszlachetnienia mikrosfery (kilkukrotne przemywanie i suszenie) pozwalają otrzymać produkt przydatny do zastosowania jako surowiec w produktach chemii gospodarczej.

Niska gęstość mikrosfery, umożliwia opracowywanie preparatów o dużej wydajności. Postuluje się, że preparaty, w których jako ścierniwo będzie wykorzystywana mikrosfera, będą posiadały właściwości użytkowe porównywalne a nawet korzystniejsze w odniesieniu do produktów handlowych.

Podsumowując można stwierdzić, iż wykorzystanie mikrosfery jako składnika w preparatach do czyszczenia twardych powierzchni podyktowane jest następującymi względami:

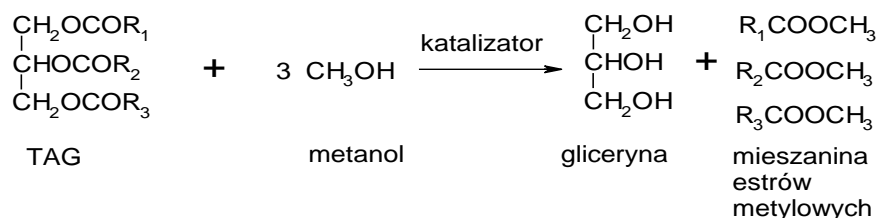
- kulisty kształt ziaren mikrosfery sprawia, że przewidywane jest niewielkie zniszczenie powierzchni w czasie ich czyszczenia,
- niska gęstość mikrosfery umożliwia opracowywanie preparatów o dużej wydajności,
- względnie niska cena, będąca wynikiem produkcji wielotonażowej, sprzyja jej wykorzystaniu,
- aspekty ekologiczne - zagospodarowanie uciążliwego odpadu,
- w Polsce istnieje producent mikrosfery, przez co nie ma konieczności importu tego surowca.

2.2. Gliceryna

Gliceryna jest produktem odpadowym powstałym głównie przy produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), mających obecnie największe zastosowanie przy produkcji biodiesla. Na tonę wytworzonych metylowych bądź etylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada 90 do 110 kg odpadowej gliceryny. Występowanie ogromnych nadwyżek odpadowej gliceryny, stwarza w skali światowej poważny problem ekologiczny. Sytuacja ta zmusza firmy do szukania nowych sposobów przetwarzania i zagospodarowania odpadów glicerynowych [124].

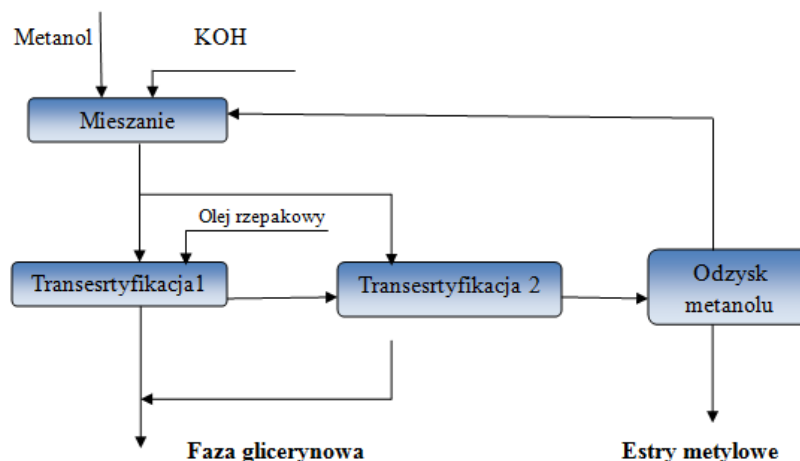
Otrzymywanie gliceryny

Glicerynę oraz estry metylowe kwasów tłuszczowych otrzymuje się na drodze transestryfikacji triglicerydów (TAG) w obecności katalizatora zasadowego lub kwasowego. Schemat reakcji transestryfikacji przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Reakcja transestryfikacji triglicerydów [31, 125]

Proces technologiczny transestryfikacji oleju rzepakowego został przedstawiony schematycznie na Rys. 12.

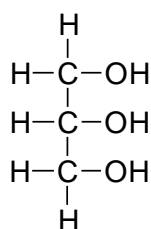


Rys. 12. Schemat procesu wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych [126 – 129]

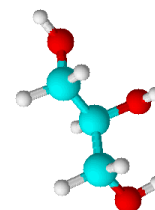
W wyniku procesu transestryfikacji otrzymuje się głównie estry metylowe kwasów tłuszczowych i glicerynę. Estry metylowe są wykorzystywane do produkcji biopaliw a gliceryna stanowi produkt odpadowy [40, 124 – 131].

Budowa i właściwości gliceryny

Gliceryna pod względem chemicznym jest jednym z najprostszych alkoholi trójwodorotlenowych (trihydroksylowych) o nazwie systematycznej propano – 1, 2, 3 – triol, zwyczajowo zwanym glicerolem. W Międzynarodowym Nazewnictwie Składników Kosmetycznych INCI (International Nomenclature Cosmetic) znajduje się pod nazwą Glycerin. Inne nazwy gliceryny to: Croderol, Glycon G-100, Kemstrene, Pricerine, trihydroxypropane glycerol, 1, 2, 3 – propanetriol [132 – 134]. Wzór cząsteczki gliceryny przedstawiono na Rys. 13.



a



b

Rys. 13. a – wzór strukturalny gliceryny, b – model cząsteczki gliceryny

Właściwości fizykochemiczne gliceryny farmaceutycznej [134 – 135]:

Zawartość: gliceryny – min. 99,5%

Wygląd: bezbarwna ciecz

Zapach: bezwonna, syropowata ciecz o słodkim smaku;

Gęstość: 1,2636 [g/cm³] w temp. 20°C,

Temperatura topnienia: 17,8°C;

Temperatura wrzenia: 290°C;

Współczynnik załamania światła: $n_{20}^{\circ}/D = 1,4746$,

Napięcie powierzchniowe (20°C): 63,4 [mN/m];

Moment dipolowy: 2,56 [Debye];

Rozpuszczalność: wg Tab. 16.

Tab. 16. Rozpuszczalność gliceryny w rozpuszczalnikach [134]

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność w temp. 20°C
Woda	Rozpuszczalna
Olej	Praktycznie nierozpuszczalna
Aceton	Nieznacznie rozpuszczalna
Benzen	Praktycznie nierozpuszczalna
Metanol	Rozpuszczalna
Etanol (95%)	Rozpuszczalna
Chloroform	Praktycznie nierozpuszczalna

Lepkość dynamiczna: wg Tab. 17.

Tab. 17. Lepkość dynamiczna wodnych roztworów gliceryny w temperaturze 20°C [134]

Stężenie [% w/w]	Lepkość [mPa·s]
5	1
10	1
25	2
50	6
60	11
70	23
83	111

Ponadto gliceryna posiada silne właściwości higroskopijne, jest nietoksyczna, niedrażniąca, kompatybilna z wieloma związkami chemicznymi, stabilna w czasie przechowywania, bezpieczna dla środowiska, a dodatek gliceryny do wody obniża jej temperaturę krzepnięcia.

Właściwości fizyczne i chemiczne gliceryny technicznej [135 – 136]

Zawartość: gliceryny- min. 80%, popiołu – max. 5%, MONG (Matter Organic Non Glycerol- związki organiczne poza glicerolem) – max. 6%, woda- reszta.

Wygląd: jasnobrązowy do brązowego

Zapach: charakterystyczny

pH: około 5 (100g/l H₂O, 20°C)

Temperatura wrzenia: 290°C, rozkład >290°C

Temperatur topnienia: 18°C

Temperatura zapłonu: 177°C

Temperatura samozapłonu: około 429°C

Granice wybuchowości: dolna – 0,9 obj., górna- brak danych

Prężność par: 0,01 mbar (20°C)

Gęstość: 1,26 g/ml (20°C)

Rozpuszczalność: rozpuszczalna w wodzie, w rozpuszczalnikach organicznych-brak danych

Ciepło spalania: ok. 17062 kJ/kg

Gliceryna techniczna poddawana jest częściowej rafinacji, w wyniku czego zawiera mniej zanieczyszczeń oraz większą koncentrację czystego składnika w porównaniu z gliceryną surową. Gliceryna techniczna jest substratem do produkcji gliceryny farmaceutycznej, która jest powszechnie stosowana jako wysokowartościowy surowiec, w takich dziedzinach przemysłu jak: kosmetyka, chemia gospodarcza czy farmacja. Należy ona do produktów bezpiecznych dla człowieka i środowiska.

Z punktu widzenia aplikacji gliceryny w preparatach do czyszczenia twardych powierzchni stwierdzono, że zanieczyszczenia występujące w glicerynie technicznej są niewielkie i nie powinny negatywnie wpływać na właściwości tego typu preparatów. Ponadto gliceryna techniczna nie zawiera żadnych substancji niebezpiecznych. Na podstawie danych literaturowych dotyczących analizy właściwości fizykochemicznych gliceryny farmaceutycznej i technicznej stwierdzono jedynie różnice w wyglądzie i zapachu. Gliceryna farmaceutyczna jest bezbarwna, bezwonna o słodkim smaku, natomiast gliceryna techniczna ma kolor od jasnobrązowego do brązowego i charakterystyczny zapach. Właściwości te nie dyskwalifikują gliceryny technicznej do zastosowania w preparatach czyszczących.

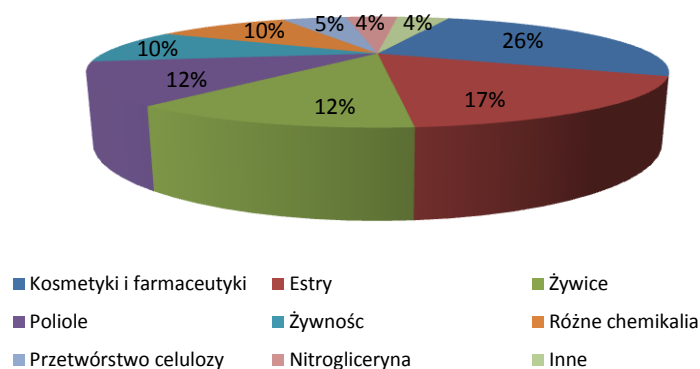
Zastosowanie gliceryny

W Polsce roczne zużycie gliceryny szacowane jest na około 6 tys. ton. Coraz większy wzrost wytwarzania olejów roślinnych do celów paliwowych powoduje niebezpieczeństwo nadprodukcji gliceryny, a co za tym idzie potrzebę szukania zastosowań tego surowca [124, 137].

Oddzieloną warstwę glicerynową, utylizuje się stosując ją m.in. jako surowiec:

- do płynnych nawozów organicznych,
- w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym,
- do produkcji farb i lakierów,
- do karmy dla zwierząt,
- do wyrobu materiałów wybuchowych np. dynamitu,
- w przemyśle włókienniczym,
- w przemyśle celulozowo-papierniczym,
- w przemyśle skórzanym,
- w przemyśle tytoniowym,
- w przemyśle elektrochemicznym.

Na Rys. 14 przedstawiono tradycyjne i nowe kierunki zastosowań gliceryny i ich udziały w rynku.



Rys. 14. Kierunki zastosowań gliceryny i udziały ich w rynku [124]

Nowoczesne zastosowania gliceryny [124, 138 – 139]

- Epichlorohydryna- powstaje w procesie Epicerol TM i polega na reakcji gliceryny z chlorowodorem w wyniku czego powstaje mieszanina dichloropropanoli. Następnie pod wpływem ługu zostaje wyeliminowany HCl, w wyniku czego powstaje epoksyd. Epichlorohydryna znajduje głównie zastosowanie w produkcji żywic epoksydowych, fenolowych oraz w obróbce papieru i oczyszczaniu wody.
- Akroleina (aldehyd akrylowy) – powstaje z gliceryny w obecności kwasów, w temp. powyżej 100°C. Akroleina jest lotna, a zatem oddzielenie jej od gliceryny nie jest trudne. Stosuje się ją do otrzymywania kwasu akrylowego oraz jako środek biobójczy, przeważnie w obiegach wodnych. Kwas akrylowy służy m.in. do produkcji polimerów, z czego ponad połowa stanowi absorbenty pieluszkowe oraz podpaskowe

- Dihydroksyaceton – to nietoksyczny cukier powstały w roztworze wodnym gliceryny w wyniku utleniania powietrzem w obecności katalizatorów platynowych. Stosowany jest w syntezach farmaceutycznych i w przemyśle kosmetycznym jako składnik tzw. „samoopalaczy”.
- Metanol- gliceryna podobnie jak większość związków organicznych ulega zwęgleniu, zagazowaniu oraz zreformowaniu poprzez reakcję z parą wodną. Produktem jest mieszanina wodoru z tlenkiem węgla (II). Mieszanina ta zbliżona jest składem do gazu syntezowego. Proces ten nie wynika z braku surowców potrzebnych do otrzymywania gazu syntezowanego, lecz związany jest z zagospodarowaniem gliceryny. Metanol jest między innymi bardzo dobrym dodatkiem tlenowym do benzyny, stosowanym w wyścigach samochodowych i motocyklowych.

Możliwość zastosowania gliceryny w produktach chemii gospodarczej

Innym zastosowaniem gliceryny jest użycie jej jako składnika środków czyszczących. Gliceryna pełni tu rolę substancji nawilżającej (humektantu), dzięki czemu powoduje zmniejszenie wysuszenia skóry, jak również przeciwdziała wysychaniu preparatów chemii gospodarczej. Jest to niezmiernie ważne, gdyż szybka utrata wody jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ utrudnia aplikację. Wysychanie takich preparatów może doprowadzić także do zmian w ich wyglądzie, takich jak: pękanie powierzchni, ubytek masy produktu itp. Gliceryna wpływa zatem na poprawę cech użytkowych preparatów. Zapobiega krystalizacji składników preparatu, wpływa na właściwości reologiczne, nadaje odpowiednią gładkość i jednolitość, wpływa na odpowiednie rozprowadzanie i przyczepność.

Reasumując można stwierdzić, że zastosowanie gliceryny, jako komponentu w preparatach do czyszczenia twardych powierzchni jest korzystne ze względu na:

- ograniczenie wysuszenia preparatów chemii gospodarczej,
- zmniejszenie wysuszenia skóry rąk podczas użytkowania,
- względnie niską cenę, będącą wynikiem produkcji wielotonażowej,
- aspekty ekologiczne – zagospodarowanie uciążliwego odpadu (powstająca jako produkt uboczny gliceryna może spowodować w przyszłości poważny problem ekologiczny).

III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

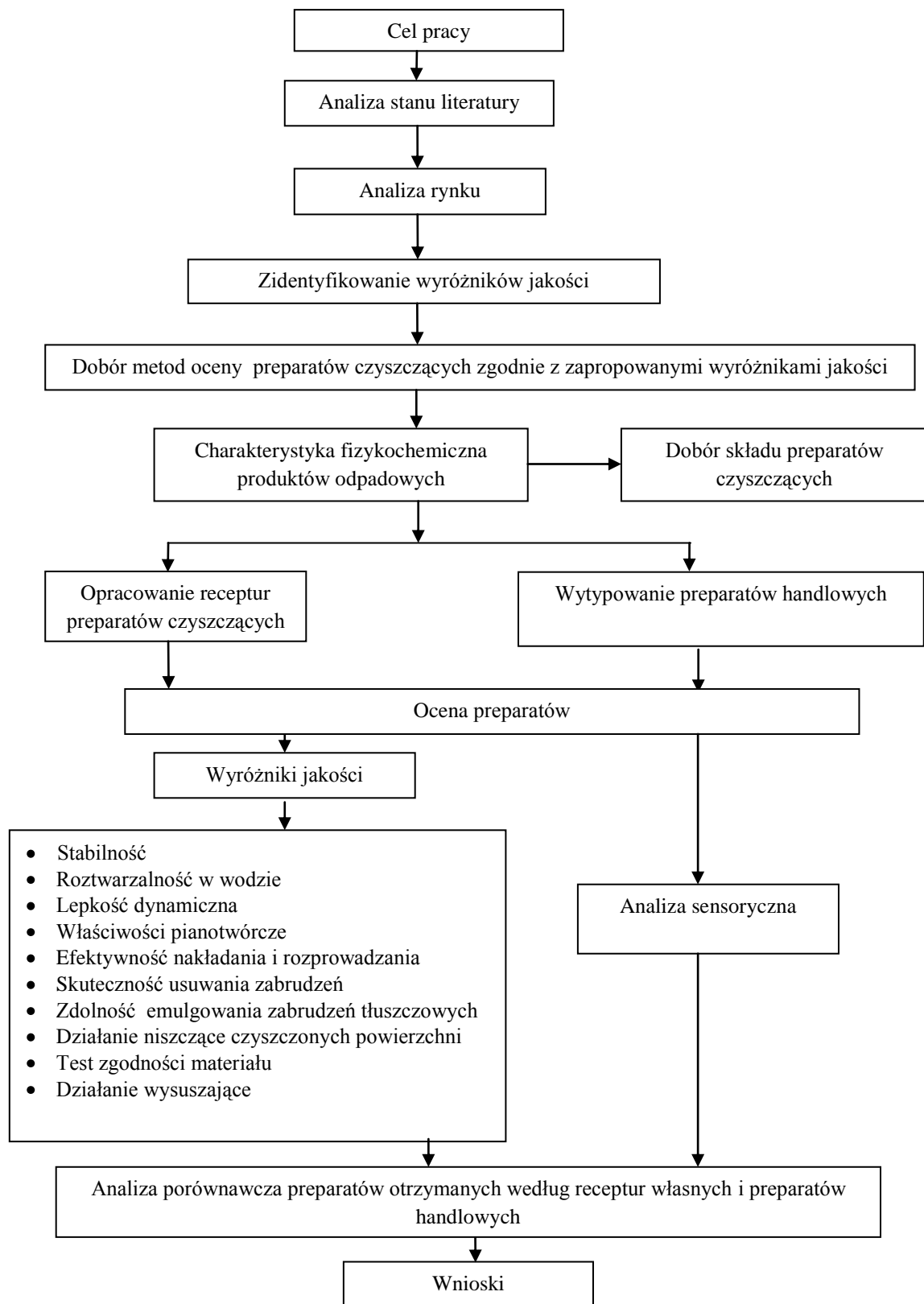
3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem dysertacji jest określenie możliwości zastosowania w preparatach do czyszczenia twardych powierzchni nowych, innowacyjnych surowców warunkujących wysoką jakość produktu finalnego oraz dobór wyróżników jakości charakteryzujących środki czystości.

Będzie on realizowany przez następujące cele pośrednie:

- analizę rynku produktów chemii gospodarczej,
- identyfikację preferencji konsumenckich,
- charakterystykę produktów do czyszczenia twardych powierzchni,
- ocenę produktów odpadowych (mikrosfery i gliceryny) pod kątem ich zastosowania jako komponentów środków czyszczących,
- dobór wyróżników jakości preparatów do czyszczeni powierzchni w formie: past, mleczek i proszków w oparciu o analizę rynku i badania konsumenckie,
- ocenę jakości preparatów otrzymanych według oryginalnych receptur zawierających mikrosferę i glicerynę oraz produktów rynkowych,
- analizę porównawczą preparatów autorskich z produktami rynkowymi jako ostateczną weryfikację zaproponowanych wyróżników jakości.

Schemat programu badań przedstawiono na Rys. 15.



Rys. 15. Schemat programu badań

4. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

W Rozdz.4 przedstawiono charakterystykę surowców wchodzących w skład oryginalnych preparatów czyszczących (past, mleczek i proszków), ich receptury oraz charakterystykę produktów handlowych.

4.1. Charakterystyka wykorzystywanych surowców

- *Woda (Aqua)*

Jako rozpuszczalnik do produkcji preparatów do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni zastosowano wodę destylowaną.

- *Mikrosfera (Cenosphere)*

Mikrosfera jest jedną z frakcji popiołów lotnych powstających w elektrowniach lub elektrociepłowniach podczas spalania węgla kamiennego lub brunatnego. Podstawowe właściwości fizyczne mikrosfery przedstawiono rozdziale 2.1.

Producent: ZUMiR

- *Oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7)*

Ma postać transparentnej, bezwonnej, lepkiej cieczy. Dość dobrze rozpuszczalny w wodzie. Stosowany jako związek powierzchniowo czynny, a także jako emulgator.

Producent: PCC Rokita S.A.

Nazwa handlowa: Rokanol L7

Inne nazwy: Laureth – 7

- *SLS (Sodium Lauryl Sulfate)*

Sól sodowa siarczanowanego alkoholu laurylowego. Jest to proszek barwy białej do kremowej. Anionowy związek powierzchniowo czynny służący jako półprodukt do otrzymywania środków piorących i myjących oraz jako emulgator olejów.

Nazwa handlowa: Rosulfan LP

Producent: Zakłady Chemiczne Rokita S.A.

- *Gliceryna*

Alkohol wielowodorotlenowy, zawierający trzy grupy hydroksylowe. Jest to jasnobrażowa, syropowata ciecz o charakterystycznym smaku, rozpuszcza się w wodzie. Jej gęstość wynosi 1,26 g/cm³ (w 20°C), masa molowa – 92,09 g/mol, temperatura wrzenia

– 290°C. Jest cieczą higroskopijną, ma właściwości nawilżające, stosowana jest jako humektant. Jako dobry rozpuszczalnik tłuszczów i innych lipidów może być stosowana w preparatach chemii gospodarczej, zapewniając odpowiednią konsystencję i zapobiegając wysychaniu preparatów.

Producent: RAFINERIA TRZEBINIA S.A

Nazwa handlowa: Gliceryna techniczna – produkt odpadowy z wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego.

- *Glikol propylenowy*

Bezbarwna, bezwonna ciecz o słodkawym smaku, dobrze rozpuszczalna i mieszająca się z wodą w każdym stosunku. Rozpuszcza się także w alkoholu etylowym, chloroformie i oleju parafinowym. Ta higroskopijna ciecz w stężeniu powyżej 5% działa jako humektant. Zapewnia odpowiednią konsystencję preparatu. Kontroluje wymianę wilgoci między produktem a otoczeniem, przez co zapobiega wysychaniu preparatu. Nieznacznie zmniejsza lepkość, a także działa kondycjonująco na skórę rąk.

Producent: Brenntag Polska Sp. z o.o.

Nazwa handlowa: Glikol propylenowy 150073 B30

Inne nazwy: glikol propylenowy, 1,2-propanodiol, 1,2-dihydroksypropan

- *Alkohol izopropylowy*

Bezbarwna ciecz o charakterystycznym alkoholowym zapachu o masie molowej – 60,1 g/mol, gęstości 0,785-0,787 g/cm³, temperaturze wrzenia 82 – 83°C i lepkości 2,43 mPa·s. Jego rozpuszczalność w wodzie jest nieograniczona, dobrze rozpuszcza się także w rozpuszczalnikach organicznych tj. w alkoholach, acetonie, eterze, gorzej w heksanie, benzenie, chloroformie. Stosowany jako łagodny rozpuszczalnik organiczny, rozpuszcza tłuszcze. Szybko paruje z czyszczonych powierzchni i nie pozostawia po sobie żadnych śladów. Stosowany także jako środek przeciwpienny – gasi pianę, a także zmniejsza lepkość preparatu.

Producent: Przedsiębiorstwo Przemysłowo Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice, Spółka Akcyjna

Nazwa handlowa: 2 – propanol

Inne nazwy: alkohol izopropylowy, izopropanol, propan – 2 – ol

- *Eter butylowy glikolu dietylenowego*

Jest to jeden z najpopularniejszych eterów glikolu. Klarowna bezbarwna ciecz o delikatnym zapachu eterowym. Stosowany głównie jako rozpuszczalnik w: tuszach, środkach do czyszczenia i cieczach specjalnego przeznaczenia, bądź też do produkcji pochodnych octanowych. Jest rozpuszczalny w wodzie. Charakteryzuje się niskim stopniem toksyczności w stosunku do organizmów żyjących w wodzie, jak również w stosunku do człowieka, chociaż może powodować podrażnienia oczu. Ulega biodegradacji. Najważniejsze właściwości fizyczne butyldiglikolu to: masa cząsteczkowa – 162,2 g/mol, temperatura wrzenia – 230°C, temperatura topnienia – 68°C, napięcie powierzchniowe w 25°C – 30 mN/m, lepkość w 20°C – 6,6 mm²/s, gęstość w 20°C – 0,952 – 0,957 g/cm³.

Producent: Brenntag Polska Sp. z o.o.

Nazwa handlowa: Butyldiglikol

Inne nazwy: Eter butylowy glikolu dietylenowego, 2 – (2-butoksyetoksy) – etanol

- *Acrylates/ C₁₀ – C₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer*

Należy do polimerów syntetycznych. Jest produktem polimeryzacji kwasu akrylowego. Występuje w postaci białego proszku. Maksymalną lepkość uzyskują jego wodne roztwory w środowisku zasadowym przy pH 6 – 10. W preparatach pełni funkcje stabilizatora emulsji i środka zwiększającego lepkość. Pomaga utrzymać odpowiednią konsystencję i stabilność produktu finalnego.

Producent: Noveon, Inc.

Nazwa handlowa: Carbopol 2020

- *Karboksymetyloceluloza sodowa*

Nazwa INCI: Cellulose Gum

Surowiec ten posiada dobre właściwości koloidochronne, zagęszczające, wiążące i błonotwórcze. Jego zastosowanie obejmuje głównie preparaty chemii gospodarczej (proszki, pasty czyszczące), ale również budownictwo, odlewnictwo, ceramika itp. KMC znajduje szerokie zastosowanie również w przemyśle spożywczym. Związek ten wykazuje aktywność powierzchniowo czynną wzmacniając działanie zastosowanych w preparacie emulgatorów, przeciwdziałając krystalizacji lodu i cukrów. Dodatkowo wodne roztwory KMC posiadają strukturę żelową, dzięki temu są stosowane jako modyfikatory lepkości.

W wykonywanych preparatach (Tab. 21) stosowano następujące stężenia karboksymetylocelulozy:

- pasty: S1, S2 i S3 – 3% roztwór wodny, co daje w przeliczeniu na czysty składnik odpowiednio 0,83, 1,13, 1,43% wag. KMC, S4, S5, S6 – 2% roztwór wodny, a w przeliczeniu na czysty składnik – 0,55, 0,75, 0,95% wag., S7, S8, S9 – 1% roztwór wodny czyli 0,28, 0,38, 0,48% wag.
- pasty S10, S11, S12 – 3% roztwór wodny, co daje w przeliczeniu na czysty składnik: 0,77, 0,74, 0,68% wag. KMC, S13, S14, S15 – 2% roztwór wodny, w przeliczeniu na czysty składnik: 0,51, 0,49, 0,45% wag. KMC, S16, S17, S18 – 1% roztwór wodny czyli 0,26, 0,25, 0,23% wag. KMC.

- *Cytrynian sodu*

Cytrynian sodu stanowi sól sodową hydroksykwasu trikarboksylowego (kwasu 2 – hydroksy – 1, 2, 3 – propanotrikarboksylowego). Występuje w postaci białego proszku o strukturze krystalicznej. Ma masę cząsteczkową 294,19 g/mol. Jest rozpuszczalny w wodzie, a jego 10% roztwory mają pH 7,5 – 8,9. Jego temperatura topnienia wynosi 150°C, a rozkładu 175°C. Otrzymywany jest syntetycznie m.in. przez zobojętnienie kwasu cytrynowego wodorowęglanem sodowym. Pełni funkcję regulatora pH. W preparatach do czyszczenia stosuje się go jako sekwestrant, a także jako składnik wspomagający proces mycia i czyszczenia, ułatwiający usuwanie osadów z wody i kamienia. Posiada także właściwości konserwujące.

Producent: Firma Chempur

Nazwa handlowa: tri-Sodu cytrynian

Inne nazwy: Sodium Citrate, cytrynian sodu, tri-Sodium citrate dihydrate pure

- *EDTA Na*

Nazwa wg INCI: Disodium EDTA

Wersenian dwusodowy (EDTA Na) jest to biały proszek, bez zapachu. Sekwestrant.

Właściwości: Ciężar nasypowy 20°C - 0,80 g/ml, rozpuszczalny w wodzie, pH 5% roztworu – 4,0 – 5,0.

Skład wg INCI (Łącznie z substancjami czynnymi, rozpuszczalnikami, konserwantami, antyoksydantami i innymi dodatkami): Disodium EDTA 100%

Producent: P.P.H. Polskie odczynniki chemiczne, Gliwice.

- *Pirofosforan dwusodowy*

Pirofosforan dwusodowy jest to biały krystaliczny proszek, bez zapachu pełniący funkcję emulgatora, substancji chelatującej i spulchniającej, utrwalający barwę. Sekwestrant.

Właściwości: pH: 10,3 (1% r-r wodny w 20°C), temperatura topnienia: 622 – 985°C, Gęstość: 2,53 g/cm³ (20°C), rozpuszczalność: w wodzie: 6,4g/l (25°C).

Producent: Brenntag Polska Sp.z.oo.

- *Glukonian sodu*

Glukonian sodu (kwasu glukonowego sól sodowa) jest to białe ciało stałe prawie bez zapachu.

Właściwości: masa molowa 218,14 g/mol, pH: 6,5 - 8,0 (20°C, 10% wodny roztwór), rozpuszczalność w wodzie: 590 g/l (25°C).

Zastosowanie: przemysł chemiczny

- *Wodorotlenek sodowy*

Jest jedną z najpopularniejszych zasad nieorganicznych. Występuje w postaci stałej o białej barwie, wykazuje budowę krystaliczną. Ma właściwości higroskopijne. Najważniejsze właściwości fizyczne to: gęstość – 2,1 g/cm³, temperatura topnienia 323 °C (596,15 K), temperatura wrzenia 1 390 °C (1 663,15 K). W wodzie rozpuszcza się dobrze (1,11 g/cm³ w 20°C) tworząc roztwór bardzo silnie żrącego ługu sodowego. Rozpuszczanie jest reakcją silnie egzotermiczną. Roztwory NaOH są bezbarwne, bezzapachowe, niepalne. Wodorotlenek sodu jest stosowany jako środek alkalizujący, regulator pH.

Producent: Anwil S.A.

Nazwa handlowa: Wodorotlenek sodu techniczny, soda kaustyczna granulowana

Inne nazwy: wodorotlenek sodowy, zasada sodowa, soda kaustyczna.

- *Konserwant*

Inne nazwy: Phenoxyethanol (and) Metyldibromo Glutaronitryle (and) Metylchloroisothiazolinone (and) Methylisothiazolinone (Konserwant)

Środek konserwujący na bazie 2 – fenoksyetanolu, 2 – bromo – 2 – bromometylo) pentnodinitrylu i mieszanina 5 – chloro – 2 – metylo – 2H – izotiazol – 3-onu i 2 – metylo – 2H – izotiazol – 3 – onu. Klarowna, prawie bezbarwna do ciemnożółtej ciecz o gęstości w 20°C ok. 1,075-1,081 g/cm³. W bezpośrednim kontakcie ze skórą i oczami może

powodować ich podrażnienie. Konserwant ten zapewnia utrzymanie stabilności mikrobiologicznej produktu, zwiększenie trwałości i odporności na działanie bakterii i wirusów.

Producent: Brenntag Polska Sp. z o.o.

Nazwa handlowa: Euxyl K 727

- *Kompozycja zapachowa*

Kompozycja różnych związków organicznych: alkoholi, aldehydów, ketonów posiadająca zapach pomarańczy, nadająca świeży owocowy zapach produktowi końcowemu. Zawiera (R) – p – mentha – 1,8 – diene, dimethylcyclohex – 3 – ene – 1 – carboaldehyde.

Producent: Fabryka substancji zapachowych Pollena Aroma Sp. z o.o.

Nazwa handlowa: Pomarańcza B459.

4.2.Receptury preparatów do czyszczenia twardych powierzchni

W Rozdziale 4.2 przedstawiono charakterystykę wykorzystywanych produktów handlowych w formie past, mleczek i proszków. Przy wyborze sugerowano się składem, przeznaczeniem, pełniącymi funkcjami, objętością, ceną preparatów, marką, jak również materiałami reklamowymi. Wybrano preparaty zawierające m.in. anionowe i niejonowe związki powierzchniowo czynne, dodatki wspomagające np. sole nieorganiczne tj. fosforany, krzemiany, węglany, wodorotlenki sodu i potasu, rozpuszczalniki organiczne, enzymy, konserwanty. Większość preparatów zawierała również substancje ściernie i była przeznaczona do czyszczenia twardych powierzchni np. urządzeń kuchennych, zlewów, armatury sanitarnej, łazienkowej. Handlowe środki czyszczące można podzielić ze względu na cenę na 3 kategorie: preparaty z niskiej półki cenowej – niemające znaku firmowego, przeważnie o niskiej jakości, preparaty z średniej półki cenowej – innowacyjne, mające największą grupę odbiorców oraz preparaty z wysokiej półki cenowej – renomowane firmy obawiające się wprowadzać innowacyjne rozwiązania, porównywalne z średnią półką cenową. W pracy wytypowano produkty ze średniej półki cenowej.

Zaprezentowano również receptury, technologie wytwarzania oryginalnych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie past, mleczek i proszków.

Charakterystyka produktów handlowych

W Tab.18 przedstawiono krótką charakterystykę past handlowych.

Tab. 18. Zestawienie handlowych past do czyszczenia twardych powierzchni

Oznaczenie past handlowych	Skład	Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	Masa
SH1	Brak podanego składu	Wysokopieniąca pasta do czyszczenia. Może być stosowana do czyszczenia naczyń i urządzeń kuchennych, wanien zlewów i armatury sanitarnej.	250 g
SH2	Powyżej 30 % mączka kwarcowa, od 15 do 30% ścierniwo- piasek szklarski, poniżej 5% anionowe związki powierzchniowo czynne, polikarboksylany, kompozycja zapachowa, barwnik.	Pasta usuwa silne zabrudzenia z naczyń kuchennych i urządzeń sanitarnych. Jest niezwykle skuteczna w użyciu, błyskawicznie usuwa tłuszcz i rdzę. Specjalnie wyselekcjonowane ścierniwa i substancje myjące połączone z delikatnym miętowym zapachem pozostawiają czyszczone powierzchnie czyste i świeże. Pasta jest niezwykle wydajna i ekonomiczna w użyciu.	250 g
SH3	Ścierniwo, anionowe i niejonowe zpc, kwasy organiczne i nieorganiczne, woda, barwnik.	Pasta do czyszczenia urządzeń sanitarnych. Zmywa rdzę, tłuszcze, spaleniznę i inne zanieczyszczenia. Producent przestrzega aby nie stosować produktu do aluminium.	250 g
SH4	5- 15% anionowe zpc, <5% niejonowe zpc, <5% fosforany, kompozycja zapachowa.	Pasta przeznaczona do usuwania zabrudzeń długotrwałych tj. osadów, spalenizny, nalotów rdzy kamienia z powierzchni ceramicznych, porcelanowych, fajansowych, emaliowanych szklawionych itp.	250g

Charakterystyki poszczególnych mleczek zestawiono w Tab.19.

Tab. 19. Zestawienie informacji na temat handlowych mleczek do czyszczenia powierzchni

Oznaczenie mleczek handlowych	Skład	Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	Masa
MH1	5-15% niejonowe środki powierzchniowo czynne, kompozycja zapachowa (Hexyl Cinnamal), środki konserwujące (2-Bromo-2 nitropropane-1,3-diol, Methylisothiazolinone).	Skutecznie i bez zarysowań usuwa osady z kamienia, mydła, tłuszczu i inne zabrudzenia. Przeznaczone do czyszczenia wszelkich powierzchni ceramicznych, emaliowanych i blachy kwasoodpornej: umywalek, zlewów, wanien, kafelków. Nie rysuje powierzchni. Delikatna formuła sprawia, że produkt może być stosowany do czyszczenia srebra. Dostępne w trzech wersjach zapachowych: morskie, limonka, kwiatowe.	550g
MH2	<5% anionowe środki powierzchniowo czynne, niejonowe środki powierzchniowo czynne, fosforany, kompozycja zapachowa (Hexyl Cinnamal, Limonene), środki konserwujące (Methylisothiazolinone, 2-Bromo-2 nitropropane-1,3-diol).	Dzięki innowacyjnej recepturze preparat ten usuwa 10 najtrudniejszych zabrudzeń: przypalony tłuszcz, sadzę, przypalone sosy, zaschnięte resztki jedzenia, lepki brud z jedzenia, kamień, rdzę, pleśń, osad z mydła, zacieki z kawy i herbaty. Zastosowanie: powierzchnie emaliowane, ceramiczne, chromowane wanny, kabiny prysznicowe, umywalki, zlewy, sedesy, armatura, kafelki, fugi, piekarniki, kuchenki, okapy, grille, blachy do pieczenia, garnki, blaty, meble ogrodowe. Nie stosować do powierzchni uszkodzonych lub gorących.	900g
MH3	5-15% niejonowe środki powierzchniowo czynne, substancje ściernie, kompozycja zapachowa, środki konserwujące (2-Bromo-2 nitropropane-1,3-diol, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone).	Skutecznie usuwa brud i tłuszcz nie rysując powierzchni emaliowanych, ze stali nierdzewnej, ceramicznych, akrylowych np. wanien, zlewów. Preparat ten poradzi sobie z każdym zabrudzeniem. Dzięki specjalnej formule usunie kamień, osad a nawet tłuszcz. Jednocześnie za sprawą odpowiednio dobranych składników pozostawi nienaruszoną powłokę.	750g
MH4	<5% anionowe środki powierzchniowo czynne, niejonowe środki powierzchniowo czynne, fosforany, kompozycja zapachowa (Hexyl Cinnamal), środki konserwujące (Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, Glutaral, Tetramethylolglycoluril).	Mleczko do czyszczenia ceramicznych płyt kuchennych z łatwością czyści i pielęgnuje płyty ceramiczne. Szybko i skutecznie usuwa wszystkie, nawet bardzo odporne zabrudzenia. Dzięki zestawieniu wysokiej jakości składników czyszczących, środek ten doskonale czyści i pielęgnuje ceramiczne płyty kuchenne. Pozwala bardzo szybko, dokładnie i skutecznie usunąć zabrudzenia powstałe na powierzchni kuchenki. Zawarte w mleczku oleje silikonowe podczas każdego czyszczenia tworzą na powierzchni płyty ceramicznej kuchenki warstwę ochronną, która ułatwia jej codzienną pielęgnację i sprawia, że zabrudzenia nie będą przylegać do płyty.	250g
MH5	Skład: Woda (Aqua), Naturalny węgiel wapniowo –magnezowy, Etoksylogowany alkohol długołańcuchowy (Fatty alcohol ethoxylate), Alkilobenzenosulfonian sodu (Sodium dodecylbenzenesulfonate), Sól sodowa oksyetylenowanego i siarczanowanego alkoholu C12 - C14 (Sodium Laureth Sulfate), Węgiel sodowy - soda bezwodna (Sodium Carbonate), Kompozycja zapachowa (Parfume), Konserwant (Methylchloroisothiazolinone, Methyl isothiazolinone, 2-Bromo-2 nitropropane-1,3 – diol).	Mleczko czyszczące, delikatne i bardzo skuteczne, nie powodując zarysowań usuwa wszelki brud, tłuszcz i przypalenia z powierzchni emaliowanych, aluminiowych, ceramicznych, chromowanych i z tworzyw sztucznych. Niezastąpiony w nowoczesnej kuchni i łazience. Gęste i bardzo wydajne, o świeżym, cytrynowym zapachu.	500g
MH6	<5% anionowe środki powierzchniowo czynne, niejonowe środki powierzchniowo czynne, mydło, kompozycja zapachowa, Limonene, Butylphenyl Methylpropional, Hexyl Cinnamal, Benzisothiazolinone.	Uniwersalne mleczko, które pomaga utrzymać powierzchnie w stanie nieskazitelnej czystości, jest delikatne i nie rysuje powierzchni tak jak proszki czy inne mlecza. Skutecznie usuwa nawet najbardziej odporny brud w kuchni, łazience oraz całym domu, również z mebli ogrodowych oraz grilla nie uszkadzając powierzchni. Jego skuteczne formuła skutecznie usuwa brud z wszystkich zmywalnych powierzchni: tłuszcz, odporny brud, plamy pleśni, osady z kamienia, osady z rdzy pozostawiając czystość oraz oślniewający blask bez zarysowań. Delikatny dla zmywalnych powierzchni, również emaliowanych oraz z tworzyw szklano – ceramicznych. Pozostawia lśniące czyste powierzchnie i świeży zapach.	500g

W Tab. 20 przedstawiono krótką charakterystykę proszków handlowych.

Tab. 20. Charakterystyka handlowych proszków do czyszczenia twardych powierzchni

Oznaczenie proszków handlowych	Skład	Przeznaczenie (wg etykiet reklamowych)	Masa
PH1	Mniej niż 5% anionowych związków powierzchniowo czynnych, związki wybielające na bazie chloru, kompozycję zapachową.	Proszek zalecany jest do czyszczenia powierzchni emaliowanych, ceramicznych i chromowanych w kuchni i łazience np. kuchenek, zlewów, wanien, umywalek.	500g
PH2	poniżej 5% anionowych związków powierzchniowo czynnych, kompozycję zapachową.	Proszek do czyszczenia o zapachu miętowym aktywnie czyści porcelanę, emalię, garnki, patelnię, zlewy, urządzenia sanitarne.	500 g
PH3	Brak podanego składu.	Proszek do czyszczenia o zapachu świeżych jabłek przeznaczony do naczyń kuchennych i urządzeń sanitarnych.	500 g
PH4	Anionowy związek powierzchniowo czynny <5%, niejonowy związek powierzchniowo czynny <5%, kompozycja zapachowa.	Proszek do czyszczenia i szorowania powierzchni, usuwa m.in. tłuszcz i przypalenia.	500g

Receptury past do czyszczenia twardych powierzchni

W skład receptur past do czyszczenia obok mikrosfery (ścierniwa), związków powierzchniowo czynnych i modyfikatorów lepkości wchodzi woda, która eliminuje pylenie. Tego typu preparaty, pozostawione odkryte lub przechowywane przez długi okres ulegają wysuszeniu i zestaleniu. Dlatego też, do receptur past wprowadzono substancję higroskopijną – glicerynę.

Na podstawie analizy danych literaturowych [23 – 20, 52 – 54, 154 – 159] oraz rezultatów badań własnych [55 – 58] uzyskanych dla past handlowych, opracowano receptury past do czyszczenia twardych powierzchni z udziałem mikrosfery i gliceryny odpadowej (Tab. 21). Przedstawione receptury są wynikiem badań wstępnych.

Tab. 21. *Receptury past do czyszczenia z różną zawartością mikrosfery i gliceryny*

SKŁADNIKI	Stężenie [% wag.]																	
	PASTY																	
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
Mikrosfera	60	50	40	60	50	40	60	50	40	60								
Gliceryna	5									7	8	10	7	8	10	7	8	10
C ₁₂ EO ₇	5																	
Cytrynian sodu	2																	
Konserwant	q.s																	
CMC 1% r-r	-			-			do 100			-			-			do 100		
CMC 2% r-r	-			do 100			-			-			do 100			-		
CMC 3% r-r	do 100			-			-			do 100			-			-		
Kompozycja zapachowa „Pomarańcza”	0,3																	

Wykonano 18 past do czyszczenia oznaczonych w Tab.21 symbolami S1 – S18.

Pasty od S1 – S9 posiadały stałe stężenie:

- gliceryny – 5%,
- niejonowego związku powierzchniowo czynnego – oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7) – 5 %,
- sekwestrantu – cytrynianu sodu – 2 %,
- kompozycji zapachowej – 0,3%,
- konserwantu.

Różniły się natomiast zawartością mikrosfery występującej w stężeniach: 40, 50 i 60 % oraz stężeniem karboksymetylocelulozy (wodne roztwory 1, 2 i 3%).

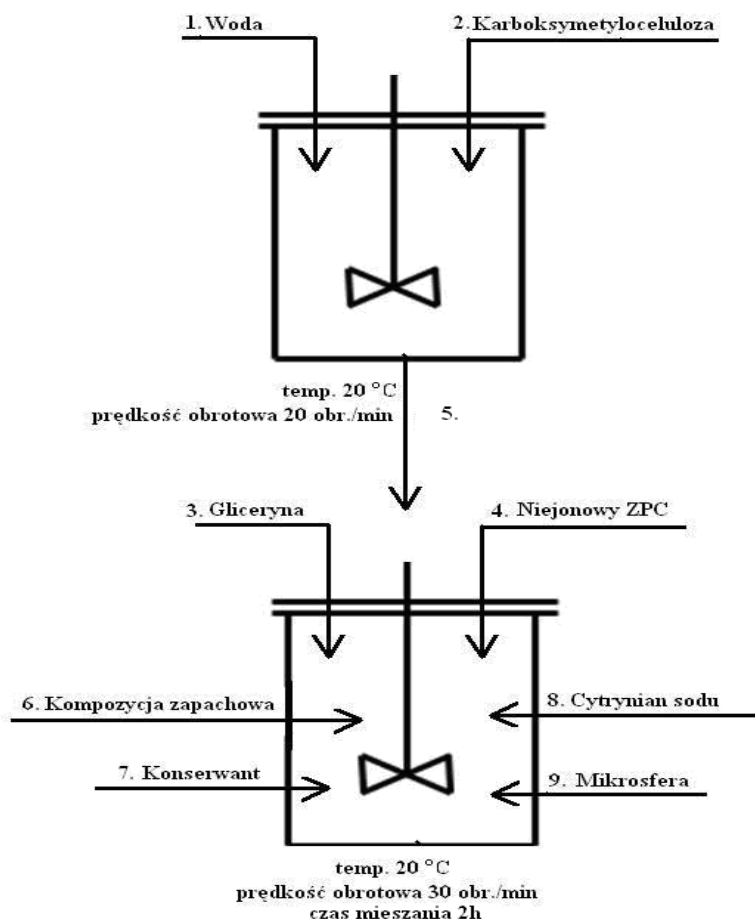
Pasty S10 – S18 posiadały stałe stężenie:

- mikrosfery – 60%,
- niejonowego związku powierzchniowo czynnego – oksyetylatu alkoholu laurylowego (m=7) – 5 %,
- sekwestrantu – cytrynianu sodu – 2 %,
- kompozycji zapachowej – 0,3%,
- konserwantu.

Preparaty różniły się stężeniem karboksymetylocelulozy (1, 2, 3% wodne roztwory). Postanowiono także wprowadzić do ich receptury większą ilość humektantu – gliceryny, zapobiegającej wysuszeniu tego typu preparatów. Stężenie gliceryny wynosiło kolejno: 7, 8, 10 %.

Technologia wytwarzania past przeznaczonych do czyszczenia twardych powierzchni

Wykonanie preparatów zgodnie z recepturami (Tab. 21) wymagało opracowania stosownych technologii. Istotnym było rozтворzenie karboksymetylocelulozy w odpowiedniej ilości wody. W osobnym mieszalniku należało wymieszać glicerynę, niejonowe związki powierzchniowo czynne, rozтворzoną karboksymetylocelulę, kompozycje zapachową i konserwant. Następnie wprowadzono cytrynian sodu oraz mikrosferę. Do otrzymywania kompozycji wykorzystano specjalnie wytworzony mieszalnik, w którym mieszano przez 2 h poszczególne komponenty z prędkością obrotową 30 obr./min., w temperaturze 20°C. Schemat wytwarzania past według oryginalnych receptur przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16. Schemat wytwarzania past do czyszczenia twardych powierzchni

Receptury mleczek do czyszczenia twardych powierzchni

Składniki wykorzystywane do wytwarzania mleczek w dużej mierze były zbliżone do stosowanych do produkcji past. Istotnym wzbogaceniem było wprowadzenie do ich składu różnych rozpuszczalników: glikolu propylenowego, alkoholu izopropylowego i eteru butylowego glikolu dietylenowego. W stosunku do past, novum było wprowadzenie specjalnego typu modyfikatora lepkości: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer. Związek ten wykazuje bardzo dobre działanie stabilizujące, dla układów dyspersyjnych. Jest to dość istotne, gdyż mleczka w porównaniu do past charakteryzują się niższą lepkością. W efekcie uzyskanie stabilnej formy produktu jest tu dość trudne.

Na podstawie danych literaturowych dotyczących mleczek czyszczących [60, 87, 97, 154 – 160], analizy receptur płynnych preparatów czyszczących oraz badań dla mleczek handlowych [61 – 70] sporządzono receptury mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni (Tab.22 – 23).

Tab. 22. Receptury mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni z różnym stężeniem mikrosfery

Nazwa związku	Stężenie [% wag.]									
	MLECZKA (M)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mikrosfera	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Gliceryna	2									
Glikol propylenowy	5									
C ₁₂ EO ₇	2									
Cytrynian sodu	0,2									
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,4									
Konserwant	q.s *									
Zapach	0,3									
Woda	do 100									
Wodorotlenek sodu 20 wt. % ag. sol	do pH 8									

*- q.s- wymagana ilość

Preparaty wykonane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab. 22 umożliwiły analizę wpływu stężenia mikrosfery (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 i 20 %) na stabilność, właściwości fizykochemiczne i użytkowe mleczek. Pozostałe surowce występowały w stałych stężeniach.

W wyniku wstępnych badań stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości użytkowe wykazywały mlecza zawierające w swym składzie 10% mikrosfery. Dlatego też do dalszych etapów pracy wytypowano to stężenie mikrosfery.

Zaletą mleczek jest to, że obok działania czyszczącego wynikającego z obecności materiału ściernego można do ich receptur wprowadzić tzw. rozpuszczalniki organiczne. Ułatwiają one usuwanie zanieczyszczeń hydrofobowych tj. tłuszcz, smoła, różnego rodzaju przypalenia.

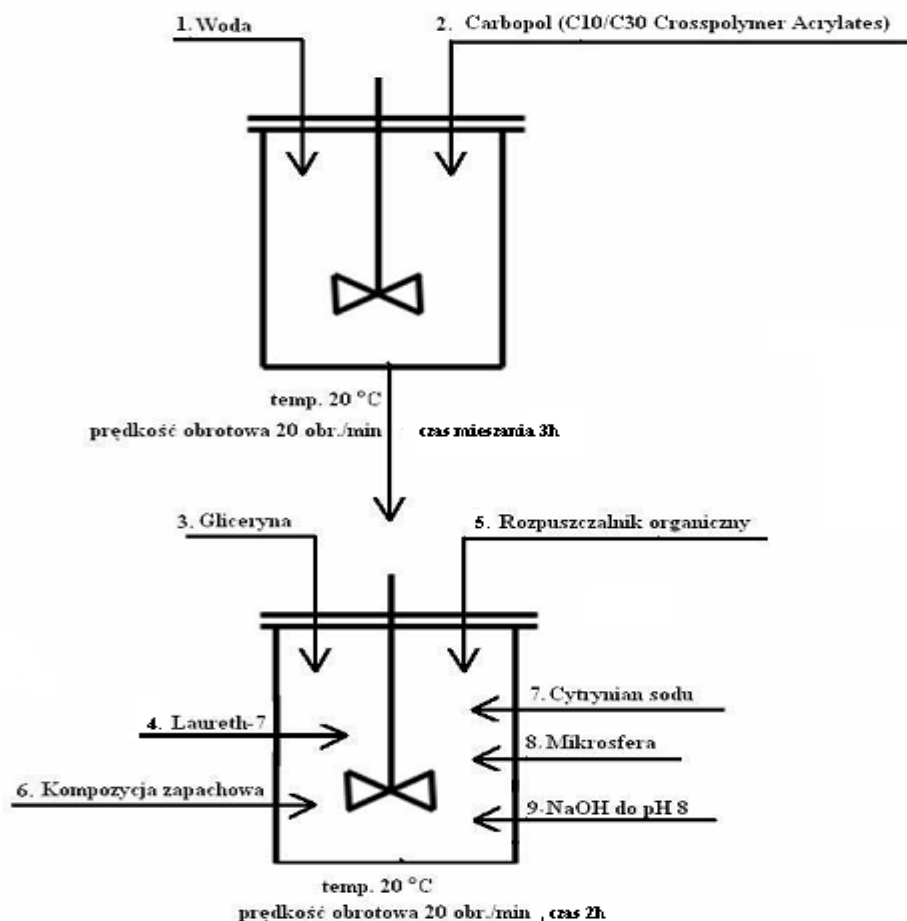
Do badań wytypowano następujące rozpuszczalniki: glikol propylenowy, alkohol izopropylowy i eter butylowy glikolu dietylenowego w stężeniach 1, 3, 5, 7, 9 i 11%. Receptury mleczek do czyszczenia twardych powierzchni z różnymi rozpuszczalnikami organicznymi przedstawiono w Tab. 23.

Tab. 23. Receptury mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni z różną zawartością rozpuszczalników organicznych

Nazwa związku	Stężenie [% wag.]																																				
	MLECZKA (M)																																				
	11	12	13	5	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	11	12	13	5	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Mikrosfera	10																																				
Gliceryna	2																																				
C ₁₂ EO ₇	2																																				
Glikol propylenowy		1	3	5	7	9	11	-																													
Alkohol izopropylowy	-						1	3	5	7	9	11	-																								
Butyldiglikol	-												1	3	5	7	9	11																			
Cytrynian sodu	0,2																																				
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,4																																				
Konserwant	q.s *																																				
Zapach	0,3																																				
Woda	do 100																																				
Wodorotlenek sodu 20 wt. % ag. sol	do pH 8																																				

* – q. s – wymagana ilość

Tak opracowane receptury (Tab. 23) pozwoliły na analizę wpływu rodzaju i stężenia rozpuszczalników organicznych (glikol propylenowy, alkohol izopropylowy i eter butylowy glikolu dietylenowego) na wybrane właściwości fizykochemiczne oraz użytkowe mleczek. Otrzymanie preparatów zgodnie z recepturami (Tab. 23) wymagało opracowania stosownych technologii. Istotnym ich fragmentem było roztworzenie modyfikatora lepkości (Acrylates/C₁₀– C₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) w odpowiedniej ilości wody. Następnie dodawano w podanej kolejności glicerynę, oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7) i rozpuszczalnik organiczny. Po dokładnym wymieszaniu tych składników dodawano: cytrynian sodu, mikrosferę, kompozycję zapachową i konserwant. Do otrzymywania kompozycji wykorzystano specjalnie wytworzony mieszalnik, w którym mieszano poszczególne komponenty z prędkością obrotową 20 obr./min., w temperaturze 20°C. Sposób przygotowania mleczek przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Schemat wytwarzania mleczek do czyszczenia twardych powierzchni

Receptury proszków do czyszczenia twardych powierzchni

Opracowanie receptur proszków do czyszczenia jest mniej skomplikowane niż past i mleczek. Zawierają one zazwyczaj mniejszą liczbę składników. Proszki charakteryzują się dużym udziałem ścierniwa, w tym przypadku mikrosfery, który mieści się w granicach od ok. 80 do ok. 90%. Tak duży udział ścierniwa jest podyktowany przeznaczeniem proszków do usuwania szczególnie silnych i trwałych zabrudzeń. Kluczowym, w tworzeniu receptur, jest dobór związku powierzchniowo czynnego i sekwestrantu.

Opracowanie receptur proszków do czyszczenia dokonano na podstawie analizy danych literaturowych [20, 23, 154 – 160] oraz rezultatów badań własnych [85, 161 – 162]. W skład receptury proszku do czyszczenia wchodzi: anionowe związki powierzchniowo czynne (SLS – Sodium Lauryl Sulfate), sekwestranty: cytrynian sodu, pirofosforan dwusodowy, wersenian sodu (EDTA Na) oraz glukonian sodu, ścierniwo – mikrosfera, środek antyredpozycyjny – karboksymetyloceluloza sodowa i kompozycja zapachowa. Opracowane receptury proszków do czyszczenia zestawiono w Tab. 24.

Tab. 24. Receptury proszków do czyszczenia

Nazwa związku	Stężenie [% wag.]																																																																																														
	PROSZKI (P)																																																																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29																																																																		
Cytrynian sodu	5					1					3					7					9					11																																																																					
Wersenian sodu (EDTA Na)	-											1											3											5											7											9											11											-																	
Pirofosforan dwusodowy	-																	1												3												5												7												9												11																	
Glukonian sodu	-																							1												3												5												7												9												11											
SLS	1					3					5					7					9					11					5																																																																
KMC	0,5																																																																																														
Zapach	0,3																																																																																														
Mikrosfera	Do 100																																																																																														

Sporządzono 29 receptur proszków do czyszczenia. Modelową recepturę ustaloną na podstawie wstępnych badań własnych i danych literaturowych [20, 23, 154 – 160] stanowią proszki oznaczone od P1 – P6. Preparaty te zawierały stałe stężenie:

- sekwestrantu (cytrynianu sodu) – 5%,
- karboksymetylocelulozy – 0,5%,
- substancji zapachowej – 0,3%.

Zmiennym było stężenie:

- SLS – 1, 3, 5, 7, 9, 11%,
- mikrosfery – 83,2 – 93,2%.

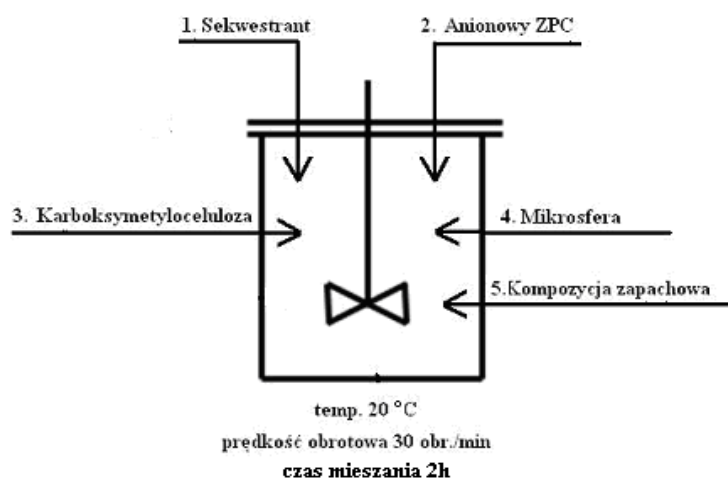
Proszki P7 – P29 posiadały stałe stężenie:

- SLS – 5%,
- karboksymetylocelulozy – 0,5%,
- substancji zapachowej – 0,3%.

Różniły się natomiast rodzajem i stężeniem sekwestrantów (1, 3, 5, 7, 9, 11%). Proszki P7 – P11 zawierały cytrynian sodu, P12 – P17 – wersenian sodu, P18 – P23 – pirofosforan dwusodowy, P24 – P29 – glukonian sodu. Zmienną było także stężenie mikrosfery (83,2 – 93,2%).

Technologia wytwarzania proszków do czyszczenia polegała na zmieszaniu wszystkich przedstawionych w recepturach składników w mieszalniku, przy prędkości

obrotowej 30 obr./min., w temp. 20°C. Schemat wytwarzania proszków do czyszczenia został przedstawiony na Rys. 18.



Rys. 18. Schemat wytwarzania proszków do czyszczenia twardych powierzchni

5. METODYKI BADAWCZE

Rozdz.5 zawiera metody oceny właściwości fizykochemicznych mikrosfery i gliceryny, badań konsumenckich, wyróżniki jakości oraz metody oceny analizy sensorycznej.

5.1. Metody oceny właściwości fizykochemicznych mikrosfery i gliceryny

5.1.1. Skład chemiczny mikrosfery i fazy stałej wyodrębnionej z produktów handlowych

W sposób jakościowy uziarnienie poszczególnych ścierniw analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (Rys. 19). Wykorzystano mikroskop S 2460N firmy Hitachi. Parametry pomiaru: napięcie przyspieszające: 15 kV, powiększenie: 25x i 40x, kąt odbioru: 250°. Pomiary wykonano w wysokiej próżni stosując detekcję elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE). Uzyskane zdjęcia sproszkowanych ścierniw z elektronowego mikroskopu skaningowego przedstawiono na rysunkach.

Skład pierwiastków wchodzących w skład fazy stałej handlowych produktów do czyszczenia twardych powierzchni oraz mikrosfery identyfikowanego w oparciu o widma charakterystyczne promieniowania X. Wykorzystano detektor z dyspersją energii (EDS) firmy Noran z okienkiem Norvan i kryształem SiLi o rozdzielczości 133 eV. Widma EDS wykonano metodą bezwzorcową przy powiększeniu 500x. Analizę składu chemicznego przeprowadzono w celu potwierdzenia lub zidentyfikowania obecności ścierniwa wskazanego na etykiecie produktu do czyszczenia twardych powierzchni. Badania wykonano w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu.



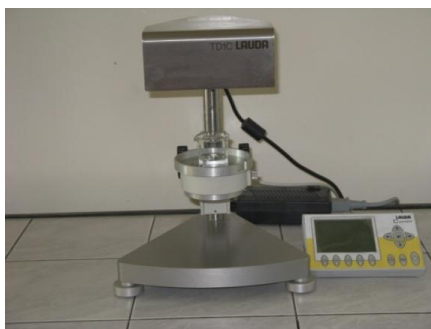
Rys. 19. Elektronowy mikroskop skaningowy (SEM) firmy Hitachi

5.1.2. Analiza sitowa mikrosfery

Analizę sitową przeprowadzono wykorzystując wytrząsarkę do analizy sitowej firmy Contra. Parametry badania: masa naważki 100g, czas wytrząsania 5 minut, temperatura 25°C. Odważoną próbkę mikrosfery (100 g) umieszczano na zestawie sit o zmniejszających się średnicach oczek (od 300 do < 38 μm). Jako wynik podano masę przesiewów, wyznaczoną w gramach i procentach wagowych.

5.1.3. Napięcie powierzchniowe gliceryny

Pomiar napięcia powierzchniowego (σ) gliceryny farmaceutycznej i technicznej dokonano w oparciu o metodę „odrywanego pierścienia”. Metoda polega na pomiarze siły, jakiej należy użyć, by oderwać od powierzchni cieczy pierścień (Du Noüy' a) wykonany z cienkiego drutu platynowego. Pomiar wykonano na aparacie TD1C firmy LAUDA (Rys. 20). Dla każdej substancji wykonano 5 niezależnych serii pomiarowych.



Rys. 20. Aparat TD1C firmy LAUDA do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą odrywanego pierścienia

5.1.4. Gęstość gliceryny

Pomiaru gęstości dokonano za pomocą piknometru. Metoda polega na oznaczaniu w temperaturze 20°C masy substancji umieszczonej w piknometrze, a następnie określeniu jego objętości przez zważenie w temperaturze 20°C takiej samej objętości wody. Gęstość należy obliczyć, dzieląc masę substancji przez objętość piknometru.

Gęstość produktu (ρ) w temp. 20°C obliczono wg wzoru:

$$\rho = \frac{m - m_0}{V} + \rho_a$$

w którym:

m – masa piknometru wypełnionego badaną substancją g,
 m_0 – masa pustego, suchego piknometru g,
 ρ_a – gęstość powietrza w temperaturze 20°C równa 0,0012 g/cm³,
 V – objętość piknometru, ml, obliczona według wzoru :

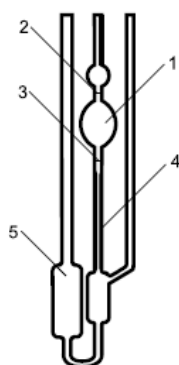
$$V = \frac{m_1 - m_0}{\rho_w - \rho_a}$$

w którym:

m_1 – masa piknometru wypełnionego wodą g,
 m_0 – masa pustego, suchego piknometru g,
 ρ_w – gęstość wody w temperaturze 20°C równa 0,9982 g/cm³,
 ρ_a – gęstość powietrza w temperaturze 20°C równa 0,0012 g/cm³.

5.1.5. Lepkość kinematyczna gliceryny

Lepkość kinematyczną gliceryny farmaceutycznej i technicznej wyznaczano na podstawie normy PN – 81/C – 04011 przy użyciu lepkościomierza kapilarnego Ubbelohde'a (Rys. 21). Zasada oznaczania współczynnika lepkości polega na pomiarze czasu przepływu określonej objętości badanej cieczy przez kapilarę lepkościomierza, pod wpływem sił grawitacyjnych, w ściśle określonej temperaturze. Wykonano 3 niezależne serie pomiarowe.



gdzie:

- 1 – zbiornik na badany produkt,
- 2, 3 – kreski wyznaczające poziom badanej cieczy przed pomiarem i po pomiarze,
- 4 – kalibrowana kapilara,
- 5 – zbiorniczek dolny na spływającą ciecz.

Rys. 21. Kapilara Ubbelohde'a

Współczynnik lepkości kinematycznej (ν) badanych substancji, obliczono na podstawie wzoru:

$$\nu = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot \nu_0$$

gdzie:

v – lepkość kinematyczna badanej cieczy, mm^2/s ,

v_0 – lepkość kinematyczna cieczy wzorcowej, mm^2/s ,

τ – czas przepływu badanej cieczy, s,

τ_0 – czas przepływu cieczy wzorcowej, s.

5.1.6. pH gliceryny

Pomiar pH gliceryny farmaceutycznej i technicznej wykonano za pomocą wielofunkcyjnego urządzenia CX-551 w temperaturze 20°C. Urządzenie to wyposażone jest w elektrodę zespoloną, składającą się z dwóch elektrod: szklanej i chlorosrebrowej, umieszczonych w jednej obudowie. Po zanurzeniu elementu pomiarowego w badanym preparacie, występująca różnica potencjałów obu elektrod jest bezpośrednio odczytywana w jednostkach pH. Dla każdej substancji wykonano 5 niezależnych serii pomiarowych.

5.2. Badania konsumenckie preparatów czyszczących

Badania konsumenckie to badania, w których respondentem jest konsument. Są one źródłem informacji na temat preferencji konsumentów.

W celu uzyskania informacji dotyczących preparatów czyszczących na rynku przeprowadzono autorskie badania konsumenckie. Kwestionariusz ankietowy jest to zbiór pytań zapisanych w określony sposób na kartkach papieru lub w innej formie w celu wywołania żądanych odpowiedzi. Jest to podstawowy instrument pomiarowy stosowany w badaniach marketingowych do pomiarów cech psychicznych, fizycznych, demograficznych, ekonomicznych człowieka będących możliwym przedmiotem pomiaru [163].

Dobór próby do badań i charakterystyka badanej populacji

Próba badawcza jest to część populacji badanej, która poddana jest badaniu, w przypadku gdy nie ma możliwości przeprowadzenia pomiaru na całej populacji. Natomiast populacja badana jest to skończona zbiorowość, o której badacz chce uzyskać określone dane. Proces doboru próby składa się z kilku sekwencyjnych etapów obejmujących: określenie populacji badanej, określenie jednostki próby, ustalenie liczebności próby, określenie wykazu populacji badanej, wybór metody doboru próby oraz zaplanowanie i pobieranie próby.

Metody doboru próby dzielą się zasadniczo na dwie grupy: metody doboru losowego – probabilistyczne oraz metody nielosowe – nieprobabilistyczne.

Przebadana grupa konsumentów składała się z 195 kobiet i 105 mężczyzn w różnym wieku. Kobiety stanowiły zdecydowaną większość przebadanej grupy, gdyż na podstawie wstępnych badań własnych stwierdzono, że kobiety częściej decydują o zakupie preparatów chemii gospodarczej. Badania w formie kwestionariusza przeprowadzono zimą 2010 roku w Radomiu, stosując dobór próby nielosowy (nieprobabilistyczny), wygodny. Respondentami byli przypadkowi przechodnie radomskich ulic, którzy uprzednio zostali poinformowani o celach ankiety i przedmiocie jej badania.

Badania ankietowe

Zadaniem respondentów było udzielenie odpowiedzi na pytania zawarte w kwestionariuszu ankietowym. Jak często i gdzie kupują preparaty czyszczące? Co skłania ich do wyboru danego produktu spośród innych? Jakich form i marek preparatów używają?

Celem badania było także opracowanie wzorca preferencji konsumenckich dotyczących środków czystości. Pomiar polegał na przyporządkowaniu określonych symboli cechom mierzonych obiektów. W zależności od rodzaju symboli i sposobu ich przyporządkowania mierzonym cechom można wyróżnić cztery poziomy pomiaru. Poziomy te są wyznaczone przez następujące skale: nominalną, porządkową, przedziałową i stosunkową. Do badań zastosowano skalę nominalną, która pozwala na stwierdzenie różności lub równości między mierzonymi cechami. Podstawą przyporządkowania są jakościowe, a nie ilościowe cechy zjawisk [163].

Obliczono współczynniki ważności badanych grup, a następnie na podstawie współczynników ważności poszczególnym cechom przypisano rangi (numery jakie nadawane są wariantom cech).

Do opisu współczynników ważności w zależności od płci zastosowano współczynnik korelacji rang Spearman'a [164 – 165], który obliczono według wzoru:

$$r = \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

gdzie:

$$d_i = r_{1i} - r_{2i},$$

r_{1i} - ranga i- tego obiektu w pierwszym uporządkowaniu,

r_{2i} - ranga i-tego obiektu w drugim uporządkowaniu,

n - liczba badanych obiektów.

Współczynniki korelacji rang Spearman'a przyjmuje wartości z przedziału $< -1, 1 >$. Im bliższy jest on liczbie 1 lub -1, tym większa zgodność badanej cechy.

Natomiast do opisu współczynników ważności w zależności od wykształcenia i wieku zastosowano współczynnik konkordancji (W) Kendalla i Babingtona – Smitha, [164 – 165], który obliczono według wzoru:

$$W = \frac{12S}{n^2(k^3 - k)}$$

gdzie:

n- liczba ekspertów

k- liczba wariantów

$$S = \sum_{j=1}^k (\sum_{i=1}^n x_{ij} - \bar{x}^j)^2$$

$$\bar{x}^j = \frac{1}{k \sum \sum x_{ij}}$$

Im współczynnik konkordancji Kendalla i Smitha jest bliższy jedności tym bardziej zgodne opinie.

5.3. Wyróżniki jakości preparatów czyszczących

Wszystkie produkty charakteryzują się ściśle określonymi właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi. Wynikają one głównie z wykorzystanych do produkcji surowców oraz procesu technologicznego [90, 140 – 142].

Preparaty chemii gospodarczej charakteryzuje brak uregulowań prawnych, podobnych do istniejących np. w kosmetykach, wskazujących na skład produktu na opakowaniu. Nie można zatem na podstawie charakterystyk surowców oszacować działania produktu. Dlatego też, szczególnego znaczenia nabiera obiektywny dobór wyróżników jakości, które charakteryzowałyby produkt. W Polsce i innych krajach Unii Europejskiej istnieje bardzo mało metod oceny preparatów czyszczących. Najwięcej opracowywanych metod jest w Niemczech.

Dlatego też, jednym z celów, postawionych przed niniejszą pracą jest podjęta próba kompleksowej oceny środków do czyszczenia twardych powierzchni poprzez dobór własnych metod. Identyfikacja wyróżników jakości jest wynikiem analizy preferencji konsumentów oraz właściwości produktów handlowych. Starano się uwzględnić względnie

szeroki i reprezentatywny dobór wyróżników jakości, za pomocą których można scharakteryzować środki czyszczące. W tym celu w Zakładzie Chemii Fizycznej i Nieorganicznej Politechniki Radomskiej zastosowano istniejące metody, wykorzystano metody stosowane do oceny innych produktów, jak również opracowano nowe metodyki badawcze. Ich rodzaj zależny był od formy środka czyszczącego.

5.3.1. Stabilność

Ważnym aspektem w produkcji środków do czyszczenia ze ścierniwem jest zapewnienie im stabilności podczas przechowywania i użytkowania. Kryterium stabilności jest pierwszym etapem oceny jakości preparatów do czyszczenia twardych powierzchni. Preparaty te mogą ulegać wielu niekorzystnym zjawiskom takim jak: rozwarstwianie, sedymentacja cząstek stałych, wydzielanie barwnika, wysychanie czy pękanie. Dlatego zapewnienie właściwej stabilności produktu zaczyna się już na etapie opracowywania receptur i doboru surowców. Najistotniejsze jest zachowanie stabilności formy przez cały okres użytkowania oraz odporność na działanie czynników zewnętrznych.

Ocena wizualna w trakcie przechowywania

Ocenę wizualną przeprowadzono dla próbek past, mleczek oraz proszków czyszczących przechowywanych przez okres 2 miesięcy w temperaturze pokojowej (22°C). Próbki o objętości 100 cm³, umieszczone w odkrytych pojemnikach z tworzywa sztucznego, oceniano wizualnie raz w tygodniu, a ewentualne zmiany formy preparatu przedstawiano w postaci opisowej. Ocena wizualna miała na celu odnotowanie zmian w wyglądzie środków czystości takich jak: rozwarstwienie, sedymentacja ścierniwa, wydzielanie się wody czy zbrylanie w przypadku proszków czyszczących.

Stabilność pod wpływem działania czynników zewnętrznych takich jak: temperatura, działanie siły ścinającej, wstrząsanie

W celu oceny stabilności preparatów do czyszczenia pod wpływem działania czynników zewnętrznych, wykonano cykl badań wytrzymałościowych, na które składały się: testy temperaturowe, wirówkowe i wstrząsania. Po testach dokonano oceny wizualnej próbek past i mleczek do czyszczenia przechowywanych naprzemiennie w temperaturze ok. 40°C i ok. 4°C. Badania wykonano w cieplarni typu CL-65 firmy ELKON i chłodziarni firmy Amica, a test trwał 6 dni. Preparaty poddano również testom wirówkowym, mającym na celu ocenę wpływu działania siły odśrodkowej

na stabilność pasty. Testy 30 minutowe przy prędkości obrotowej 1000 obr./min. wykonano na wirówce typu MPW-2. Wykonano również dwugodzinne testy wstrząsania z częstotliwością 2 s^{-1} w temperaturze 22°C . Po testach dokonano wizualnej oceny stabilności próbek.

Podatność na wysychanie

Ważnym kryterium w ocenie stabilności były także testy podatności na wysychanie. Przeprowadzono je dla past do czyszczenia. Szybka utrata wody z past do czyszczenia jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ utrudnia aplikację i rozprowadzenie ich po powierzchni. Wysychanie tych preparatów może doprowadzić do zmian w ich wyglądzie takich jak: pęknięcie powierzchni, zmiana formy preparatu na proszek. Niepożądany jest także ubytek masy produktu, gdyż trudnym jest ponowne uzupełnienie go wodą.

Metoda ta polega na ocenie podatności na wysychanie preparatu wystawionego na działanie podwyższonej temperatury. Testy przeprowadzono w następujący sposób: przygotowano czyste szkiełka zegarkowe o średnicy 5cm i zważono je na wadze analitycznej. Następnie na ponumerowane szkiełka nakładano 6g badanego preparatu, ponownie zważono i umieszczono w cieplarni ustawionej na temperaturę 45°C . Kolejne ważenia przeprowadzono po upływie 24 godzin.

Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń i w oparciu o poniższą zależność oszacowano ubytek masy podczas suszenia:

$$m_x = m - m_3$$

gdzie:

m_x – ubytek masy, g,

m – początkowa masa pasty, g,

m_3 – masa pasty po upływie określonego czasu, g.

W celu dokładniejszego omówienia uzyskanych wyników oszacowano stopień ubytku masy dla poszczególnych preparatów według wzoru:

$$S_x = (m_x / m) \cdot 100\%$$

gdzie:

m_x – ubytek masy, g,

m – początkowa masa pasty, g,

S_x – stopień ubytku masy, %.

5.3.2. Lepkość dynamiczna

Lepkość i odpowiednia konsystencja, to jedne z podstawowych wyróżników, świadczących o jakości preparatów czyszczących. Wysoka lepkość jest często utożsamiana przez konsumentów z dużą zawartością składników aktywnych w recepturze. Pogląd ten jest często mylny, ponieważ wysoką lepkość preparatu można uzyskać dzięki zastosowaniu odpowiedniego modyfikatora lepkości, natomiast spadek lepkości może być spowodowany wzrostem stężenia rozpuszczalników. Dlatego też przy tworzeniu formułacji preparatów należy uwzględnić ich zastosowanie, a następnie modyfikować lepkość, biorąc pod uwagę właściwości użytkowe produktu. Odpowiednia lepkość past i mleczek ułatwia właściwe rozprowadzanie preparatu po czyszczonej powierzchni, spłukiwanie wodą oraz dozowanie z opakowań.

Pomiary lepkości dynamicznej wykonano z wykorzystaniem dwóch lepkościomierzy typu RVDV– I+ oraz typu HADV – III Ultra firmy Brookfield (Rys. 22 i Rys. 23).

- Lepkościomierz typu RVDV– I+ firmy Brookfield



Rys. 22. Lepkościomierz typu RVDV– I+ firmy Brook field

Jest to cyfrowy miernik lepkości dynamicznej preparatów. Zasada działania polega na pomiarze siły oporu wewnętrznej cieczy. Jest on wyposażony w kilka różnych wrzecion, dostosowanych do poszczególnych zakresów pomiarowych. Zakres pomiarowy dla modelu RVDV– I+ oraz dla wrzecion od RV1 – RV7 wynosi od 100 – 13 000 000 mPa·s.

Wykonanie pomiaru:

W zlewce o pojemności 200 ml umieszczono ok. 180 g preparatu. Przed przystąpieniem do pomiaru wybrano odpowiednie wrzeciono. W zależności od wartości współczynnika lepkości badanego preparatu stosowano różne wrzeciona, tak aby stopień wychylenia sprężyny był w granicach od 60 do 80%. Pomiaru dokonywano przy zadanej

prędkości obrotowej wrzeciona. Odczytywano stopień wychylenia sprężyny i wartość współczynnika lepkości dynamicznej. Pomiar wykonywano w temperaturze 22°C. Wyniki są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych serii pomiarowych.

- Lepkościomierz typu HADV – III Ultra firmy Brookfield



Rys. 23. Lepkościomierz typu HADV – III Ultra firmy Brookfield

Przyrząd ten (Rys. 23) umożliwia pomiary w skojarzeniu geometrycznym płytka – stożek. Jest on wyposażony w kilka różnych wirników (stożków), od zastosowania których zależy jego zakres pomiarowy. Dla wrzeciona CPE – 52 wynosi on od 78,64 – 1 966 000 mPa · s. Model ten umożliwia pomiar lepkości w zależności od różnych parametrów tj. prędkości obrotowej, naprężenia ścinającego, prędkości ścinania. Ponadto w zestawie znajduje się płaszcz grzejny, który umożliwia pomiar lepkości w różnych temperaturach. Za pomocą tego przyrządu dokonano pomiaru współczynnika lepkości past oraz mleczek o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych, w zależności od prędkości obrotowej.

Wykonanie pomiaru:

Oceny lepkości dokonywano według następującej procedury badawczej. W zlewce o pojemności 200 ml umieszczano ok. 180 g preparatu. Pomiaru dokonywano przy zadanej prędkości obrotowej wrzeciona. Odczytywano stopień wychylenia sprężyny i wartość lepkości dynamicznej. Pomiar wykonywano w temperaturze 22°C. Wyniki są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych serii pomiarowych.

5.3.3. Roztworzalność preparatów w wodzie

Ostatnim etapem w procesie czyszczenia jest splukanie powierzchni wodą. Dlatego ważnym jest, aby preparaty posiadały dużą zdolność roztwarzania w wodzie.

Badanie polega na określeniu czasu niezbędnego do całkowitego roztworzenia preparatu w wodzie, podczas mieszania z prędkością obrotową 100 obr./min.

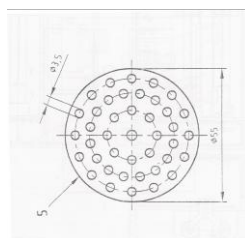
Do zlewki o pojemności 150 ml wlewo 100 ml wody destylowanej i dodano 2 ml badanej pasty zaaplikowanej przy pomocy strzykawki, na wprowadzone w ruch mieszadło.

Następnie zmierzono czas całkowitego rozтворzenia pasty w wodzie. Pomiary wykonano w temperaturze 22°C. Wynik końcowy oznaczenia był średnią arytmetyczną z przeprowadzonych pomiarów. Rezultaty badań przedstawiono w postaci wykresów.

5.3.4. Właściwości pianotwórcze

Piana jest to układ dyspersyjny powietrza bądź innego gazu w cieczy. Piana wytworzona w procesie mycia jest utożsamiana przez konsumentów z dużą zawartością związków powierzchniowo czynnych, a przez to z wysoką zdolnością do usuwania zabrudzeń. Obecność piany stanowi swoisty sygnał mówiący o aktywności stosowanego środka myjącego. Przy wyborze preparatów do czyszczenia ważnym kryterium są właściwości pianotwórcze. Preparaty do czyszczenia nie powinny zbyt intensywnie się pienić ze względu na trudności w spłukiwaniu. Metodykę zastosowano do mleczek czyszczących [140].

Pianę wytworzono za pomocą perforowanego krążka, którego przekrój jest przedstawiony na Rys. 24.



Rys. 24. Przekrój perforowanego krążka [143]

Badanie wykonywano na podstawie polskiej normy [143]. W celu wykonania oznaczenia przygotowano 100 cm³ 4% wodnego roztworu preparatu, w szklanym cylindrze miarowym wyposażonym w perforowany krążek, trwale osadzony na końcu pręta. Pianę wytwarzano poprzez wykonanie 60 uderzeń w czasie 60 s. Objętość piany odczytywano bezpośrednio po jej wytworzeniu, następnie w odstępach jednocminutowych aż do 10 minut. Na podstawie tych pomiarów wyznaczano zdolność pianotwórczą i wskaźnik trwałości piany.

Zdolność pianotwórcza (ZP) – objętość piany wytworzonej, przez 100 ml wodnego roztworu ocenianego preparatu, o stężeniu 4%, odczytana po 10 s od momentu jej wytworzenia.

Wskaźnik trwałości piany (X) obliczano w procentach wg wzoru: $X = (V_2/V_1) \cdot 100\%$

gdzie:

V_1 – objętość piany zmierzona natychmiast po zakończeniu cyklu ubijania, ml

V_2 – objętość piany zmierzona po upływie 10 min, ml

Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z trzech niezależnych serii pomiarowych. Uzyskane wyniki zestawiano w tabelkach i przedstawiano na wykresach.

5.3.5. Efektywność nakładania i rozprowadzanie preparatów na czyszczonych powierzchniach

Efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów czyszczących jest ważnym wyróżnikiem ich jakości. Preparaty te powinny równomiernie rozprowadzać się po czyszczonej powierzchni. Metodyka została opracowana przez Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej Politechniki Radomskiej. Efektywność nakładania i rozprowadzania past, mleczek i proszków na czyszczonych powierzchniach oceniano w następujący sposób: przygotowywano gładką płytkę ceramiczną o wymiarach 15 cm x 15 cm i o chropowatości powierzchni ok. 0,36 μm . Powierzchnię płytki myto w wodnym roztworze detergentu i dodatkowo odtłuszczano alkoholem etylowym. Tak przygotowaną płytkę ustawiano w pozycji poziomej i przymocowano do podłoża. Następnie, na czystą i zwilżoną gąbkę o wymiarach 5 x 8 cm i grubości 2 cm, nakładano 4 g badanego preparatu, odważonego z dokładnością 0,01 g. Powierzchnię gąbki z naniesionym preparatem przykładano do powierzchni płytki ceramicznej. Następnie wykonano 5 kolistych ruchów, starając się, aby czyszczony obszar obejmował jak największą część powierzchni płytki. Następnie oszacowano efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów zgodnie z punktacją przedstawioną w Tab. 25. Pomiary powtarzano 3 – krotnie. Średnia wartość została zaokrąglona do liczb całkowitych.

Tab. 25. Ocena punktowa efektywności nakładania i rozprowadzania preparatu na powierzchni płytki ceramicznej

LICZBA PUNKTÓW	KRYTERIA OCENY
0	Preparat nie rozprowadza się po powierzchni.
1	Preparat rozmazuje się po powierzchni, większość pozostaje na gąbce.
2	Preparat równomiernie pokrywa powierzchnię.

5.3.6. Skuteczność usuwania zabrudzeń

Jedną z ważniejszych cech, jaką powinny charakteryzować się preparaty czyszczące jest wysoka skuteczność usuwania zabrudzeń. Podczas procesu czyszczenia cząstki ciała stałego, zawarte w preparacie ułatwiają „wzruszenie” zabrudzenia

i oderwanie jego fragmentów od podłoża. W konsekwencji ma to bezpośrednie przełożenie na szybkość i skuteczność usuwania zabrudzeń.

Skuteczność usuwania zabrudzeń badanych preparatów oceniano na podstawie zdolności preparatu do usuwania modelowego zabrudzenia z płytki ceramicznej. W tym celu przygotowano płytki ceramiczne o wymiarach 15 cm x 15 cm i o chropowatości powierzchni 0,36 μm . Powierzchnię płytki myto w wodnym roztworze detergentu i dodatkowo odtłuszczano alkoholem etylowym. Następnie przygotowano modelowe zabrudzenia.

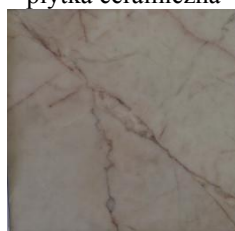
Do badań wytypowano dwa rodzaje zabrudzeń: I rodzaj – zaczerpnięto z normy PN – C – 77003 „Wyroby chemii gospodarczej – płynne środki do ręcznego mycia naczyń – wymagania i badania” [144] oraz II rodzaj – według testu, proponowanego przez IKW (Industrieverband Körperpflege – und Waschmittel) [145]. Zabrudzenia przygotowano bezpośrednio przed wykonaniem badań.

I rodzaj zabrudzenia powstał poprzez dokładne wymieszanie następujących składników: 34 g margaryny mlecznej, 34 g mąki pszennej, 20 g mleka w proszku, 7 g żółtek jaj kurzych oraz 50 g wody destylowanej. Następnie na powierzchnię jednej płytki наносzono 12 g zabrudzenia (odważonego z dokładnością 0,01 g), po czym równomiernie rozprowadzono je po całej powierzchni. Tak przygotowane płytki pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej (22°C) na 24 h. W przypadku wybranych preparatów postanowiono dodatkowo poddać czyszczeniu następujące powierzchnie: metalowe (płytki stalowe, chromowane, emaliowane), powierzchnie granitowe, marmurowe lastryko oraz tworzywo sztuczne. Przykładowe powierzchnie przed i po naniesieniu zabrudzenia przedstawiono w Tab.26.

Tab. 26. Przykładowe powierzchnie przed i po naniesieniu zabrudzenia



płytki ceramiczna



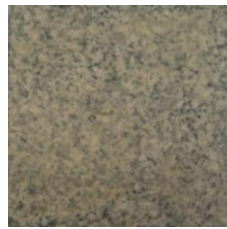
płytki ceramiczna zabrudzona



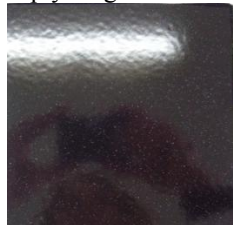
plytka marmurowa



plytka marmurowa zabrudzona



plytka granitowa



plytka granitowa zabrudzona



powierzchnia emaliowana



powierzchnia emaliowana zabrudzona



powierzchnia stalowa



powierzchnia stalowa zabrudzona



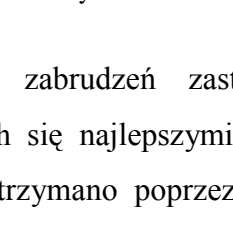
lastryko



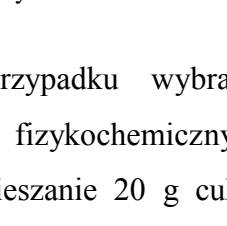
lastryko zabrudzone



tworzywo sztuczne



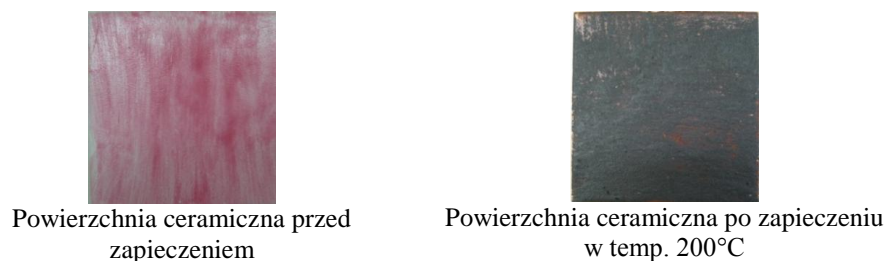
tworzywo sztuczne zabrudzone



II rodzaj zabrudzeń zastosowano w przypadku wybranych preparatów, charakteryzujących się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi. Zabrudzenie to otrzymano poprzez dokładne wymieszanie 20 g cukru, 100 g syropu malinowego i 20 g mąki pszennej (całość delikatnie podgrzewano do całkowitego rozpuszczenia się cukru). Na jedną płytkę наносono 3,4 g kompozycji i równomiernie rozprowadzano przy pomocy pędzla. Tak przygotowane płytki poddawane były sztucznemu starzeniu, polegającemu na przechowywaniu ich w cieplarni w 200°C przez 2 godziny. Następnie płytki wyjmowano i pozostawiono w temperaturze pokojowej przez

15 godzin. Przykładowe płytki ceramiczne po naniesieniu zabrudzenia oraz po zapieczeniu przedstawiono w Tab. 27.

Tab. 27. Przykładowe powierzchnie ceramiczne zabrudzone mieszanką syropów przed i po zapieczeniu



Przygotowane w ten sposób płytki poddawane były czyszczeniu. W tym celu na gąbkę o wymiarach 5 x 8 cm i grubości 2 cm nakładano odpowiednio 2 g pasty i 4 g wody destylowanej, 4 g mleczka i 2 g wody destylowanej, 2 g proszku i 6 g wody destylowanej, odważonych z dokładnością 0,01 g. Powierzchnię gąbki z naniesionym preparatem przykładano do środka powierzchni płytki ceramicznej i obciążano odważnikiem o masie 1 kg. Następnie wykonano 60 ruchów posuwisto – zwrotnych, od jednego do drugiego końca płytki. Po procesie czyszczenia płytkę spłukiwano bieżącą wodą i osuszano. Badanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie na podstawie wizualnej obserwacji, zgodnie z przyjętą skalą (Tab.28) oceniano efektywność czyszczenia. Każdy pomiar powtarzano 3 – krotnie. Średnią wartość zaokrąglano do liczb całkowitych.

Tab. 28. Skala punktowa zastosowana podczas badania efektywności czyszczenia

LICZBA PUNKTÓW	KRYTERIA OCENY
0 pkt	Brak widocznego oddziaływania preparatu na zabrudzenie;
1 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna usunięta warstwa zabrudzenia; ledwo dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia preparatów;
2 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna usunięta warstwa zabrudzenia; dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia preparatów;
3 pkt	Naruszona struktura zabrudzenia; widoczna choć niewyraźna usunięta warstwa zabrudzenia; dostrzegalny prześwit białej płytki w miejscu nałożenia próbek; ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 2cm) o niekoniecznie dobrej wyrazistości, zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
4 pkt	Struktura zabrudzenia została poważnie naruszona, bardzo wyraźny prześwit białej płytki, ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 2cm), zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
5 pkt	Struktura zabrudzenia została poważnie naruszona, bardzo wyraźny prześwit białej płytki, ewentualnie szeroki obszar usuniętego zabrudzenia (średnica około 4cm) charakteryzujący się dobrą wyrazistością, zabrudzenie nie zostało całkowicie usunięte;
6 pkt	W miejscu nałożenia preparatów zabrudzenie zostało całkowicie usunięte;

5.3.7. Test zgodności materiału

Test wykonano w celu oceny stanu powierzchni po kontakcie z preparatami czyszczącymi według metody opracowanej przez Stowarzyszenie Środków do Pielęgnacji Ciała i Piorących (IKW – Industriele Verband Körperpflege – und Waschmittel) [145]. Badaniu poddano wybrane środki czyszczące w formie: past, mleczek i proszków o najkorzystniejszych charakterystykach jakościowych

W celu sprawdzenia kompatybilności materiału z produktem należy nanieść 0,1g badanego preparatu bezpośrednio na uprzednio oczyszczone i wysuszone powierzchnie testowe. Naniesiony preparat pozostawia się bez pokrycia na czas 1h, w temperaturze 22°C. Nanoszone środki czyszczące powinny być nierozcieńczone. Testy przeprowadzono dla różnych materiałów, które występują w gospodarstwie domowym: ceramiczna, stalowa, stal pokryta chromem, emaliowana, granitowa, marmurowa lastryko oraz tworzywo sztuczne.

Po upływie wymaganego czasu (1h) produkty zostają zmyte wilgotną gąbką z powierzchni testowych. Po osuszeniu powierzchni testowych następuje ocena wizualna według następującego schematu:

- brak zmian powierzchni
- + mała zmiana powierzchni
- ++ wyraźna zmiana powierzchni
- +++ mocna zmiana powierzchni

5.3.8. Zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych

Istotnym elementem procesu czyszczenia zabrudzonych powierzchni jest zdolność preparatów do przeprowadzania, wypartych z powierzchni zanieczyszczeń tłuszczowych, w formę emulsji. Zapobiega to ponownemu osadzeniu się zabrudzeń na oczyszczonych powierzchniach.

Badanie zdolności emulgowania zabrudzenia tłuszczowego zastosowano wyłącznie dla mleczek czyszczących i wykonywano według metodyki, opracowanej przez Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej Politechniki Radomskiej na bazie normy PN – C – 77003. Testy przeprowadzano w następujący sposób: 1,7 ; 1,8 g oleju rzepakowego, zabarwionego czerwienią sudanową, ucierano przez 5 minut z 2 g badanego mlecza. Następnie powstałą mieszaninę przenoszono ilościowo do kolby pomiarowej o objętości 250 cm³ i uzupełniano do kreski wodą. Całość intensywnie wstrząsano przez okres 5 minut

(obroty kolby o 180°). Powstałą emulsję umieszczano w cieplarni (45°C) na 30 minut, a po tym czasie dokonywano obserwacji emulsji. Na podstawie zmian zachodzących w emulsjach, poszczególne preparaty oceniano w systemie punktowym (Tab. 29). Każdy pomiar powtarzano 3 – krotnie. Średni wynik przedstawiono w liczbach całkowitych.

Tab. 29. Klasyfikacja punktowa emulsji wytworzonych przez badane preparaty czyszczące

LICZBA PUNKTÓW	ZMIANY W WYGLĄDZIE EMULSJI PO 30 MINUTACH W TEMPERATURZE 45°C
0 pkt	Wydzielenie się wyraźnych kropeł lub warstwy klarownego oleju w szyjce kolbki.
1 pkt	Wyraźna (o grubości powyżej 5 mm) obwódka zemulgowanego oleju w szyjce kolbki.
2 pkt	Wyraźna (o grubości powyżej 3 - 5 mm) obwódka zemulgowanego oleju w szyjce kolbki.
3 pkt	Wyraźna (o grubości powyżej 1 - 3 mm) obwódka zemulgowanego oleju w szyjce kolbki.
4 pkt	Wyraźna (o grubości poniżej 1 mm) obwódka zemulgowanego oleju w szyjce kolbki.
5 pkt	Słabo dostrzegalna obwódka w szyjce kolbki, emulsja niejednorodna w fazie objętościowej (widoczny początek śmietanowania emulsji).
6 pkt	Brak obwódki w szyjce kolbki, emulsja jednorodna.

5.3.9. Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Istotną cechą stanowiącą o jakości danego produktu chemii gospodarczej jest ograniczone działanie niszczące czyszczone powierzchnie.

Analizowano zmiany chropowatości, określanej parametrem R_a i połysku powierzchni płytek, po procesie czyszczenia z wykorzystaniem opracowanych preparatów. Śledzenie takich zmian przed i po czyszczeniu, pozwala na ocenę działania niszczącego poszczególnych preparatów.

Czyszczenie płytek przebiegało w analogiczny sposób jak w przypadku oceny efektywności działania preparatów, z tą różnicą, że na płytki nie nanoszono zabrudzeń. Istotą badania jest wyeksponowanie oddziaływania preparatu na powierzchnię materiału, z którego wykonane są elementy w gospodarstwie domowym. Po czyszczeniu płytki płukano pod bieżącą wodą i osuszano.

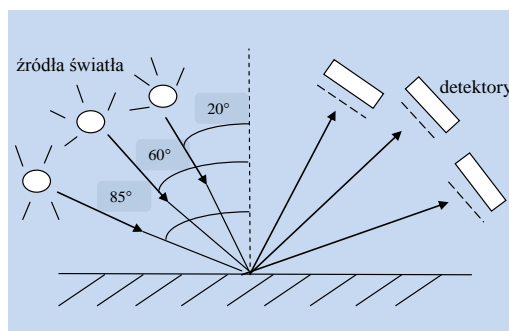
Pomiar chropowatości prowadzono z wykorzystaniem profilometru TOPO L50 produkcji Instytutu Zaawansowanych Technologii Wytwarzania – IOS w Krakowie (Rys. 25). Jest to urządzenie wyposażone w elektroniczny zespół pomiarowo – sterujący. Czujnik pomiarowy przyrządu przemieszczany jest wzdłuż badanej powierzchni za pomocą zespołu przesuwu. Ostrze czujnika pomiarowego podczas przesuwu po mierzonej powierzchni wykonuje ruchy pionowe wymuszone przez profil powierzchni. Tak zebrane dane przekazywane są do komputera. Pomiaru pozwalają na określenie zmian topografii badanej powierzchni: profilu oraz chropowatości powierzchni.



Rys. 25. Profilometr TOPO L50

Badano chropowatość (R_a) powierzchni poddanej działaniu środka czyszczącego. Jako punkt odniesienia stosowano płytkę nie poddaną czyszczeniu. Mierzoną wielkością, charakteryzującą chropowatość, była średnia arytmetyczna odchylenia profilu od linii średniej (R_a).

Do oceny połysku powierzchni wykorzystywano połyskomierz ZGM 1120 firmy ZEHNTNER. Istota działania aparatu polega na skierowaniu na powierzchnię próbki wiązki światła (pod odpowiednim kątem i o określonym natężeniu), a następnie na pomiarze natężenia światła odbitego (Rys. 26).



Rys. 26. Geometria pomiaru

Pomiary prowadzono dla kątów: 20° , 60° , 85° . Uzyskane wyniki przetwarzane są na odpowiednie wartości połysku, których miarą jest jednostka GU. Uzyskane wyniki są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych pomiarów.

Pomiary chropowatości (R_a) i połysku prowadzone były w temperaturze pokojowej, w pięciu losowo wybranych miejscach płytki. Każdy pomiar powtarzano 3 – krotnie. Na wykresach przedstawione są wartości uśrednione.

5.3.10. Działanie wysuszające środków czyszczących

Preparaty do czyszczenia twardych powierzchni mogą negatywnie wpływać na skórę rąk, nadmiernie ją wysuszając. Dlatego też dokonano pomiaru stopnia nawilżenia skóry, wykorzystując Corneometer typu CM 825 (Rys. 27). Metoda pomiaru polega

na pomiarze pojemności elektrycznej skóry. Mierzona wielkość zależy od zawartości wody w naskórku.



Rys. 27. Corneometer CM 825

Procedura pomiarowa:

Pomiaru za pomocą Corneometer typu CM 825 dokonuje się w temperaturze 20°C, przy wilgotności 50%. Przed pomiarem osoby badane powinny być zrelaksowane, ponieważ stres emocjonalny lub wysiłek fizyczny może mieć wpływ na wyniki stopnia nawilżenia. W celu uzyskania porównywalnych wyników ważnym jest także, aby sondę przykładać do skóry z jednakowym naciskiem.

Na powierzchni przedramienia lewej ręki u 5 osób zaznaczono pola o długości 4cm/4cm. Następnie za pomocą sondy wykonano pomiary stopnia nawilżenia skóry przed naniesieniem (obszar kontrolny) oraz po naniesieniu 0,5 g badanych preparatów. Pomiary wykonywano bezpośrednio po nałożeniu oraz po 1h, 2h i 3h od nałożenia preparatu.

5.4. Analiza statystyczna wyników badań

Z uwagi, iż rozkład wyników pomiarowych jest rozkładem zmiennej nieciągłej, analizę statystyczną przeprowadzono za pomocą metody eliminacji dwóch skrajnych podejrzanych wyników (test R/σ), relatywnie jednego podejzranego wyniku (test Dixona, tzw. metoda rozstępu). Błąd pomiaru podawano jako współczynnik zmienności odchylenia standardowego średniej arytmetycznej w procentach.

5.5. Analiza sensoryczna

Obok laboratoryjnych metod określania wyróżników jakości preparatów chemii gospodarczej, istotną rolę odgrywają badania sensoryczne. Obecnie analiza sensoryczna jest jedną z najdynamiczniej rozwijających się metod oceny preparatów chemii gospodarczej. Jest to ocena jakości wykonywana przy pomocy zmysłów z zastosowaniem metod oraz warunków zapewniających dokładność i powtarzalność wyników. Badania sensoryczne polegają na ocenie subiektywnych „odczuć” użytkowników względem badanego preparatu. Stanowią one decydujące kryterium rozwoju produktu, kontroli

jakości i akceptacji konsumentów. Metoda ta wpływa na podniesienie konkurencyjności produktów w wyniku podwyższenia jego atrakcyjności jak również pomaga przy wyborze preparatu o najwyższej jakości z grupy oferowanych. Produkty o najwyższej jakości sensorycznej, czyli te produkty, które są najbardziej akceptowalne przez konsumentów, zapewnią rynkowy sukces.

Badania sensoryczne są badaniami umożliwiającymi porównywanie właściwości użytkowych różnych preparatów. W tym celu poddaje się ocenie szereg parametrów. Każdy parametr oraz metoda jego oceny są ściśle zdefiniowane. Aby zminimalizować subiektywizm oceny, każdy z parametrów oceniany jest w skali liczbowej. Końcowym wynikiem jest średnia ocen uzyskanych od kilkunastu probantów [146 – 149].

W ocenie sensorycznej przeprowadzonej metodą skalowania na skali trzypunktowej (0 – 2 pkt.) sporządzonych preparatów w formie: past, mleczek i proszków oraz ich odpowiedników handlowych wzięło udział 20 osób. Dobór parametrów sensorycznych dokonano w oparciu o dane literaturowe [146 – 149] oraz obowiązujące normy [150 – 153]. Ze względu na wysoką rozdzielczość metody, średnią wartość zaokrąglono do dziesiątej części całości. Kryteria oraz skalę oceny sensorycznej preparatów przedstawiono w Tab. 30.

Tab. 30. Ocena sensoryczna

Parametr	Definicja	Opis procedury badawczej	Ocena	
zapach	Określa zapach preparatów do czyszczenia twardych powierzchni	50cm ³ preparatu umieścić w zlewce. Oceniać zapach trzymając naczynie w odległości ok. 5-10 cm od nosa.	2	Intensywny zapach
			1	Delikatnie wyczuwalny zapach
			0	Brak wyczuwalnego zapachu
barwa	Określa barwę danego preparatu	50cm ³ preparatu umieścić w zlewce. Oceniać preparat w świetle dziennym	2	Barwa całkowicie współgrająca z zapachem preparatu
			1	Barwa współgrająca w niewielkim stopniu z zapachem preparatu
			0	Barwa niewspółgrająca z zapachem preparatu
przyczepność	Określa możliwość pobrania preparatu za pomocą gąbki	Ok. 20 ml preparatu, pobrać za pomocą gąbki. Preparat o dobrej przyczepności łatwo się nabiera, nie spływa, nie rozlewa się.	2	Preparat łatwo jest pobierany, nie spływa z gąbki lecz utrzymuje się na niej
			1	Preparat jest właściwie pobierany, ale widoczne jest powolne spływanie w przypadku zbyt rzadkiej konsystencji lub oderwanie preparatu od gąbki w przypadku zbyt gęstej konsystencji
			0	Preparatu nie można pobrać, ponieważ jest zbyt rzadki lub zbyt gęsty
konsystencja	Określa gęstość oraz spójność poszczególnych składników	Na stole postawić 50 ml zlewkę z ok. 20 ml preparatu, swobodnie zanurzyć palec w preparacie pod kątem ok. 60° i szybko wyciągnąć.	2	Swobodne zanurzenie palca pod kątem 60° w badanym preparacie, powoduje odkształcenie preparatu, które zanika powoli w czasie kilkunastu sekund
			1	Swobodne zanurzenie palca pod kątem 60° w badanym preparacie, powoduje odkształcenie preparatu, które zanika powoli w czasie kilku sekund
			0	Swobodne zanurzenie palca pod kątem 60° w badanym preparacie, powoduje odkształcenie preparatu które zanika natychmiast po wyjęciu palca lub nie zanika w ogóle
jednolitość	Preparat powinien być jednorodny, o gładkiej powierzchni, bez widocznych pęcherzyków powietrza i grudek na powierzchni i w objętości	Ocenic gładkość i jednolitość powierzchni w zlewce, następnie nanieść 0,5 ml preparatu na gąbkę i rozsmarować ruchem kolistym na powierzchni, oceniając obecność grudek, pęcherzyków powietrza itp.	2	Jednolitość bardzo dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek oraz pęcherzyków powietrza
			1	Jednolitość dobra, brak widocznych lub wyczuwalnych grudek, dopuszczalne pęcherzyki powietrza
			0	Preparat niejednolity lub/i grudkowaty, zapowietrzony
rozprowadzanie	Określa zdolność preparatu do rozprowadzania po czyszczonej powierzchni	Nanieść 0,5 ml badanego preparatu na gąbkę, rozprowadzić na powierzchni. Ocenic zdolność preparatu do rozprowadzania po czyszczonej powierzchni	2	Preparat doskonale rozprowadza się, pokrywa całą powierzchnię
			1	Preparat rozprowadza się, ale nie pokrywa całej powierzchni
			0	Preparat nie rozprowadza się, jest zbyt gęsty lub zbyt rzadki

IV WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

5.6. Właściwości fizykochemiczne mikrosfery i gliceryny jako determinanty określające możliwość ich zastosowania w preparatach chemii gospodarczej

Mikrosfera dotychczas nie była stosowana jako ścierniwo w preparatach chemii gospodarczej. Koniecznym było zatem wykonanie jej badań fizykochemicznych. Właściwości mikrosfery mogą zależeć od procesu technologicznego spalania węgla i pozyskiwania mikrosfery z popiołów. Aby można było stwierdzić możliwość wprowadzenia do preparatów chemii gospodarczej mikrosfery, należy na początku przeanalizować właściwości powszechnie stosowanych ścierniw w tego typu formulacjach.

Gliceryna farmaceutyczna wykorzystywana jest powszechnie w preparatach chemii gospodarczej. W celu wykazania możliwości zastosowania gliceryny technicznej w preparatach czyszczących dokonano oceny jej właściwości fizykochemicznych i porównano je z właściwościami gliceryny farmaceutycznej.

5.6.1. Mikrosfera i inne ścierniwa stosowane w preparatach handlowych

Ścierniwa stosowane w produktach handlowych

W celu zbadania składu chemicznego powszechnie stosowanych ścierniw w preparatach handlowych wyodrębniono fazy stałe z przykładowych handlowych środków czyszczących w formie: past (SH1, SH2, SH3), mleczek (MH1, MH2, MH3) i proszków (PH1, PH2, PH3). Charakterystyka zastosowanych produktów handlowych przedstawiona jest w Rozdz.4.2. Rozcieńczone preparaty poddano procesowi wielokrotnego wirowania, za pomocą wirówki typu MPW – 2 (2500 obr./min, 3min.), wodę zlewano, osad ponownie rozcieńczano wodą destylowaną. Proces prowadzono do momentu aż uzyskano klarowne roztwory oraz brak piany. Następnie czystą fazę stałą poddano procesowi suszenia.

Po wyodrębnieniu fazy stałej obliczono jej zawartość w preparatach handlowych (stężenie wagowe). Uzyskane rezultaty zestawiono w Tab. 31.

Tab. 31. Zawartość fazy stałej w handlowych preparatach czyszczących

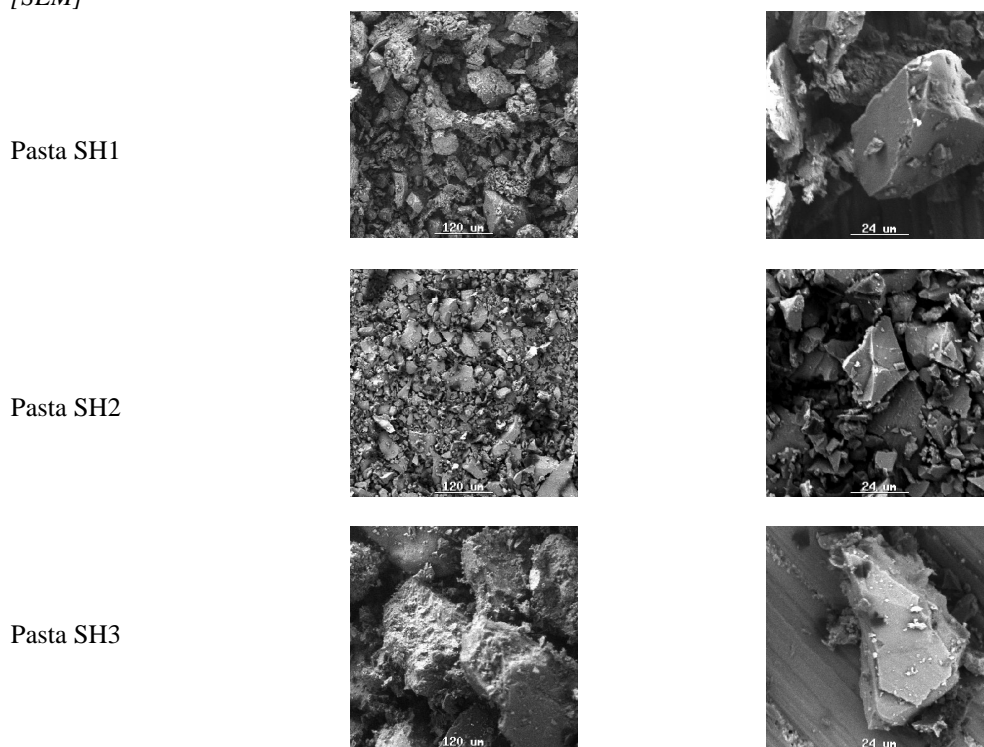
Preparat handlowy		Stężenie ścierniwa [%]
Pasty	SH1	63,6
	SH2	76,4
	SH3	48,2
Mleczka	MH1	24,6
	MH2	11,8
	MH3	21,0
Proszki	PH1	80,4
	PH2	73,2
	PH3	83,6

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zawartość procentowa ścierniwa w pastach, mleczkach oraz proszkach wynosi odpowiednio: 48,2 – 76,4; 11,8 – 68,2; 73,2 – 83,6 %. Powyższe wyniki uwzględniono przy opracowywaniu, receptur past, mleczek i proszków z mikrosferą.

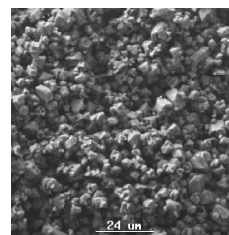
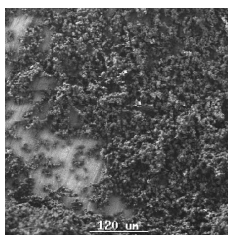
W sposób jakościowy uziarnienie poszczególnych ścierniw analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.1.1. Wykorzystano mikroskop S 2460N firmy Hitachi.

Uzyskane zdjęcia sproszkowanych ścierniw z elektronowego mikroskopu skaningowego przedstawiono w Tab. 32.

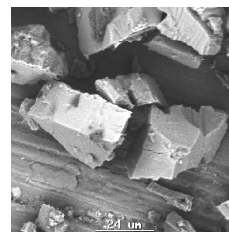
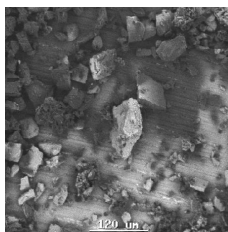
Tab. 32. Zdjęcia faz stałych wyodrębnionych z produktów handlowych. Skaningowy mikroskop elektronowy [SEM]



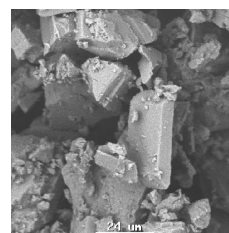
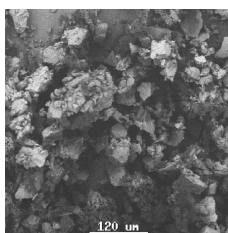
Mleczko MH1



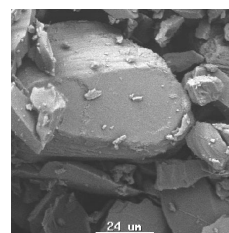
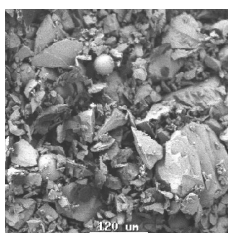
Mleczko MH2



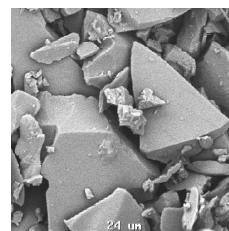
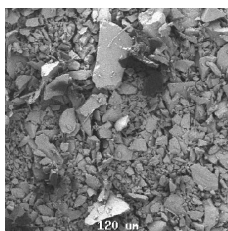
Mleczko MH3



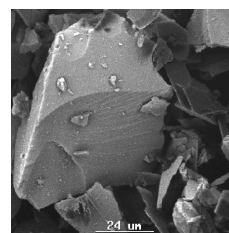
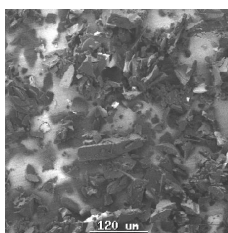
Proszek PH1



Proszek PH2

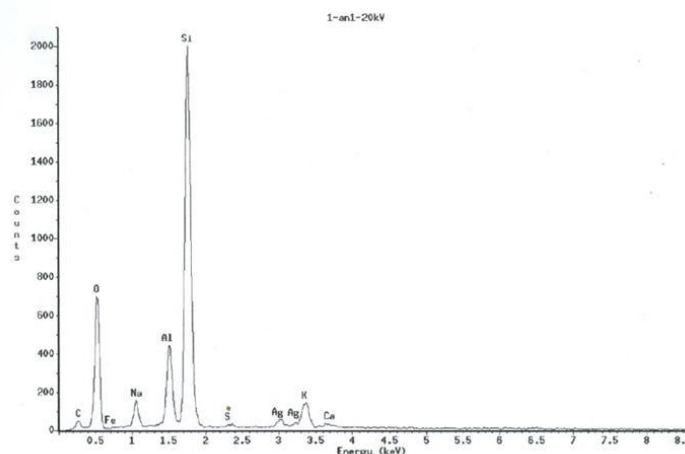


Proszek PH3



Na podstawie zdjęć zamieszczonych w Tab. 32 stwierdzono, że wszystkie wyodrębnione z preparatów handlowych: past, mleczek i proszków ścierniwa charakteryzują się ostrymi kształtami. Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ ostre krawędzie mogą powodować uszkodzenie czyszczonych powierzchni.

Skład pierwiastków wchodzących w skład fazy stałej identyfikowanego w oparciu o widma charakterystyczne promieniowania X. Analizę składu chemicznego przeprowadzono w celu potwierdzenia lub zidentyfikowania obecności ścierniwa wskazanego na etykiecie. Przykładową analizę składu chemicznego preparatów handlowych zobrazowano na Rys. 28.



Rys. 28 Widmo promieniowania rentgenowskiego fazy stałej wyodrębnionej z pasty handlowej nr 1

Uzyskane rezultaty przedstawiono w Tab. 33 – 41.

Tab. 33. Faza stała z pasty handlowej SH1

Związek	% wag.
Tlen (O)	49,61 – 50,36
Krzem (Si)	18,10 – 19,67
Glin (Al)	4,12 – 4,35
Potas (K)	1,45 – 1,97
Żelazo (Fe)	0 – 0,11
Sód (Na)	3,37 – 3,85
Magnez (Mg)	0 – 0,06
Wapń (Ca)	0,06 – 0,018
Chlor (Cl)	0 – 0,03
Siarka (S)	0,08 – 0,22
Węgiel (C)	17,64 – 18,92

Na etykiecie badanej pasty nie podano nazwy fazy stałej. Analiza składu chemicznego wykonana za pomocą mikroskopu skaningowego wykazała, że podstawowymi składnikami ścierniwa były tlenki krzemu i aluminium.

Tab. 34. Faza stała z pasty handlowej SH2

Związek	% wag.
Tlen (O)	50,49 – 51,35
Krzem (Si)	20,67 – 39,89
Potas (K)	0 – 0,07
Żelazo (Fe)	0 – 0,15
Sód (Na)	0 – 0,37
Magnez (Mg)	0 – 0,10
Wapń (Ca)	0,01 – 0,14
Chlor (Cl)	0 – 0,28
Węgiel (C)	0 – 20,2

Pasta SH2 według etykiety na opakowaniu zawiera jako ścierniwo piasek szklarski. Przeprowadzone badania potwierdzają obecność tlenku krzemu.

Tab. 35. Faza stała z pasty handlowej SH3

Związek	% wag.
Tlen (O)	50,51 – 52,63
Krzem (Si)	20,91 – 22,67
Glin (Al)	3,58 – 4,63
Potas (K)	1,58 – 2,80
Żelazo (Fe)	0 – 0,10
Sód (Na)	1,99 – 3,35
Magnez (Mg)	0 – 0,06
Wapń (Ca)	0,10 – 0,17
Węgiel (C)	16,52 – 17,48

Analiza składu chemicznego ścierniwa z pasty SH3 pozwoliła na stwierdzenie, że jako materiał ścierny został użyty tlenek krzemu.

Tab. 36. Faza stała z mlecza handlowego MH1

Związek	% wag.
Tlen (O)	34,99 – 37,69
Krzem (Si)	0 – 0,10
Glin (Al)	0 – 0,01
Żelazo (Fe)	0 – 0,08
Sód (Na)	0 – 0,24
Wapń (Ca)	36,98 – 40,53
Chlor (Cl)	0 – 0,15
Fosfor (P)	0,17 – 0,26
Węgiel (C)	21,75 – 24,12

Na podstawie analizy chemicznej ścierniwa mlecza MH1 udokumentowano, obecność dolomitu (mączka marmurowa) jako ścierniwa.

Tab. 37. Faza stała z mlecza handlowego MH2

Związek	% wag.
Tlen (O)	45,25 – 46,78
Krzem (Si)	0,47 – 0,57
Glin (Al)	0,06 – 0,14
Potas (K)	0 – 0,03
Żelazo (Fe)	0 – 0,10
Magnez (Mg)	6,12 – 6,32
Wapń (Ca)	14,02 – 14,78
Chlor (Cl)	0 – 0,01
Siarka (S)	0 – 0,05
Węgiel (C)	29,28 – 31,23

Analiza składu chemicznego wykazała, że podobnie jak w przypadku mlecza MH1, jako ścierniwo zastosowano dolomit.

Tab. 38. Faza stała z mlecza handlowego MH3

Związek	% wag.
Tlen (O)	40,34 – 41,51
Krzem (Si)	0,20 – 0,24
Glin (Al)	0,05 – 0,09
Fosfor (P)	0,10 – 0,12
Żelazo (Fe)	0 – 0,03
Sód (Na)	0 – 0,09
Magnez (Mg)	0,51 – 0,68
Wapń (Ca)	24,6 – 24,76
Chlor (Cl)	0,01 – 0,04
Siarka (S)	0 – 0,03
Węgiel (C)	29,10 – 30,29

Jako ścierniwo w mleczu MH3 użyto węglanu wapnia (kalcytu).

Tab. 39. Faza stała z proszku handlowego PH1

Związek	% wag.
Tlen (O)	45,88 – 47,61
Krzem (Si)	12,04 – 13,20
Glin (Al)	0,08 – 0,16
Potas (K)	0,01 – 0,12
Żelazo (Fe)	0 – 0,13
Sód (Na)	6,41 – 6,86
Magnez (Mg)	2,50 – 2,96
Wapń (Ca)	6,66 – 7,01
Chlor (Cl)	0 – 0,03
Siarka (S)	0 – 0,08
Fosfor (P)	0,08 – 0,16
Węgiel (C)	20,43 – 21,54

Analiza pierwiastkowa wskazuje, że materiał ścierny użyty w proszku PH1 to dolomit.

Tab. 40. Faza stała z proszku handlowego PH2

Związek	% wag.
Tlen (O)	43,08 – 47,18
Krzem (Si)	13,44 – 14,96
Glin (Al)	0,05 – 0,24
Potas (K)	0 – 0,11
Żelazo (Fe)	0 – 0,01
Sód (Na)	6,38 – 7,26
Magnez (Mg)	2,14 – 2,51
Wapń (Ca)	6,10 – 7,15
Chlor (Cl)	0,07 – 0,10
Siarka (S)	0 – 0,08
Fosfor (P)	0,03 – 0,29
Węgiel (C)	18,59 – 21,41

Skład fazy stałej w proszku PH2 to dolomit oraz tlenek krzemu.

Tab. 41. Faza stała z proszku handlowego PH3

Związek	% wag.
Tlen (O)	43,89 – 47,65
Krzem (Si)	11,98 – 14,01
Glin (Al)	0,12 – 0,19
Potas (K)	0 – 0,04
Żelazo (Fe)	0 – 0,22
Sód (Na)	5,57 – 6,90
Magnez (Mg)	2,35 – 2,99
Wapń (Ca)	6,58 – 7,50
Chlor (Cl)	0 – 0,05
Siarka (S)	0,01 – 0,09
Fosfor (P)	0,01 – 0,11
Węgiel (C)	20,21 – 21,62

Jako ścierniwo w proszku PH3 użyto dolomitu oraz tlenku krzemu.

Mikrosfera

Do badań wykorzystywano mikrosferę z Elektrowni „Kozienice” S.A. z różnych etapów jej uszlachetniania.

Mikrosfera surowa. Została pobrana bezpośrednio ze składowiska popiołu – żużli. Nie była ona oczyszczona. Zmierzone pH eluatu wynosiło 8,0.

Mikrosfera z osadnika. Mikrosfera została przetransportowana rurociągiem (transport wodny) ze składowiska popiołu – żużli do osadnika wypełnionego wodą. Mikrosfera tworzy na powierzchni wody względnie grubą warstwę, z której pobrano próbkę do oczyszczania. Poddano ją, podobnie jak mikrosferę surową, oczyszczaniu przez płukanie, a następnie suszono. Zaobserwowano zmianę barwy na jaśniejszą i spadek wartości pH od 7,8 do 7,5.

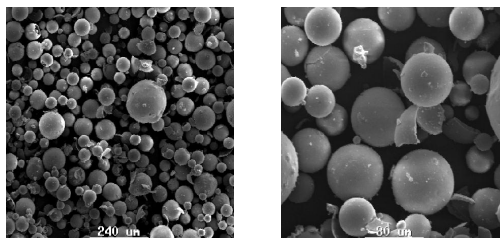
Produkt handlowy firmy „ZUMiR”. Jest to produkt oczyszczony i osuszony zgodnie z technologią stosowaną przez firmę. Sprzedawany jest w postaci jasno-szarego proszku. Zmierzone pH eluatu wynosi 7,6. Mikrosferę handlową także poddano oczyszczaniu przez płukanie, a następnie suszono. Nie zaobserwowano istotnych zmian w barwie i pH.

Mikrosfera oczyszczona. Mikrosferę surową poddano procesowi oczyszczania poprzez 3 krotne płukanie w roztworze ZPC. Po płukaniu mikrosferę suszono w temperaturze 80 – 90°C, aż do uzyskania stałej masy. Po kolejnych płukaniach następowała zmiana barwy na jaśniejszą, a także zmniejszyła się liczba uszkodzonych kuleczek. Wartość pH eluatu z oczyszczonej mikrosfery wynosiła 7,5.

Reasumując, ze względu na stopień oczyszczenia, jako surowiec do środków czyszczących zaleca się stosować produkt handlowy. W przypadku produktu surowego należy poddać go oczyszczaniu przez płukanie w roztworze ZPC, co nie jest kłopotliwe i kosztowne. Ze względu na powtarzalność wyników do badań wykorzystywano mikrosferę oczyszczoną w laboratorium.

Mikrosferę analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wykorzystano mikroskop S 2460N firmy Hitachi. Skład pierwiastków mikrosfery identyfikowanego w oparciu o widma charakterystyczne promieniowania X.

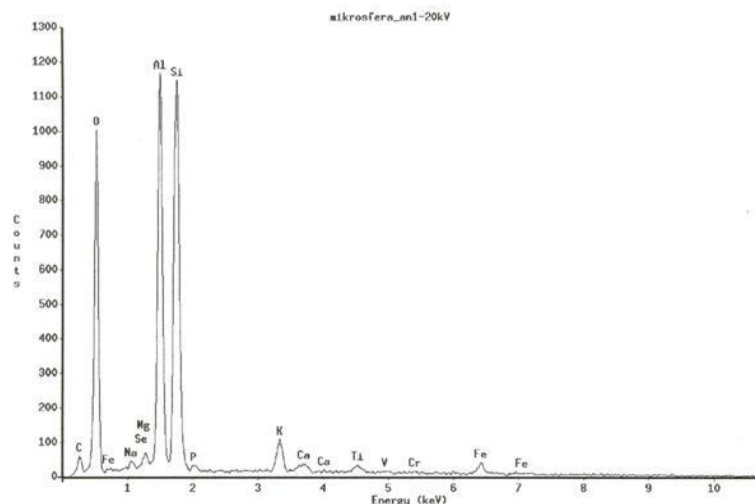
W mikrosferze surowej obserwowano różne wtrącenia nieorganiczne. Mikrosfera handlowa i oczyszczona w laboratorium pozbawiona była wtrąceń a jej obraz został przedstawiony na Rys. 29.



Rys. 29. Cząstki mikrosfery. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

Kształt kulisty cząstek mikrosfery (Rys. 29.) sprawia, że przewidywalne jest niewielkie zniszczenie powierzchni w czasie ich czyszczenia.

Analiza charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (Rys. 30) pozwala w przybliżeniu określić skład pierwiastkowy, który przedstawiono w Tab. 42.



Rys. 30 Widmo promieniowania rentgenowskiego mikrosfery

Tab. 42. Skład chemiczny cząstek mikrosfery

Związek	% wag.
Tlen (O)	47,68 – 56,03
Krzem (Si)	9,13 – 12,57
Glin (Al)	8,16 – 13,07
Potas (K)	1,03 – 1,73
Żelazo (Fe)	0,85 – 1,32
Sód (Na)	0,37 – 0,45
Magnez (Mg)	0,33 – 0,42
Tytan (Ti)	0,31 – 0,83
Wapń (Ca)	0,11 – 0,33
Węgiel (C)	0,05 – 0,1

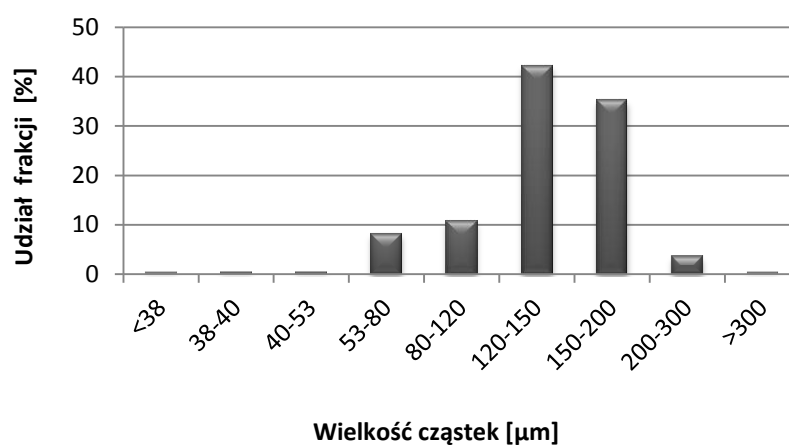
Głównymi pierwiastkami, występującymi w mikrosferze są: tlen, krzem oraz glin, a w śladowych ilościach: wapń (Ca), chrom (Cr), wanad (V), fosfor (P) oraz selen (Se). Obecność tlenu oraz szeregu metali w tym głównie glinu i krzemu w mniejszych ilościach wapnia, żelaza, wskazuje, że podstawowymi składnikami mikrosfery są tlenki metali.

Ponieważ założono badanie wpływu wielkości uziarnień na wyznaczone właściwości fizykochemiczne i użytkowe dokonano rozdzielenia mikrosfery na frakcje. Analizę sitową przeprowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.1.2. Wykorzystano zestaw sit o średnicach oczek przedstawionych w Tab. 43 w której podano także masę przesiewów, wyznaczoną w gramach i procentach wagowych.

Tab. 43. Analiza sitowa

Średnica oczka [μm]	Przesiew	
	[g]	[%]
300	0,16	0,16
200	3,57	3,57
150	35,04	35,04
120	42,10	42,10
80	10,70	10,70
75	0,41	0,41
53	7,69	7,69
40	0,12	0,12
38	0,16	0,16
<38	0,05	0,05

Na Rys. 31 przedstawiono ilustrację graficzną tych wyników.



Rys. 31. Rozkład wielkości ziaren mikrosfery

Z analizy wyników zamieszczonych w Tab. 43 i na Rys. 31 wynika, że największy jest udział frakcji 120 – 150 μm i 150 – 200 μm . Do badań wybrano dwie frakcje o średnicach: 120 – 150 μm i 150 – 200 μm oraz mikrosferę niefrakcjonowaną. Przeprowadzono badania skuteczności usuwania zabrudzeń dla 3 rodzajów mikrosfery, która pełniła rolę ścierniwa w modelowych: pastach, mleczkach i proszkach. Praktycznie nie stwierdzono wpływu granulacji mikrosfery na skuteczność usuwania zabrudzeń, dlatego do dalszych badań zastosowano niefrakcjonowaną mikrosferę.

5.6.2. Gliceryna

Zaprezentowano wyniki badań właściwości fizykochemicznych gliceryny farmaceutycznej (99,5%) oraz gliceryny technicznej. Celem tych badań było porównanie właściwości obydwu rodzajów gliceryny oraz wykazanie możliwości zastosowania gliceryny odpadowej w preparatach chemii gospodarczej.

Napięcie powierzchniowe

Pomiary napięcia powierzchniowego metodą odrywanego pierścienia wykonywano za pomocą Tensjometru TD 1C firmy LAUDA. Zasada pomiaru napięcia powierzchniowego polega na pomiarze siły z jaką odrywany jest pierścień od powierzchni badanej cieczy (Rozdz. 5.1.3). Uzyskane rezultaty przedstawiono w Tab.44.

Tab. 44. Napięcie powierzchniowe gliceryny farmaceutycznej i odpadowej

Rodzaj gliceryny	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Gliceryna farmaceutyczna	63,5
Gliceryna odpadowa	56,8

Napięcie powierzchniowe gliceryny odpadowej jest o ok.10% niższe niż uzyskane dla gliceryny farmaceutycznej. Jest to korzystne ze względu na większą aktywność powierzchniową gliceryny odpadowej.

Gęstość

Pomiary gęstości dokonano za pomocą piknometru zgodnie z opisem podanym w Rozdz. 5.1.4. Gęstość wyliczono ze wzoru:

$$d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} d^T \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Uzyskane rezultaty przedstawiono w Tab. 45.

Tab. 45. Gęstość gliceryny farmaceutycznej i odpadowej

Rodzaj gliceryny	Gęstość [g/cm ³]
Gliceryna farmaceutyczna	1,26
Gliceryna odpadowa	1,26

Na podstawie przeprowadzonego pomiaru gęstości, uzyskano dla gliceryny farmaceutycznej i technicznej jednakowy wynik – 1,26 g/cm³.

Lepkość kinematyczna

Pomiaru lepkości kinematycznej (ν) dokonano zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.1.5, a wartość ν wyliczono na podstawie poniższej zależności:

$$\nu = k \cdot \tau$$

gdzie:

k – stała kapilary [mm^2/s^2],

τ – średnia arytmetyczna czasu przepływu badanego roztworu [s],

v – lepkość kinematyczna [mm^2/s].

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 46.

Tab. 46. *Lepkość kinematyczna gliceryny farmaceutycznej i odpadowej*

Rodzaj gliceryny	Lepkość kinematyczna [mm^2/s]
Gliceryna farmaceutyczna	1380
Gliceryna odpadowa	899

Znaczne różnice zaobserwowano w lepkości kinematycznej. Gliceryna odpadowa charakteryzuje się niższą lepkością kinematyczną – 899 mm^2/s , w porównaniu do gliceryny farmaceutycznej, której lepkość wynosi 1379,5 mm^2/s .

Na podstawie wyników lepkości kinematycznej i gęstości obliczono lepkość dynamiczną (Tab. 47).

Tab. 47. *Lepkość dynamiczna gliceryny farmaceutycznej i odpadowej*

Rodzaj gliceryny	Lepkość dynamiczna [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]
Gliceryna farmaceutyczna	1408
Gliceryna odpadowa	1097

Lepkość gliceryny odpadowej wyniosła 1097 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, natomiast farmaceutycznej 1408 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

pH

Pomiar pH wykonano za pomocą wodoszczelnego pH – metru CP-411 firmy ELMETRON (metoda opisana w Rozdz. 5.1.6). Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 48.

Tab. 48. *pH gliceryny farmaceutycznej i odpadowej*

Badana substancja	pH
Gliceryna farmaceutyczna	5,37
Gliceryna odpadowa	5,51

Wartość pH gliceryny farmaceutycznej i odpadowej były porównywalne i wynosiły odpowiednio: 5,37 i 5,51.

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych badań fizykochemicznych stwierdzono, że można wprowadzić glicerynę odpadową do receptur preparatów czyszczących jako substancję nawilżającą. Substancja ta wykazuje porównywalne właściwości fizykochemiczne w stosunku do gliceryny farmaceutycznej.

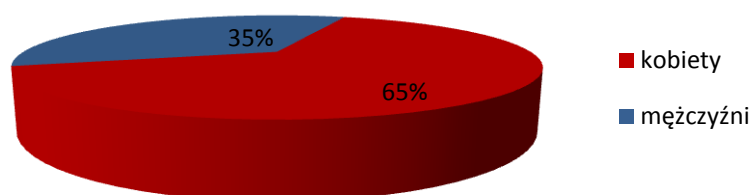
5.7. Zachowanie konsumentów środków czystości w świetle badań ankietowych

W celu poznania wymagań, jakie stawiają środkom czyszczącym konsumenci, przeprowadzono badania ankietowe. Szczególną uwagę zwrócono na najważniejsze właściwości środków czyszczących, wytypowane na podstawie danych literaturowych (Rozdz.1).

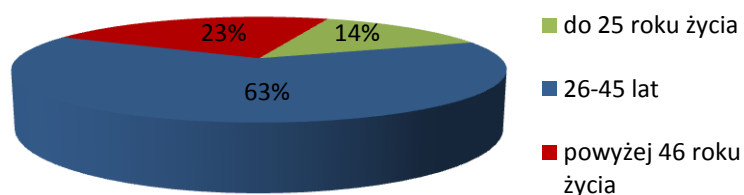
Charakterystyka grupy respondentów biorących udział w ankiecie

Przebadana grupa konsumentów składała się z 300 osób, 195 kobiet i 105 mężczyzn w różnym wieku. Ankietę została przeprowadzona zimą 2010 roku w Radomiu.

Na Rys. 32 – 34 przedstawiono charakterystykę grupy respondentów.

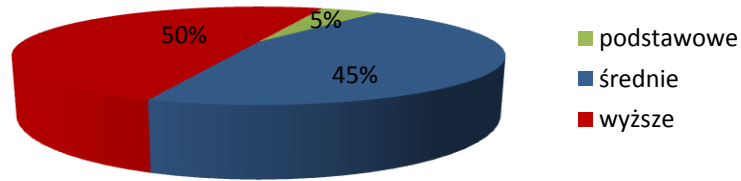


Rys. 32. Skład przebadanej grupy konsumentów



Rys. 33. Wiek przebadanej grupy konsumentów

Do przebadanej grupy respondentów należało 65% kobiet oraz 35% mężczyzn, przy czym 14% stanowiły osoby do 25 roku życia, 23% osoby powyżej 46 lat oraz 63% między 26 a 45 lat.

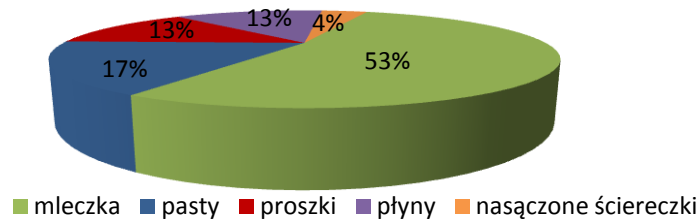


Rys. 34. Struktura wykształcenia przebadanej grupy konsumentów

Przebadana grupa konsumentów posiadała różne wykształcenie: 5% stanowiły osoby z podstawowym wykształceniem, 45% z średnim i 50% z wyższym.

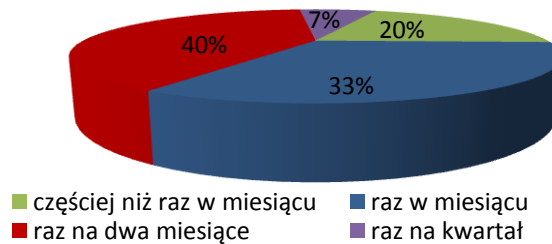
Zachowanie konsumentów na rynku

Odpowiedzi ankietowanych na zadane pytania obrazują Rys. 35 – 39.



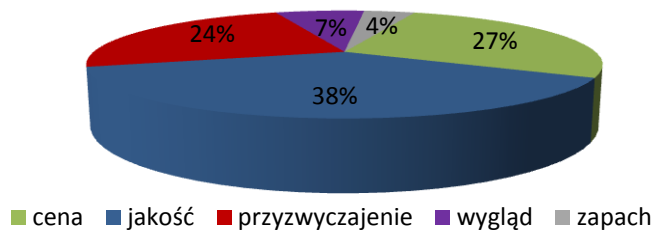
Rys. 35. Formy preparatów czyszczących najczęściej kupowane przez ankietowanych

Najczęściej kupowane przez ankietowanych formy preparatów czyszczących to mleczka, stanowiące 53%, a najrzadziej nasączone ściereczki (4%).



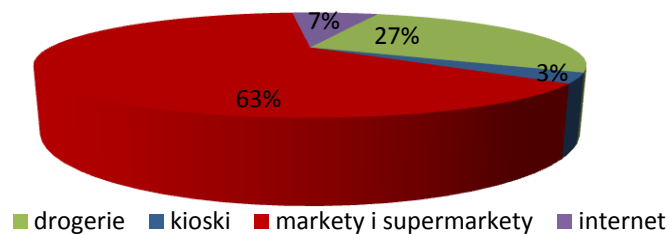
Rys. 36. Częstotliwość zakupów preparatów czyszczących przez ankietowanych

Na pytanie jak często kupują preparaty czyszczące 40% osób odpowiedziało, że raz na dwa miesiące.



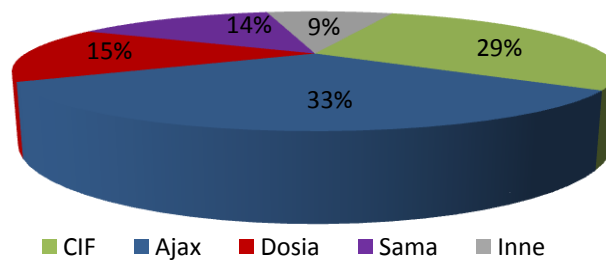
Rys. 37. Czynniki determinujące zakup środków czystości

Klienci przy zakupie środków czystości największą uwagę zwracają na jakość (38%) oraz cenę (27%). Dużo osób kieruje się przyzwyczajeniem, sięgając po sprawdzone, stałe marki (24%). Najmniejszą rolę odgrywa natomiast wygląd i zapach.



Rys. 38. Miejsca gdzie zwykle ankietowani kupują preparaty czyszczące

Zdecydowana większość respondentów (63%) dokonuje zakupów w marketach i supermarketach. Na drugim miejscu (27%) ankietowani wskazali drogerie. Najrzadziej preparaty czyszczące kupowane są w kioskach i przez Internet.



Rys. 39. Najczęściej używane marki środków czystości

Najpopularniejszymi markami środków czystości używanymi przez ankietowanych są: Ajax (33%) oraz Cif (29%).

W ankiecie zadano również konsumentom pytanie dotyczące wprowadzenia do receptur preparatów czyszczących produktów odpadowych. Wszyscy ankietowani byli za wprowadzeniem tego typu surowców do środków czystości.

Celem badań konsumenckich było także określenie wzorca preferencji konsumenckich, dotyczących preparatów czyszczących. W tym celu obliczono współczynniki ważności dla przebadanej grupy respondentów. Poszczególnym cechom jakościowym (tj: konsystencja, pianotwórczość, skuteczność usuwania zabrudzeń, łatwość nakładania i rozprowadzania, zapach, opakowania, brak działania niszczącego i kolor) przypisano rangi (numery, jakie nadawane są wariantom cech) na podstawie wartości współczynników ważności. Cechy jakościowe zostały uszeregowane przez ankietowanych od najważniejszej (1) do najmniej ważnej (8).

W Tab. 49 przedstawiono zestawienie ocen dla poszczególnych cech jakościowych preparatów czyszczących.

Tab. 49. Zestawienie ocen dla poszczególnych cech jakościowych preparatów czyszczących

Cecha	Ważność								Średnia ocen
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Konsystencja		27	47	47	40	27	12		4,15
Pianotwórczość				20	67	86	7	20	5,70
Skuteczność usuwania zabrudzeń	133	60	7						1,37
Łatwość nakładania i rozprowadzania	7	27	73	54	20		7	12	3,71
Przyjemny zapach		20	33	33	40	47	27		4,71
Opakowanie	7		7	12	7	20	67	80	6,70
Brak działania niszczącego	55	67	33	33	12				2,40
Kolor					13	21	80	86	7,20

Najważniejszymi cechami jakościowymi preparatów czyszczących według ankietowanych są kolejno: skuteczność usuwania zabrudzeń, brak działania niszczącego, łatwość nakładania i rozprowadzania, zapach, pianotwórczość. Najmniejszą uwagę ankietowani przywiązują do opakowania oraz koloru preparatu czyszczącego.

Zestawienie współczynników ważności w zależności od płci zaprezentowano w Tab.50.

Tab. 50. Zestawienie współczynników ważności w zależności od płci

Cecha	kobiety	mężczyźni
	RANGI	
	Konsystencja	4
Pianotwórczość	6	6
Skuteczność usuwania zabrudzeń	1	1
Łatwość nakładania i rozprowadzania	3	3
Przyjemny zapach	5	4
Opakowanie	7	8
Brak działania niszczącego	2	2
Kolor	8	7

Na podstawie danych zawartych w Tab.50 obliczono współczynnik korelacji rang Spearman'a dla badanych cech, zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.2. Przyjmuje on wartość 0,95. Otrzymany wynik wskazuje na bardzo silną współzależność opinii kobiet i mężczyzn.

W Tab. 51 przedstawiono wyniki ocen ważności cech preparatów czyszczących w zależności od wykształcenia.

Tab. 51. Zestawienie współczynników ważności w zależności od wykształcenia

Cechy	Wykształcenie		
	podstawowe	średnie	wyższe
	RANGI		
Konsystencja	3	6	4
Pianotwórczość	7	4	6
Skuteczność usuwania zabrudzeń	1	1	1
Łatwość nakładania i rozprowadzania	4	3	3
Przyjemny zapach	6	5	5
Opakowanie	5	8	7
Brak działania niszczącego	2	2	2
Kolor	8	7	8

Zgodność określono za pomocą współczynnika konkordancji Kendalla i Babingtona – Smitha dla 3 grup na podstawie wzoru przedstawionego w Rozdz. 5.2. Jego wartość wynosi 0,894. Wykształcenie ankietowanych jest zatem czynnikiem, który najbardziej różnicuje wyniki ocen ważności.

Zestawienie współczynników ważności w zależności od wieku zaprezentowano w Tab. 52.

Tab. 52. Zestawienie współczynników ważności w zależności od wieku

Cechy	Wiek		
	Do 25 roku życia	26 – 45 lat	pow. 46
	RANGI		
Konsystencja	5	4	3
Pianotwórczość	6	6	7
Skuteczność usuwania zabrudzeń	1	1	1
Łatwość nakładania i rozprowadzania	3	3	4
Przyjemny zapach	4	5	5
Opakowanie	8	7	6
Brak działania niszczącego	2	2	2
Kolor	7	8	8

Współczynnik konkordancji Kendalla i Babingtona-Smitha dla 3 grup wiekowych wynosi 0,947. Respondenci mimo różnego wieku są zgodni w ocenie ważności poszczególnych cech preparatów czyszczących.

Na podstawie analizy współczynników ważności w zależności od płci, wykształcenia i wieku opracowano wzorzec preferencji konsumenckich (Tab. 53), dotyczących preparatów czyszczących.

Tab. 53. Wzorzec preferencji konsumenckich preparatów czyszczących

Cecha	RANGI	
	Średnia ocen	RANGI
Skuteczność usuwania zabrudzeń	1,37	1
Brak działania niszczącego	2,40	2
Łatwość nakładania i rozprowadzania	3,71	3
Konsystencja	4,15	4
Przyjemny zapach	4,71	5
Pianotwórczość	5,70	6
Opakowanie	6,70	7
Kolor	7,20	8

Biorąc pod uwagę wyniki badań ankietowych oraz doniesienia literaturowe dotyczące preparatów do czyszczenia twardych powierzchni zostały dobrane wyróżniki jakości, które scharakteryzowano w rozdziale 5.3.

5.8. Ocena jakości środków czyszczących

W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych i użytkowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie: past, mleczek i proszków oraz ich odpowiedników handlowych.

5.8.1. Pasty

Przedstawiono ocenę jakościową past handlowych oraz autorskich, wykonanych według własnych receptur. Jako kryteria oceny przyjęto: stabilność, lepkość, roztwarzalność w wodzie, efektywność nakładania i rozprowadzania po czyszczonych powierzchniach, skuteczność usuwania zabrudzeń, działanie niszczące czyszczone powierzchnie. Na podstawie rezultatów badań uzyskanych dla past handlowych, wyznaczono kryteria, jakie powinny spełniać pasty wykonane według autorskich receptur (oryginalne). Przeprowadzenie badań pozwoliło na wyłonienie preparatów o najkorzystniejszych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych.

Ocena past handlowych

Z dostępnych na rynku preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w postaci past wybrano preparaty oznaczone losowo symbolami: SH1 – SH4. Charakterystykę past handlowych przedstawiono w Rozdz. 4.2 (Tab.18).

Stabilność

Testy stabilności dla 4 wybranych past handlowych (SH1 – SH4) przeprowadzono według metodyki przedstawionej w Rozdz. 5.3.1.

Do trzech pierwszych dni przechowywania nie odnotowano zmian w wyglądzie past. Natomiast od 4 dnia obserwacji, odnotowano całkowite wyschnięcie 4 past, pękanie ich powierzchni, oraz kruszenie się pod wpływem nacisku.

Oceniano stabilność past do czyszczenia, pod wpływem działania czynników zewnętrznych. Wykonano cykl badań obciążeniowych na które składały się: testy temperaturowe, wirówkowe i wstrząsania, zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 5.3.1.

Testy temperaturowe pozwoliły na ocenę wizualną próbek past do czyszczenia przechowywanych naprzemiennie w podwyższonej (ok. 40°C) i obniżonej (ok. 4°C) temperaturze. Badania wykonano w cieplarni typu CL – 65 firmy ELKON i chłodziarni firmy Amica, a test trwał 2 tygodnie.

Testy wirówkowe miały na celu ocenę wpływu działania siły odśrodkowej na stabilność pasty. Testy 30 minutowe przy prędkości obrotowej 1000 obr./min. wykonano na wirówce typu MPW – 2.

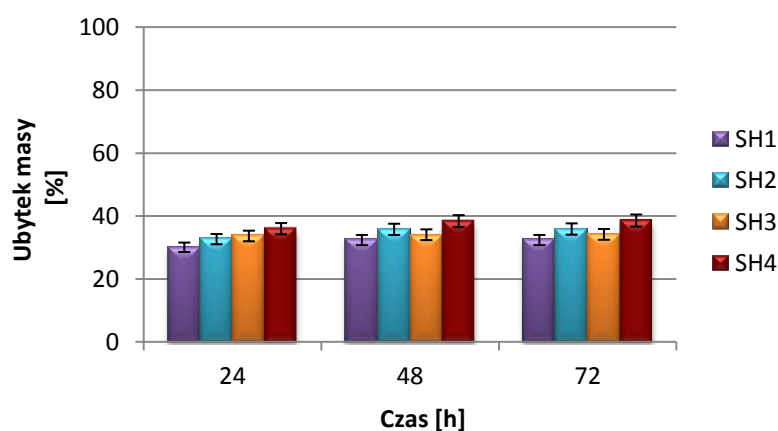
Wykonano dwugodzinne testy wstrząsania z częstotliwością $2 \cdot s^{-1}$ w temperaturze 22°C.

Po testach dokonano wizualnej oceny próbek. Do czwartej doby wszystkie badane

produkty rynkowe były odporne na działanie podwyższonej i obniżonej temperatury. Od piątego dnia testu zaobserwowano utratę stabilności pasty SH1 i SH4. W paście SH1 wydzielały się kropelki barwnika, a w SH2 na powierzchni próbki powstał kożuch.

Pasty handlowe poddane działaniu siły odśrodkowej były stabilne za wyjątkiem pasty SH4, dla której zaobserwowano wydzielenie się warstwy cieczy o wysokości 3 mm. Wszystkie omawiane pasty handlowe były stabilne po testach wstrząsania.

Poważnym mankamentem past do czyszczenia jest ich podatność na wysychanie. Utrudnia ona aplikację, w tym rozprowadzanie po powierzchni. W wyniku wysychania następuje zmiana wyglądu aż do powstania proszku, względnie twardych do stosowania brył. Zależność ubytku masy od czasu dla past handlowych zilustrowano na Rys. 40.

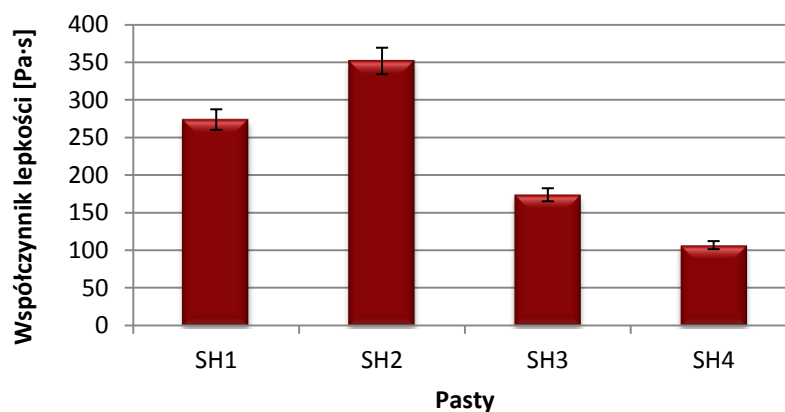


Rys. 40. Zależność ubytku masy past handlowych (Tab.18) od czasu. Temp. 45°C

Ubytek masy dla preparatów handlowych (SH1, SH2, SH3, SH4) po 24 h był największy i zawierał się w przedziale od 30,1 – 38,6%. Zależność ubytku masy od czasu zwiększa się nieznacznie. Po upływie 48 h nastąpił niewielki ubytek masy, maksymalnie o 3,1 % (dla pasty SH2). Najmniejszy procent zmiany odnotowano po 3 dobie (ok. 0,2%).

Lepkość

Wykonano pomiary współczynnika lepkości dynamicznej past handlowych SH1 – SH4. Pomiary przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 5.3.2. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 41.

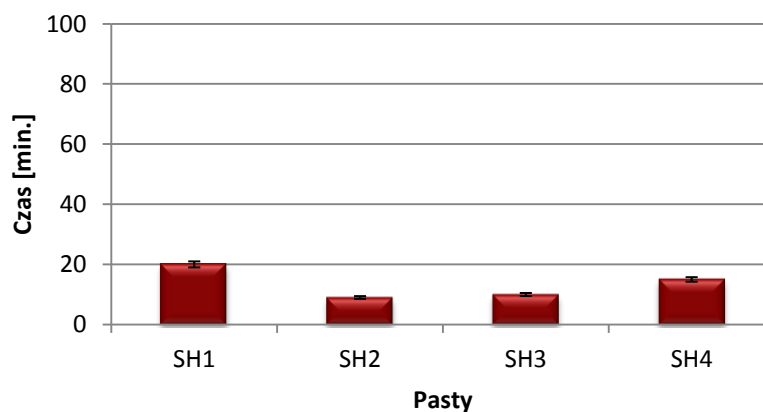


Rys. 41. Współczynnik lepkości dynamicznej past handlowych (Tab.18)

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że preparaty handlowe SH1 – SH4 różnią się lepkością, w przedziale od 110 do 350 Pa·s. Interwał ten może stanowić kryterium doboru past „oryginalnych”.

Roztwarzalność preparatu w wodzie

Czyszczenie zabrudzonych powierzchni za pomocą past, wymaga spłukania wodą. Dlatego też, istotnym jest, aby preparaty charakteryzowały się dobrą roztwarzalnością w wodzie. Jako miarę tej wielkości wprowadzono czas roztwarzania past w wodzie. Zaproponowano oryginalną metodykę, którą przedstawiono w Rozdz. 5.3.3. Uzyskane rezultaty dla past handlowych (SH1 – SH4) zilustrowano na Rys. 42.

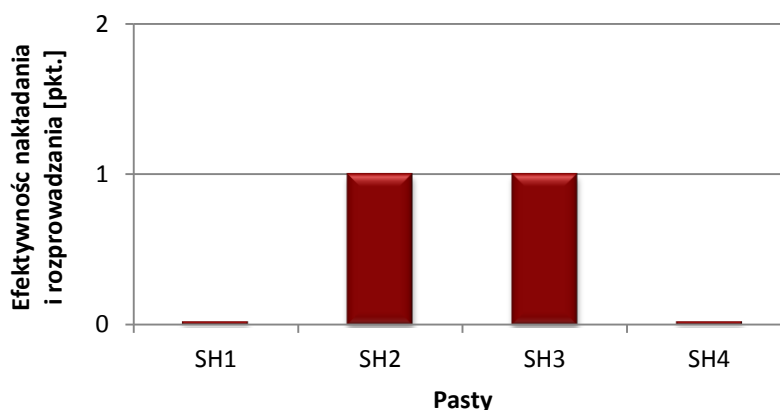


Rys. 42. Czas roztwarzania past handlowych (Tab.18)

Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale od 9 do 20 minut. Wyniki te zostały wzięte pod uwagę przy opracowywaniu receptur past oryginalnych.

Efektywność nakładania i rozprowadzania po czyszczonych powierzchniach

Z natury mleczka rozplývają się łatwo na czyszczonych powierzchniach, proszki można dzięki odpowiedniemu opakowaniu względnie równomiernie rozsypać. Natomiast nakładanie i rozprowadzanie za pomocą past jest znacznie trudniejsze. W tym przypadku niewłaściwy dobór składu past może stanowić istotny problem. Badanie wykonano zgodnie z metodyką podaną w Rozdz. 5.3.5. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 43.



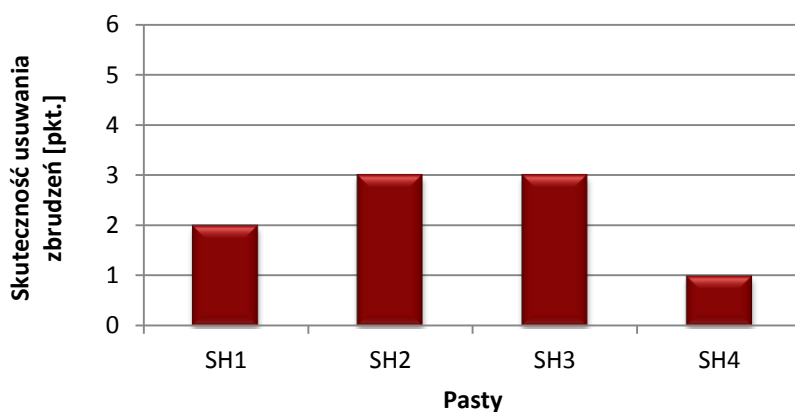
Rys. 43. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past handlowych (Tab.18) na powierzchniach ceramicznych

Badane pasty handlowe wykazywały niską ocenę nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach. Pasta SH2 i SH3 uzyskały 1 punkt, natomiast pasty SH1 i SH4 – 0 pkt.

Skuteczność usuwania zbrudzeń

Podstawową właściwością użytkową past czyszczących jest zdolność do usuwania zabrudzeń. Zarówno mycie jak i czyszczenie to zabiegi niezbędne do utrzymania higieny. W wyniku czyszczenia następuje usunięcie brudu – mieszaniny substancji pochodzenia zewnętrznego, który gromadzi się najczęściej na powierzchniach.

Metodyka oceny skuteczności usuwania zabrudzeń przez preparaty do czyszczenia została opracowana przez Katedrę Chemii Politechniki Radomskiej. Została dobrana tak, aby jak najwierniej odzwierciedlić stosowanie preparatów w warunkach domowych. Zabrudzenie przygotowano według normy PN – C – 77003 (zabrudzenie I typu) [144]. Oceniano zdolność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznych przez badane pasty czyszczące. Uzyskane rezultaty dla past handlowych przedstawiono na Rys. 44.



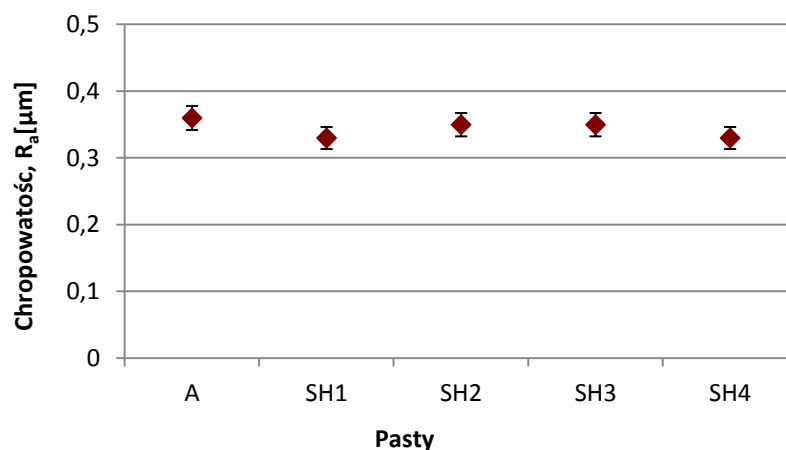
Rys. 44. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznych przez pasty handlowe (Tab.18)

Analizowane preparaty handlowe uzyskały noty w przedziale od 1 do 3 punktów. Najwyższą ocenę skuteczności usuwania zabrudzeń przyznano pastom SH2 i SH3 – 3 pkt. w 7 punktowej skali (0 – 6 pkt.).

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Preparaty do czyszczenia mogą rysować powierzchnie. Może to być spowodowane ostrymi krawędziami cząstek ścierniwa. Istotną cechą danego środka czyszczącego zawierającego ścierniwo powinno być zatem ograniczone działanie niszczące. Z tego względu dla handlowych past do czyszczenia wykonano pomiary chropowatości powierzchni (R_a) oraz połysku zgodnie z metodykami przedstawionymi w Rozdz.5.3.9. Im niższa wartość chropowatości powierzchni, tym powierzchnia bardziej wygładzona i wypolerowana. Odwrotnie jest natomiast w przypadku połysku, im niższa jego wartość tym powierzchnia bardziej matowa.

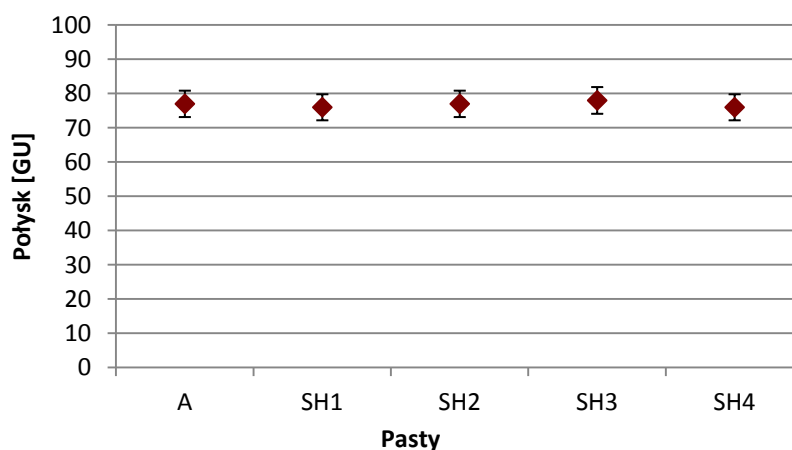
Uzyskane wartości chropowatości dla powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą past zostały przedstawione na Rys. 45.



Rys. 45. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami handlowymi (Tab.18)
A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Po czyszczeniu z użyciem preparatów handlowych, chropowatość powierzchni praktycznie nie zmieniała się, względem wartości wyjściowej ($0,36 \mu\text{m}$). Wartości R_a mieściły się w granicach od $0,33$ do $0,35 \mu\text{m}$.

Wyniki badań polysku powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą past handlowych (SH1, SH2, SH3 i SH4) przedstawiono na Rys. 46.



Rys. 46. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu (Tab.18). Połyskomierz ZGM 1120.
A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Połysk powierzchni przed czyszczeniem wynosił 77 GU. Po czyszczeniu wielkość ta zmieniała się bardzo nieznacznie. Powierzchnie po czyszczeniu pastami handlowymi wykazywały połysk z zakresu 76 – 78 GU.

Ocena past do czyszczenia otrzymanych według oryginalnych receptur („oryginalne pasty”)

Pasty oryginalne wykonane zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tab. 21 zostały ocenione według tych samych kryteriów co pasty handlowe.

Stabilność

Badania stabilności przeprowadzono dla past wykonanych według receptur własnych (S1 – S18) zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz.5.3.1.

Pasty z różnym stężeniem mikrosfery i karboksymetylocelulozy (S1 – S9). wykazywały stabilność przez 8 tygodni w temperaturze pokojowej. Nie stwierdzono żadnych objawów niestabilności. Natomiast po pierwszym tygodniu obserwacji zauważono przejawy wysychania.

Na stabilność formy może wpływać również zawartość humektantu (gliceryny) i regulatora lepkości (karboksymetylocelulozy). Dlatego analizowano receptury, w których zmieniano stężenia tych dwóch komponentów (receptury S10 – S18 – Tab. 21). Po przeprowadzonych obserwacjach można stwierdzić, że wszystkie preparaty utrzymywały stabilność formy przez badany okres - osiem tygodni. Powierzchnia past była gładka, niezmienną, nie odnotowano pęknięć, czy wydzielania wody. Po trzech tygodniach zaobserwowano wysychanie past.

Na podstawie oceny wizualnej można stwierdzić, że podczas przechowywania (8 tygodni) w temperaturze pokojowej produkty handlowe są bardziej podatne na wysychanie niż otrzymane według własnych receptur.

Dla past wykonanych według receptur własnych (S1 – S18), wykonano także testy wytrzymałościowe w oparciu o metodyki przedstawione w Rozdz.5.3.1.

Analizowano wpływ zawartości mikrosfery i karboksymetylocelulozy na stabilność past do czyszczenia, poddanych działaniu czynników zewnętrznych: temperatury, siły ścinającej, wstrząsania. Skład receptur S1– S9 podano w Tab. 21.

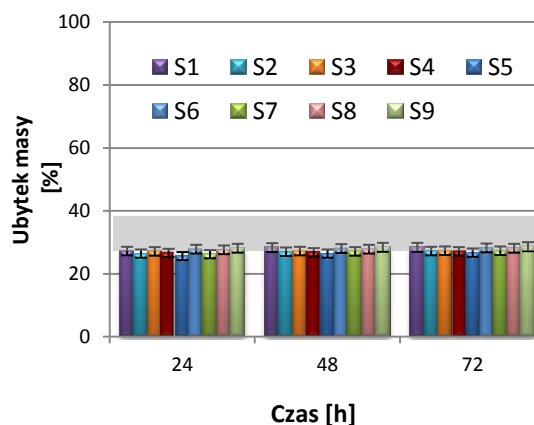
Wszystkie analizowane preparaty były stabilne po teście temperaturowym. Po przeprowadzonych testach wirówkowych odnotowano utratę stabilności past oznaczonych jako S3, S5 S6, S8, S9. Miarą braku stabilności było rozwarstwienie preparatu. Zaobserwowano, że wydzielona grubość warstwy jest większa dla niższych stężeń mikrosfery i karboksymetylocelulozy w preparacie.

W wyniku wstrząsania stwierdzono, że niską stabilnością charakteryzowały się preparaty o niższych stężeniach mikrosfery i karboksymetylocelulozy.

Dokonano oceny stabilności past do czyszczenia różniących się zawartością gliceryny i karboksymetylocelulozy. Testom obciążeniowym poddano preparaty oznaczone S10 – S18 (receptury wg Tab. 21). Po przeprowadzonych testach wirówkowych i wstrząsania nie stwierdzono utraty stabilności past do czyszczenia. Po testach temperaturowych zaobserwowano częściowe odparowanie wody z preparatów, przy czym w mniejszym stopniu dla past zawierających maksymalne stężenie tj. 10% gliceryny (pasty wg receptury S12, S15, S18).

Przejawy wysychania zaobserwowano podczas przechowywania past w otwartych pojemnikach przez okres 8 tygodni. Zależność ubytku masy od czasu dla past do czyszczenia o stałym stężeniu gliceryny (5%) i różnej zawartości mikrosfery i karboksymetylocelulozy (S1 – S9) zobrazowano na Rys. 47.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

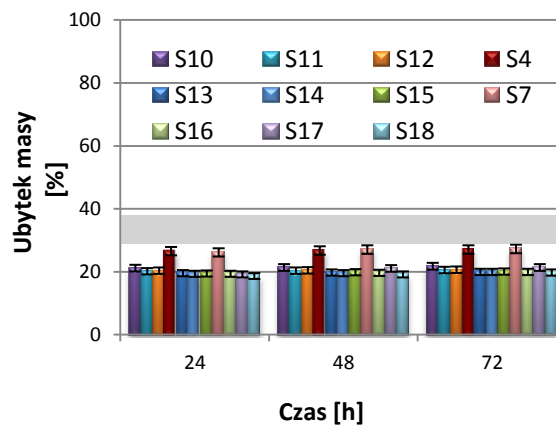


Rys. 47. Zależność ubytku masy past do czyszczenia z różną zawartością mikrosfery i karboksymetylocelulozy (Tab. 21) od czasu. Temp. 45°C. Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla past handlowych

Ubytek masy past wykonanych według receptur własnych (S1 – S9) z różnym stężeniem mikrosfery i karboksymetylocelulozy po pierwszej dobie maleje w przedziale 26 – 28%. Po 2 i 3 dobie praktycznie nie zaobserwowano znaczących zmian. Pasty S1 – S9 mieszczą się poniżej dolnych wartości wyznaczonych dla past handlowych. Potwierdzone są zatem obserwacje jakościowe uzyskane w trakcie testów przechowalności.

Zależność ubytku masy past do czyszczenia z różną zawartością gliceryny i karboksymetylocelulozy od czasu zilustrowano na Rys. 48.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 48. Zależność ubytku masy past do czyszczenia z różną zawartością gliceryny i karboksymetylocelulozy (Tab. 21) od czasu. Temp. 45°C

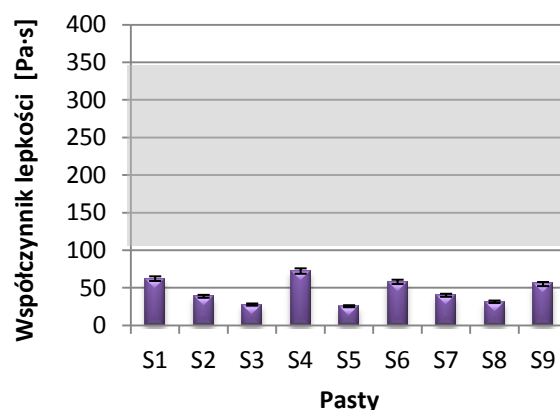
Ubytek masy past z różnym stężeniem gliceryny (7, 8, 10%) jest mniejszy niż ubytek masy otrzymany dla preparatów zawierających 5% gliceryny. Gliceryna zmniejsza wysuszenie past do czyszczenia twardych powierzchni. Największy ubytek masy odnotowano dla past zawierających 5% gliceryny – S4 i S7 (27%). Zakres ubytku masy past S10 – S18 po 24 h oscyluje w granicach 19 – 22%. Po 48 i 72 h nie odnotowano znaczących zmian.

Lepkość

Odpowiednia lepkość past przeznaczonych do czyszczenia jest niezbędna do zapewnienia im pożądaných właściwości użytkowych tj. odpowiednie rozpraszanie produktu po powierzchniach czy dozowanie z opakowania [141]. Graniczną wartość współczynnika lepkości – 110 Pa·s, ustalono na podstawie badań wstępnych oraz analizy produktów handlowych.

Wartości współczynników lepkości dynamicznej wykonanych preparatów w zależności od stężenia mikrosfery oraz karboksymetylocelulozy przedstawiono na Rys. 49. Zastosowano oznaczenia past zgodnie z Tab. 21.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC



Rys. 49. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej od stężenia mikrosfery oraz karboksymetylocelulozy (KMC) użytej w pastach do czyszczenia (Tab. 21)

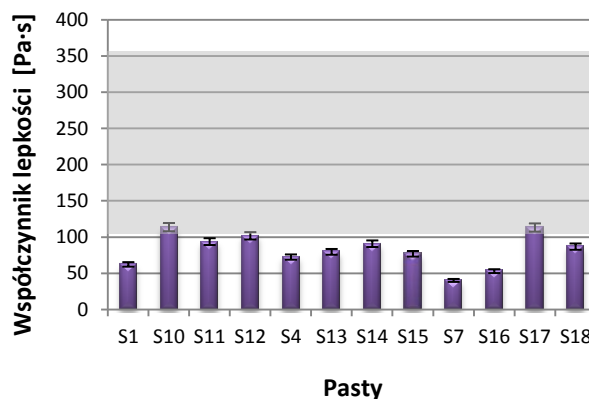
Preparaty zawierające 60% mikrosfery, różniące się zawartością KMC (S1, S4, S7), wykazują zmiany lepkości w granicach od ok. 40 do ok. 72 Pa·s. Wartość maksymalną uzyskano dla preparatu zawierającego 2% roztwór KMC (S4) (72 Pa·s). Preparaty zawierające 50% mikrosfery z różną zawartością KMC (S2, S5, S8), uzyskały wartości oscylujące w granicach 30 – 40 Pa·s. W tym przypadku preparat zawierający 3% KMC (S2) charakteryzował się najwyższą lepkością – 40 Pa·s. Pasty zawierające 40% mikrosfery i różne stężenia KMC (S3, S6, S9), uzyskały wartości lepkości na poziomie od 30 Pa·s do ok. 60 Pa·s.

Uzyskane wartości współczynnika lepkości są niższe od wartości uzyskanych dla past handlowych. Nie można jednak wykluczyć preparatów, których lepkość była rzędu kilkudziesięciu Pa·s, bowiem jak wykazały dodatkowe testy, nie wykazywały one zbyt dużej płynności i można je było stosować do czyszczenia pionowych powierzchni.

Wartości współczynnika lepkości zbliżone do zmierzonych dla past handlowych uzyskano dla past oryginalnych zawierających 60% wagowych mikrosfery, dlatego też, do dalszych badań wykorzystano właśnie te preparaty.

Zależność lepkości past od stężenia gliceryny (5, 7, 8, 10%), oraz KMC (1,2, 3%) przedstawiono na Rys.50.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 50. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej od stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy użytej w pastach do czyszczenia (Tab. 21)

Wykonane preparaty charakteryzowały się lepkością z przedziału od ok. 40 do ok. 120 Pa·s. Stwierdzono iż uzyskane lepkości są blisko dwukrotnie wyższe od tych uzyskanych dla preparatów zawierających 5% wagowych gliceryny (S1 – S9).

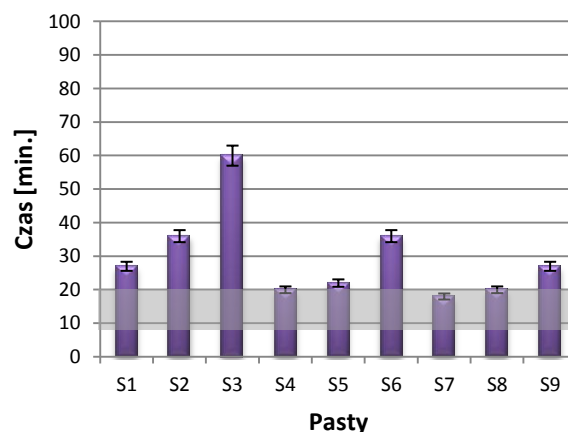
Pasty S1, S4 i S7 zawierają stałe stężenie mikrosfery (60%) i gliceryny (5%), różnią się natomiast stężeniem kaboksymetylocelulozy. Wzrost stężenia KMC nie wpływa jednoznacznie na wzrost lepkości past czyszczących. Pasty S10 – S18 charakteryzują się zmiennym stężeniem gliceryny (od 7 do 10%) i kaboksymetlocelulozy (3, 2, 1% – r – r). Nie zaobserwowano również zależności pozwalającej stwierdzić, że wzrost stężenia gliceryny wpływa jednoznacznie na lepkość wykonanych preparatów. W preparatach zawierających 7% gliceryny (S16, S13, S10,) wzrost stężenia KMC wpływa na wzrost współczynnika lepkości. W przypadku past S11, S14, S17 (8% gliceryny) i S12, S15, S18 (9% gliceryny) nie odnotowano jednoznacznie wpływu stężenia karbosymetylocelulozy na współczynnik lepkości.

Roztworzalność w wodzie

Preparaty poddane badaniu wykonano zgodnie z recepturami zamieszczonymi w Tab. 21. Graniczną, pożądaną wartość czasu roztwarzania – 10 minut, ustalono na podstawie badań wstępnych oraz analizy produktów handlowych.

Zbadano wpływ zawartości mikrosfery i KMC na roztwarzalność preparatów w wodzie (Rys. 51).

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

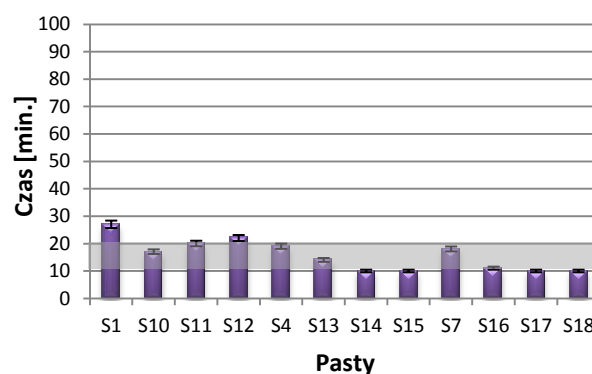


Rys. 51. Czas roztworzenia past z różnym stężeniem mikrosfery i karboksymetylocelulozy (Tab. 21). Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla past handlowych

Zmniejszanie stężenia modyfikatora lepkości (karboksymetyloceluloza) wpływa na skrócenie czasu roztworzenia w wodzie. Najkrótszy czas (18 – 20 min) odnotowano dla past z 2 i 1% wodnym roztworem karboksymetylocelulozy (S4, S5, S7, S8). Zdecydowanie dłużej (27 – 37 min) roztworzały się preparaty z najwyższym udziałem modyfikatora lepkości (3% wodny roztwór karboksymetylocelulozy) – S1, S2, S3.

Zbadano również wpływ stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy na czas roztworzenia preparatów w kąpielii wodnej. Wynik przedstawiono na Rys.52. Oznaczenia past przyjęto zgodnie z Tab. 21.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 52. Czas roztworzenia past z różnym stężeniem gliceryny i karboksymetylocelulozy (Tab. 21)

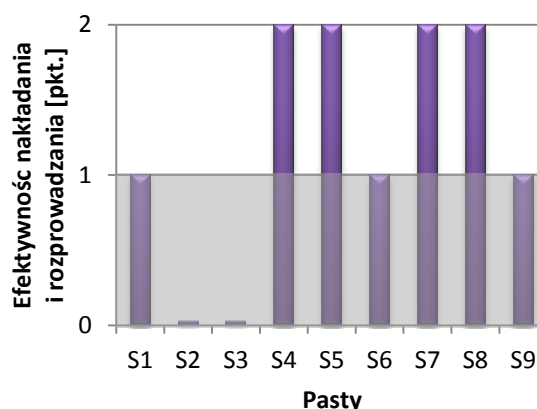
Analizując otrzymane rezultaty dla past S10 – S18 stwierdzono, że są one niższe od wyników uzyskanych dla preparatów S1 – S9 charakteryzujących się stałym, 5% udziałem gliceryny. Wartości oscylują w granicach 10 do 27 minut.

Efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów na czyszczonych powierzchniach

Ważnym kryterium przy wyborze past do czyszczenia jest ich efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach, których oceny dokonano zgodnie z metodyką podaną w Rozdz. 5.3.5. (Tab. 25). Podstawą jest 3 stopniowa ocena wizualna od 0 do 2 pkt. Przedstawiono rezultaty badań wpływu stężenia mikrosfery i karboksymetylocelulozy oraz gliceryny i karboksymetylocelulozy na efektywność nakładania i rozprowadzania past na powierzchniach ceramicznych.

Wpływ stężenia mikrosfery i karboksymetylocelulozy na efektywność nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach zobrazowano na Rys.53.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

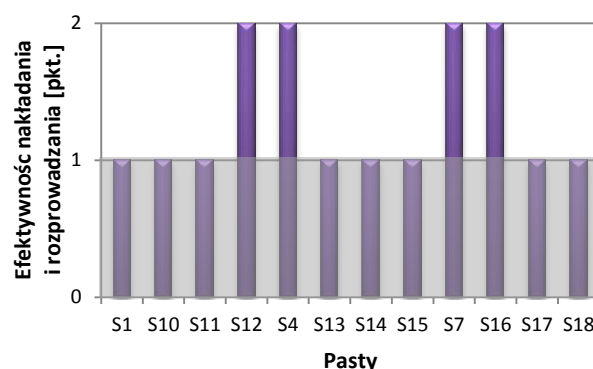


Rys. 53. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne udziały mikrosfery i karboksymetlocelulozy sodowej (Tab. 21)

W wyniku analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że wzrost stężenia karboksymetylocelulozy obniża efektywność nakładania i rozprowadzania. Najniższą efektywnością nakładania i rozprowadzania charakteryzowały się pasty zawierające 3% roztwór KMC (S2 i S3). Natomiast zwiększenie stężenia mikrosfery podwyższa efektywność nakładania i rozprowadzania. Preparaty zawierające 40% mikrosfery uzyskały notę 0 lub 1 punkt. Przy stężeniu 50% mikrosfery obserwuje się polepszenie nakładania i rozprowadzania preparatów na powierzchniach ceramicznych. Najwyższe oceny uzyskały pasty zawierające 60% mikrosfery (1 – 2 pkt).

Analizowano także, w jaki sposób stężenie gliceryny i karboksymetylocelulozy w pastach czyszczących wpływa na efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach. Uzyskane rezultaty zilustrowano na Rys.54.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 54. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne udziały gliceryny i karboksymetlocelulozy sodowej (Tab. 21)

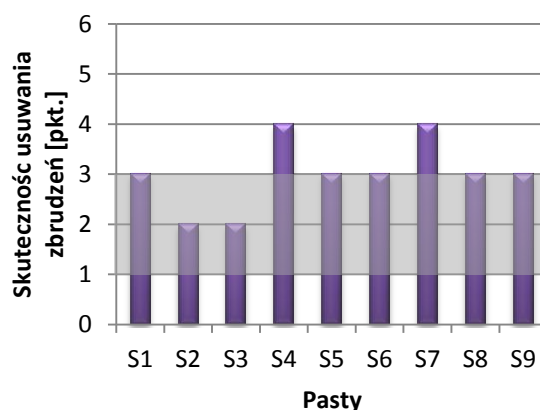
Analiza uzyskanych wyników pozwoliła stwierdzić, że brak jest korelacji między zawartością gliceryny i karboksymetylocelulozy, a efektywnością nakładania i rozprowadzania preparatów na czyszczonych powierzchniach. Najwyższą ocenę (2 pkt.) uzyskały 4 preparaty – S4, S7, S12 i S16. Pozostałe preparaty nierównomiernie pokrywają czyszczoną powierzchnię, uzyskując 1 pkt. w skali od 0 do 2 pkt.

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Podobnie jak dla past handlowych przeprowadzono badanie skuteczności czyszczenia dla past wykonanych według receptur własnych. Badania przeprowadzono zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.3.6. Skala oceny od 0 do 6 pkt.

Zbadano skuteczność czyszczenia past zawierających różne stężenia mikrosfery i karboksymetylocelulozy. Uzyskane rezultaty zestawiono na Rys. 55.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

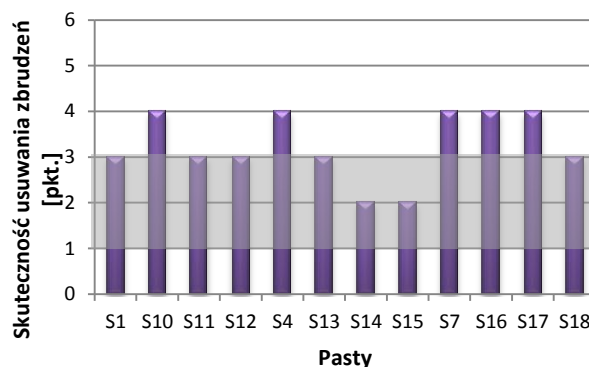


Rys. 55. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia przez pasty S1 – S9 (Tab. 21) z powierzchni ceramicznych

Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek mikrosfery i karboksymetylocelulozy wpływa na właściwości czyszczące wykonanych preparatów. Środki czyszczące zawierające 40% i 50 % mikrosfery cechują się podobnymi właściwościami czyszczącymi, uzyskując w wyniku testu 2 – 3 punkty. Natomiast pastom zawierającym mikrosferę o stężeniu 60% oraz 2% i 1% roztwory KMC przyznano 4 pkt. W efekcie do dalszych badań wytypowano pasty zawierające 60% mikrosfery.

Przeanalizowano także wpływ stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy na efektywność czyszczenia past wykonanych zgodnie z recepturą przedstawioną w Tab.21. Pasty te zawierały 60% mikrosfery. Zwiększenie stężenia gliceryny ma na celu zapobieganie wysuszania tego typu preparatów. Badanie przeprowadzono zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.3.6. Otrzymane wyniki badań zobrazowano na Rys. 56.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 56. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia przez pasty S10 – S18 (Tab. 21) z powierzchni ceramicznych

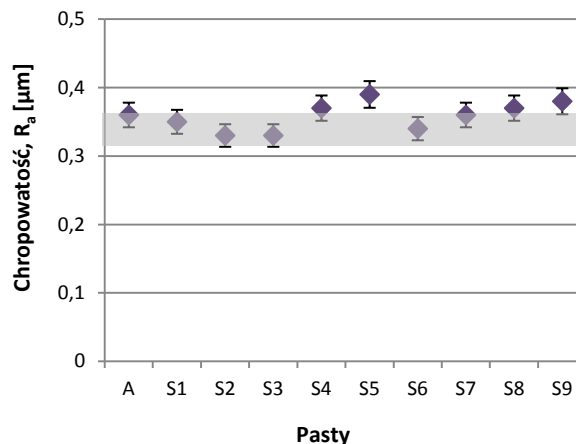
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wzrost stężenia gliceryny obniża zdolność preparatów do usuwania zabrudzeń. Preparaty zawierające 5% gliceryny uzyskały 3 – 4 pkt, a 10% – 2 – 3 pkt na 6 możliwych. Przeprowadzony test miał na celu określenie optymalnego stężenia gliceryny. Najefektywniej usuwały zabrudzenia pasty zawierające 5 i 7 i 8% (S4, S7, S10, S16, S17) gliceryny. Najwyższą ocenę zdolności usuwania zabrudzeń (4 pkt.) wykazywały pasty zawierające 1% roztwory KMC.

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Kryterium oceny działania niszczącego powierzchni podczas czyszczenia były zmiany chropowatości (R_a) i połysku. Badania wykonano dla past zawierających różne stężenia mikrosfery i karboksymetylocelulozy oraz gliceryny i karboksymetylocelulozy.

Uzyskane wartości chropowatości powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą past o zmiennych stężeniach mikrosfery i karboksymetylocelulozy zostały przedstawione na Rys. 57.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

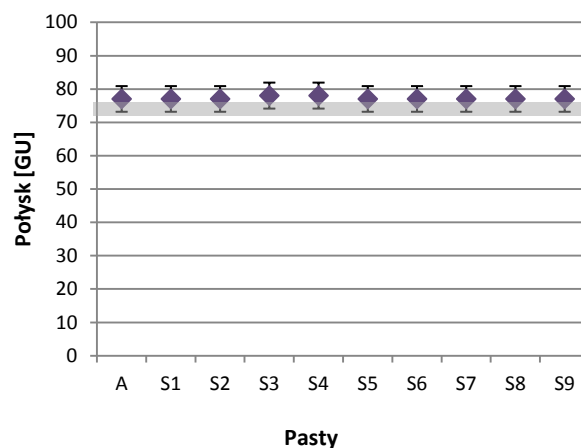


Rys. 57. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1 – S9 (Tab. 21). Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Wartość R_a powierzchni ceramicznej przed czyszczeniem wynosi 0,36 μm . Zmierzone wartości R_a preparatów mieszczą się w granicach od 0,33 μm do 0,39 μm . Biorąc pod uwagę błąd w wyznaczaniu R_a , który można oszacować na $\pm 0,04$ μm oraz brak ukierunkowanego wpływu stężenia mikrosfery i KMC, uzyskane wyniki można traktować jako porównywalne. Uzyskane rezultaty wskazują, że zastosowanie mikrosfery, jako ścierniwa w pastach do czyszczenia nie wpływa negatywnie na chropowatość czyszczonych powierzchni. Można zaobserwować nawet niewielkie obniżenie wartości R_a względem powierzchni nie poddanej czyszczeniu.

Wyniki badań połysku powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą past przedstawiono na Rys. 58.

PASTY	SKŁAD
S 1	60% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 2	50% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 3	40% mikrosfery; 3% r-r KMC
S 4	60% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 5	50% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 6	40% mikrosfery; 2% r-r KMC
S 7	60 % mikrosfery; 1% r-r KMC
S 8	50% mikrosfery; 1% r-r KMC
S 9	40% mikrosfery; 1% r-r KMC

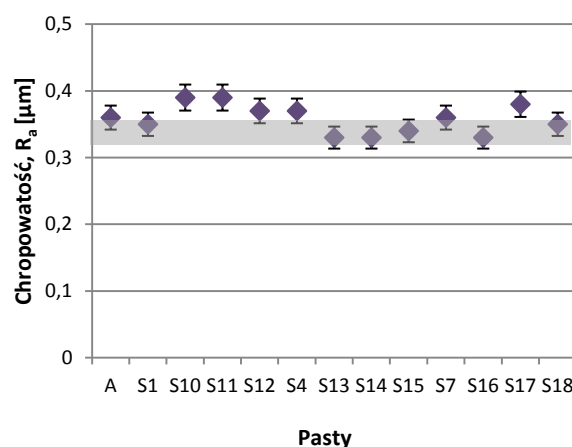


Rys. 58 Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1 – S9 (Tab. 21). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Rys. 58 przedstawia wpływ stężenia mikrosfery i karboksymetylocelulozy w pastach na połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu. Połysk powierzchni ceramicznej przed czyszczeniem wynosi 77 GU. Badane pasty nie wpływają znacząco na połysk czyszczonych powierzchni. Wyniki mieszczą się w przedziale od 77 GU do 78 GU. Można, więc stwierdzić, iż zastosowanie mikrosfery jako ścierniwa nie wpływa negatywnie na połysk czyszczonych powierzchni bez względu na jej stężenie (40, 50, 60%).

Analizowano również wpływ stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy na stan czyszczonej powierzchni. Uzyskane wartości chropowatości dla powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą past zostały przedstawione na Rys. 59.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC

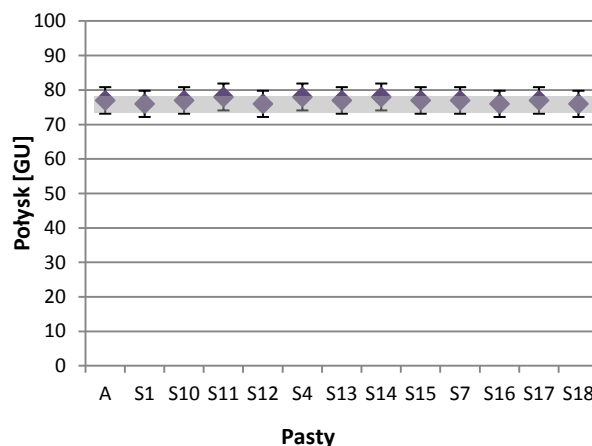


Rys. 59. Chropowość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1, S4, S7, S10 – S18 (Tab. 21). Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Zgodnie z oczekiwaniami brak jest wpływu gliceryny i karboksymetylocelulozy na chropowość powierzchni. Zmierzone wartości R_a dla poszczególnych past mieszczą się w granicach błędu w przedziale od 0,33 µm do 0,39 µm. Porównanie z R_a powierzchni niepoddanej czyszczeniu ($R_a = 0,36$ µm) wskazuje na ograniczone, niszczące działanie ze strony poszczególnych preparatów.

Wyniki badań połysku powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu pastami przedstawiono na Rys. 60.

PASTY	SKŁAD
S 1	5% gliceryny; 3% r-r KMC
S 10	7% gliceryny; 3% r-r KMC
S 11	8% gliceryny; 3% r-r KMC
S 12	10% gliceryny; 3% r-r KMC
S 4	5% gliceryny; 2% r-r KMC
S 13	7% gliceryny; 2% r-r KMC
S 14	8% gliceryny; 2% r-r KMC
S 15	10% gliceryny; 2% r-r KMC
S 7	5% gliceryny; 1% r-r KMC
S 16	7% gliceryny; 1% r-r KMC
S 17	8% gliceryny; 1% r-r KMC
S 18	10% gliceryny; 1% r-r KMC



Rys. 60. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1, S4, S7, S10 – S18 (Tab. 21). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Rys. 60 przedstawia wpływ stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy w pastach do czyszczenia na połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu. Połysk czyszczonych powierzchni zmienia się w przedziale od 76 GU do 78 GU. Badane pasty do czyszczenia nie wpływają negatywnie na połysk powierzchni ceramicznej, której połysk przed czyszczeniem wynosił 77 GU.

Podstawowym kryterium promującym pasty do dalszych badań, była ich stabilność. Praktycznie wszystkie z przygotowanych past spełniały kryteria stabilności. Tylko 5 z 18, nie było stabilnych w testach wirówkowych. Zaskakującym było zachowanie past handlowych. Połowa z nich nie wykazywała stabilności po testach wytrzymałościowych. Szczególnie dużą wrażliwość wykazywały pasty rynkowe na zmiany temperatury. W porównaniu z pastami oryginalnymi charakteryzowały się również wyższą podatnością na wysychanie.

Następnym kryterium była lepkość. Winna być ona powiązana ze zdolnością do nakładania i rozprowadzania po czyszczonej powierzchni. Preparaty mogą być stosowane zarówno do czyszczenia pionowych jak i poziomych płaszczyzn. W pierwszym przypadku lepkość preparatu nie powinna być zbyt niska, by preparat nie spływał zbyt szybko. Natomiast na powierzchniach płaskich nie jest ten czynnik tak istotny. Na podstawie doświadczeń własnych, danych literaturowych jak i lepkości preparatów handlowych stwierdzono, że lepkość powinna zawierać się w przedziale od kilkudziesięciu do ok. 300 Pa·s. Wszystkie z badanych past spełniły to kryterium.

Z punktu widzenia zdolności nakładania past i ich rozprowadzania po powierzchni, dobór składu okazał się właściwy. Na 18 past tylko 2 uzyskało notę

0 pkt. i 8 maksymalną notę 2 pkt. Zdecydowanie niższe oceny uzyskały pasty handlowe. Dwie z nich uzyskały notę 0 pkt. a pozostałe dwie po 1 pkt.

Preparaty po zakończeniu czyszczenia powinny łatwo splukiwać się z powierzchni. Jako miarę tej właściwości przyjęto czas roztwarzania w wodzie. Czas roztwarzania preparatów handlowych mieścił się w przedziale od 9 do 20 minut. Kryterium to spełniały preparaty: S4, S8, S10, S11, S13 – S18, wykonane zgodnie z własnymi recepturami.

Także zdolność do usuwania zabrudzeń I typu z różnych powierzchni przez pasty była porównywalna z pastami handlowymi. Dla past oryginalnych uzyskano oceny z zakresu 2 – 4 punktów, z czego 7 uzyskało 4 pkt. na 6 możliwych. Pasty handlowe zostały ocenione w przedziale od 1 do 4 pkt.

Miarą działania niszczącego powierzchnie poddane czyszczeniu była chropowatość, określana parametrem R_a i połysk powierzchni. Nie odnotowano wpływu środka czyszczącego, past i past handlowych na zmierzone wielkości. Wyniki te wskazują, że użycie testowanych past nie wpływa znacząco na ścieranie powierzchni.

Wyniki badań uzyskane dla past oryginalnych dokumentują, że preparaty te w większej liczbie wykazują porównywalne, względnie lepsze właściwości użytkowe. Dlatego wybór 3 najlepszych past jest trudny, gdyż duża liczba otrzymanych preparatów pretenduje do miana najlepszych i najskuteczniejszych. Dodatkowo wyróżnikom jakości, które charakteryzują pasty trudno przypisać wagi a końcowa ocena nie może być prostą sumą ocen. Po głębszej analizie wybrano pasty oznaczone symbolami: S7, S16 i S17.

Analiza porównawcza past otrzymanych na podstawie zoptymalizowanych receptur z produktami handlowymi

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań wytypowano 3 pasty do czyszczenia o najkorzystniejszych właściwościach. W dalszej części pracy będą one nazywane po prostu pastami lub preparatami.

Receptury past przedstawiono w Tab. 21 i odpowiadają one składowi past, oznaczonych symbolami S7, S16, S17, zamieszczonymi w Tab.54.

Tab. 54. Receptury past czyszczących o zoptymalizowanym składzie

Skład	Stężenie [% wag.]		
	S7	S16	S17
Mikrosfera	60	60	60
Gliceryna	5	7	8
Oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7)	5		
Cytrynian sodu	2		
Karboksymetyloceluloza sodowa	1% r-r (0,25-0,28)		
Konserwant	q.s		
Kompozycja zapachowa - „Pomarańcza”	0,3		
Barwnik	q.s		

Odniesieniem, do wybranych 3 spośród 60 past są 4 produkty handlowe, oznaczone symbolami SH1, SH2, SH3, SH4. Preparaty otrzymane według receptur własnych (S7, S16, S17) i handlowe (SH1, SH2, SH3, SH4) zostały poddane dalszym badaniom zgodnie z metodykami opisanymi w Rozdz. 5.3 tj. pomiary współczynnika lepkości w zależności od prędkości obrotowej oraz oceny: skuteczności usuwania zabrudzeń I typu z różnych powierzchni (ceramiczna, granitowa, marmurowa, stalowa pokryta chromem, emaliowana, stalowa, lastryko oraz tworzywo sztuczne), skuteczności usuwania zabrudzeń II typu z powierzchni ceramicznej, zużycia powierzchni po czyszczeniu, zgodności materiału oraz stopnia nawilżenia skóry. Dla tych past wykonano także testy sensoryczne.

W celu uzyskania pełnej analizy porównawczej past optymalnych z ich odpowiednikami handlowymi przedstawiono także pokrótce rezultaty wcześniejszych badań tj. stabilność, lepkość, roztwarzalność w wodzie, efektywność nakładania, skuteczność usuwania zabrudzeń oraz działanie niszczące czyszczone powierzchnie ceramiczne (fragment zatytułowany: *Ocena past rynkowych i past otrzymanych według oryginalnych receptur*).

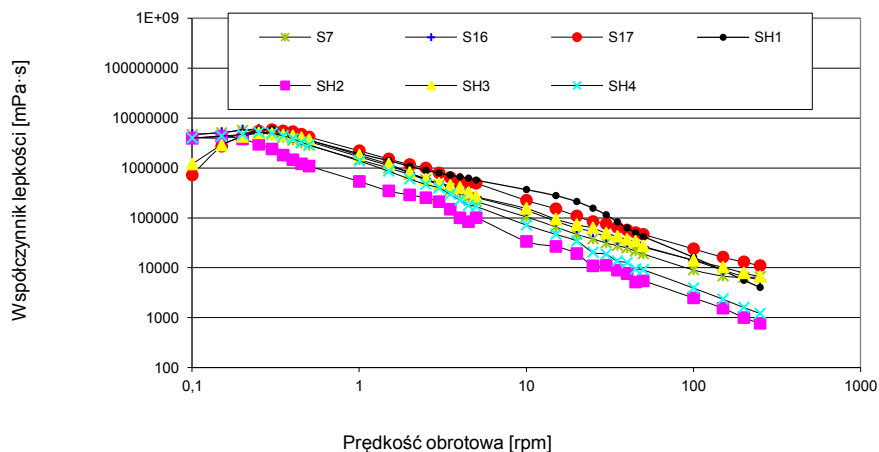
Testy fizykochemiczne i użytkowe

Stabilność

Pasty oryginalne o zoptymalizowanym składzie (S7, S16 i S17) przeszły pozytywnie wszystkie testy stabilnościowe. W przypadku past handlowych odnotowano utratę stabilności dla 3 (SH1, SH2 i SH4) z 4 produktów. Ponadto pasty te znacznie szybciej wysychają niż pasty oryginalne. Ubytek masy dla past SH1 – SH4 mieści się w przedziale od 30 do 38%, a dla past S7, S16 i S17 wynosi ok. 20%.

Lepkość

Analizowano zmiany lepkości preparatów S7, S16 i S17 (Tab. 54) oraz handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18) w funkcji prędkości obrotowej. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 61.



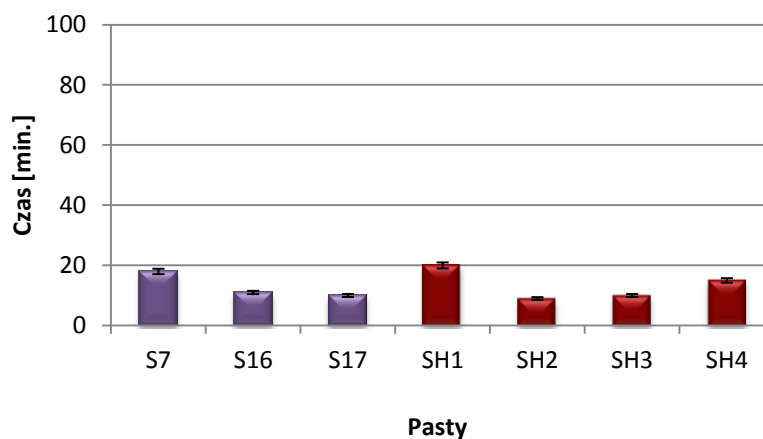
Rys. 61. Zależność współczynnika lepkości od prędkości obrotowej dla past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18)

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie z przebadanych past charakteryzują się podobnym przebiegiem zmian wartości lepkości w funkcji prędkości obrotowej. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej lepkość preparatów maleje a różnice między poszczególnymi preparatami są niewielkie i mieszczą się w granicach błędów.

Przy niewielkich prędkościach opory tarcia wewnętrznego są duże. Współczynniki tarcia wewnętrznego dla 0,1 rpm mieszczą się w przedziale od 1200000 do 4000000 mPa·s. Zapewnia to stabilność preparatu, nie rozplywa się on samoistnie. Ale już przy 1 rpm przedział wartości η wynosi od 536000 do 1944000 mPa·s a przy 100 rpm od 3920 do 24000 mPa·s. Jest to nawet ponad 160 krotny spadek współczynnika lepkości. Wyniki te wskazują, że przy energicznym rozprowadzaniu lepkość preparatów będzie się na tyle zmniejszała, że będą one łatwe do równomiernego rozprowadzania po powierzchniach.

Roztworzalność w wodzie

Miarą roztwarzalności był czas, po którym 2 ml pasty rozpuściło się w 100 ml wody, przy intensywnym mieszaniu (Rys. 62).

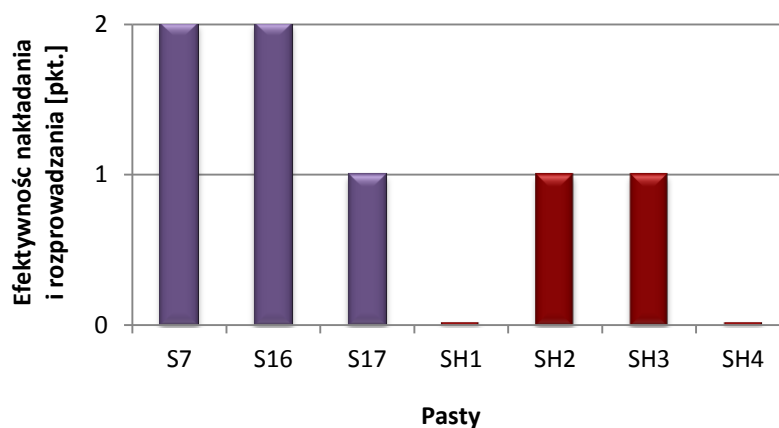


Rys. 62. Czas roztwarzania past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18)

Dla preparatów handlowych czas roztwarzania mieścił się w przedziale od 9 do 20 minut. Oryginalne pasty S7, S16 i S17 cechują się porównywalną zdolnością roztwarzania (10 – 20 min.) do past rynkowych.

Efektywność nakładania i rozprowadzania

Dokonano oceny efektywności nakładania i rozprowadzania na powierzchniach ceramicznych (Rys. 63).

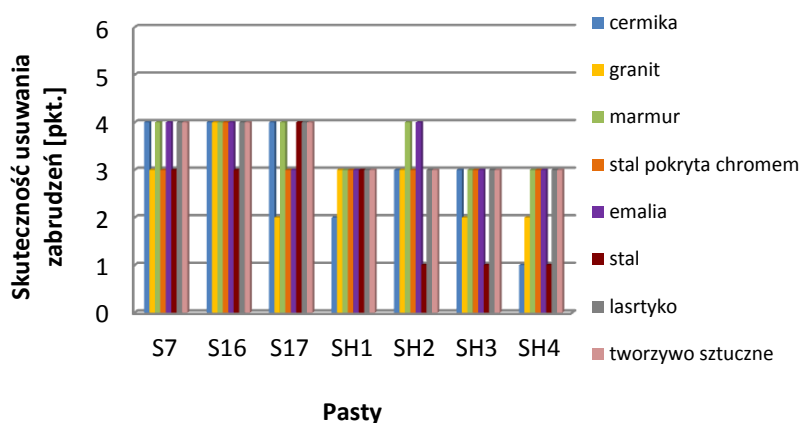


Rys. 63. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18) na czyszczonych powierzchniach

Produkty handlowe charakteryzowały się niską oceną badanej właściwości, uzyskując wartości z zakresu od 0 – 1 pkt. Zdecydowanie korzystniej zachowywały się pasty oryginalne (1 – 2 pkt.), przy czym aż dwie pasty S7 i S16 oceniono na maksymalną liczbę punktów (2pkt.).

Ocena skuteczności usuwania zabrudzeń I typu past S7, S16, S17 oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4

Oceny skuteczności usuwania zabrudzeń, dokonano na podstawie wizualnej obserwacji, zgodnie z przyjętą skalą (Tab.28). Na Rys. 64 dokonano zestawienia uzyskanych wartości past wykonanych według autorskich receptur z pastami handlowymi (SH1 – SH4).



Rys. 64. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lasrtyka oraz tworzywa sztucznego (zabrudzenie I typu) przez badane pasty. Oznaczenia zgodnie z Tab. 18 i Tab.57

Najkorzystniejszymi właściwościami czyszczącymi powierzchnie ceramiczne cechują się pasty oryginalne: S7, S16 i S17 uzyskując odpowiednio 4 pkt. na 6 możliwych.

Największą skutecznością usuwania zabrudzeń z powierzchni granitowej charakteryzowała się pasta S16 (4 pkt.) Dla pozostałych past wyniki oscylują w granicach od 2 do 3 pkt.

W przypadku powierzchni marmurowej badane preparaty oraz preparaty handlowe charakteryzują się zbliżoną efektywnością czyszczenia (3 – 4 pkt.). Przy czym trzy pasty (S7, S16 i S17) uzyskały 4 punkty a z past handlowych tylko jedna (SH2).

Maksymalne różnice w ocenie punktowej dla powierzchni stali pokrytej chromem wynoszą 1 pkt. Produkty oryginalne oceniono na 3 pkt. (S7), 4 pkt. (S16) oraz 3 pkt. (S17) a handlowe (SH1, SH2, SH3, SH4) na 3 pkt.

Efektywność czyszczenia powierzchni emaliowanej jest dla wszystkich preparatów porównywalna i kształtuje się na poziomie 3 – 4 pkt. Pasty S7, S16 i S17 uzyskały odpowiednio noty 4; 4; 3 a SH1, SH2, SH3 i SH4 noty 3; 4; 3; 3.



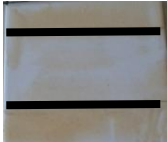
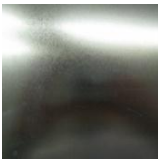





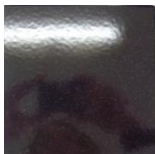





Natomiast dla powierzchni stalowej najwyższe noty przyznano preparatowi S17 (4pkt). Pozostałe dwie pasty (S7, S16) uzyskały ocenę odpowiednio 3 pkt.

Najskuteczniejsza pasta handlowa została oceniona na 3 pkt. (SH1), pozostałe zaś jedynie po 1 pkt. (SH2, SH3 i SH4).

Najwyższą skutecznością czyszczenia lastryka oraz tworzywa sztucznego (polipropylen) wykazały pasty oryginalne S7, S16 i S17, które uzyskały notę 4 pkt. Pasty handlowe (SH1 – SH4) charakteryzowały się również zadowalającą efektywnością czyszczenia (3 pkt.)

W Tab. 55 przedstawiono przykładowe obrazy powierzchni: przed czyszczeniem, po nałożeniu zabrudzenia typu I oraz po czyszczeniu pastą S7.

Tab. 55. Przykładowe obrazy powierzchni: przed czyszczeniem, po nałożeniu zabrudzenia typu I oraz po czyszczeniu pastą S7. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru

Rodzaj powierzchni	Powierzchnia przed czyszczeniem	Powierzchnia po nałożeniu zabrudzenia typu I	Powierzchnia po czyszczeniu
Ceramika			
Stal			
Marmur			
Emalia			
Granit			



Ocena skuteczności usuwania zabrudzeń II typu past (S7, S16, S17) oraz past handlowych (SH1, SH2, SH3, SH4)

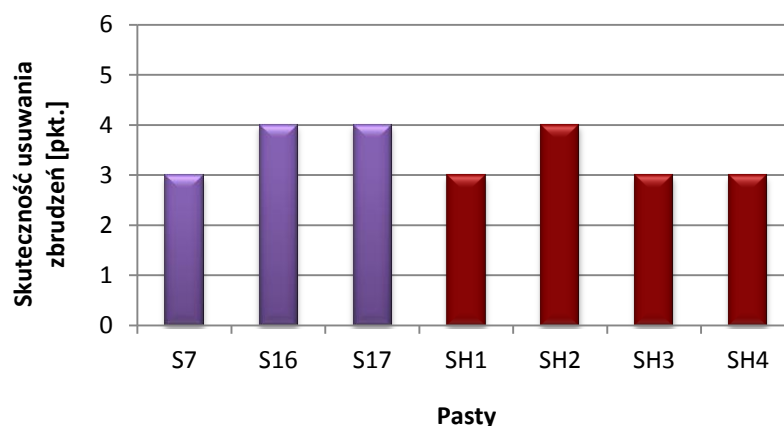
Dokonano również oceny skuteczności usuwania zabrudzenia typu II, z powierzchni ceramicznych, za pomocą past (S7, S16, S17) i past handlowych (SH1, SH2, SH3, SH4). Metodykę zaczerpnięto z „IKW – Empfehlung zur Qualitätsbewertung der Produktleistung von Backofenreinigern” [145].

Na Rys.65 przedstawiono przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzeń II typu z powierzchni ceramicznej za pomocą pasty S16.



Rys. 65. Skuteczności usuwania zabrudzeń II typu z powierzchni ceramicznej za pomocą pasty S16

Oceny efektywności czyszczenia dokonano na podstawie wizualnej obserwacji zgodnie z punktacją przedstawioną w Tab.28. Uzyskane rezultaty zobrazowano na Rys. 66.



Rys. 66. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznej (zabrudzenie II typu) przez badane pasty

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że skład badanych past nie ma bezpośredniego wpływu na efektywność czyszczenia. Badane preparaty uzyskały 3 – 4 pkt. Przy czym najwyższą ocenę przyznano pastom S16, S17 i SH2 (4pkt.).

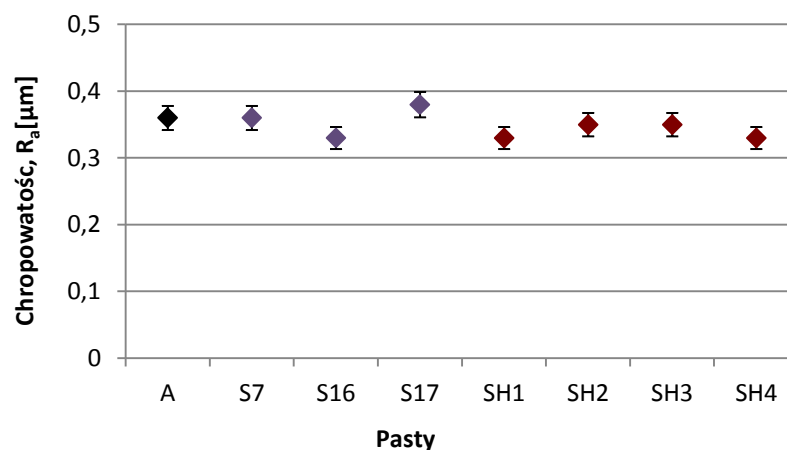
Test zgodności materiału

Przeprowadzono badanie, mające na celu sprawdzenie kompatybilności past oryginalnych o zoptymalizowanym składzie i handlowych z czyszczonym materiałem, zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.3.7. Testy przeprowadzono na następujących powierzchniach: ceramiczna, granitowa, marmurowa, stalowa pokryta chromem, emaliowana, stalowa, lastryko i tworzywo sztuczne. Na podstawie przeprowadzonego testu stwierdzono we wszystkich przypadkach brak zmian powierzchni. Zarówno pasty oryginalne jak i handlowe nie oddziałują chemicznie na czyszczone powierzchnie.

Ocena zużycia powierzchni

W celu oceny zużycia powierzchni w wyniku czyszczenia przeprowadzono badania profilometryczne oraz ocenę połysku powierzchni.

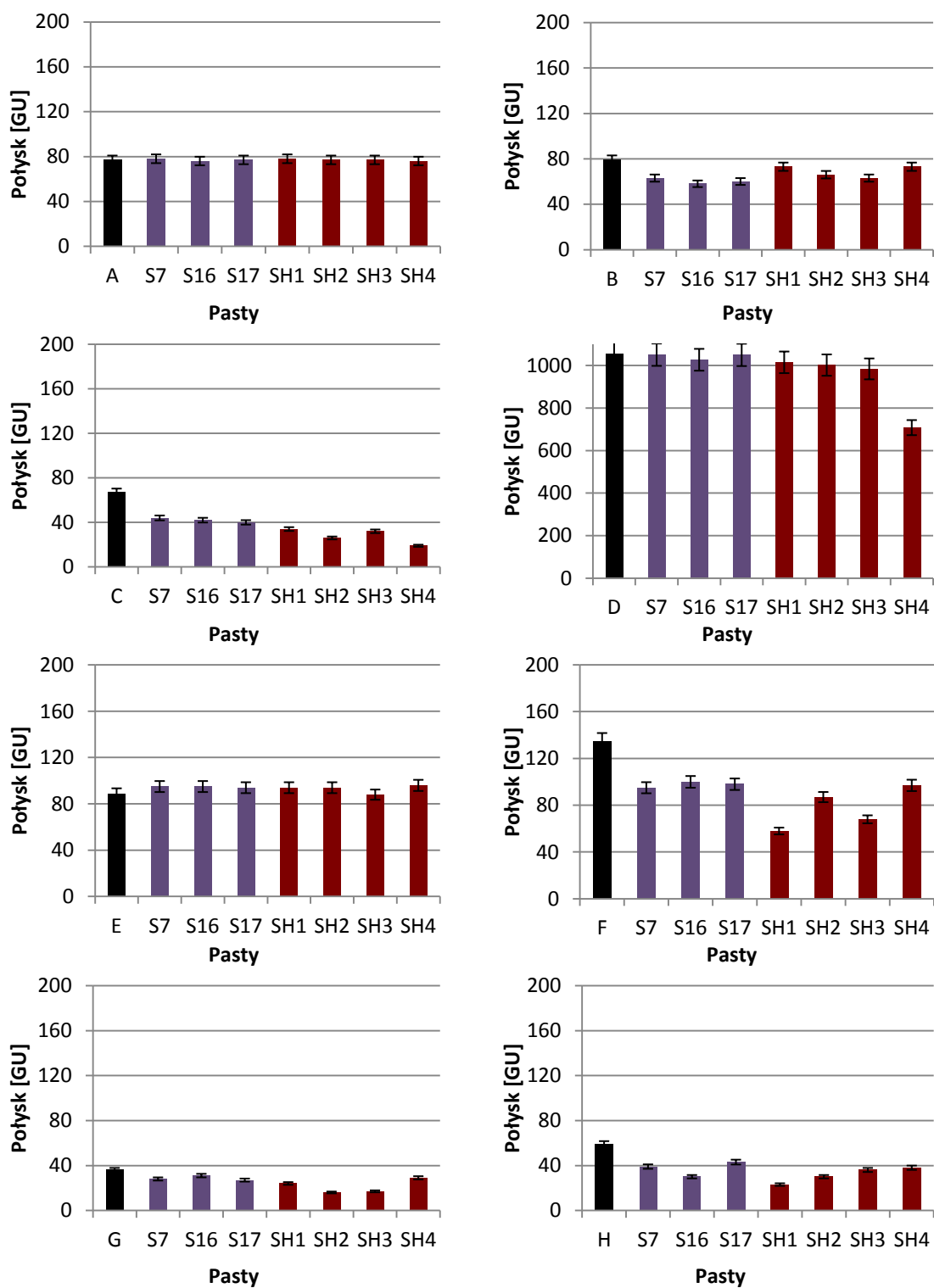
Zmiany chropowatości (R_a) powierzchni ceramicznych poddanych czyszczeniu zestawiono na Rys.67.



Rys. 67. Chropowość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami. Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna nie poddana czyszczeniu

Wartość chropowości (R_a) płytki ceramicznej niepoddanej czyszczeniu wynosi 0,36 μm . Badane pasty przeznaczone do czyszczenia nie wpływają znacząco na zmiany chropowości badanej powierzchni. Wartości R_a zawierają się w przedziale 0,33 – 0,38 μm . Uzyskane wyniki porównano z wartościami otrzymanymi dla preparatów handlowych, które mieszczą się w przedziale 0,33 – 0,35 μm . Pasty i pasty handlowe nie wpływają negatywnie na czyszczone powierzchnie ceramiczne.

Przeanalizowano wpływ rodzaju past czyszczących na połysk różnych powierzchni. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 68.



Rys. 68. Połysk różnych powierzchni czyszczonych pastami (S7, S16, S17 oraz SH1 – SH4). Połyskomierz ZGM 1120. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)

Połysk powierzchni ceramicznej przed czyszczeniem wynosi 77 GU. Po czyszczeniu badanymi pastami brak jest wyraźnych zmian połysku. Wszystkie wyniki

oscylują w granicach wartości uzyskanej dla płytki niepoddanej czyszczeniu. Zatem badane pasty nie wpływają na połysk powierzchni płytki ceramicznej.

Połysk powierzchni granitowej przed czyszczeniem wynosi 80 GU. Badane pasty, jak również pasty handlowe, powodują zmniejszenie połysku powierzchni granitowej. Najniższą wartość połysku (58 GU) uzyskała pasta S16. Pozostałe pasty: S7, S17 odpowiednio 63, 60 GU. W przypadku preparatów handlowych otrzymane wyniki kształtują się na poziomie 63 – 73 GU.

Połysk powierzchni marmurowej przed czyszczeniem wynosi 67 GU. Użycie badanych past powoduje obniżenie połysku, który zmienia się w granicach od 40 do 44 GU. Także użycie past handlowych powoduje zmatowienie powierzchni a wartości połysku zmieniają się w granicach od 19 do 34 GU.

W przypadku stali chromowanej, której połysk wynosi 1067 GU badane pasty do czyszczenia nie powodują zmatowienia powierzchni, a zmierzone wartości mieszczą się w granicach błędu. Jedynie w przypadku stosowania produktu handlowego SH4 osiągnięto zdecydowanie mniejszą wartość (708 GU).

Połysk powierzchni emaliowanej wynosi 89 GU i nie ulega on większym zmianom po czyszczeniu zarówno pastami otrzymanymi według własnych receptur jak i pastami handlowymi. W pierwszym przypadku mierzona wielkość zmienia się w przedziale od 94 do 95 GU, a w drugim od 88 do 96 GU.

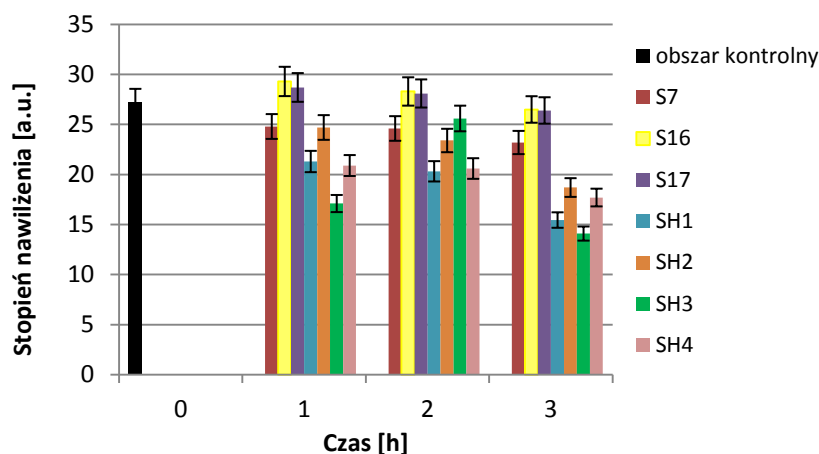
Połysk powierzchni stalowej wynosi 135 GU. Pasty wykonane według receptur własnych uzyskały wyniki w granicy 95-100 GU. Średnio połysk powierzchni stalowej czyszczonej pastami SH1, SH2, SH3, SH4 jest niższy i mieści się w przedziale od 68 do 97 GU.

Powierzchnia lastryko charakteryzuje się najniższym połyskiem (36 GU). Generalnie czyszczenie tej powierzchni wszystkimi preparatami powoduje zmatowienie powierzchni. Najmniejsze obniżenie połysku odnotowano dla past S16 (31 GU) i pasty handlowej SH4 (29 GU). Połysk powierzchni poddanych czyszczeniu pastami S7 i S17 wynosi odpowiednio 28 i 27 GU, a pastami SH1, SH2, SH3 odpowiednio 24, 26 i 17 GU.

Zarówno pasty wykonane według receptur własnych jak i pasty handlowe zastosowane do czyszczenia tworzywa sztucznego, prowadzą do zmian połysku względem powierzchni nieczyszczonej (59 GU). Wyniki mieszczą się w zakresie 23 – 43 GU.

Działanie wysuszające

Stopień nawilżenia skóry określono za pomocą Coreometru CM 825. Badania przeprowadzone zostały na różnych częściach skóry przedramienia, posmarowanych pastami. W tym celu użyto pasty oryginalne o zoptymalizowanym składzie: S7, S16 i S17 oraz pasty handlowe: SH1, SH2, SH3, SH4. Uzyskane rezultaty przedstawia Rys. 69.



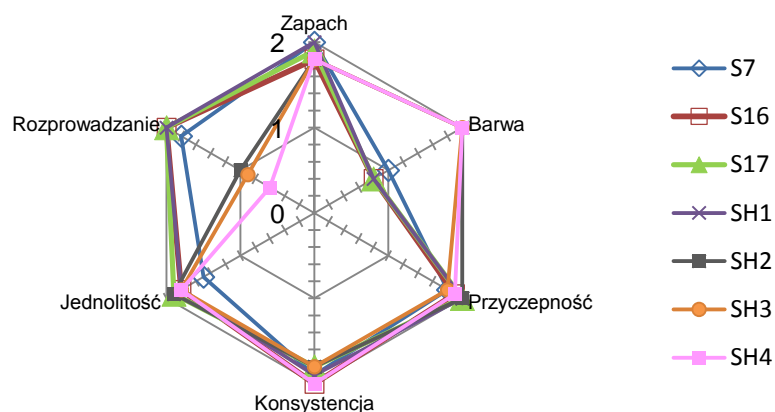
Rys. 69. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla past optymalnych i past handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C

Stopień nawilżenia skóry wynosi 27,2 a.u. Po zastosowaniu past wykonanych według własnych receptur (S16, S17) obserwuje się niewielką poprawę nawilżenia skóry. Wyniki kształtują się na poziomie 29,3 – 27,0 a.u. Pasta S7 oraz pasty handlowe (SH1 – SH4) wykazują tendencje do wysuszania skóry, uzyskując nawilżenie niższe niż w przypadku obszaru kontrolnego.

Testy sensoryczne

Testy sensoryczne należą do metod oceny past czyszczących stosowanych w celu potwierdzenia skuteczności wyrobu oraz kontroli jakości w przemyśle preparatów chemii gospodarczej. W badaniach tych, porównując różne właściwości użytkowe preparatów poddaje się ocenie szereg parametrów o ściśle określonych definicjach, które przedstawiono w Rozdz. 5.5.

Ocenę sensoryczną past wykonanych według receptur własnych oraz past handlowych przeprowadzono metodą skalowania na skali trzypunktowej (0 – 2 pkt.) i przedstawiono na Rys. 70.



Rys. 70. Ocena sensoryczna past optymalnych i past handlowych

Pasty handlowe charakteryzowały się specyficznymi zapachami, tj. miętowym, owocowym, natomiast pasty oryginalne o zoptymalizowanym składzie odznaczały się pomarańczowym zapachem. W przeprowadzonej analizie sensorycznej past do czyszczenia parametry takie jak: zapach, przyczepność, konsystencja, jednolitość, probanci ocenili wysoko od 1,8 – 2,0 pkt.

Barwa produktów rynkowych była różnorodna, w zależności od rodzaju pasty: zielona, niebieska, różowa, fioletowa. Preparatom tym przyznano maksymalną notę 2 pkt. Preparaty wykonane według receptur własnych, zawierające w swym składzie m.in. surowce wtórne: mikrosferę i glicerynę zostały ocenione na 0,8 – 2,0 pkt. Cechowały się one różowo-szarym kolorem. W przypadku tych produktów, trudno jest uzyskać jednolite zabarwienie, ze względu na obecność w nich mikrosfery, która nadaje preparatom oryginalnym szary kolor. W celu zlikwidowania szarego koloru past z mikrosferą próbowano je zabarwić. Barwa tego surowca jest trudna do zmienienia lecz nie wpływa na cechy użytkowe, po zmyciu wodą nie pozostaje.

Rozprowadzanie preparatów handlowych ukształtowało się na dosyć zróżnicowanym poziomie (0,6 – 2,0 pkt.). Trzy pasty (SH2, SH3, SH4) uzyskały niskie oceny odpowiednio: 1,0; 0,9; 0,6 pkt. Pasty te tuż po otwarciu opakowania były wysuszone i dosyć trudno rozprowadzały się po powierzchniach. Natomiast pasty optymalne (S7, S16, S17), łatwo rozprowadzały się i całkowicie pokrywały powierzchnie, otrzymując noty od 1,8 – 2 pkt.

Przedstawione wyniki badań oryginalnych past do czyszczenia o zoptymalizowanym składzie są porównywalne a nawet korzystniejsze w odniesieniu do past rynkowych.

5.8.2. Mleczka

Przeprowadzono ocenę jakości handlowych mleczek czyszczących oraz mleczek do czyszczenia wykonanych według receptur własnych. Preparaty te poddano następującym badaniom: stabilność, lepkość, roztworzalność w wodzie, efektywność nakładania i rozprowadzania po czyszczonych powierzchniach, skuteczność usuwania zabrudzeń, działanie niszczące czyszczone powierzchnie.

Ocena mleczek handlowych

Spośród wielu dostępnych na rynku preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w postaci mleczek wybrano 6 produktów handlowych, które oznaczono symbolami od MH1 do MH6 (Rozdz. 4.2, Tab.19).

Stabilność

Stabilność preparatu jest jednym z elementarnych wyróżników jakości mleczek.

Badanie przeprowadzono zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.3.1.

Wszystkie z poddanych badaniu mleczek handlowych otrzymały pozytywną ocenę stabilności formy preparatu.

Dokonano oceny preparatów handlowych na działanie skokowych zmian temperatury. Stwierdzono stabilność produktów MH4, MH5 i MH6. W przypadku pozostałych próbek odnotowano zmiany: wytrącenie warstwy od 1 do 7 mm. Po upływie 48 h zaobserwowano wytrącenie w produkcie MH1 widocznej warstwy o grubości 4 mm, a po 1 dobie w zakresie 2 mm dla mleczka MH3.

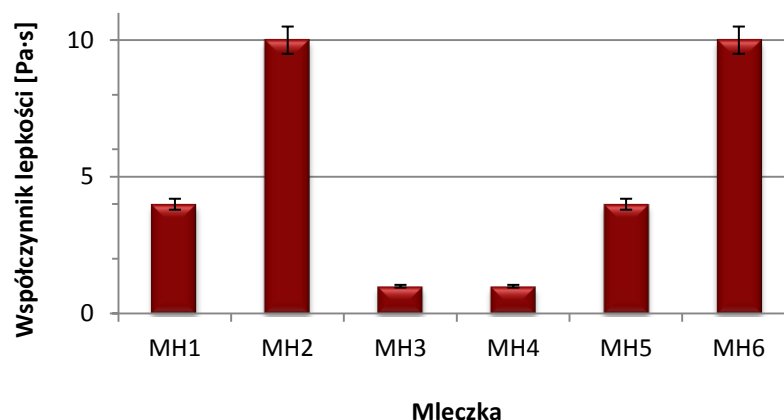
Testy wirówkowe wykazały stabilność wszystkich produktów handlowych z wyjątkiem mleczka MH2, w którym zaobserwowano wydzielenie się warstwy o grubości 30 mm.

Po przeprowadzonych testach na wytrząsarce (metodyka przedstawiona w Rozdz.5.3.1) nie stwierdzono zmian w wyglądzie badanych próbek.

Podsumowując, na 6 próbek 3 (MH4, MH5 i MH6) wykazywały stabilność we wszystkich testach. Stabilność mleczek jest trudna do uzyskania, związane jest to między innymi z obecnością ścierniwa – ciała stałego.

Lepkość

Wartości współczynników lepkości mleczek handlowych przedstawiono na Rys. 71.

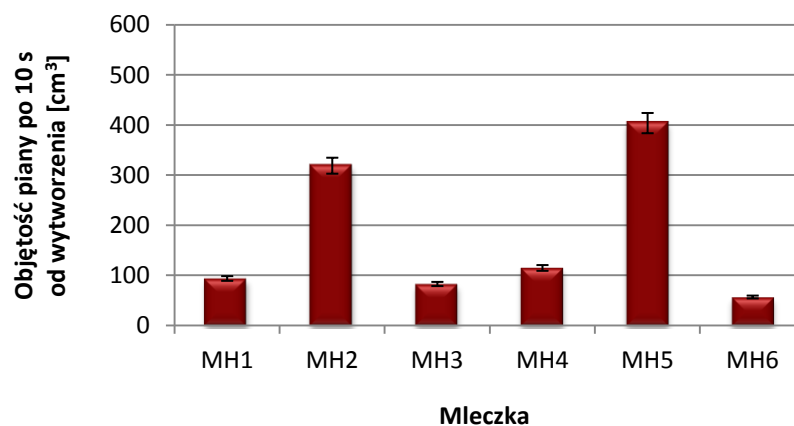


Rys. 71. Współczynnik lepkości dynamicznej handlowych mleczek do czyszczenia (Tab. 19)

Handlowe mlecza do czyszczenia różnią się zdecydowanie wartościami współczynników lepkości i można je podzielić na trzy grupy. Pierwsza grupa to mlecza o niskiej lepkości (MH3 i MH4), których wartość lepkości oscylowała na poziomie 1 Pa·s. Drugą grupę (preparaty MH1 i MH5) stanowią mlecza o średniej lepkości (ok. 4 Pa·s). Mlecza oznaczone symbolami MH2 i MH6 stanowią grupę mleczek o lepkości ok. 10 Pa·s. Tak duże różnice w wartościach lepkości mogą być uzasadnione ich przeznaczeniem. Mlecza o wysokich wartościach współczynnika lepkości można stosować do czyszczenia pionowych powierzchni, z których nie będą spływać. Trudniej je jednak nakładać na powierzchnię i rozprowadzać po niej. Z kolei mlecza o niskiej lepkości mogą być z powodzeniem stosowane do płaskich powierzchni, po których samorzutnie się rozplývają.

Pianotwórczość

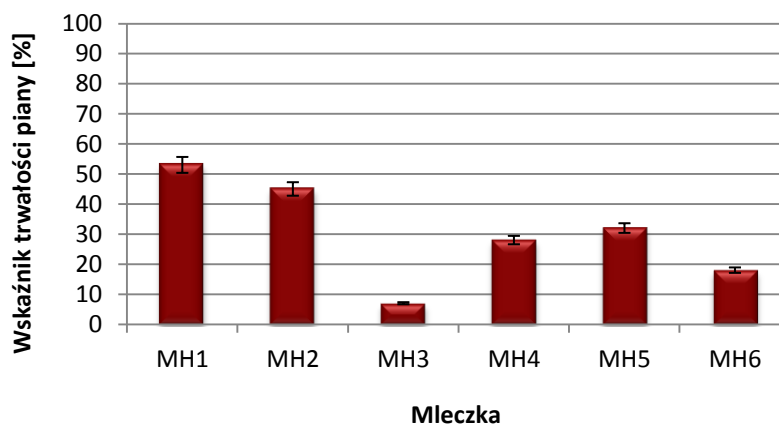
Zdolność pianotwórcza środków do czyszczenia to kolejna ważna cecha wskazująca na ich jakość. Analizowano właściwości pianotwórcze wybranych handlowych mleczek do czyszczenia twardych powierzchni. Rezultaty badań przedstawiono na Rys. 72 – 73.



Rys. 72. Objętość piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek handlowych (Tab. 19)

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że największą objętość piany odznaczały się mleczka: MH2 i MH5, uzyskując odpowiednio: 319 i 404 cm³. Odnotowane wartości objętości piany są znacznie wyższe w porównaniu z innymi produktami handlowymi. Umiarkowane zdolności pianotwórcze wykazywały mleczka oznaczone jako MH1 i MH4, natomiast najmniejszą objętość piany uzyskano dla MH3 i MH6.

Wskaźnik trwałości piany jest to wielkość obliczona w wyniku podzielenia objętości piany mierzonej po upływie 10 min do objętości piany zmierzonej po upływie 1 min., licząc od chwili jej wytworzenia. Uzyskane wyniki wskaźnika trwałości piany mleczek handlowych zaprezentowano na Rys. 73.

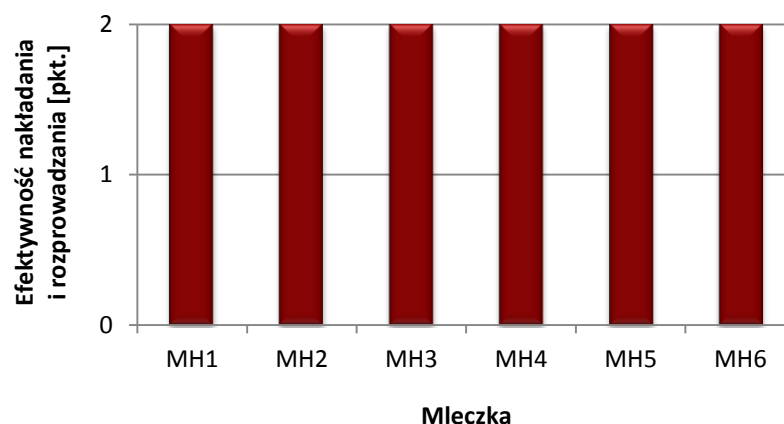


Rys. 73. Wskaźnik trwałości piany mleczek handlowych (Tab. 19)

Dla wszystkich produktów handlowych odnotowano niską trwałość piany rzędu: 7 – 53%.

Efektywność nakładania i rozprowadzania po czyszczonych powierzchniach

Rezultaty badań efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek handlowych na powierzchni ceramicznej zgodnie z opisem w Rozdz.5.3.5 przedstawiono na Rys. 74.

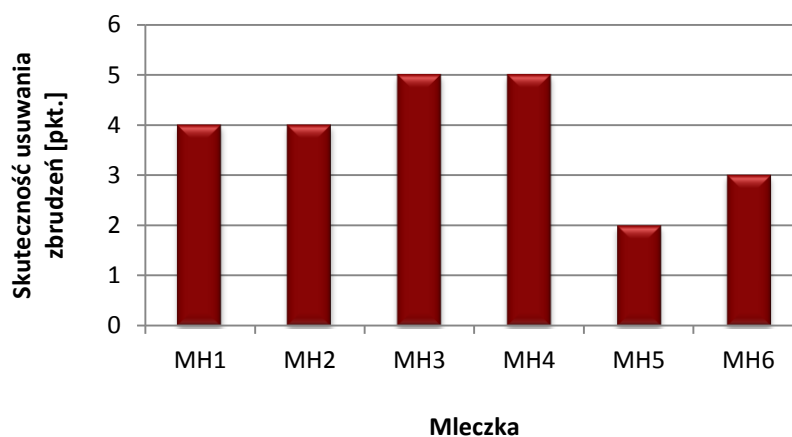


Rys. 74. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek handlowych (Tab. 19) na czyszczonych powierzchniach

Wszystkie badane produkty handlowe wykazywały łatwość nakładania i rozprowadzania i przypisano im maksymalną liczbę punktów (2 pkt.).

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Wyniki oceny skuteczności usuwania zabrudzeń mleczek handlowych (metodyka opisana w Rozdz.5.3.6) zaprezentowano na Rys. 75.

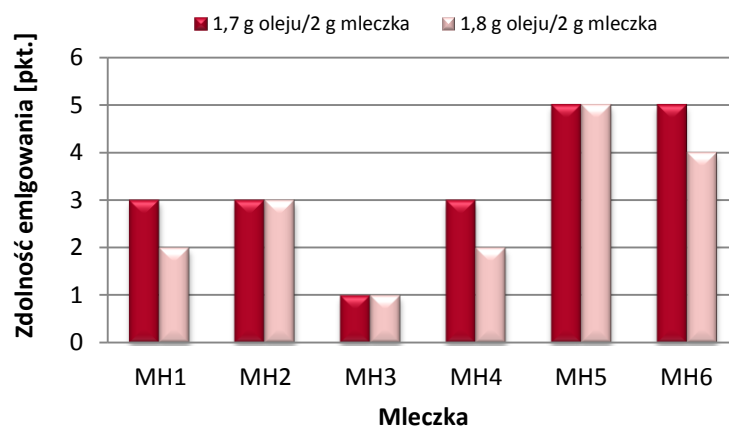


Rys. 75. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzeń przez mlecza handlowe (Tab. 19)

Analizowane preparaty handlowe wykazywały różną skuteczność usuwania zabrudzeń. Uzyskane wartości punktowe zawierały się w przedziale od 2 do 5 punktów.

Zdolność emulgowania

Zdolność emulgowania (metodyka opisana w Rozdz. 5.3.8) mleczek handlowych oznaczonych symbolami od MH1 – MH6 zobrazowano na Rys. 76.



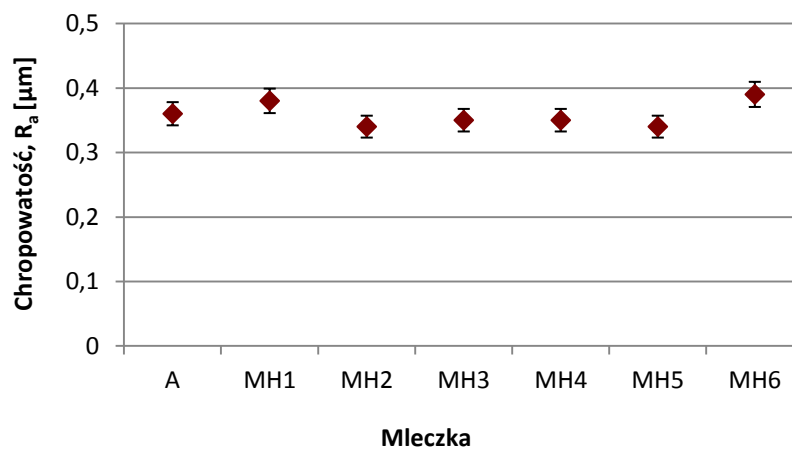
Rys. 76. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka handlowe (Tab. 19)

Rezultaty uzyskane dla preparatów handlowych znacznie różniły się między sobą. Odnotowano wartości od 1 do 5 punktów.

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Działanie niszczące jest scharakteryzowane przez zmianę chropowatości określaną przez średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości (parametr R_a) oraz zmianę połysku.

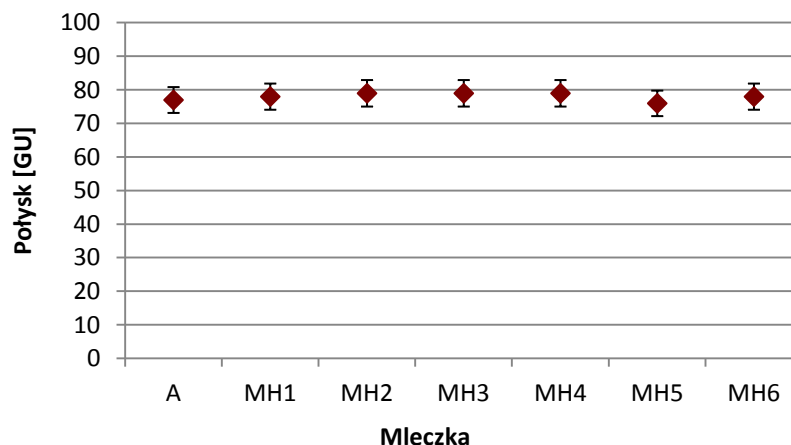
Dokonano pomiaru chropowatości powierzchni poddanych czyszczeniu mleczkami handlowymi. Uzyskane wyniki chropowatości (R_a) dla mleczek handlowych zilustrowano na Rys. 77.



Rys. 77. Chropowatość (R_a) płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi (Tab. 19). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem

Po czyszczeniu z użyciem preparatów handlowych, chropowatość powierzchni praktycznie nie zmieniała się, względem wartości wyjściowej (0,36 μm). Wartości R_a oscylowały w granicach od 0,34 do 0,39 μm .

Zmierzono połysk płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi. Wyniki zilustrowano na Rys. 78.



Rys. 78. Połysk płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi (Tab. 19). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem

Uzyskane wartości połysku płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi (MH1-MH6) były porównywalne względem połysku płytki ceramicznej przed czyszczeniem (77 GU) i zawierały się w przedziale 75 – 79 GU.

Ocena mleczek do czyszczenia otrzymanych według oryginalnych receptur („oryginalne mleczka”)

Dla mleczek wykonanych według oryginalnych receptur przedstawionych w Rozdz. 4.2 w Tab. 22 i Tab. 23 wykonano badania analogiczne jak dla mleczek handlowych.

Stabilność

Jednym z głównych problemów przy opracowywaniu receptur płynnych środków do czyszczenia jest stabilność preparatu. Najczęściej stabilizacja środków do czyszczenia zawierających środki ściernie, opiera się na zastosowaniu odpowiedniego modyfikatora lepkości. Jednak proces optymalizacji składu mleczek do czyszczenia wymaga także starannego doboru ilościowego i jakościowego m.in.: ścierniwa, środka myjącego oraz rozpuszczalnika wspomagającego proces mycia.

Optymalizacja składu mleczek z dodatkiem mikrosfery, w kontekście stabilności preparatu, jako jednego z determinantów jakości, wymaga zbadania wpływu stężenia mikrosfery na stabilność mleczek. Stabilność preparatu określano na podstawie: zmian

wyglądu preparatu w czasie, pod wpływem zmian temperatury, działania siły odśrodkowej oraz wstrząsania (metodyka przedstawiona w Rozdz. 5.3.1).

Głównym kryterium oceny stabilności mleczek było stwierdzenie rozwarstwienia mleczek bądź jego brak. Dodatkowo stabilność mleczek była oceniana na podstawie ich wysychania i związanego z tym ubytku objętości oraz powstawania „kożucha” na powierzchni preparatu.

Preparaty w postaci mleczek powinny charakteryzować przede wszystkim stabilność formy podczas przechowywania. Brak stabilności mleczek może być spowodowany nieodpowiednio dobranym dodatkiem: środka ściernego (jego typem, granulacją, stężeniem), rodzajem i stężeniem związku powierzchniowo czynnego i rozpuszczalnika organicznego.

Przeprowadzone obserwacje dla mleczek z różnym stężeniem mikrosfery (M1 –M10) wykazały, iż w pierwszym tygodniu nie zachodziły zmiany stabilności formy mleczek w trakcie przechowywania. Mleczka zawierające dodatek mikrosfery o stężeniu 2, 4 i 6% (M1 – M3), w drugim tygodniu obserwacji rozwarstwiły się. Natomiast preparaty zawierające 8, 10, 12, 14, 16, 18 i 20% mikrosfery charakteryzowały się stabilnością formy – nie uległy rozwarstwieniu.

Stabilność formy preparatu wykazały wszystkie mleczka, w których skład wchodził dodatek glikolu propylenowego (Tab. 23).

Dla dodatku alkoholu izopropylenowego w trzecim tygodniu obserwacji stwierdzono rozwarstwienie mleczek zawierających alkohol o udziale procentowym 7, 9 i 11% (M20, M21, M22).

W przypadku mleczek zawierających jako rozpuszczalnik eter butylowy glikolu dietylenowego stabilność formy wykazywały jedynie preparaty: M23, M24 i M25 (1, 3 i 5% eteru). Pozostałe mleczka uległy rozwarstwieniu w drugim tygodniu przechowywania.

Wykonano także serię testów obciążeniowych określających odporność mleczek na proces przyspieszonego starzenia. Do testów tych zaliczono: testy temperaturowe, działanie siły odśrodkowej oraz wstrząsanie. Metodyka pomiarów została opisana w Rozdz.5.3.1.

Analizowano wpływ temperatury na stabilność mleczek zawierających różne udziały procentowe mikrosfery (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 i 20%). Rezultaty obserwacji wskazały na stabilność wszystkich mleczek zawierających dodatek ścierniwa.

Po przeprowadzeniu testów wirówkowych i testów na wstrząsarce nie odnotowano zmian lepkości, barwy czy zapachu mleczek.

Analizowano również wpływ stężenia glikolu propylenowego na stabilność mleczek. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika glikolu propylenowego, nie zaobserwowano żadnych zmian stabilności mleczek z różną zawartością glikolu propylenowego.

Po przeprowadzeniu testów termicznych i testów na wstrząsarce nie stwierdzono oznak niestabilności mleczek z dodatkiem alkoholu izopropylowego (Tab. 23).

Brak odporności na działanie siły odśrodkowej zaobserwowano jedynie w przypadku mleczka zawierającego w swoim składzie 11% alkoholu izopropylowego (M22).

Eter butylowy glikolu dietylenowego, będący składnikiem receptur M23 – M28, nie powoduje rozwarstwienia mleczek poddanych testom termicznym.

Dodatkowo z przeprowadzonych obserwacji wynika, że mleczko M28 zawierające 11% eteru butylowego glikolu dietylenowego, poddane testom wirówkowym, nie wykazało stabilności.

Ponadto po testach z zastosowaniem wstrząsarki stwierdzono, że mleczka zawierające butyldiglikol były stabilne jedynie dla stężeń 1, 3 i 5%. Przy wyższych stężeniach eteru (M26 – M28) mleczka rozwarstwiały się.

Na podstawie przeprowadzonych testów stabilności odnotowano negatywną ocenę stabilności dla 9 spośród 28 mleczek czyszczących. Z uwagi na to, że niektóre mleczka handlowe również były niestabilne, nie zdyskwalifikowano ich z dalszych badań.

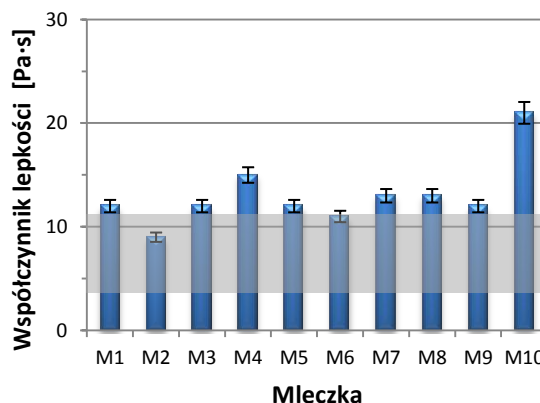
Lepkość

Lepkość produktów do czyszczenia jest istotna z punktu widzenia właściwości użytkowych, takich jak: rozprowadzenie, splukiwanie wodą, dozowanie z opakowań. Analiza danych literaturowych, rezultaty pomiarów lepkości preparatów handlowych wskazują, że lepkość mleczek mieści się w dość szerokim przedziale od ok. 1 Pa·s do ok. 10 Pa·s (szare pole na wykresach).

Pomiary współczynnika lepkości dla mleczek wykonanych według receptur własnych przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz.5.3.2. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 79 – 80.

Wyznaczono współczynniki lepkości mleczek z różną zawartością mikrosfery. (Rys. 79).

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20



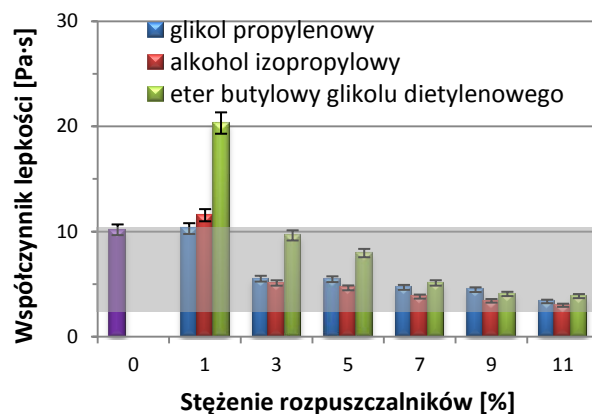
Rys. 79. Współczynnik lepkości dynamicznej mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni zawierających różne stężenie mikrosfery (Tab. 22). Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla mleczek handlowych

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia mikrosfery lepkość preparatów nieznacznie wzrasta. Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale od ok. 10 do ok. 20 Pa·s. Najbardziej odbiegający od przyjętych kryteriów dla mleczek handlowych (1 – 20 Pa·s), współczynnik lepkości odnotowano dla mlecza M10 (ok. 20 Pa·s) zawierającego 20% mikrosfery. Ponadto z wizualnych obserwacji wynika, że preparat ten jest bardzo suchy i nie można zakwalifikować go jako mleczko czyszczące.

Analiza danych literaturowych, doświadczenia własne, a także wykonane wstępne testy wskazują, że dalszym badaniom będą poddane mlecza o stężeniu mikrosfery równym 10% (M5).

Przeanalizowano wpływ stężenia rozpuszczalników organicznych na lepkość mleczek wykonanych zgodnie z recepturą przedstawioną w Tab. 23. Preparat o symbolu M11 nie zawierał rozpuszczalnika, zaś stężenie rozpuszczalników kolejnych preparatów wynosiło 1, 3, 5, 7, 9 lub 11% odpowiednio: glikolu propylenowego (M5, M12 – M16), alkoholu izopropylowego (M17 – M22) oraz eteru butylowego glikolu dietylenowego (M23 – M28). Rezultaty badań zobrazowano na Rys. 80.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 80. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni od stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)

Wzrost stężenia glikolu propylenowego od 1 do 11% powoduje spadek lepkości od wartości ok. 10 do 3 Pa·s (M5, M12 – M16). Podobny charakter zmian obserwowany jest dla alkoholu izopropylowego (M17 – M22). Lepkość maleje od wartości około 11 Pa·s (1% – M17) do niemal 3 Pa·s (11% – M22). Porównywalny współczynnik lepkości do preparatu bez rozpuszczalnika odnotowano dla mleczek zawierających 1% glikolu (M12) oraz 1% alkoholu (M17).

Odmienne zachowuje się eter butylowy glikolu dietylenowego. Przy stężeniu 1% eteru lepkość jest dwukrotnie większa (ok. 20 Pa·s) niż preparatu bazowego bez rozpuszczalnika. Wzrost stężenia spowodował spadek mierzonej wielkości. Wartości te były jednak wyższe w porównaniu z mleczkami zawierającymi te same stężenia glikolu propylenowego i alkoholu izopropylowego.

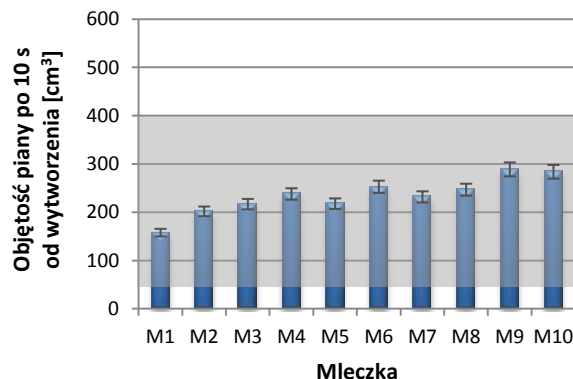
Współczynniki lepkości wszystkich mleczek z rozpuszczalnikami, poza jednym (M23) mieszczą się w przedziale produktów rynkowych.

Pianotwórczość

Mimo, iż zdolność wytwarzania piany nie warunkuje właściwości czyszczących, jej objętość i stabilność jest bardzo ważnym kryterium oceny właściwości użytkowych środków do czyszczenia twardych powierzchni oraz preferencji konsumentów. Preparaty do czyszczenia twardych powierzchni nie powinny zbyt intensywnie się pienić, ponieważ utrudnione jest zmywanie ich wodą.

Zbadano wpływ zawartości mikrosfery na pianotwórczość mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni, sporządzonych zgodnie z recepturą przedstawioną w Tab. 22. Opis metodyki badawczej zamieszczono w Rozdz.5.3.4. Uzyskane rezultaty zilustrowano na Rys. 81 – 82.

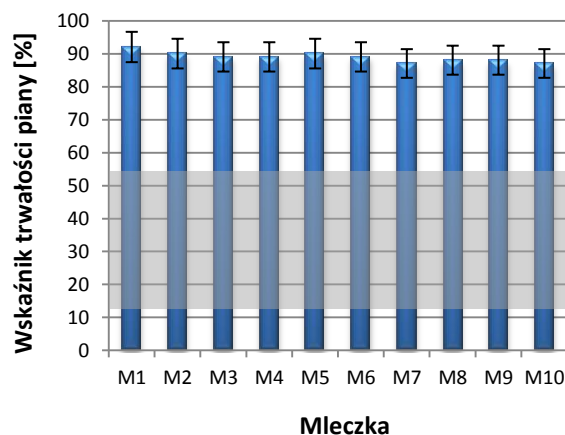
MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20



Rys. 81. Objętości piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem mikrosfery (Tab. 22)

Stwierdzono tendencję wzrostową objętości wytworzonej piany w funkcji rosnącego stężenia mikrosfery. Jest ona blisko 2 – krotnie wyższa, przy najwyższym stężeniu (20%) (M10), w porównaniu do najmniejszego stężenia (2%) (M1). Rezultaty uzyskane dla mleczek wykonanych według autorskich receptur mieszczą się w zakresie wyników otrzymanych dla mleczek rynkowych.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20



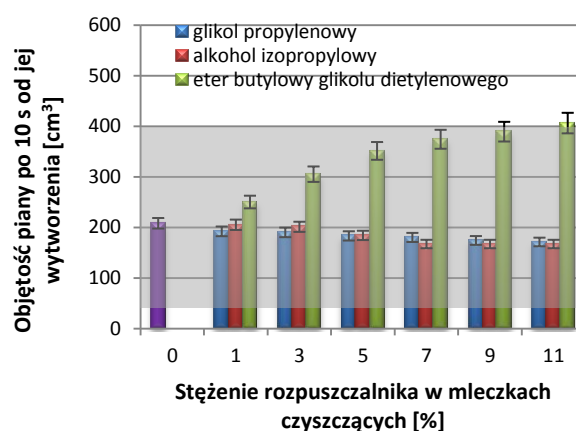
Rys. 82. Wskaźnik trwałości piany mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem mikrosfery (Tab. 22)

Wskaźnik trwałości piany mleczek z różnym stężeniem mikrosfery jest blisko 2 – 9 krotnie wyższy w porównaniu z mleczkami handlowymi.

W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że zależność wskaźnika trwałości piany od stężenia mikrosfery jest praktycznie liniowa. Obserwuje się jego niewielki spadek od 92 do 87%.

Dokonano oceny wpływu stężenia rozpuszczalników organicznych na właściwości pianotwórcze mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni sporządzonych zgodnie z recepturami podanymi w Tab. 23. Zastosowano następujące rozpuszczalniki: glikol propylenowy, alkohol izopropylowy, eter butylowy glikolu dietylenowego o stężeniach 1, 3, 5, 7, 9, 11%. Uzyskane wyniki zilustrowano na Rys. 83 – 84.

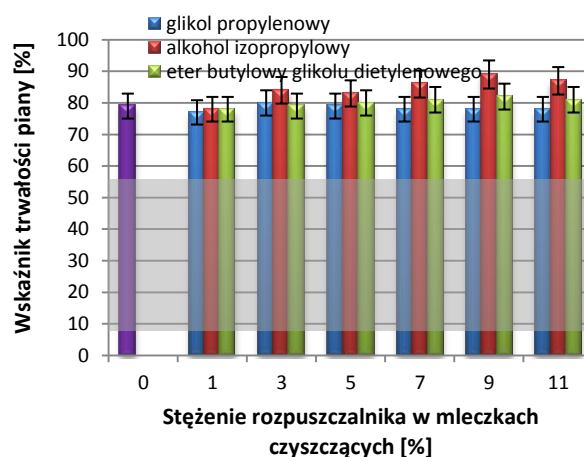
MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 83. Objętości piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)

Mleczko M11 to preparat bez rozpuszczalnika. Analizując wyniki badań można stwierdzić, że dodatek glikolu i alkoholu wpływa w niewielkim stopniu na objętość piany mleczek. Wraz ze wzrostem stężenia tych rozpuszczalników objętość piany zmniejsza się i dla stężeń 11% przyjmuje wartości ok. 20% niższe niż dla mleczka bez rozpuszczalnika (M11). Odmienne zachowuje się eter. Dodatek tego rozpuszczalnika do mleczek wpływa znacznie na zwiększenie objętości piany. Dla stężenia 11% (M28) objętość piany wzrosła prawie dwukrotnie w porównaniu do mleczka bez rozpuszczalnika (M11).

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 84. Wskaźnik trwałości piany mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)

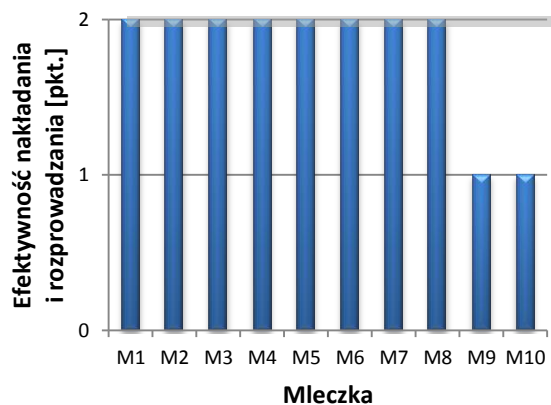
Odnotowano brak wpływu stężenia glikolu propylenowego w mleczkach czyszczących na wskaźnik trwałości piany. Wartości wskaźnika kształtują się na poziomie 77 – 80% i są blisko 2 – 8 krotnie wyższe w porównaniu z wynikami dla mleczek handlowych. Dodatek izopropanolu podnosi trwałość piany, czego dowodem jest wzrost wskaźnika trwałości piany w porównaniu z mleczeniem bazowym. W preparacie bez dodatku alkoholu izopropylowego wskaźnik trwałości piany wynosi 79%, zaś przy stężeniu 11% tego rozpuszczalnika wzrósł on o 8%. Natomiast wskaźnik trwałości piany w przypadku mlecza z eterem butylowym glikolu dietylenowego wykazuje niewielką tendencję rosnącą i kształtuje się na poziomie 79 – 81%.

Efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach

Ocenę efektywności nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach przeprowadzono na podstawie wizualnej obserwacji zgodnie z punktową skalą (0 – 2 pkt.) zaprezentowaną w Tab. 25 a wyniki zobrazowano na Rys. 85 – 86.

Rezultaty badań efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek z różnym stężeniem mikrosfery na powierzchni ceramicznej przedstawiono na Rys. 85.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20

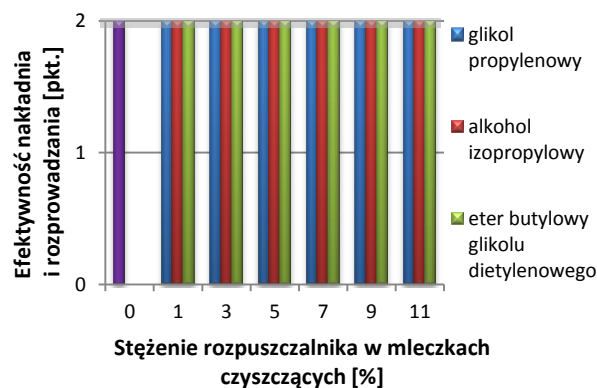


Rys. 85. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano mleczka o różnym stężeniu mikrosfery (Tab. 22)

Stwierdzono, że zawartość mikrosfery w mleczkach nie wpływa znacząco na efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów na czyszczonej powierzchni ceramicznej. Preparaty zawierające od 2 do 16% wag. mikrosfery (M1 – M8) oceniono na 2 punkty, analogicznie jak mleczka rynkowe. Przy stężeniu mikrosfery 18% efektywność nakładania i rozprowadzania zmniejszyła się i preparaty (M9, M10) uzyskały 1 punkt. Zmniejszenie efektywności nakładania i rozprowadzania, mleczek o stężeniu mikrosfery 18 i 20% (M9, M10) może być związane z dość wysoką lepkością tych preparatów. We wcześniejszych badaniach, prowadzonych dla tej samej grupy mleczek, stwierdzono, że wzrost zawartości substancji ścierniej, przy niezmiennych udziałach pozostałych składników preparatu, powoduje zwiększenie lepkości (Rys. 79).

Wpływ rodzaju i stężenia rozpuszczalników na efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek na powierzchni ceramicznej przedstawiono na Rys. 86.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 86. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek z różną zawartością rozpuszczalników organicznych (Tab. 23) na czyszczonych powierzchniach

Stwierdzono, że rodzaj i stężenie rozpuszczalnika nie wpływa na efektywność nakładania i rozprowadzania preparatów na czyszczonej powierzchni ceramicznej. Wszystkim analizowanym preparatom przypisano 2 punkty.

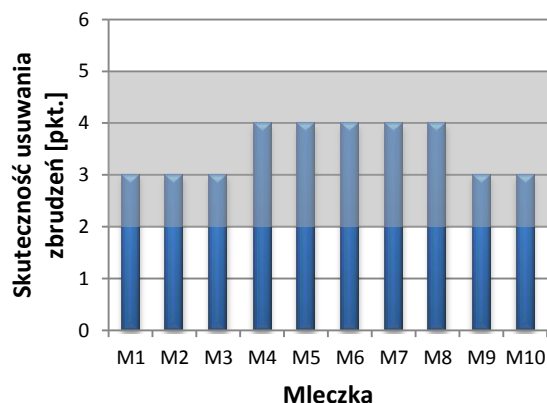
Skuteczność usuwania zabrudzeń

Mlecza do czyszczenia powinny wykazywać wysoką skuteczność usuwania zabrudzeń, gdyż jest to ich podstawową funkcją. W przypadku preparatów z różną zawartością substancji czyszczących, spodziewane jest zintensyfikowanie tej właściwości wraz ze wzrostem udziału ścierniwa.

Badania przeprowadzono zgodnie z metodyką badawczą zaprezentowaną w Rozdz. 5.3.6. Skala oceny od 0 do 6 pkt. Zakres wyników uzyskanych dla mleczek handlowych (od 2 do 5 pkt.) zaznaczony jest na wykresach jako szare pole.

Wyniki oceny skuteczności czyszczenia badanych mleczek z różnym stężeniem mikrosfery przedstawiono na Rys. 87.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20

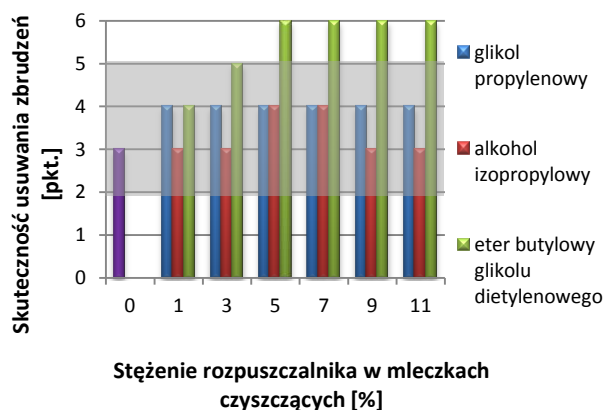


Rys. 87. Punktowa ocena usuwania zbrudzeń mleczek zawierających różne stężenia mikrosfery (Tab. 22) z powierzchni ceramicznych

Zdolność usuwania zbrudzeń przez mleczka zawierające mikrosferę w stężeniu 2, 4, 6 i 8% oraz 18 i 20% została oszacowana na 3 punkty w 6 punktowej skali. Preparatom o stężeniu mikrosfery 10; 12; 14 i 16% przyznano 4 punkty. Wyniki te wskazują, że zwiększenie w mleczkach zawartości mikrosfery wpływa na poprawę skuteczności ich działania. Jednakże, zbyt duża zawartość ścierniwa (18 i 20%) utrudnia nakładanie i rozprowadzanie preparatu, czego efektem jest nieznaczny spadek skuteczności ich działania.

Wyniki oceny skuteczności usuwania zbrudzeń mleczek z różnym stężeniem i rodzajem rozpuszczalników organicznych przedstawiono na Rys.88.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 88. Punktowa ocena usuwania zbrudzeń mleczek z różną zawartością rozpuszczalników organicznych (Tab. 23) z powierzchni ceramicznych

Skuteczność usuwania zabrudzeń preparatu niezawierającego rozpuszczalnika (M11) została oszacowana na 3 punkty. Wprowadzenie do receptury glikolu propylenowego, nie powoduje znaczących zmian w skuteczności czyszczenia mleczek. Wszystkie preparaty uzyskiwały 4 pkt., przewyższając preparat bazowy. Dla wszystkich stężeń alkoholu izopropylowego uzyskano ocenę 3 – 4 pkt., przy czym 4 pkt. odnotowano dla stężeń 5 i 7%. Interesujące rezultaty zaobserwowano dla mleczek zawierających eter butylowy glikolu dietylenowego. Już dodatek 1 i 3% tego rozpuszczalnika zwiększał efektywność z 3 pkt. (obserwowanych dla produktu bazowego) do odpowiednio 4 i 5 pkt. Dla wyższych stężeń: 5, 7, 9 i 11% uzyskano wysoką skuteczność czyszczenia, wynoszącą 6 pkt. Jest to wartość maksymalna, odpowiadająca kompletnemu usunięciu zabrudzeń z płytek. Mleczka te zostały wyżej ocenione aniżeli ich odpowiedniki handlowe.

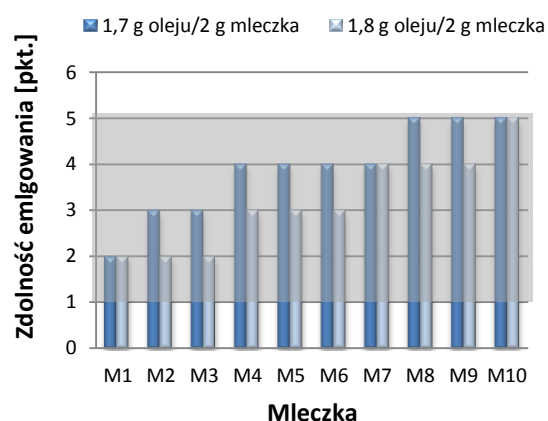
Podsumowując można stwierdzić, że rodzaj rozpuszczalnika ma istotny wpływ na efektywność usuwania zanieczyszczeń. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla mleczek zawierających eter butylowy glikolu dietylenowego.

Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych

Badanie przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w Rozdz. 5.3.8. Oceny dokonywano według skali od 0 do 6 punktów.

Rezultaty badania zdolności do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez badane mleczka z różnym stężeniem mikrosfery zostały zilustrowane na Rys. 89.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20

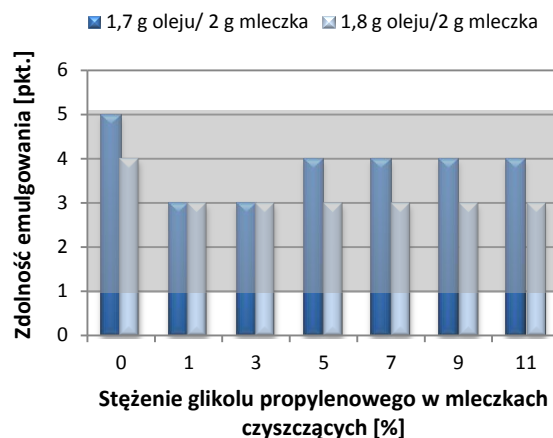


Rys. 89. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych mleczek zawierających różne stężenia mikrosfery (Tab. 22)

Uzyskane rezultaty wskazują, że zwiększanie zawartości mikrosfery w mleczkach czyszczących poprawia zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych. Wszystkie z badanych preparatów uzyskiwały wartości z przedziału od 2 do 5 punktów.

Zbadano wpływ stężenia i rodzaju rozpuszczalników organicznych na zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych mleczek czyszczących. Rys. 90 przedstawia wyniki uzyskane dla mleczek zawierających jako rozpuszczalnik glikol propylenowy.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	

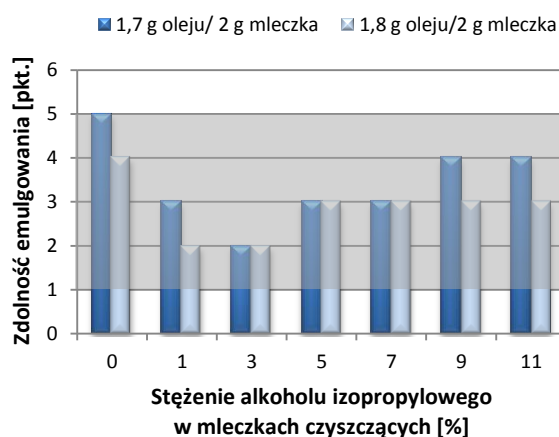


Rys. 90. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mlecza zawierające różne stężenia glikolu propylenowego (Tab. 23)

W przypadku mleczek zawierających glikol propylenowy stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem stężenia rozpuszczalnika brak jest wyraźnych zmian w zdolności w emulgowaniu zabrudzeń tłuszczowych (Rys. 90). Dla 1,7 g oleju / 2 g preparatu uzyskiwano wartości emulgowania z zakresu od 3 do 4 pkt., a dla 1,8 g oleju / 2 g preparatu wartości wynosi 3 pkt.

Na Rys. 91 zaprezentowano wyniki otrzymane w przypadku mleczek zawierających alkohol izopropylowy.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	



Rys. 91. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mlecza zawierające różne stężenia alkoholu izopropylowego (Tab. 23)

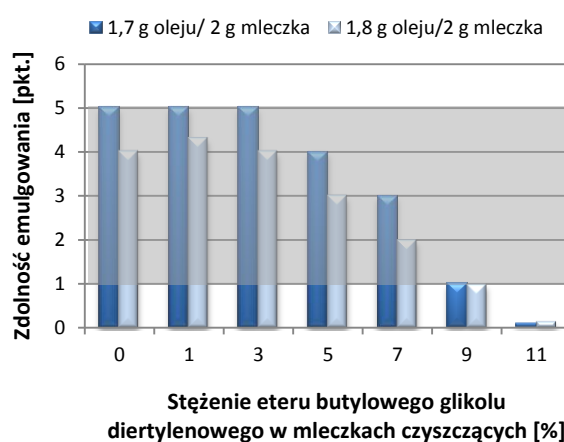
Dla mleczek z dodatkiem alkoholu izopropylowego, zmiany zdolności emulgowania w funkcji stężenia rozpuszczalnika mają odmienny charakter. Dla stężeń 1 i 3% rozpuszczalnika następuje spadek zdolności emulgowania z 5 pkt. (dla bazy)

do 3 i 2 pkt. oraz z 4 pkt. (dla bazy) do 2 pkt. Dalsze zwiększanie stężenia alkoholu izopropylowego wpływa na zwiększanie zdolności emulgowania. Preparaty z najwyższym udziałem rozpuszczalnika (9 i 11%) uzyskiwały wartości 4 i 3 pkt. (w testach z 1,7 i 1,8 g oleju na 2 g mlecza).

Wprowadzenie do mleczek zarówno glikolu jak i alkoholu wpływa destrukcyjnie na emulgowanie zabrudzeń tłuszczowych.

Rezultaty oceny zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych dla mleczek zawierających eter butylowy glikolu dietylenowego zilustrowano na Rys.92.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 92. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mlecza zawierające różne stężenia eteru butylowego glikolu dietylenowego (Tab. 23)

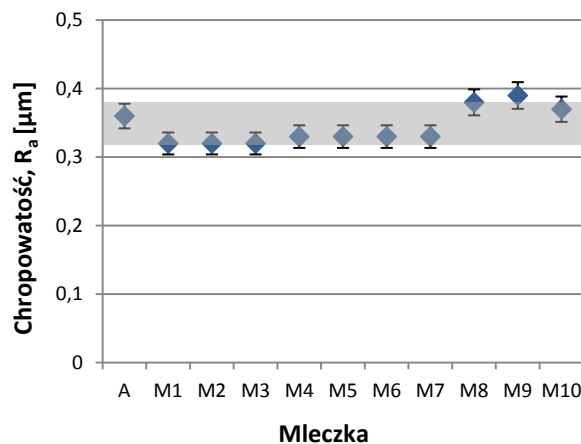
Bardzo ciekawą zależność (Rys.92) uzyskano dla mleczek z udziałem eteru butylowego glikolu dietylenowego. Preparaty z udziałem 1 i 3% tego rozpuszczalnika praktycznie nie różniły się od bazy. Natomiast, dla stężeń 5, 7 i 9% eteru butylowego glikolu dietylenowego odnotowano spadek zdolności emulgującej. Co więcej, preparat z 11% eteru butylowego glikolu dietylenowego praktycznie nie posiadał zdolności do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych.

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Analizując dotychczasowe wyniki badań (efektywność czyszczenia i zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych), obecność substancji ścierniej w preparacie była czynnikiem sprzyjającym uzyskiwaniu korzystnych rezultatów. Jednakże nie należy zapominać o możliwości niszczenia powierzchni czyszczonych preparatów przez cząstki ścierniwa. W celu sprawdzenia, jaki wpływ na stan powierzchni mają preparaty zawierające różne stężenie mikrosfery oraz rozpuszczalników organicznych wykonano pomiary chropowatości, określane parametrem R_a i połysku.

Uzyskane wartości chropowatości (R_a) dla powierzchni ceramicznych przed i po czyszczeniu za pomocą mleczek zawierających różne stężenie ścierniwa – mikrosfery zostały przedstawione na Rys. 93.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20

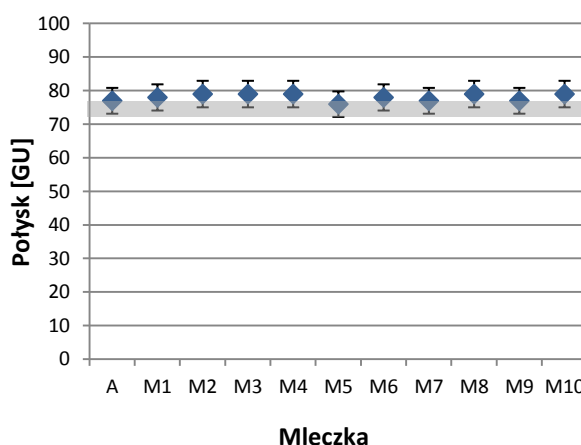


Rys. 93. Chropowość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia mikrosfery (Tab. 22). Symbol A oznacza powierzchnie płytki ceramicznej przed czyszczeniem

Chropowość (R_a) płytki ceramicznej przed czyszczeniem wynosi $0,36 \mu\text{m}$. Zmierzone wartości R_a zawierają się w przedziale od $0,32$ do $0,39 \mu\text{m}$, przy czym najniższe wartości (dolna granica preparatów handlowych) odnotowano dla mleczek M1 – M7. Po czyszczeniu preparatami M8 – M10 z najwyższymi zawartościami mikrosfery (16, 18 i 20%) chropowość nieznacznie wzrasta i preparaty uzyskały odpowiednio: $0,38$; $0,39$ i $0,37 \mu\text{m}$. Otrzymane rezultaty dowodzą, iż zastosowanie mikrosfery jako ścierniwa w mleczkach do czyszczenia twardych powierzchni nie wpływa negatywnie na chropowość powierzchni.

Wyniki badań połysku powierzchni płytek ceramicznych przed i po czyszczeniu przedstawiono na Rys. 94.

MLECZKA	Stężenie mikrosfery [% wag.]
M 1	2
M 2	4
M 3	6
M 4	8
M 5	10
M 6	12
M 7	14
M 8	16
M 9	18
M10	20



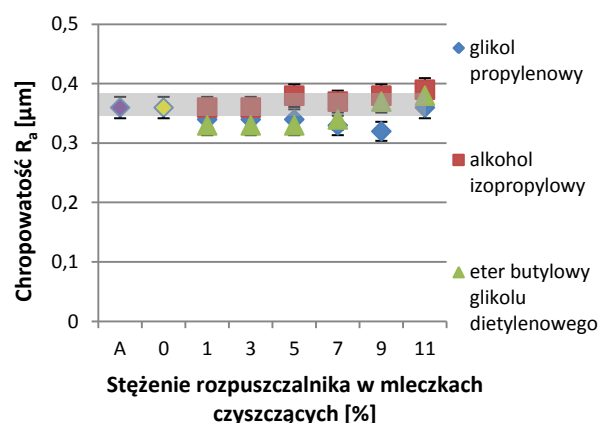
Rys. 94. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia mikrosfery (Tab. 22). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem

Wartość połysku dla płytki przed czyszczeniem wynosił 77 GU. Po czyszczeniu mleczkami zawierającymi mikrosferę nie zaobserwowano znaczących różnic. Wartości połysku mieściły się w przedziale od 76 do 79 GU.

Uzyskane rezultaty wskazują, że zastosowanie mikrosfery w mleczkach czyszczących nie wpływa negatywnie na połysk oczyszczanych powierzchni.

W celu sprawdzenia, jaki wpływ na stan powierzchni ma stężenie rozpuszczalnika organicznego, wykonano pomiary jej chropowatości określane parametrem R_a , przed i po czyszczeniu (Rys. 95).

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 95. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem

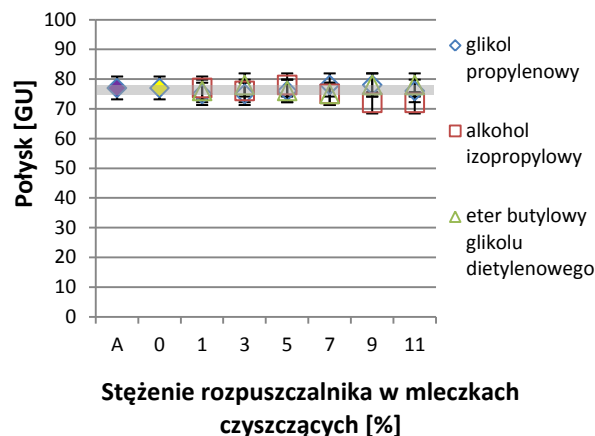
Chropowatość (R_a) płytki ceramicznej przed czyszczeniem, wynosi 0,36 µm. Wartości R_a obserwowane dla płytek po czyszczeniu analizowanymi preparatami zawierają się w przedziale od 0,32 do 0,39 µm.

W przypadku mleczek z udziałem glikolu propylenowego zmiany chropowatości powierzchni w funkcji stężenia oscylują w granicach od 0,32 do 0,38 µm. Po czyszczeniu mleczkami zawierającymi alkohol izopropylowy, parametr R_a osiąga wartości od 0,36 do 0,39 µm. Nie stwierdzono jednak większego wpływu stężenia tego rozpuszczalnika. W przypadku mleczek zawierających eter butylowy glikolu dietylenowego najwyższe wartości R_a uzyskano przy stężeniach 9 i 11%, chropowatość wynosiła odpowiednio 0,37 i 0,38 µm.

Średnio najkorzystniejsze działanie wykazuje eter.

Przeanalizowano wpływ stężenia organicznych rozpuszczalników na połysk powierzchni czyszczonych mleczkami. Uzyskane wyniki zobrazowano na Rys. 96.

MLECZKA	Stężenie [% wag.]	Skład
M11	-	Receptura bez rozpuszczalnika
M12	1	Glikol propylenowy
M13	3	
M5	5	
M14	7	
M15	9	
M16	11	
M17	1	Alkohol izopropylowy
M18	3	
M19	5	
M20	7	
M21	9	
M22	11	
M23	1	Eter butylowy glikolu dietylenowego
M24	3	
M25	5	
M26	7	
M27	9	
M28	11	



Rys. 96. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem

Po badaniach połysku stwierdzono, że po czyszczeniu ten parametr zmienia się bardzo nieznacznie. Płytką przed czyszczeniem posiadała połysk o wartości 77 GU. Po czyszczeniu mleczkami zawierającymi rozpuszczalniki nie zaobserwowano znaczących różnic. Wartości połysku mieściły się w przedziale od 72 do 79 GU i dla wszystkich mleczek, poza M21 i M22 mieściły się w zakresie wyników uzyskanych dla mleczek handlowych (75 – 79 GU). Można stwierdzić, że uzyskiwane różnice były niewielkie i mieściły się w granicach błędu.

Głównym warunkiem, dopuszczającym mleczka do dalszych badań, była stabilność. Należy przy tym zauważyć, iż ze względu na niską gęstość mikrosfery niezwykle trudno jest uzyskać mleczka z jej udziałem, nieulegające rozwarstwieniu. Spośród 28 wykonanych preparatów, tylko 9 nie wykazywało wymaganej stabilności po przeprowadzonych testach. Interesujące jest to, że po analogicznych badaniach wytrzymałościowych, także połowa z wytypowanych mleczek handlowych nie uzyskała zadawalających rezultatów. Wskazuje to, że producenci mleczek główną uwagę zwracają na skuteczność usuwania zabrudzeń i brak działania niszczącego powierzchni. Natomiast dopuszczane do handlu są mleczka ulegające w trakcie przechowywania rozwarstwieniu, które można łatwo usunąć poprzez

wstrząśnięcie preparatem przed rozpoczęciem jego użytkowania. Istotne jest także, aby każdy z produktów handlowych posiadał nieprzeźroczyste opakowanie, maskujące ewentualne niestabilności preparatu i jego niekorzystny wygląd.

Następnym kryterium oceny była lepkość. Dane literaturowe, własne doświadczenia oraz analiza zmierzonych wartości współczynników lepkości (η) mleczek handlowych wskazują, że wartości η winny mieścić się w przedziale od 1 do 10 Pa·s. Odnosząc ten przedział do lepkości mleczek, otrzymanych według autorskich receptur należałoby wyeliminować z dalszych badań następujące preparaty M1, M3-M10, M12, M17, M23. Jednakże lepkość mleczek nie może być jedynym kryterium, bez powiązania z właściwościami użytkowymi np. efektywnością nakładania i rozprowadzania. Dlatego też dalszymi badaniami objęto wszystkie preparaty.

Badania efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek wykazały, że każdy z produktów handlowych uzyskał maksymalną liczbę punktów (2 punkty). Analiza rezultatów uzyskanych dla mleczek zawierających mikrosferę wskazuje, że skład opracowanych mleczek jest dobrany właściwie. Spośród 28 wykonanych mleczek tylko 2 (M9, M10) uzyskało 1 pkt. Pozostałe preparaty oceniono na 2 punkty.

W przypadku badań zdolności pianotwórczej preparatów handlowych stwierdzono dość duże rozbieżności w uzyskiwanych wynikach. Zdolność pianotwórcza zawierała się w przedziale od około 50 do 400 cm³. Dla wszystkich mleczek uzyskiwano objętości piany zawierające się w tym przedziale. Natomiast dla wszystkich mleczek oryginalnych odnotowano wyższe wartości wskaźnika trwałości piany w porównaniu z mleczkami rynkowymi.

Na podstawie badań skuteczności usuwania zabrudzeń preparatów handlowych zaobserwowano dość rozbieżne rezultaty – od 2 do 5 punktów. Opracowane mleczka także charakteryzowały się różną skutecznością działania. Wszystkie preparaty mieściły się w przedziale wyznaczonym przez produkty handlowe. Natomiast 4 preparaty: M25, M26, M27 i M28 oceniono na maksymalną wartość 6 punktów. Wskazuje to, że ich skuteczność działania przewyższa środki handlowe.

Istotnym elementem procesu czyszczenia zabrudzonych powierzchni jest zdolność preparatów do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych. Mleczka handlowe uzyskiwały wartości z przedziału od 1 do 5 pkt. (na 6 możliwych). Rezultaty badań otrzymane dla mleczek oryginalnych mieszczą się w zakresie uzyskanym dla ich odpowiedników handlowych.

Miarą działania niszczącego powierzchni poddanych czyszczeniu była chropowatość, określana parametrem R_a i połysk. Nie odnotowano istotnego wpływu środka czyszczącego, mleczek i mleczek handlowych na zmierzone wielkości. Wyniki wskazują, że użycie badanych mleczek nie wpływa znacząco na niszczenie powierzchni.

Wybór 3 najlepszych mleczek jest trudny, gdyż duża liczba otrzymanych preparatów charakteryzuje się korzystnymi właściwościami użytkowymi. Do dalszych badań wytypowano mlecza oznaczone symbolami: M5, M19 i M25.

Analiza porównawcza mleczek przeznaczonych do czyszczenia twardych powierzchni otrzymanych na podstawie zoptymalizowanych receptur z wybranymi produktami handlowymi

Na podstawie otrzymanych rezultatów wytypowano 3 mlecza do czyszczenia o najkorzystniejszych właściwościach. Skład wybranych mleczek został przedstawiony w Tab. 56.

Tab. 56. Receptury oryginalnych mleczek czyszczących o zoptymalizowanym składzie

Składniki	Stężenie [% wag.]		
	M5	M19	M25
Oksyetylat alkoholu laurylowego (m=7)	2		
Gliceryna	2		
Glikol propylenowy	5		
Alkohol izopropylowy		5	
Eter butylowy glikolu dietylenowego			5
Mikrosfera	10		
Cytrynian sodu	0,2		
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,4		
Konserwant	0,1		
Kompozycja zapachowa	0,3		
Woda	do 100		
Wodorotlenek sodu 20 wt.% aq.sol.	do pH 8		

Uzyskane rezultaty badań mleczek zawierających mikrosferę, porównywano z wynikami otrzymanymi dla preparatów handlowych. Badaniom poddano sześć różnych produktów handlowych MH1 – MH6 (Tab.19).

Dla wybranych mleczek oraz mleczek handlowych zostaną wskazane istotne parametry, których przestrzeganie zapewni odpowiednią jakość produktu. Preparaty otrzymane według receptur własnych (M5, M19 i M25) oraz handlowe (MH1 – MH6) zostały poddane dalszym badaniom zgodnie z metodykami opisanymi w rozdziale 5.3 tj. pomiary współczynnika lepkości w zależności od prędkości obrotowej, ocenę skuteczności usuwania zabrudzeń I typu z różnych powierzchni (granitowa, marmurowa,

stal chromowana, emaliowana, stalowa, lastryko i tworzywo sztuczne), ocenę skuteczności usuwania zabrudzeń II typu z powierzchni ceramicznej oraz ocenę zużycia powierzchni po czyszczeniu, ocenę zgodności materiału, ocenę stopnia nawilżenia skóry. Przeprowadzono również testy sensoryczne, będące oceną jakości z punktu widzenia konsumenta, dla mleczek oryginalnych i handlowych.

W celu sporządzenia szczegółowej analizy porównawczej przedstawiono również rezultaty wcześniejszych badań dla 3 mleczek oryginalnych o zoptymalizowanym składzie oraz mleczek rynkowych tj. stabilność, lepkość, pianotwórczość, efektywność nakładania i rozprowadzania, emulgowanie zabrudzeń tłuszczowych, skuteczność usuwania zabrudzeń, działanie niszczące czyszczonych powierzchni ceramicznych znajdujące się we fragmencie zatytułowanym: „Ocena handlowych mleczek oraz mleczek do czyszczenia otrzymanych według oryginalnych receptur”.

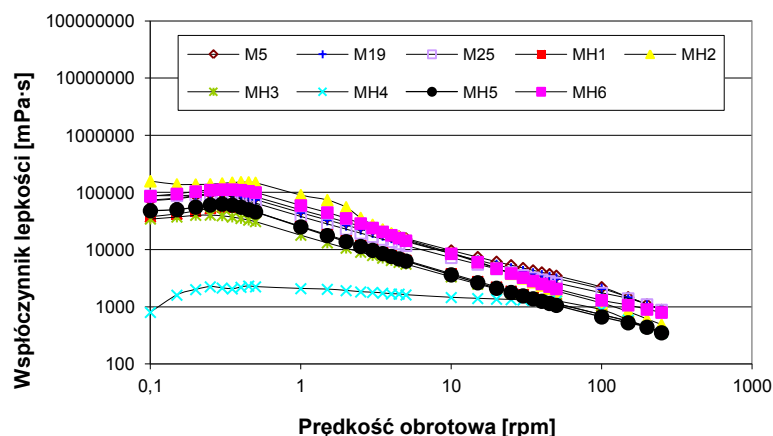
Testy fizykochemiczne i użytkowe

Stabilność

Mleczka oryginalne o zoptymalizowanym składzie (M5, M19, M25) uzyskały pozytywną ocenę we wszystkich testach stabilnościowych. Mleczka handlowe wykazywały stabilność formy oraz odporność na wytrząsanie. Jedynie połowa przebadanych mleczek była odporna na działanie skokowych zmian temperatury. Po testach wirówkowych odnotowano stabilność wszystkich mleczek rynkowych, poza MH2.

Lepkość

W celu sprawdzenia czy badane mleczka są układami newtonowskimi czy nienewtonowskimi analizowano zmiany współczynnika lepkości w funkcji prędkości obrotowej. Uzyskane rezultaty przedstawiona na Rys. 97.

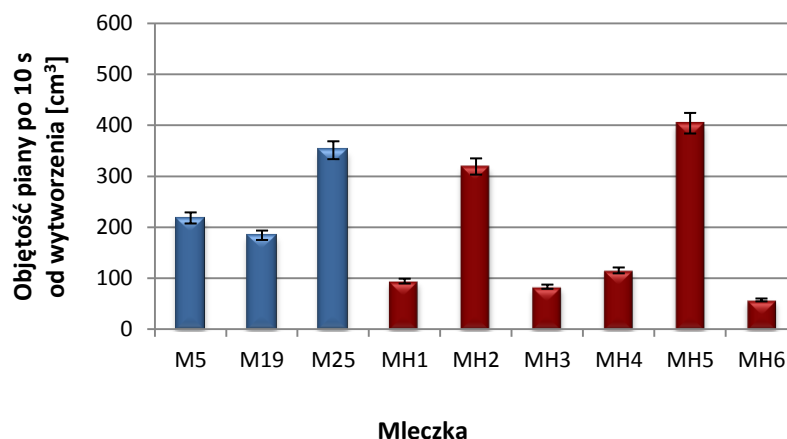


Rys. 97. Zależność współczynnika lepkości od prędkości obrotowej mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab.19)

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że mlecza należą do układów nienewtonowskich. Większość z przebadanych produktów charakteryzuje się podobnym przebiegiem zmian wartości lepkości w funkcji prędkości obrotowej. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej lepkość preparatów maleje a różnice między poszczególnymi kompozycjami są niewielkie i mieszczą się w granicach błędów. Odstępstwo od tej tendencji wykazuje jedynie mleczo MH4, które w zakresie prędkości od 0,1 rpm do ok. 100 rpm charakteryzuje się zdecydowanie najniższymi wartościami lepkości, spośród wszystkich badanych produktów.

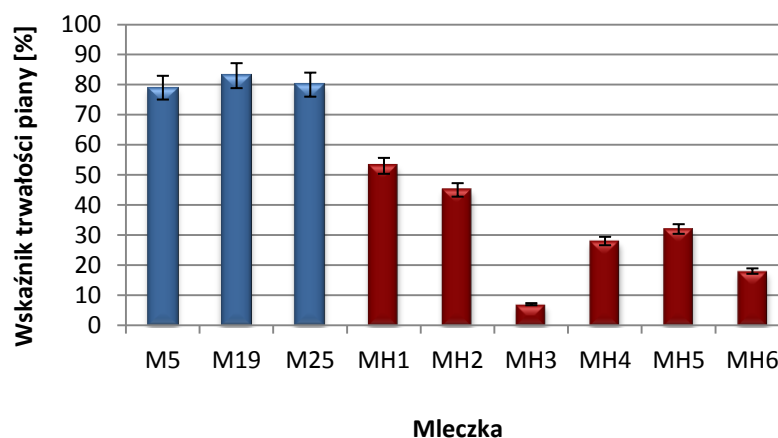
Pianotwórczość

Zmierzono objętość piany po 10 s od jej wytworzenia (zdolność pianotwórcza) oraz obliczono wskaźnik trwałości piany (Rys. 98 – 99).



Rys. 98. Objętość piany po 10s od jej wytworzenia mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab.19)

Objętość piany mleczek handlowych zawiera się w przedziale od 57 do 400 cm³. Wyniki uzyskane dla mleczek M5, M19 i M25 mieszczą się w zakresie obserwowanym dla produktów rynkowych.



Rys. 99. Wskaźnik trwałości piany mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab.19)

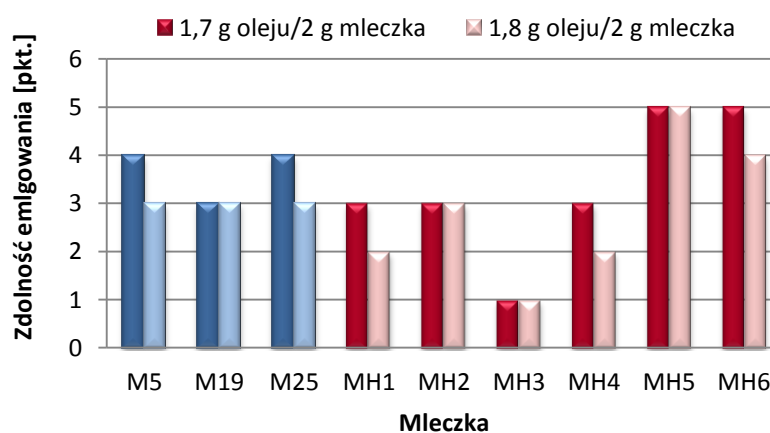
Wskaźnik trwałości piany mleczek oryginalnych jest blisko 2 – 11 krotnie wyższy niż wskaźnik mleczek handlowych.

Efektywność nakładania i rozprowadzania

Zarówno mleczka oryginalne jak i mleczka handlowe bardzo dobrze nakładają się i rozprowadzają po powierzchni ceramicznej, uzyskując maksymalną liczbę punktów – 2 pkt.

Emulgowanie zabrudzeń tłuszczowych

Zbadano zdolność emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka oryginalne o zoptymalizowanym składzie oraz mleczka rynkowe (Rys. 100).



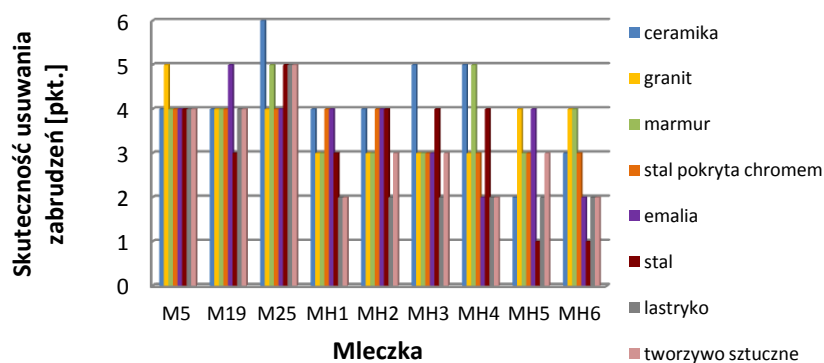
Rys. 100. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka wykonane według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowe MH1 – MH6 (Tab.19)

Wartości uzyskane dla mleczek handlowych są zróżnicowane i mieszczą się w przedziale od 1 do 5 pkt. Największą zdolność emulgowania odnotowano dla dwóch mleczek rynkowych MH5 i MH6. Wyniki otrzymane dla mleczek oryginalnych są z zakresu 3 – 4 pkt.

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Przeprowadzono badania oceny skuteczności działania mleczek oryginalnych o zoptymalizowanym składzie oraz mleczek handlowych, z zastosowaniem zabrudzenia I i II typu, zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.3.6.

Badanie oceny skuteczności usuwania zabrudzeń typu I (margaryna, mąka pszenna, mleko w proszku, żółtka jaj kurzych, woda) przez badane mleczka wykonano na następujących powierzchniach: ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka i tworzywa sztucznego. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 101.



Rys. 101. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu przez mleczka M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz MH1 – MH6 (Tab.19) z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka i tworzywa sztucznego

Na podstawie badania skuteczności usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej, spośród mleczek wykonanych według receptur własnych najwyższą notę uzyskało mleczko M25 (6 pkt.). Natomiast mleczka handlowe MH1 – MH6 charakteryzowały się notami z zakresu 2 – 5 pkt.

W przypadku powierzchni granitowej mleczka oryginalne o zoptymalizowanym składzie oceniono na 4pkt. Natomiast preparatom handlowym przyznano nieco niższe noty z zakresu 3 – 4 pkt.

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że najlepszą efektywnością czyszczenia powierzchni marmurowej cechuje się jeden z preparatów handlowych (MH4), uzyskując 5pkt. Należy przy tym zauważyć, że preparaty wykonane według opracowanych receptur (M5, M19 i M25) nie ustępują mu w znacznym stopniu pod względem skuteczności usuwania zabrudzeń, uzyskując 4-5 pkt. Najniższą efektywnością czyszczenia charakteryzowały się preparaty handlowe (MH1 – MH3, MH5, MH6), otrzymując 3 – 4 pkt.

Na podstawie wykonanych badań skuteczności usuwania zabrudzeń z powierzchni stali pokrytej chromem stwierdzono, że największą efektywnością usuwania zabrudzeń wykazały się preparaty wykonane według receptur własnych zawierające w swym składzie 5% glikolu propylenowego (M5), 5% alkoholu izopropylowego (M19), 5% butylodiglikolu (M25) oraz 2 preparaty handlowe MH1 i MH2. Mleczka te uzyskały 4 pkt. na 6 możliwych. Pozostałym preparatom MH3 – MH6 przyznano ocenę 3 pkt.

Analizowano efektywność czyszczenia powierzchni emaliowanej przez badane mleczka. Stwierdzono, że najwyższą skuteczność usuwania zabrudzeń posiada mleczko zawierające w swym składzie 5% alkoholu izopropylowego (M19) – 5pkt. Mleczka handlowe (MH1 – MH6) charakteryzowały się zróżnicowaną skutecznością usuwania zabrudzeń uzyskując wyniki z przedziału od 2 do 4 punktów.

Zbadano efektywność czyszczenia powierzchni stalowej przez mleczka do czyszczenia twardych powierzchni. Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami czyszczącymi cechuje się mleczko zawierające 5% eteru butylowego glikolu dietylenowego (M25) – 5 pkt. Pozostałe z badanych preparatów (M5, M19) uzyskały wyniki na poziomie 3 – 4 pkt. Niską skuteczność usuwania zabrudzeń odnotowano dla 2 preparatów handlowych: MH5, MH6 – 1 pkt. Natomiast produkty rynkowe MH1– MH4 zostały ocenione na 3 – 4 pkt.







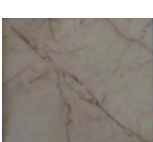


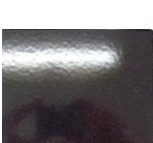




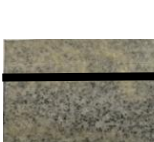
Mleczka wykonane na podstawie opracowanych receptur (M5, M19 i M25) charakteryzują się lepszymi właściwościami czyszczącymi w przypadku lastryka i tworzywa sztucznego niż produkty handlowe. Preparaty wykonane w warunkach laboratoryjnych uzyskały od 4 – 5 punkty, natomiast produkty handlowe (MH1– MH6)- 2 – 3 pkt.

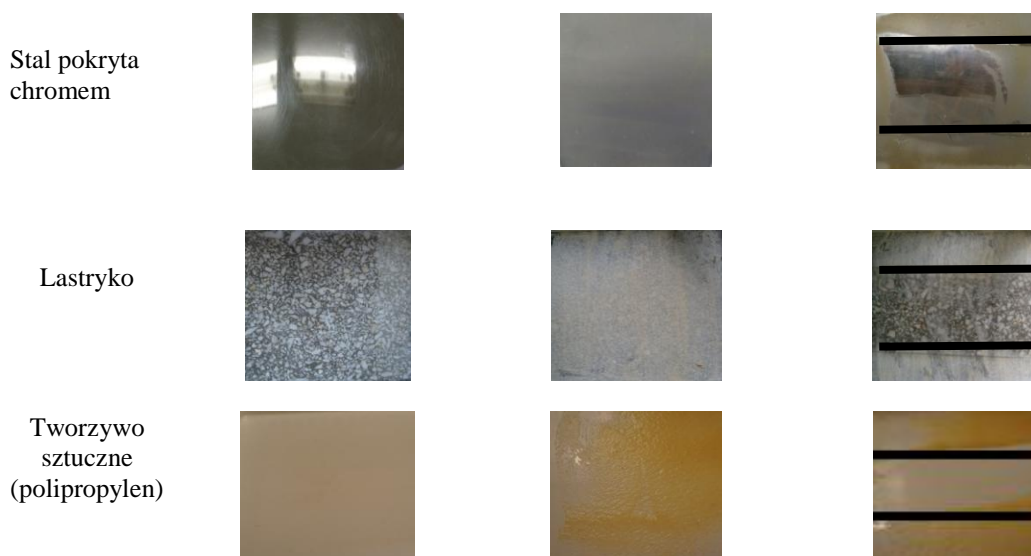
Po przeprowadzeniu eksperymentu stwierdzono, że optymalny zakres oceny bardzo dobrej kształtuje się na poziomie 4 – 6 pkt, natomiast nota wykluczająca wynosi od 0 do 3 pkt. Analiza uzyskanych wyników pozwala stwierdzić, że mleczka można sklasyfikować na dwie grupy: uniwersalne i specjalistyczne. Na tej podstawie można

zauważyć, że wszystkie preparaty handlowe należą do grupy preparatów specjalistycznych, gdyż żaden produkt nie czyści efektywnie wszystkich powierzchni. Odwrotnie jest w przypadku preparatów oryginalnych, które należą do grupy uniwersalnych. Charakteryzują się one wysoką skutecznością usuwania zabrudzeń ze wszystkich badanych powierzchni.

W Tab.57 przedstawiono przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzeń wykonanych mleczek do czyszczenia na różnych powierzchniach.

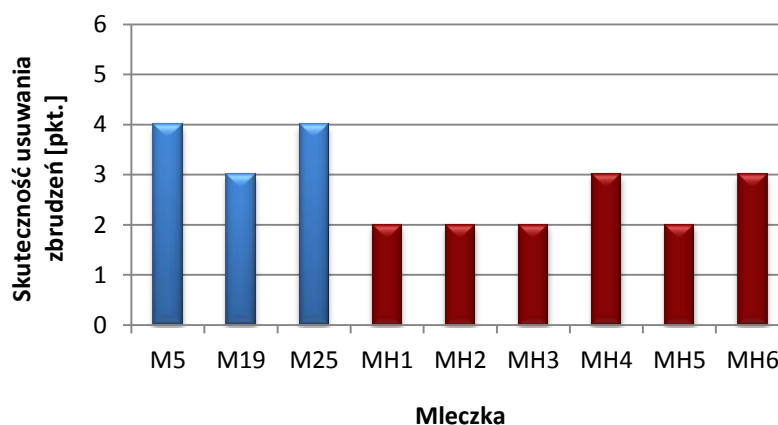
Tab. 57. Przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzeń wykonanych mleczek do czyszczenia na różnych powierzchniach. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru

Rodzaj powierzchni	Powierzchnia przed zabrudzeniem	Powierzchnia po zabrudzeniu	Powierzchnia po czyszczeniu
Ceramika			
Stal			
Marmur			
Emalia			
Granit			



Ocena skuteczności usuwania zabrudzeń z zastosowaniem zabrudzenia II typu

Analizie poddano także ocenę skuteczności działania mleczek wykonanych według receptur własnych (M5, M19 i M25) i preparatów handlowych (MH1 – MH6) stosując zabrudzenie II typu (cukier, syrop malinowy, mąka pszenna). Metodykę zaczerpnięto z „IKW – Empfehlung zur Qualitätsbewertung der Produktleistung von Backofenreinigern” (Rozdz.5.3.6). Oceny efektywności czyszczenia tego typu preparatów dokonano na podstawie wizualnej obserwacji zgodnie z przyjętą skalą przydzielano odpowiednią ilość punktów (Tab.28). Badanie przeprowadzono na powierzchniach ceramicznych. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 102.



Rys. 102. Ocena skuteczności usuwania zabrudzeń (zabrudzenie II typu) przez badane mleczka o zoptymalizowanym składzie M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz mleczka handlowe MH1 – MH6 (Tab.19)

W przypadku zabrudzenia II typu dwa mleczka czyszczące, zawierające glikol propylenowy (M5) i eter butylowy glikolu dietylenowego (M25) zostały ocenione na 4 pkt., a preparat z alkoholem izopropylowym (M19) uzyskał 3 pkt. Preparaty handlowe

(MH1 – MH6) wykazywały dość niską skuteczność usuwania tego zabrudzenia i przyznano im od 2 do 3 pkt.

Na Rys. 103 przedstawiono przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej przez mleczo M5 (zabrudzenie II typu).



Rys. 103. Skuteczność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej przez mleczo M5

Podsumowując można stwierdzić, że opracowane produkty, w zakresie skuteczności działania są porównywalne, a w kilku przypadkach nawet lepsze niż mleczo handlowe.

Test zgodności materiału

Test ten ma na celu sprawdzenie kompatybilności mleczek optymalnych i handlowych z czyszczonym materiałem, zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.3.7. Testy przeprowadzono na następujących powierzchniach: ceramiczna, granitowa, marmurowa, stalowa pokryta chromem, emaliowana, stalowa, lastryko i tworzywo sztuczne.

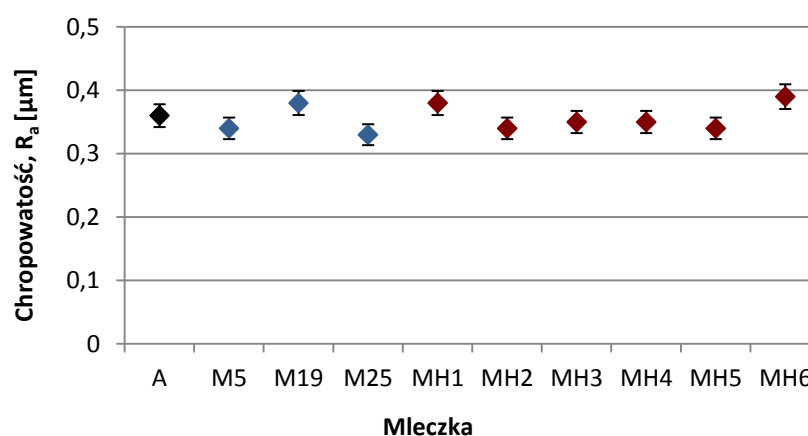
W wyniku przeprowadzonego testu we wszystkich przypadkach stwierdzono brak zmian powierzchni. Zarówno mleczo optymalne jak i handlowe nie oddziałują negatywnie na czyszczone powierzchnie.

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

Właściwy dobór składu mleczek czyszczących musi zapewniać im wysoką skuteczność usuwania zabrudzeń. Jednak niezmiernie ważnym czynnikiem, który należy brać pod uwagę, jest możliwość uszkodzenia czyszczonych powierzchni przez cząstki ścierniwa. Na działanie niszczące preparatów ma wpływ nie tylko rodzaj i zawartość substancji ścierniwej, ale także skład surfaktantów i rozpuszczalników organicznych. Dlatego też, pomimo, że opracowane preparaty nie różniły się zawartością mikrosfery,

przeprowadzono badania, w których oceniano stopień zniszczenia powierzchni: chropowatość powierzchni, której miarą jest parametr R_a oraz połyk.

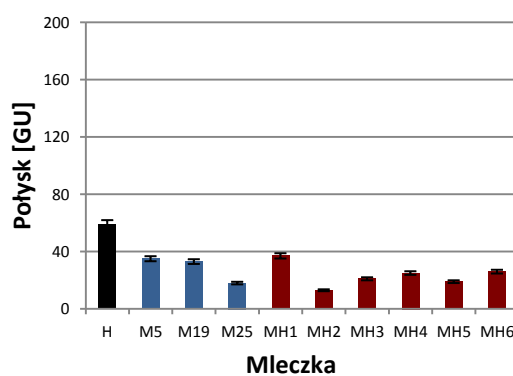
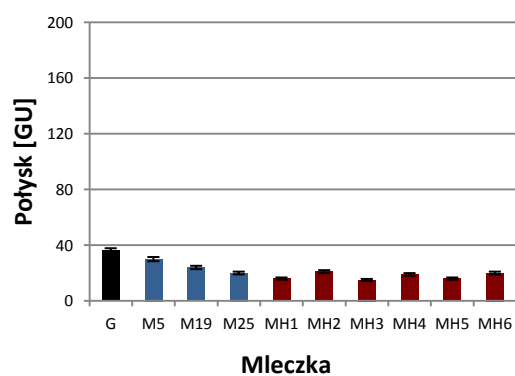
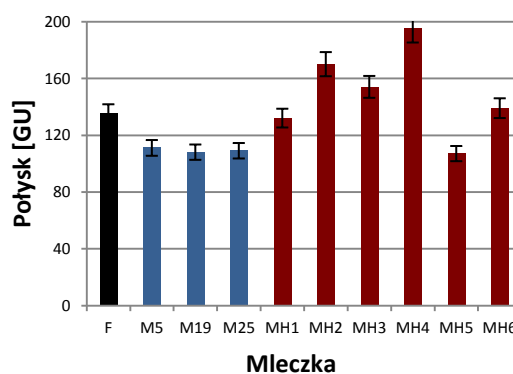
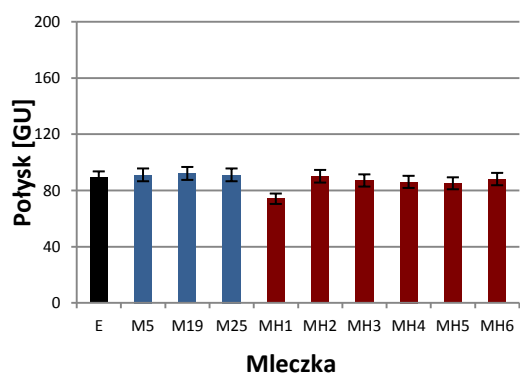
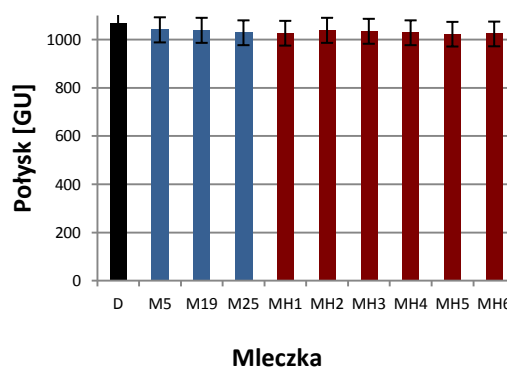
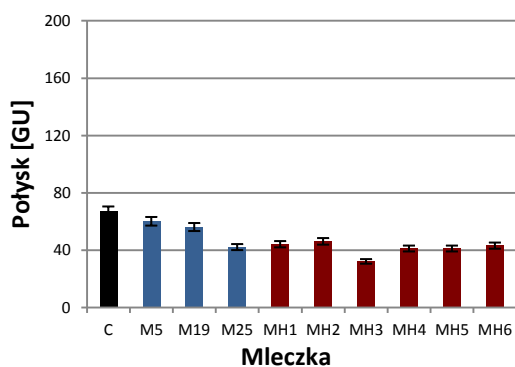
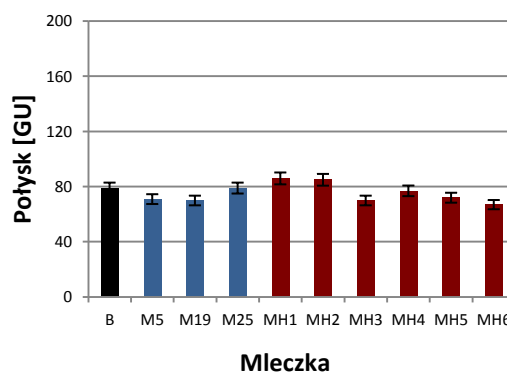
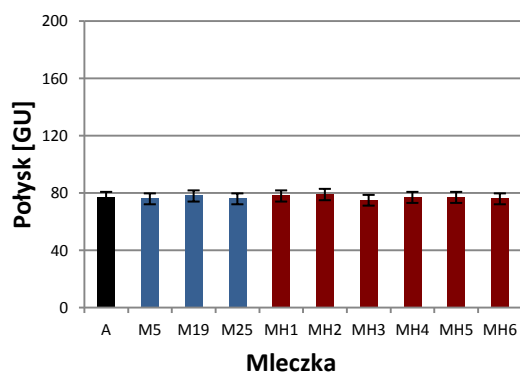
Wyniki chropowatości powierzchni (R_a) zobrazowano na Rys. 104.



Rys. 104. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz mleczka handlowe MH1 – MH6 (Tab.19)

Badane mleczka nie posiadały tendencji do niszczenia czyszczonych powierzchni. Wartości R_a mieszczą się średnio w przedziale od 0,33 do 0,39 μm , podczas gdy dla powierzchni przed czyszczeniem uzyskano wartość 0,36 μm

Ocena działania niszczącego za pomocą połyskomierza została dokonana na różnych powierzchniach czyszczonych według metodyki badawczej przedstawionej w Rozdz. 5.3.9. Uzyskane wyniki zilustrowano na Rys. 105.



Rys. 105. Połysk płytek wykonanych z różnych materiałów, po czyszczeniu mleczkami oryginalnymi i mleczkami handlowymi. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)

Powierzchnia ceramiczna (A), nie wykazywała znaczących zmian w połysku płytki po czyszczeniu. Różnice pomiędzy poszczególnymi wartościami były niewielkie (75 – 78 GU), praktycznie w granicach błędu.

Zmiany połysku powierzchni granitowej (B), wynikające z czyszczenia analizowanymi preparatami, były także niezbyt duże. Zmierzone wartości połysku mieszczą się w granicach od 67 -86 GU. Badane mlecza wykonane według receptur własnych (M5, M19 i M25) oraz mlecza handlowe (MH1 – MH6) nie wpływają negatywnie na połysk powierzchni granitowej.

Dość znaczne zmniejszanie połysku po czyszczeniu zaobserwowano dla powierzchni marmurowych (C). Dla preparatu zawierającego eter butylowy glikolu dietylenowego oraz dla większości mleczek handlowych, połysk zmniejszył się o około 31 – 39%. Największy spadek połysku – o 52% odnotowano dla preparatu handlowego MH3. Natomiast, najmniejsze zużycie powierzchni wykazywały preparaty zawierające mikrosferę i glikol propylenowy oraz alkohol izopropylowy. Po czyszczeniu połysk zmniejszył się odpowiednio o 10 i 16%, względem powierzchni przed czyszczeniem.

Badane pasty nie powodują zmatowienia stali chromowanej. Zmierzone wartości połysku mieszczą się w granicach błędu (1023 –1041 GU).

W przypadku badań na powierzchni emaliowanej (E) nie stwierdzono większych różnic pomiędzy powierzchniami przed i po czyszczeniu. Preparaty zawierające mikrosferę nawet w nieznaczny sposób podwyższyły połysk powierzchni.

Natomiast, w przypadku powierzchni stalowej (F), po procesie czyszczenia odnotowano dość znaczne różnice w wartościach połysku. Mlecza zawierające mikrosferę zmniejszyły połysk o około 20%. Podobne działanie wykazywał także preparat handlowy – MH5. Po zastosowaniu mleczek MH1 i MH6 nie stwierdzono zmiany połysku powierzchni. Natomiast mlecza MH2, MH3 i MH4 wykazywały znaczne wypolerowanie powierzchni po czyszczeniu. Odnotowano wzrost połysku od 14% do aż 44%.

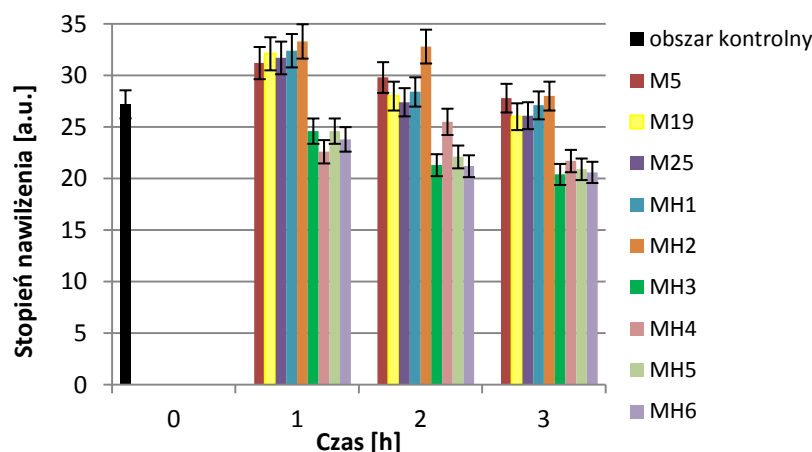
Badania połysku powierzchni wykonanych z lastryka (G) wskazują, że materiał ten jest dość podatny na zniszczenia powstałe w wyniku czyszczenia. Największe zużycie powierzchni odnotowano po czyszczeniu preparatami handlowymi i preparatem z mikrosferą, zawierającym eter butylowy glikolu dietylenowego. W tym przypadku połysk zmniejszył się o 42 – 58% względem powierzchni niepoddawanej czyszczeniu. Niewielkie zmniejszenie połysku, odpowiednio o 17 i 33% obserwowano dla preparatów z dodatkiem glikolu propylenowego i alkoholu izopropylowego.

Kolejnym analizowanym materiałem (H) było tworzywo sztuczne. Spośród badanych materiałów posiada on zdecydowanie najmniejszy połysk. Dlatego też, po procesie czyszczenia z udziałem mleczek ze ścierniwem, spodziewany jest dość znaczny spadek połysku. Uzyskane rezultaty potwierdziły to założenie. Spośród badanych

preparatów zdecydowanie największe zniszczenie wykazywały mleczka handlowe MH2 – MH6 oraz mleczo z mikrosferą i eterem butylowym glikolu dietylenowego. W ich przypadku połysk zmniejszał się o 56 – 78% względem powierzchni przed czyszczeniem. Najkorzystniejsze właściwości obserwowano dla preparatów: MH1, a także zawierających mikrosferę i glikol propylenowy i alkohol izopropylowy – połysk zmniejszał się odpowiednio o 38, 41 i 44%.

Działanie wysuszające

W celu sprawdzenia, czy mleczka czyszczące wpływają negatywnie na skórę rąk np. nadmierne wysuszenie, zbadano stopień nawilżenia skóry po nałożeniu mleczek oryginalnych o optymalnym składzie (M5, M19 i M25) oraz mleczek handlowych (MH1 – MH5). Pomiaru dokonano zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz.5.3.10. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 106.



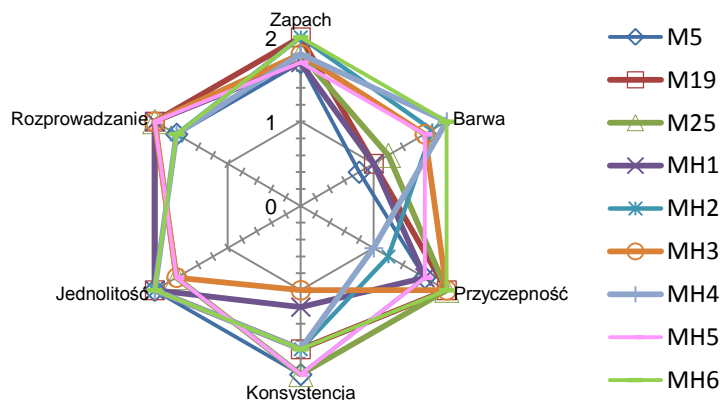
Rys. 106. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla mleczek optymalnych i mleczek handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C

Nawilżenie skóry wynosiło 27,2 a.u. Po zastosowaniu mleczek optymalnych (M5, M19, M25) zaobserwowano wzrost stopnia nawilżenia skóry po 1 i 2h od nałożenia preparatu na skórę przedramienia do ok. 32 a.u. Po upływie 3h odnotowano niewielki spadek nawilżenia (do ok. 26 a.u.) w porównaniu z obszarem kontrolnym. Analogiczny charakter zaobserwowano dla dwóch mleczek handlowych: MH1, MH2. Pozostałe mleczka handlowe (MH3, MH4, MH5 i MH6) wykazywały spadek nawilżenia skóry, już po 1h od nałożenia preparatu.

Testy sensoryczne

Jednym z podstawowych czynników decydujących o akceptacji mleczek czyszczących przez ogół konsumentów są ich właściwości sensoryczne. Przeprowadzono

analizę właściwości sensorycznych przez grupę probantów, zgodnie z metodyką przedstawioną w Rodz.5.5. Probandzi ocenili określone parametry tj. zapach, barwa, przyczepność, konsystencja, jednolitość, rozprowadzanie preparatów czyszczących w formie mleczek. Wyniki analizy przedstawiono w formie profilu zbiorczego (Rys. 107).



Rys. 107. Ocena sensoryczna mleczek optymalnych i mleczek handlowych

Mlecza dostępne na rynku oraz mlecza wykonane według receptur własnych posiadały specyficzne zapachy. Ocena sensoryczna tego parametru ukształtowała się na poziomie 1,7 – 2,0 pkt.

Preparaty handlowe charakteryzowały się białym, względnie kremowym zabarwieniem, uzyskując maksymalną ilość punktów – 2 pkt. Natomiast wykonane mlecza (M5, M19, M25) cechowały się szaro-beżową, szaro-różową barwą, w wyniku czego zostały ocenione na 0,8 – 1,2 pkt.

Wszystkie oceniane mlecza czyszczące charakteryzują się optymalną konsystencją (1,7 – 2,0 pkt.), ułatwiającą aplikację i rozprowadzanie po czyszczonych powierzchniach.

Parametr przyczepności, jednolitości oraz rozprowadzania po zastosowaniu mleczek handlowych zawierał się w przedziale od 1,2 – 2,0 pkt. Nieco wyższe oceny (1,7 – 2,0 pkt.) przyznano mleczkom wykonanym według receptur własnych.

Reasumując, zaprezentowana analiza sensoryczna mleczek wykazała, że preparaty wykonane według własnych receptur posiadają właściwości użytkowe porównywalne, względnie korzystniejsze od ich odpowiedników handlowych. Jedynym mankamentem jest niezbyt atrakcyjna barwa tych produktów.

Mlecza do czyszczenia wytworzone na bazie opracowanych autorskich receptur o zoptymalizowanym składzie w wielu przypadkach wykazują właściwości przewyższające produkty rynkowe.

5.8.3. Proszki

W rozdziale 5.3.8 przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych i użytkowych proszków do czyszczenia wykonanych według autorskich receptur oraz ich odpowiedników handlowych. Proszki poddano następującym badaniom: stabilności (ocena wizualna w trakcie przechowywania), efektywności nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach, skuteczności usuwania zabrudzeń oraz działania niszczącego na czyszczone powierzchni.

Ocena proszków handlowych

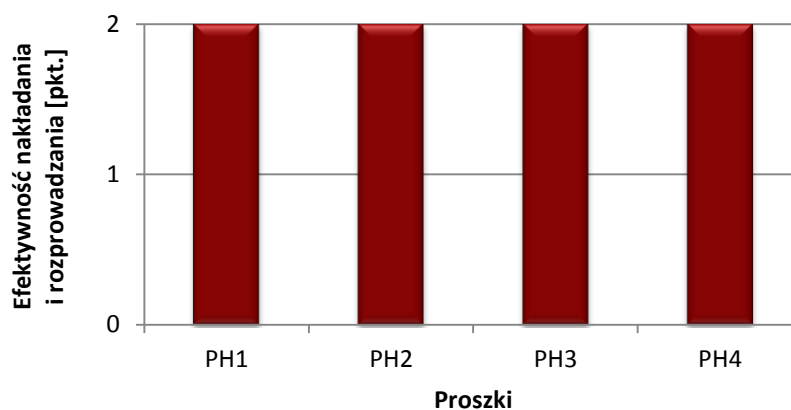
Receptury oryginalnych proszków zaprezentowano i omówiono w Rozdz. 4.2 w Tab. 24. Spośród wielu dostępnych na rynku proszków do czyszczenia wytypowano 3 proszki handlowe oznaczone symbolami: PH1, PH2, PH3 i PH4, które scharakteryzowano w Rozdz. 4.2 (Tab. 20).

Stabilność (Ocena wizualna w trakcie przechowywania)

Proszki handlowe (PH1 – PH4) wykazywały stabilność przez okres ośmiu tygodni. Nie zaobserwowano żadnych objawów niestabilności tj. zbrzylenie.

Efektywność nakładania i rozprowadzania

Jednym z ważniejszych kryteriów oceny jakości proszków jest ich efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach, których oceny dokonano zgodnie z metodyką podaną w Rozdz. 5.3.5. Zastosowano skalę trzypunktową (0 – 2 pkt.). Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 108.

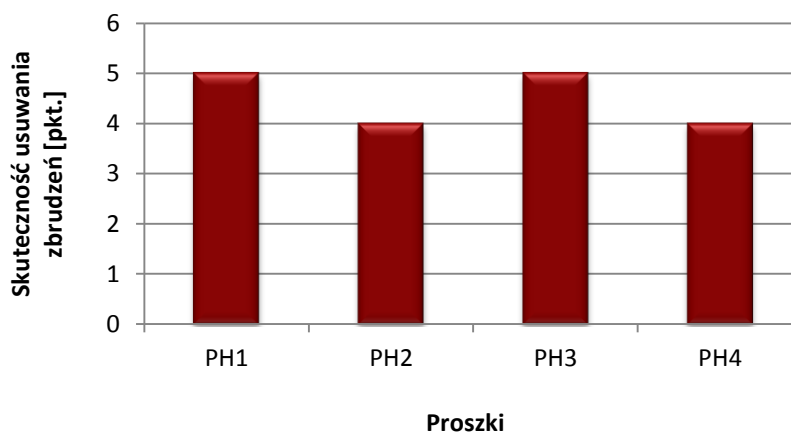


Rys. 108. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków handlowych (Tab.20) na czyszczonych powierzchniach

Wszystkie z badanych handlowych proszków charakteryzują się bardzo dobrą efektywnością nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach, uzyskując maksymalną ocenę tj. 2 pkt.

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Proszki do czyszczenia powinny charakteryzować się wysoką skutecznością usuwania zabrudzeń. Badanie wykonano na podstawie metodyki przedstawionej w Rozdz. 5.3.6 dla proszków rynkowych, oznaczonych od PH1 – PH4, zgodnie z siedmiopunktową skalą (0 – 6 pkt.). Uzyskane rezultaty zilustrowano na Rys. 109.



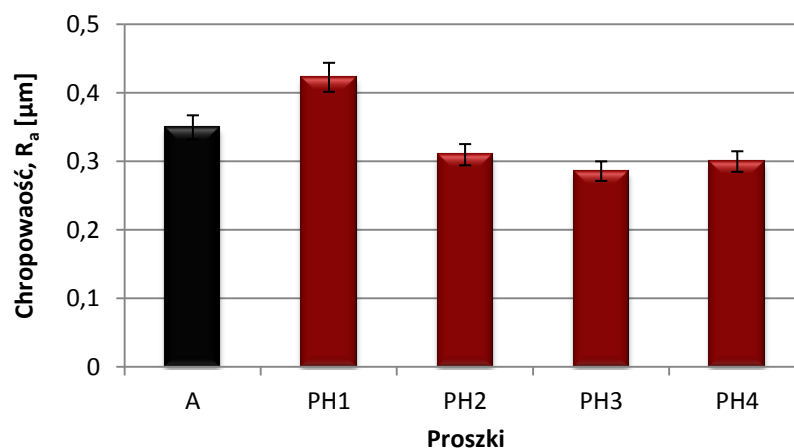
Rys. 109. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu I z powierzchni ceramicznej przez handlowe proszki do czyszczenia (Tab.20)

Żaden z rynkowych produktów w formie proszków nie oceniono na maksymalną liczbę punktów – 6 pkt. Uzyskane oceny mieszczą się w przedziale od 4 do 5 pkt.

Działanie niszczące czyszczone powierzchnie

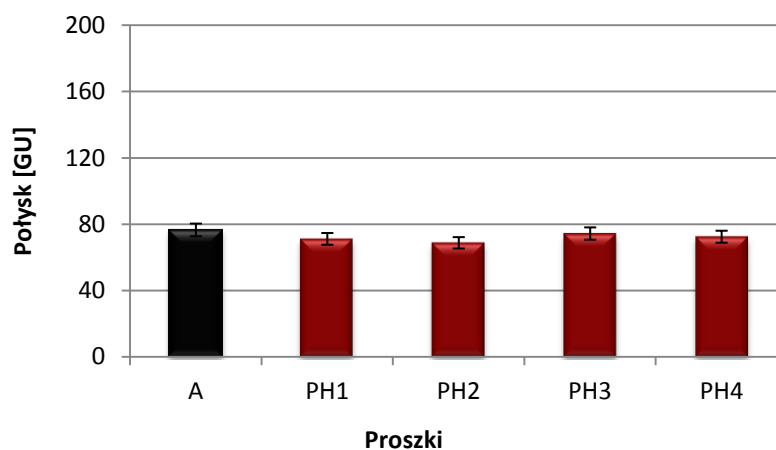
Proszki zawierające ścierniwo mogą powodować zarysowania i zmatowienia powierzchni. Dlatego też zmierzono chropowatość, której miarą jest parametr R_a (średnia arytmetyczna odchylenia profilu chropowatości od linii średniej) oraz połysk powierzchni przed i po czyszczeniu za pomocą proszków handlowych (PH1 – PH4), zgodnie z metodyką badawczą przedstawioną w Rozdz. 5.3.9.

Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 110 – 111.



Rys. 110. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu proszkami handlowymi (Tab.20). Profilometr TOPO L50. A-powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Chropowatość powierzchni ceramicznej przed czyszczeniem (A), określana parametrem R_a wynosi $0,36 \mu\text{m}$. Wartości R_a obserwowane dla powierzchni po czyszczeniu proszkami handlowymi (PH1 – PH4) zawierają się w przedziale $0,29 - 0,42 \mu\text{m}$.



Rys. 111. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu proszkami handlowymi (Tab.20). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem

Połysk powierzchni ceramicznej (A) przed czyszczeniem wynosi 77 GU. Wszystkie otrzymane wartości połysku dla proszków handlowych są porównywalne i oscylują w granicach 69 – 74 GU. Zatem, można twierdzić, że proszki te nie wpływają znacząco na zmianę połysku powierzchni ceramicznej.

Ocena proszków do czyszczenia otrzymanych według oryginalnych receptur („oryginalne proszki”)

Proszki do czyszczenia wykonane według oryginalnych receptur (Rozdz. 4.2, Tab. 24) poddano tym samym procedurom badawczym co proszki handlowe. Dokonano

wpływu stężenia anionowego ZPC oraz rodzaju i stężenia sekwestrantów na: stabilność, efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach, skuteczność usuwania zabrudzeń oraz działanie niszczące czyszczonych powierzchni.

Analizowano wpływ stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego na stabilność, efektywność nakładania i rozprowadzania proszków na czyszczonych powierzchniach oraz ich skuteczność usuwania zabrudzeń. Jako anionowy ZPC wytypowano powszechnie stosowany w tego typu recepturach SLS (Sodium Lauryl Sulfate). Przygotowano receptury proszków zawierających w swym składzie 1, 3, 5, 7, 9 oraz 11% SLS (receptury od P1 do P6). Szare pola na wykresach oznaczają zakres wyników uzyskanych dla proszków handlowych.

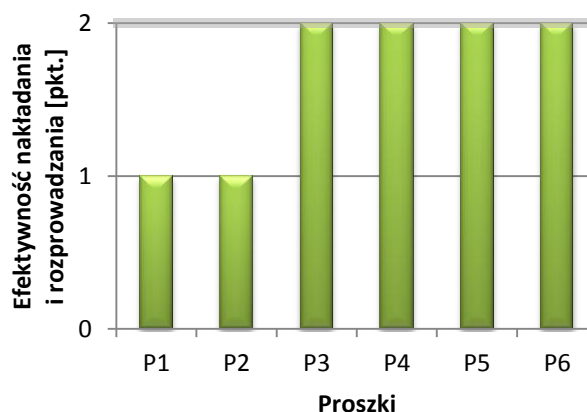
Stabilność (Ocena wizualna w trakcie przechowywania)

Badanie przeprowadzono według metodyki opisanej w Rozdz. 5.3.1. Etap przygotowania badanych proszków oraz końcowa analiza formy nie pozwala na eliminację żadnej receptury proszku do czyszczenia. Nie stwierdzono żadnych efektów zbrylania proszków.

Efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach

Oceny efektywności nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach proszków od P1 do P6 dokonano zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.3.5. Wyniki zobrazowano na Rys. 112.

Proszki	Stężenie SLS [%wag.]
P1	1
P2	3
P3	5
P4	7
P5	9
P6	11



Rys. 112. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano proszki zawierające różne stężenia SLS (Tab. 24, P1 – P6)

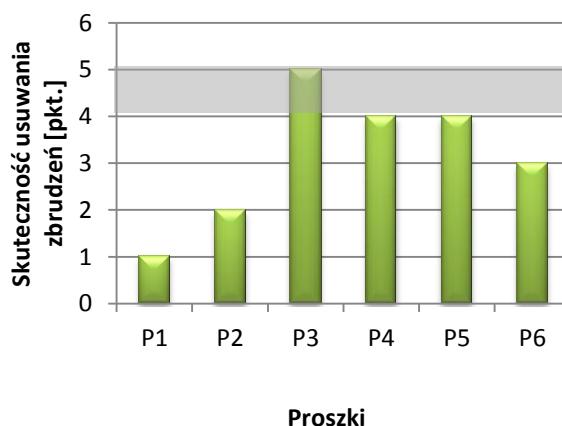
Stężenie SLS w proszkach do czyszczenia nieznacznie wpływa na ich efektywność nakładania i rozprowadzania na ceramicznych powierzchniach. Preparaty zawierające 1 oraz 3% alkilosiarczanu zostały ocenione na 1 pkt. w skali od 0 do 2 pkt. Proszkom

zawierającym od 5 do 11% omawianego anionowego ZPC przyznano maksymalną notę (2 pkt.), analogicznie jak proszkom rynkowym.

Skuteczność usuwania zabrudzeń

Zbadano skuteczność usuwania zabrudzeń I rodzaju przez proszki zawierające różne stężenia SLS. Uzyskane rezultaty zestawiono na Rys. 113.

Proszki	Stężenie SLS [%wag.]
P1	1
P2	3
P3	5
P4	7
P5	9
P6	11



Rys. 113. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu z powierzchni ceramicznej przez wykonane proszki do czyszczenia (Tab. 24, P1 – P6)

Najwyższą ocenę, 5 pkt. w skali siedmiopunktowej uzyskał proszek P3, zawierający w swym składzie 5% SLS. Następnie dalszy wzrost stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego od 7% do 11% prowadzi do spadku efektywności czyszczenia i preparaty P4, P5, P6 oceniono na 3 – 4 pkt.

Po analizie wpływu stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do czyszczenia, na efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach oraz na skuteczność usuwania zabrudzeń, ustalono, iż dalsze badania będą prowadzone dla proszków zawierających 5% laurylosiarczanu sodu.

Zbadano wpływ rodzaju oraz stężenia sekwestrantów w proszkach do czyszczenia na stabilność, efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach i skuteczność usuwania zabrudzeń I typu. Badaniu poddano sekwestranty używane w proszkach do czyszczenia: cytrynian sodu, wersenian sodu, pirofosforan dwusodowy, glukonian sodu. Związki te mają za zadanie usuwać jony zawarte w wodzie twardej, np. poprzez tworzenie kompleksów. Sekwestranty wprowadzono do receptur w stężeniach 1, 3, 5, 7, 9 oraz 11% (Tab. 24).

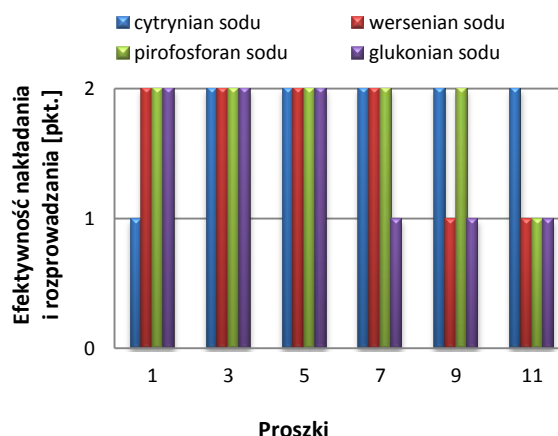
Stabilność

Na podstawie oceny wizualnej w trakcie przechowywania, dokonanej zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.3.1. nie zaobserwowano absorbowania wilgoci przez badane proszki czyszczące.

Efektywność nakładania i rozprowadzania

Oceny efektywności nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach dokonano na podstawie metodyki opisanej w Rozdz. 5.3.5. Rezultaty badań zaprezentowano na Rys. 114.

PROSZKI	Stężenie [% wag.]	Skład
P7	1	Cytrynian sodu
P8	3	
P3	5	
P9	7	
P10	9	
P11	11	
P12	1	Wersenian sodu
P13	3	
P14	5	
P15	7	
P16	9	
P17	11	
P18	1	Pirofosforan dwusodowy
P19	3	
P20	5	
P21	7	
P22	9	
P23	11	
P24	1	Glukonian sodu
P25	3	
P26	5	
P27	7	
P28	9	
P29	11	



Rys. 114. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków do czyszczenia zawierających sekwestrany na powierzchni ceramicznej (Tab. 24, P7 – P29)

Stwierdzono, że proszki zawierające cytrynian sodu równomiernie pokrywają powierzchnię podobnie jak proszki handlowe, uzyskując po 2 pkt. Jedynie proszek zawierający 1% cytrynianu sodu rozmazuje się po powierzchni i jego część pozostaje na gąbce. Proszek ten oceniono na 1 pkt.

Preparaty zawierające 1, 3, 5 oraz 7% EDTA Na zostały ocenione na maksymalną ilość punktów (2 pkt.). Wzrost stężenia wersenianu sodu do 9% obniża efektywność nakładania i rozprowadzania na powierzchniach ceramicznych, w wyniku czego proszki P16 i P17 uzyskały 1 pkt.

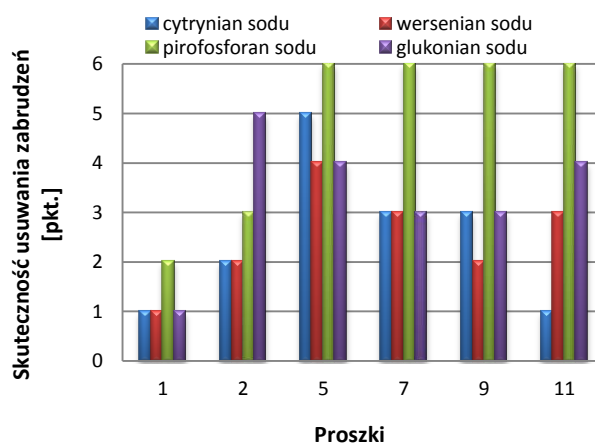
Proszkom z pirofosforanem sodu o stężeniu od 1% do 9%, przyznano 2 pkt. W przypadku proszku zawierającego 11% analizowanego sekwestrantu ocena uległa obniżeniu do 1 pkt.

Wzrost zawartości glukonianu sodu do 5% w proszkach do czyszczenia nie wpływa na efektywność nakładania i rozprowadzania na powierzchniach ceramicznych. Proszki P24 – P26 uzyskały po 2 pkt. Dalszy wzrost stężenia glukonianu sodu nieznacznie pogarsza ich efektywność nakładania i rozprowadzania na powierzchniach ceramicznych. Preparaty zawierające od 7 do 11% omawianego sekwestrantu zostały ocenione na 1 pkt.

Skuteczność usuwania zabrudzeń typu I

Oceniano wpływ rodzaju oraz stężenia sekwestrantów, w proszkach do czyszczenia, na skuteczność usuwania zabrudzeń. Analizowano następujące sekwestranty użyte w proszkach do czyszczenia: cytrynian sodu, wersenian sodu, pirofosforan dwusodowy, glukonian sodu. Związki te występują w recepturach, w następujących stężeniach 1, 3, 5, 7, 9 oraz 11%. Ocenę skuteczności usuwania zabrudzeń przeprowadzono na podstawie wizualnej obserwacji zgodnie z punktową skalą (0 – 6 pkt.) zaprezentowaną w Tab.28. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 115.

PROSZKI	Stężenie [% wag.]	Skład
P7	1	Cytrynian sodu
P8	3	
P3	5	
P9	7	
P10	9	
P11	11	
P12	1	Wersenian sodu
P13	3	
P14	5	
P15	7	
P16	9	
P17	11	
P18	1	Pirofosforan dwusodowy
P19	3	
P20	5	
P21	7	
P22	9	
P23	11	
P24	1	Glukonian sodu
P25	3	
P26	5	
P27	7	
P28	9	
P29	11	



Rys. 115. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu proszków do czyszczenia zawierających sekwestranty z powierzchni ceramicznej (Tab. 24, P7 – P29)

Wzrost stężenia cytrynianu sodu do 5% prowadzi do poprawy skuteczności usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej. Najwyższą ocenę w działaniu czyszczącym osiąga proszek P3, który uzyskał 5 punktów w skali siedmiopunktowej (0 – 6 pkt.). Dalszy wzrost stężenia badanego sekwestrantu ($c > 5\%$) prowadzi do obniżenia skuteczności usuwania zabrudzeń i proszkom P9, P10 i P11 przyznano odpowiednio 3 pkt., 3 pkt. oraz 1 pkt.

Efektywność czyszczenia zabrudzonych powierzchni wzrasta wraz ze stężeniem EDTA Na do 5%, od wartości 1 pkt. (P12) do 4 pkt. (P14). Następnie skuteczność usuwania zabrudzeń, przez badane proszki, zawierające od 7% do 11% została oceniona od 2 do 3 pkt.

Stężenie pirofosforanu dwusodowego w proszkach odgrywa ważną rolę w efektywności czyszczenia zabrudzonych powierzchni. Proszki te odznaczają się dobrymi właściwościami czyszczącymi. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia analizowanego sekwestrantu efektywność czyszczenia zabrudzonych płytek ceramicznych ulega znacznej poprawie. Przy stężeniu 1% pirofosforanu dwusodowego, proszek został oceniony na 2 pkt., dla stężenia 3% – 3 pkt. Najlepszą efektywnością czyszczenia – 6 punktów charakteryzowały się proszki zawierające w swoim składzie 5, 7, 9 % oraz 11%.

Wzrost stężenia glukonianu sodu do 3% prowadzi do znacznej poprawy efektywności czyszczenia i badany proszek osiąga 5 pkt. Dalszy wzrost stężenia powoduje obniżenie efektywności czyszczenia.

Pierwszym kryterium w ocenie proszków czyszczących było badanie stabilności, które dowiodło, że wszystkie proszki zarówno oryginalne jak i rynkowe były stabilne w czasie.

Analiza wpływu stężenia związku powierzchniowo czynnego (SLS) na efektywność nakładania i skuteczność usuwania zabrudzeń wykazała, iż najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzował się proszek zawierający 5% laurylosiarczanu sodu (P3).

Na podstawie badania wpływu rodzaju oraz stężenia sekwestrantów na efektywność nakładania i rozprowadzania oraz skuteczności usuwania zabrudzeń odnotowano, że na 24 proszki 15 uzyskało niższą ocenę niż preparaty handlowe.

Powyższe badania pozwoliły na wyłonienie z 29 preparatów, 3 proszków o najkorzystniejszych charakterystykach jakościowych (P3, P20, P25). Były to preparaty zawierające 5% SLS oraz: 5% cytrynianu sodu (P3), 5% pirofosforanu

dwusodowego (P20) i 3% glukonianu sodu (P25). Charakteryzują się one przede wszystkim odpowiednią efektywnością nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach oraz wysoką zdolnością czyszczącą. Wytypowane trzy proszki do czyszczenia poddano dalszym badaniom i porównano je z właściwościami uzyskanymi dla proszków rynkowych.

Analiza porównawcza proszków do czyszczenia otrzymanych na podstawie zoptymalizowanych receptur z produktami handlowymi

W wyniku przeprowadzenia badań eksperymentalnych wybrano 3 proszki czyszczące: P3, P20 i P25 o najkorzystniejszych właściwościach. Ich skład przedstawiono w Tab. 58.

Tab. 58. Receptury oryginalnych proszków do czyszczenia o zoptymalizowanym składzie

Skład	Stężenie [% wag.]		
	P3	P20	P 25
Cytrynian sodu	5		
Pirofosforan dwusodowy		5	
Glukonian sodu			3
Laurylosiarczan sodu	5		
Karboksymetyloceluloza sodowa	0,5		
Kompozycja zapachowa – „Pomarańcza”	0,3		
Mikrosfera	do 100		

Analizowano wpływ wybranych proszków do czyszczenia P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz ich odpowiedników handlowych (Tab. 20, Rozdz.4.2) na:

- stabilność,
- efektywność nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach,
- skuteczność usuwania zabrudzenia I typu z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka oraz tworzywa sztucznego,
- skuteczność usuwania zabrudzenia II typu z powierzchni ceramicznej,
- zużycie powierzchni na następujących powierzchniach: ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka oraz tworzywa sztucznego,
- chropowatość (określaną parametrem R_a) powierzchni ceramicznej,
- stan powierzchni (ocena zgodności materiału),
- nawilżenie skóry.

Przeprowadzono również analizę sensoryczną tych preparatów.

Testy użytkowe

Stabilność

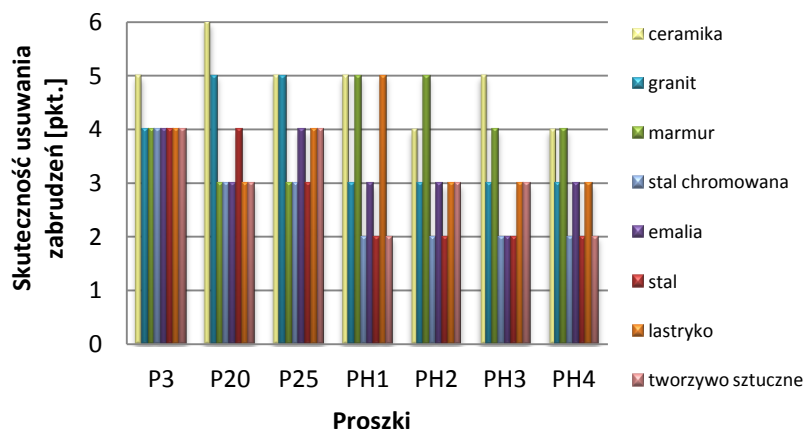
Proszki oryginalne o zoptymalizowanym składzie oraz proszki rynkowe były stabilne.

Efektywność nakładania i rozprowadzania

Wszystkie badane proszki bardzo dobrze nakładały się i rozprowadzały po czyszczonych powierzchniach ceramicznych. Oceniono je na maksymalną ilość punktów – 2 pkt.

Skuteczność usuwania zabrudzeń typu I z różnych powierzchni

Ocenę skuteczności usuwania zabrudzeń typu I (margaryna, mąka pszenna, mleko w proszku, żółtka jaj kurzych, woda) przez wybrane oraz handlowe proszki do czyszczenia przeprowadzono zgodnie z metodyką zaprezentowaną w Rozdz. 5.3.6. Zastosowano skalę siedmiopunktową (0 – 6 pkt.) (Tab.28). Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 116.



Rys. 116. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu I przez wybrane proszki P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz proszki handlowe PH1 – PH4 (Tab. 20) z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowane, stalowej, lastryka i tworzywa sztucznego

Spośród proszków wykonanych według receptur własnych najwyższą notę w badaniu skuteczności usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej otrzymał proszek P20 (6 pkt.). Proszki P3 i P25 uzyskały 5 pkt. Natomiast preparatom handlowym PH1 – PH4 przyznano noty z zakresu 4 – 5 pkt.

Na podstawie przeprowadzonych badań efektywności czyszczenia powierzchni granitowej i emaliowanej stwierdzono, że proszkom otrzymanym na podstawie receptur własnych, przyznano wyższe noty. Produkty P3, P0 i P25 uzyskały noty 3 – 5 pkt., natomiast preparaty handlowe PH1, PH2, PH3 i PH4 oceniono na 2 – 3 punkty.

W przypadku powierzchni marmurowej badane preparaty cechują się gorszymi właściwościami czyszczącymi względem preparatów handlowych. Proszki handlowe oceniono od 4 pkt. do 5 pkt. Badane proszki P3, P20, P25 uzyskały odpowiednio 4 ; 3 ; 3 punkty, w skali siedmiopunktowej (0 – 6 pkt.).

Uzyskane rezultaty pozwalają stwierdzić, że w przypadku powierzchni stalowej oraz powierzchni stalowej chromowanej, preparaty P3, P20, P25 charakteryzują się zbliżoną efektywnością czyszczenia mieszczącą się w przedziale od 3 do 4 pkt. Preparaty handlowe PH1 – PH4 oceniono najniżej – 2 pkt.




Wartości ocen, uzyskane dla proszków P3, P20, P25 po czyszczeniu lastryka, oscylują w granicach 3 – 4 pkt. i są porównywalne względem preparatów handlowych PH1, PH2, PH3, które otrzymały odpowiednio 5, 3, 3 punkty na możliwe 6 pkt.









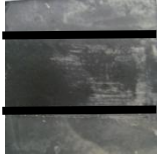




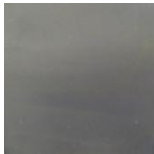
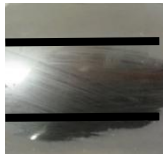






Efektywność czyszczenia tworzywa sztucznego badanymi proszkami kształtuje się na poziomie 2 – 4 pkt., przy czym najwyższej zostały ocenione proszki autorskie (3 – 4 pkt.).

Reasumując, biorąc pod uwagę wszystkie rodzaje czyszczonych powierzchni zdecydowanie najkorzystniej zachowywał się proszek P3, zawierający w swym składzie cytrynian sodu.

W Tab.59 przedstawiono przykładowe powierzchnie ceramiczne poddane czyszczeniu proszkami.

Tab. 59 Przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzenia I typu wykonanych proszków do czyszczenia na różnych powierzchniach. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru

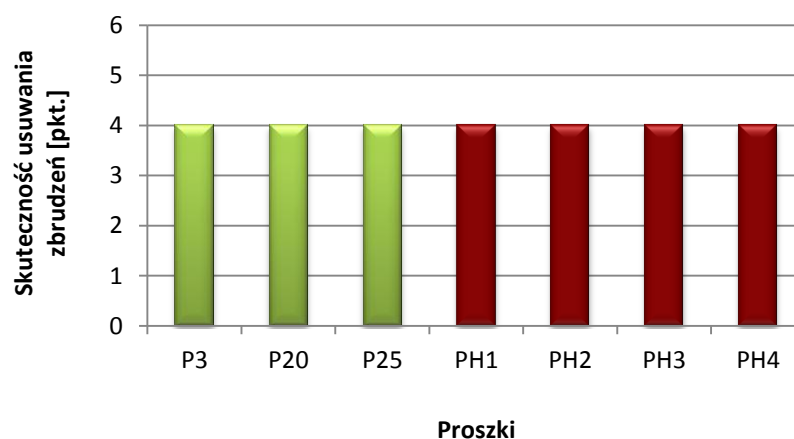
Rodzaj powierzchni	Powierzchnia przed zabrudzeniem	Powierzchnia po zabrudzeniu	Powierzchnia po czyszczeniu
Ceramika			

Stal			
Marmur			
Emalia			
Granit			
Stal pokryta chromem			
Lastryko			
Tworzywo sztuczne (polipropylen)			

Skuteczność usuwania zabrudzeń typu II z powierzchni ceramicznej

Analizowano również efektywność czyszczenia zabrudzenia typu II (cukier, syrop malinowy, mąka pszenna) (Rozdz. 5.3.6) z powierzchni ceramicznych przez proszki

oryginalne o zoptymalizowanym składzie oraz handlowe proszki do czyszczenia. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 117.



Rys. 117. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu II przez wybrane proszki P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz proszki handlowe PH1 – PH4 (Tab. 20) z powierzchni ceramicznych

Badane proszki wykonane według autorskich receptur oraz produkty handlowe uzyskały 4 pkt.

Na Rys. 118 przedstawiono przykładowe efekty skuteczności działania wykonanych proszków do czyszczenia w przypadku płytki ceramicznej (zabrudzenie II typu).



Powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem



Powierzchnia ceramiczna po zabrudzeniu i zapieczeniu



Powierzchnia ceramiczna po czyszczeniu

Rys. 118. Skuteczność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej (zabrudzenie II typu) przez proszek P3

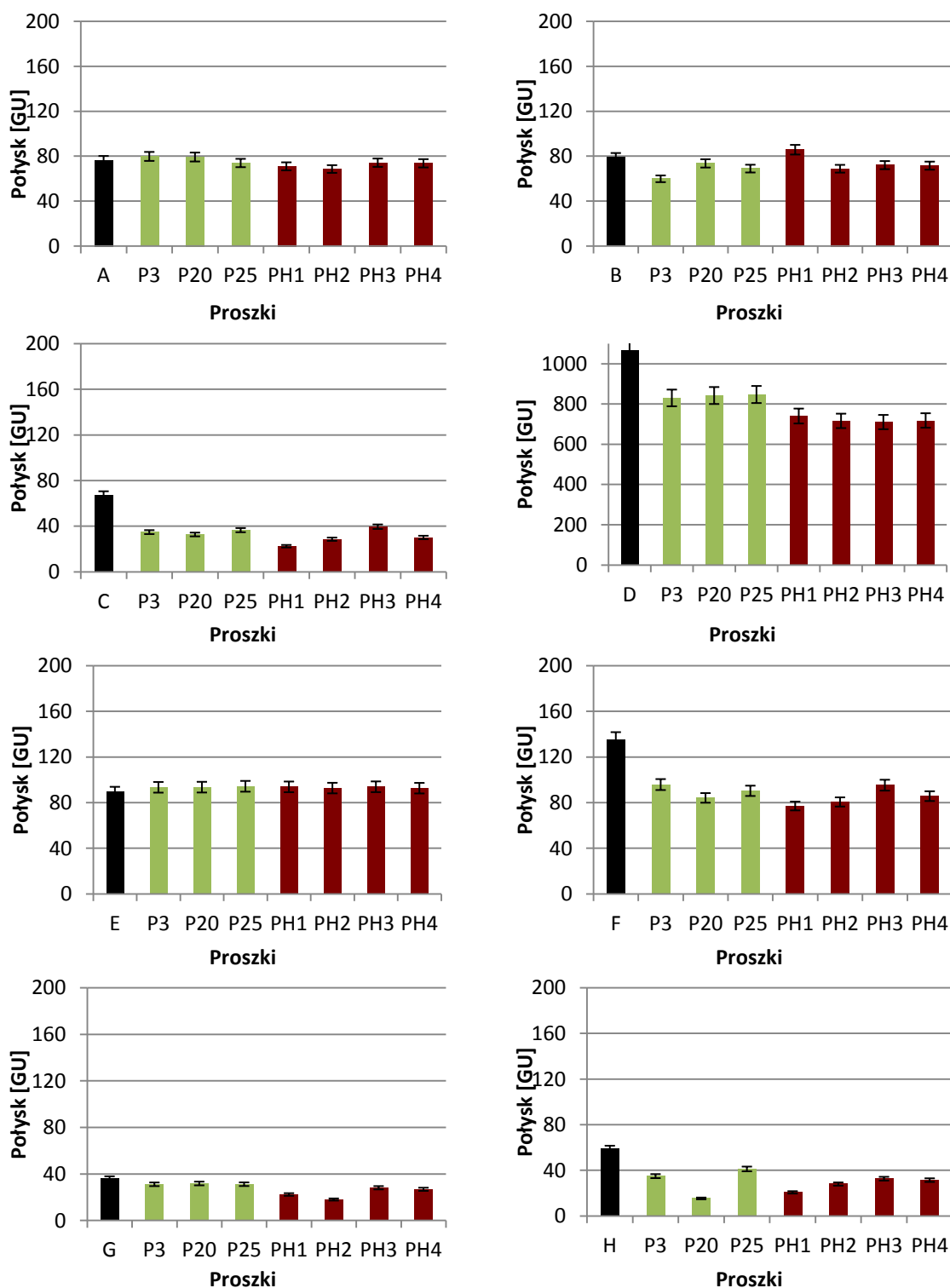
Test zgodności materiału

Przeprowadzono badanie, mające na celu sprawdzenie kompatybilności badanych proszków oryginalnych o zoptymalizowanym składzie i handlowych z czyszczonym materiałem, zgodnie z metodyką przedstawioną w Rozdz. 5.3.7. Testy przeprowadzono na następujących powierzchniach: ceramiczna, granitowa, marmurowa, stalowa pokryta chromem, emaliowana, stalowa, lastryko i tworzywo sztuczne. Na podstawie przeprowadzonego testu we wszystkich przypadkach stwierdzono brak zmian powierzchni.

Ocena zużycia powierzchni

Istotną cechą stanowiącą o przydatności danego środka czyszczącego zawierającego ścierniwo jest ograniczone działanie niszczące. Z tego względu przedstawiono analizę działania niszczącego czyszczonych powierzchni przez proszki oraz proszki handlowe. W celu oceny zużycia powierzchni w wyniku czyszczenia przeprowadzono badania profilometryczne oraz ocenę połysku powierzchni. Uzyskane rezultaty pozwoliły na określenie wpływu rodzaju proszków na zużycie czyszczonych powierzchni.

Przeanalizowano wpływ rodzaju proszków czyszczących na połysk różnych powierzchni. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys.119.



Rys. 119. Wpływ proszków wykonanych według receptur własnych P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz handlowych PH1 – PH4 (Tab. 20) na połysk czyszczonych powierzchni. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)

Rys.119 przedstawia wpływ proszków, których receptury zostały przedstawione w Tab. 58 (P3, P20, P25) oraz proszków handlowych (PH1, PH2, PH3, PH4) na połysk

różnych powierzchni (ceramika, granit, marmur, stal pokryta chromem, emalia, stal, lastryko, tworzywo sztuczne).

Połysk powierzchni ceramicznej (A) przed czyszczeniem wynosi 77 GU. Otrzymane wyniki połysku dla powierzchni po czyszczeniu badanymi proszkami nie powodują wyraźnych zmian badanego parametru. Wszystkie wyniki oscylują w granicach wartości uzyskanej dla płytki niepoddanej czyszczeniu. Zatem można postulować, że badane proszki nie wpływają na zmianę połysku powierzchni płytki ceramicznej.

Połysk powierzchni granitowej (B) przed czyszczeniem wynosi 80 GU. Największy spadek połysku o ok. 30% odnotowano dla proszku P3 (60 GU). Preparaty (P20, P25 oraz PH2, PH3 i PH4) osiągają wartości porównywalne z wartościami dla powierzchni nieczyszczonej. Natomiast preparat PH1 spowodował lekkie wyblęszczenie powierzchni (86 GU).

Wszystkie proszki, zarówno wykonane według autorskich receptur, jak i handlowe, zastosowane do czyszczenia powierzchni marmurowej (C) prowadzą do zmian połysku względem powierzchni nieczyszczonej, której połysk wynosi 67 GU. Uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie od 22 GU do 30 GU, co stanowi spadek połysku o odpowiednio 67 i 55%. Średnio mniejsze zmatowienie powierzchni wykazują proszki, wykonane według receptur autorskich (P3, P20, P25).

Powierzchnia stali pokrytej chromem charakteryzuje się najwyższym połyskiem (1067 GU). Czyszczenie tej powierzchni wszystkimi badanymi proszkami powoduje zmatowienie powierzchni. Średnio połysk stali chromowanej jest niższy dla proszków rynkowych i mieści się w zakresie od 710 – 740 GU.

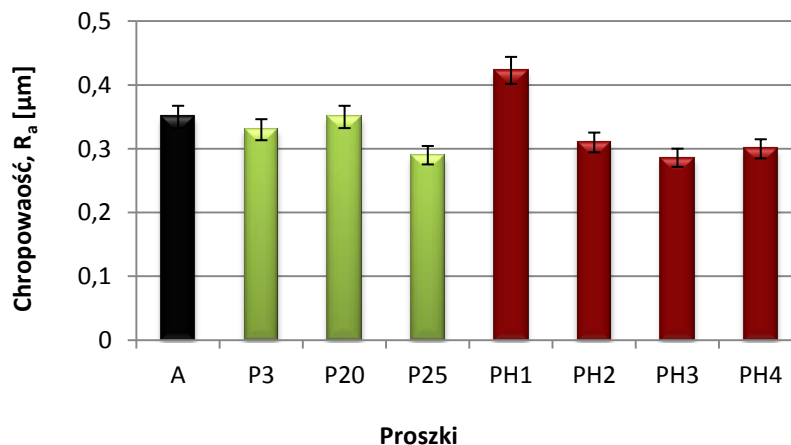
Otrzymane wyniki dla powierzchni emaliowanej (E) po czyszczeniu badanymi proszkami nie prowadzą do wyraźnych zmian badanej wielkości. Uzyskane wartości mieszczą się w zakresie 93 – 94 GU i są w granicach błędu.

Dość znaczne zmniejszenie połysku po czyszczeniu, zaobserwowano dla powierzchni stalowej (F). Stwierdzono średni spadek wartości połysku o ok. 30% po zastosowaniu proszków wykonanych według autorskich receptur oraz o 43% po czyszczeniu proszkami handlowymi.

Badając wpływ czyszczenia proszkami na połysk lastryko (G) można stwierdzić, iż proszki te nie wpływają znacząco na połysk badanej powierzchni. Jednak proszki P3, P20, P25 charakteryzują się mniejszą zdolnością do niszczenia czyszczonej powierzchni niż ich odpowiedniki handlowe.

Połysk powierzchni wykonanych z tworzywa sztucznego (H) zmniejsza się pod wpływem czyszczenia proszkami. Największy spadek połysku spośród proszków wykonanych według receptur własnych, zaobserwowano dla proszku P20 (15 GU), a spośród produktów handlowych dla PH1 (21 GU). Połysk nieczyszczonej powierzchni tworzywa sztucznego wynosił 59 GU.

Zbadano wpływ rodzaju proszków czyszczących na chropowatość, określaną parametrem R_a powierzchni ceramicznych poddanych czyszczeniu. Uzyskane rezultaty zestawiono na Rys. 120.

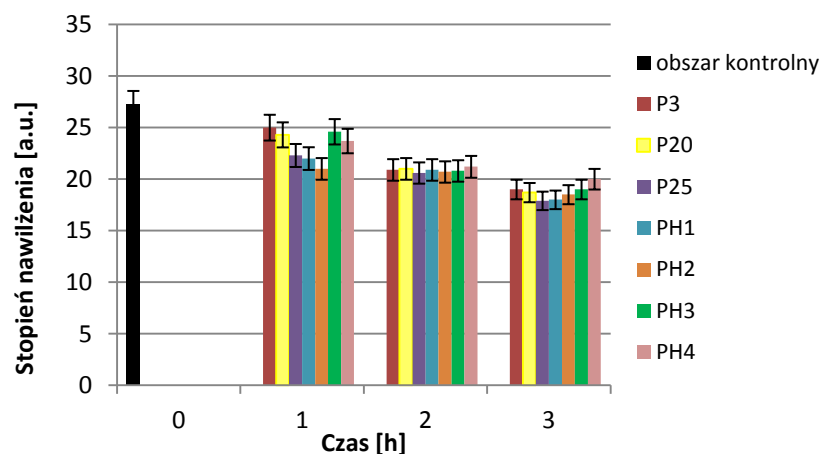


Rys. 120. Chropowość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu wybranymi P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz handlowymi PH1 – PH4 (Tab. 20) proszkami do czyszczenia. Profilometr TOPO L50

Chropowość (R_a) powierzchni ceramicznej niepoddanej czyszczeniu wynosi 0,35 μm . Badane preparaty P3, P20 nie wpływają znacząco na chropowatość badanej powierzchni. Ich wartości mieszczą się w zakresie od 0,34 μm do 0,36 μm . Powierzchnia ceramiczna wyczyszczona proszkiem numer P25, zawierającym 3% glukonianu sodu, uzyskała najniższą wartości chropowatości 0,29 μm . W przypadku proszków handlowych, chropowatość czyszczonych powierzchni mieści się w przedziale wartości R_a , od 0,29 do 0,42 μm . Badane preparaty nieznacznie wpływają na chropowatość powierzchni ceramicznej.

Działanie wysuszające

Zbadano stopień nawilżenia skóry po zastosowaniu proszków optymalnych (P3, P20 i P25) oraz proszków handlowych (PH1 – PH3). Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 121.

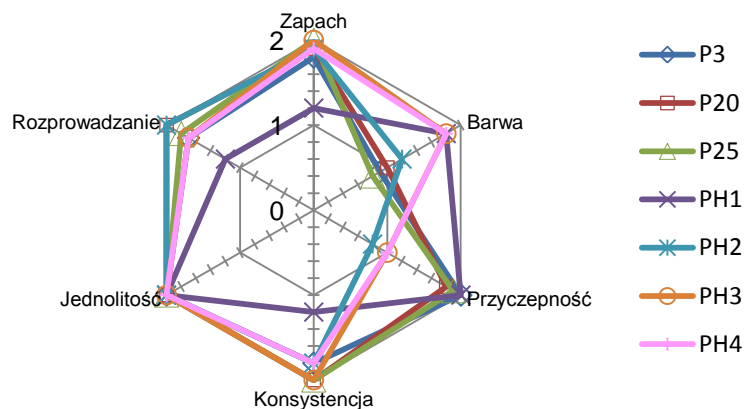


Rys. 121. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla proszków optymalnych i proszków handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C

Stopień nawilżenia obszaru kontrolnego wynosi 27,2 a.u. Zgodnie z oczekiwaniami, po nałożeniu proszków optymalnych oraz proszków handlowych na skórę przedramienia zaobserwowano spadek nawilżenia skóry. Po upływie 1h od nałożenia preparatu nawilżenie skóry wynosiło ok. 22,0 - 25,0 a.u., natomiast po upływie 3 h od 18,0 – 19,0 a.u.

Testy sensoryczne

Dla optymalnych proszków czyszczących oraz proszków handlowych przeprowadzono ocenę sensoryczną (Rys. 122), zgodnie z metodyką podaną w Rozdz. 5.5.



Rys. 122. Ocena sensoryczna proszków optymalnych i proszków handlowych

Badanym proszkom do czyszczenia twardych powierzchni, wykonanych według receptur własnych, probanci przyznali wysokie noty dla parametrów: zapachu, przyczepności, konsystencji, jednolitości i rozprowadzania. Mieszczą się one w zakresie 1,7 – 2,0 pkt. Nieco niższe oceny uzyskały proszki handlowe, 0,8 – 2,0 pkt. Jedynie barwa

proszków handlowych została wyżej oceniona (1,2 – 1,8 pkt.) w porównaniu z badanymi proszkami (0,8 – 1,0 pkt.)

Proszki oryginalne o zoptymalizowanym składzie charakteryzują się porównywalnymi względnie korzystniejszymi właściwościami niż ich odpowiedniki handlowe.

Na podstawie wykonanych badań, analizy rynku można konstatować, że przedstawione oryginalne preparaty czyszczące w formie past, mleczek i proszków zawierające w swym składzie m.in. mikrosferę i glicerynę, mogą być produktami rynkowymi ze względu na wysoką ich jakość jak również relatywnie niską cenę wynikającą z zastosowania surowców wtórnych.

Z uwagi na wiele czynników wpływających na cenę produktu finalnego tj. koszty surowców, wytworzenia, magazynowania, opakowań, dystrybucji, reklamy, nie jest możliwe wykonanie dokładnego rachunku ekonomicznego związanego z ich przygotowaniem. Poza tym trudne jest określenie kosztów surowców, gdyż zależą one od skali produkcji, zastosowanych technologii czy kosztów dystrybucji. W celu zmniejszenia kosztów produkcji kilka firm w porozumieniu zamawia partię surowca u tego samego producenta lub stara się zlokalizować poszczególne etapy produkcji, w tym także wytwarzanie komponentów w jednym przedsiębiorstwie.

Cena wkładu surowcowego na wytworzenie 1 kg past, mleczek lub proszków powinna kształtować się na poziomie od 3 do 4 zł.

Trudnym jest dokonanie analizy porównawczej kosztów wytworzenia preparatów otrzymanych według receptur własnych z handlowymi, gdyż producenci preparatów chemii gospodarczej nie są zobligowani do podawania informacji o składzie ilościowym i jakościowym receptur.

V PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem dysertacji było określenie możliwości zastosowania w preparatach do czyszczenia twardych powierzchni nowych, innowacyjnych surowców warunkujących wysoką jakość produktu finalnego oraz dobór wyróżników jakości charakteryzujących tą grupę preparatów chemii gospodarczej.

Na podstawie doniesień literaturowych, analizy rynku oraz badań konsumenckich stworzono wzorzec preferencji konsumenckich środków czyszczących. Nabywcy tej grupy produktów szczególną uwagę zwracają na: skuteczność usuwania zabrudzeń, brak działania niszczącego na aplikowane powierzchnie, łatwość nakładania i rozprowadzania, lepkość umożliwiającą dogodną aplikację, przyjemny zapach i właściwości pianotwórcze. Konsumenci najmniejszą uwagę przywiązują do opakowania i koloru.

Bazując na danych literaturowych dotyczących środków czystości oraz własnych doświadczeniach dokonano wyboru surowców do trzech rodzajów środków czyszczących: past, mleczek i proszków. Szczególną uwagę zwrócono na rodzaj ścierniwa, gdyż jest on jednym z ważniejszych składników wpływających na usuwanie zabrudzeń. Badania z zastosowaniem mikroskopu skaningowego wykazały, iż powszechnie używane ścierniwa charakteryzują się ostrymi kształtami, co jest niekorzystne ze względu na uszkodzanie czyszczonych powierzchni. Drugim ważnym składnikiem decydującym o jakości produktów czyszczących jest substancja zapobiegająca wysuszeniu preparatów, co może doprowadzić do pęknięcia ich powierzchni, ubytku masy oraz może utrudniać aplikację. W celu poprawy jakości środków czyszczących zastosowano, oprócz tradycyjnych surowców, nowe: mikrosferę i glicerynę, których właściwości fizykochemiczne były przedmiotem szczegółowych badań. Mikrosfera, z uwagi na kulisty kształt, nie niszczy powierzchni poddanych czyszczeniu, a preparaty z jej udziałem skutecznie usuwają zabrudzenia. Gliceryna odpadowa przeciwdziała wysychaniu preparatów, zapobiega wysuszeniu skóry rąk. Nie zawiera ona żadnych związków o charakterze drażniącym czy uczulającym. Generalnie zastosowanie surowców odpadowych przyczynia się do realizacji zrównoważonego rozwoju i zwiększenia popytu oraz konkurencyjności wytwarzanej w Polsce mikrosfery i gliceryny. Surowce te miały właściwości korzystniejsze lub porównywalne z dotychczas stosowanymi.

Następnie biorąc pod uwagę skład i przeznaczenie wytypowano handlowe środki czyszczące w formie past, mleczek i proszków. Wybrano produkty ze średniej półki

cenowej, gdyż charakteryzują się one największą popularnością wśród użytkowników, a także wysoką jakością i wysokim stopniem innowacyjności.

Produkcja artykułów chemii gospodarczej stanowi istotną gałąź wytwórczości. Firmy często konkurują ze sobą na rynku reklam a deklarowane właściwości są trudne do zweryfikowania. Brak jest uregulowań prawnych, podobnych do istniejących w kosmetykach [166], wskazujących na skład produktu. Nie można więc, na podstawie charakterystyk surowców, oszacować działania produktu. Dlatego szczególnego znaczenia nabiera obiektywny dobór kryteriów i metod oceny. W Polsce i innych krajach Unii Europejskiej sytuacja, w tym względzie, nie przedstawia się korzystnie i jest zróżnicowana. Największa liczba metod oceny produktów czyszczących jest opracowywana w Niemczech. Istotnym celem, postawionym przed zaprezentowaną pracą, był dobór wyróżników jakości środków do czyszczenia twardych powierzchni. Zostały one przedstawione w rozdziale 5.3. Uwzględniono względnie szeroki i reprezentatywny dobór wyróżników jakości, za pomocą których można scharakteryzować środki do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni, zawierających ścierniwo. Opracowano nowe metody, adaptowano istniejące, stosowane przy ocenie innych rodzajów produktów, jak również skorzystano z metod opracowanych w Niemczech.

Wybór determinantów jakości (Rozdz.5.3) był następstwem danych literaturowych, własnych doświadczeń, preferencji konsumenckich oraz licznych weryfikacji metod. Ich liczba i rodzaj zależy od formy środka czyszczącego. Należą do nich:

- stabilność (ocena wizualna w trakcie przechowywania, stabilność pod wpływem działania czynników zewnętrznych tj. temperatura, działanie siły ścinającej, wstrząsanie, podatność na wysychanie),
- lepkość dynamiczna,
- roztwarzalność preparatu w wodzie,
- właściwości pianotwórcze,
- nakładanie i rozprowadzanie po czyszczonych powierzchniach,
- skuteczność usuwania zabrudzenia I typu (margaryna, mąka pszenna, mleko w proszku, żółtka jaj kurzych, woda),
- skuteczność usuwania zabrudzenia II typu (cukier, syrop malinowy, mąka pszenna),
- podatność materiału na reakcje ze środkiem czyszczącym,
- działanie niszczące (chropowatość i połysk powierzchni)
- działanie wysuszające środków czystości.

Zaprezentowane wyróżniki jakości stanowią istotny postęp w ocenie środków czyszczących.

W oparciu o oryginalne receptury otrzymano środki przeznaczone do czyszczenia twardych powierzchni w formie: past (18 receptur), mleczek (28 receptur) i proszków (29 receptur). W wyniku badań oryginalnych preparatów czyszczących wyselekcjonowano po trzy produkty o najkorzystniejszych charakterystykach jakościowych, które porównano z ich odpowiednikami handlowymi. W oparciu o uzyskane wyniki badań można sformułować następujące wnioski:

Pasty

- Oryginalne pasty były stabilne we wszystkich rodzajach testów w odróżnieniu od past handlowych, u których stwierdzono szczególną wrażliwość na zmiany temperatur i szybsze wysychanie.
- Reologia past oryginalnych i rynkowych była porównywalna.
- Wyniki roztworzalności w wodzie dla past oryginalnych o zoptymalizowanym składzie mieszczą się w przedziale rezultatów uzyskanych dla past rynkowych.
- Efektywność nakładania i rozprowadzania past handlowych była zdecydowanie niższa od preparatów wykonanych według autorskich receptur.
- Skuteczność usuwania zabrudzeń szeregu past otrzymanych według receptur własnych była lepsza od najkorzystniejszych preparatów handlowych. Pasty oryginalne wykazywały uniwersalność w stosunku do badanych powierzchni tzn. działały skuteczniej na większą liczbę materiałów w porównaniu do ich odpowiedników handlowych.
- Zarówno pasty wykonane według autorskich receptur jak i handlowe nie oddziałują chemicznie z czyszczonymi powierzchniami.
- Opracowane pasty podobnie jak pasty rynkowe nie niszczą czyszczonych powierzchni.
- Pasty oryginalne nie wykazywały nadmiernego wysuszenia skóry a zmierzony stopień nawilżenia był wyższy niż po zastosowaniu past rynkowych.
- Parametry sensoryczne past oryginalnych i rynkowych zostały ocenione przez probantów na maksymalną liczbę punktów. Przy czym pasty wytworzone w oparciu o autorskie receptury wykazywały lepszą efektywność nakładania i rozprowadzania niż handlowe, u których dodatkowo zaobserwowano wysuszenie po otwarciu opakowania.

Opracowano receptury past czyszczących spełniające wymagania, jakie stawiane są tego typu produktom. Analiza porównawcza z pastami handlowymi wykazała, że cechują się one porównywalnymi, względnie korzystniejszymi właściwościami. Otrzymano preparaty, które zdecydowanie wolniej wysychają, efektywniej nakładają i rozprowadzają się po powierzchniach oraz wykazują wysoką skuteczność usuwania zabrudzeń.

Mleczka

- Wszystkie autorskie mleczka o zoptymalizowanym składzie były stabilne. Należy przy tym zaznaczyć, iż ze względu na niską gęstość mikrosfery niezwykle trudnym było otrzymanie mleczek z jej udziałem, nieulegających rozwarstwieniu. Natomiast jedynie połowa przebadanych mleczek rynkowych wykazała w pełni odporność na testy stabilności.
- Właściwości reologiczne obu rodzajów mleczek (oryginalnych i handlowych) są porównywalne. Wraz ze wzrostem prędkości obrotowej lepkość preparatów maleje, co jest korzystne z punktu widzenia nakładania i rozprowadzania po powierzchniach.
- Zdolność pianotwórcza mleczek wykonanych według oryginalnych receptur jest porównywalna z najlepszymi mleczkami handlowymi. Natomiast wskaźnik trwałości piany jest zdecydowanie większy dla autorskich mleczek.
- Mleczka oryginalne i rynkowe uzyskały maksymalną ocenę w zakresie nakładania i rozprowadzania na czyszczonych powierzchniach.
- Oryginalne mleczka skutecznie usuwają zabrudzenia ze wszystkich powierzchni. Jest to cecha odróżniająca je od mleczek handlowych, dla których oceny były bardzo zróżnicowane. Żaden z produktów rynkowych nie czyści efektywnie wszystkich powierzchni.
- Opracowane mleczka jak i mleczka rynkowe nie niszczą czyszczonych powierzchni.
- Zmiana nawilżenia skóry na skutek działania mleczek oryginalnych była korzystniejsza od ich odpowiedników handlowych. Zaobserwowano brak wysuszania skóry, a nawet delikatny wzrost jej nawilżenia.
- Wyniki analizy sensorycznej wykazały, że preparaty otrzymane według własnych receptur posiadają właściwości użytkowe porównywalne do ich odpowiedników handlowych.

Otrzymanie stabilnych mleczek wymagało licznych modyfikacji receptur. Z uwagi na to, że połowa mleczek handlowych była niestabilna, jest to duże osiągnięcie. Wyniki badań mleczek wykonanych w oparciu o autorskie receptury są porównywalne, a nawet w wielu przypadkach korzystniejsze od mleczek rynkowych.

Proszki

- Proszki oryginalne i handlowe były stabilne, co w przypadku tej formy nie jest trudne do osiągnięcia.
- Skuteczność usuwania zabrudzeń przez proszki oryginalne jest średnio wyższa od proszków handlowych.
- Opracowane proszki do czyszczenia w mniejszym stopniu niszczą czyszczone powierzchnie niż ich odpowiedniki rynkowe. Powierzchnie czyszczone za pomocą proszków wykazują różny stopień zniszczenia w zależności od rodzaju materiału, co jest oczywistym skutkiem ich twardości.
- Analogicznie jak dla past i mleczek wszystkie badane parametry w testach sensorycznych proszków oryginalnych jak i rynkowych zostały porównywalnie ocenione przez probantów.

Ze względu na wysoką zawartość ścierniwa w proszkach, niezwykle ważnym było opracowanie i otrzymanie receptur, które nie niszczą czyszczonych powierzchni. Porównując rezultaty badań otrzymane dla proszków oryginalnych i handlowych, na uwagę zasługuje uzyskanie wyższej skuteczności usuwania zabrudzeń proszków autorskich.

Zarówno pasty, mlecza jak i proszki charakteryzowały się porównywalnymi ocenami sensorycznymi, co wskazuje na to, że są one preparatami o wysokiej jakości i trudno ustalić gradację cech użytkowych. Dlatego dużego znaczenia nabiera przeprowadzanie badań właściwości fizykochemicznych i użytkowych, które pozwalają na właściwą ocenę preparatów z uwagi na większą rozdzielczość stosowanych metod.

Zastosowanie nowych składników: mikrosfery i gliceryny wpływa na poprawę następujących wyróżników jakości:

- stabilność, w tym ograniczenie wysuszania preparatów,
- łatwość nakładania i rozprowadzania preparatów,
- wysoką skuteczność usuwania zabrudzeń,
- niewielkie niszczenie powierzchni w czasie czyszczenia,
- zmniejszenie wysuszania skóry rąk podczas użytkowania.

Z punktu widzenia marketingowego oraz ochrony środowiska należy także wskazać na następujące korzyści zastosowania surowców wtórnych: mikrosfery i gliceryny w środkach czyszczących:

- zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska naturalnego,
- wykorzystanie rodzimych surowców,
- względnie niską cenę będącą wynikiem produkcji wielotonażowej.

W podsumowaniu można stwierdzić, że:

- *Cel pracy został osiągnięty.* W preparatach do czyszczenia twardych powierzchni zastosowano nowe surowce (mikrosferę i glicerynę), które wpłynęły na zdecydowaną poprawę produktów finalnych. Potwierdzone to zostało badaniami fizykochemicznymi i sensorycznymi.
- *Opracowane nowe preparaty do czyszczenia twardych powierzchni z udziałem surowców wtórnych: mikrosfery i gliceryny stanowią pełnowartościowe produkty o wysokich parametrach jakościowych.* Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń dowiedziono, że oryginalne preparaty czyszczące charakteryzują się właściwościami użytkowymi podobnymi, a nawet korzystniejszymi, od cech obserwowanych dla produktów handlowych.
- *Zastosowane w pracy surowce wtórne mogą być użyte do wytwarzania środków do czyszczenia twardych powierzchni (pasty, mlecza proszki).* Przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych mikrosfery i gliceryny, które potwierdziły możliwość ich zastosowania w preparatach czyszczących. Następnie opracowano i wykonano 75 receptur past, mleczek i proszków z udziałem surowców wtórnych, spełniając wymagania stawiane tego typu produktom. Zoptymalizowano skład receptur, wytypowano produkty o najkorzystniejszych charakterystykach jakościowych i porównano je z ich produktami rynkowymi. Wykazano, że oryginalne produkty w formie: past, mleczek i proszków pod względem jakości są konkurencyjne do ich odpowiedników handlowych.
- *Przedstawione wyróżniki jakości mogą stanowić znaczący wkład w opracowaniu metod kompleksowej oceny środków czyszczących.* W celu oceny jakościowej preparatów do czyszczenia zastosowano istniejące metody, wykorzystano również procedury stosowane do oceny innych produktów. Z uwagi na brak uregulowań prawnych oraz znormalizowanych metod oceny środków czyszczących

opracowano nowe metodyki badawcze. Wysoka rozdzielczość poszczególnych metod i ich udział w charakterystyce właściwości fizykochemicznych i użytkowych środków czyszczących stanowiła asumpt do wytypowania cech produktu, które decydowały o jego jakości – wyróżników jakości. Przedstawione w pracy wyróżniki jakości stanowią istotny wkład do kompleksowej oceny środków czystości i mogą być przydatne dla producentów wyrobów chemii gospodarczej.

- *Rezultaty badań własnych jak i dane literaturowe stanowią podstawę do dalszych prac o charakterze poznawczym i aplikacyjnym.*

6. LITERATURA

1. Czarny B., Wstęp do ekonomii, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne Warszawa 2006.
2. Mierzejewska – Majcherek J., Podstawy ekonomii, Centrum Doradztwa i Informacji Difin Sp. z o.o., Warszawa 2009.
3. Rekowski M., Mikroekonomia, Wydawnictwo Wrokopa Sp. z o.o., Poznań 2009.
4. Wrzosek W., Funkcjonowanie rynku, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1998.
5. Nasiłowski M., System rynkowy, Podstawy mikro i makroekonomii, Wydawnictwo Key Text, Warszawa 1996.
6. Mruk H., Rutkowski I.P., Strategia produktu, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1999.
7. Sikorski A., Rynek preparatów chemii gospodarczej w 2006 roku, strona internetowa www.chemical.pl, dane dostępne z dnia 26.09.2010
8. Begg D., Fischer S., Dornbusch R., Makroekonomia, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2007.
9. Begg D., Fischer S., Dornbusch R., Mikroekonomia, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2007.
10. Karnerschen D.R., McKenzie R.B., Nardinelli C., Ekonomia, Wydawnictwo Bernardinum Pelpin, Gdańsk 1993.
11. Dyr. T., Czynniki rozwoju rynku regionalnych przewozów pasażerskich, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009.
12. Piechocińska K., Rynek domowych środków czystości w Polsce. Czas na produkty specjalistyczne, Rynek Chemiczny 6/2004, Wyd. Instalator Polski, s.6 – 8 .
13. Lindahl M., Rynek produktów chemii gospodarczej w Europie Zachodniej, Wiadomości Polskiego Towarzystwa Kosmetologów vol. 9 (2) 2006, s. 15 – 17.
14. Sikorski A., Polski rynek preparatów chemii gospodarczej, Rynek Chemiczny 1/2003, Wyd. Instalator Polski, s.7 – 9.
15. Wiśniewski R., Płyny czyszczące, Rynek Chemiczny 6/1997, Wydawnictwo Instalator Polski, s.14 – 15.
16. Strona internetowa www.detaldzisiaj.pl, dostęp z dnia 18.010.2010
17. Strona internetowa, www.magazynhandlowiec.pl, dostęp z dnia 14. 07.2009
18. Hornik S., Zadowolenie klienta jako główny cel zarządzania jakością, Materiały V Konferencji Naukowej, AE Kraków, 2006, s. 203 – 207.
19. Piechocińska K., Rynek domowych środków czystości w Polsce. Kupujemy coraz więcej, Rynek Chemiczny 3/2006, Wyd. Instalator Polski, s. 7 – 8 .
20. Piętka M., Oszczak A., Stępień K., Szelc M., Rozwój rynku chemii gospodarczej, Rynek Chemiczny 10/2004, Wyd. Instalator Polski, s.8 – 10.
21. Strona internetowa www.wiadomościhandlowe.pl, dostęp z dnia 06. 02. 2010.
22. Dawiec M., Wielkie porządki, Hurt & Detal 03 (61) 20011, s. 72 – 83
23. Arct J., Mycie czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym, Wiadomości drogistowskie 2/1994, s.26 – 29.
24. Hoffman T., Kozłowski T., Towaroznawstwo środków piorących i czyszczących, Wydawnictwo WSE w Krakowie, Kraków 1973.
25. SPB Board of Consultants and Engineers, Handbook of Specialty Chemical Series, Cleaners disinfectants and polishes, New Delhi, 2001.
26. Strona internetowa www.poradnikhandlowca.com, dostęp z dnia 03.02.2010.
27. Trzciołek M., BIO+SAFE TM, Program surowców biodegradowalnych i bezpiecznych, Rynek Chemiczny 3/2006, Wyd. Instalator Polski, s.18 – 20.
28. Johansson J., Somasundaran P., Handbook of clearing/decontamination of surfaces, Elsevier, 2007.
29. Porter M.R., Handbook of surfactants. Blackie A&P, Devon 1994.
30. Zieliński R., Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego (UE) w Poznaniu, 2009.
31. Przondo J., Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 2004.
32. Arct J., Mycie czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym, Wiadomości drogistowskie 3/1994, s.36 – 41.
33. Hodge C., Christopher J., Hand soap concentrate, use solution and method for modifying a hand soap concentrate, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 7.06.2001, Nr WO 01/40431 A1.
34. Mittal K.L, Surface contamination and Cleaning, Volume 1, VSP-An imprint of BRILL, 2007
35. Sonntag H., Koloidy, PWN, Warszawa 1992

36. Czapigo J., Niejonowe środki powierzchniowo czynne. Kluczowa rola ŚPC w nowoczesnych wyrobach chemii gospodarczej, Rynek Chemiczny 10/2004, Wyd. Instalator Polski, s.38 – 40.
37. Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Wpływ rodzaju i stężenia rozpuszczalnika organicznego na właściwości użytkowe mleczek czyszczących zawierających mikrosferę, Przemysł Chemiczny 89/8 (2010), s. 916 – 921.
38. Hoffman T., Kozłowski T. Towaroznawstwo środków piorących i czyszczących. Wydawnictwo CRS Warszawa, 1973
39. Porter M.R., Handbook of surfactants, Blackie A&P, Devon 1994.
40. Hreczuch W., Mittelbach M., Holas J., Soucek J., Bekierz G., Produkcja i główne kierunki przemysłowego wykorzystania estrów metylowych kwasów tłuszczowych, Przemysł Chemiczny, 4/79, 2000, s. 111 – 114.
41. Mastelarz P., Chemia organiczna, Wydawnictwo Chemiczne, 2000.
42. Dankiewicz W., Chemia organiczna, Przedsiębiorstwo Wydawniczo – Poligraficzne GRYF S.A., Warszawa 1997.
43. Boliński L., Wybrane zagadnienia z chemii gospodarczej, Skrypt SSGW – AR, Warszawa, 1998.
44. Elsner M., Schulz H. P., Weuthen M., Nowoczesne środki do czyszczenia – efektywność a kompatybilność z czyszczonym materiałem, Wiadomości Polskiego Towarzystwa Kosmetologów, Vol. 9 (2), 2006, s.21 – 28.
45. Zieliński R.: Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania. Wydawnictwo AE Poznań, Poznań 2000.
46. Ogonowski J., Tomaszekiewicz – Potępa A., Związki powierzchniowo czynne, Skrypt Politechniki Krakowskiej, 1999.
47. Olszańska M., Ogonowski J., Ossowska K., Żele i substancje zagęszczające, Chemik, 2, 2003, s. 36 – 43.
48. Sikora E., Tomaszekiewicz – Potępa A., Rączka K., Małocząsteczkowe substancje zagęszczające, Chemik, 2005, 10, s. 531 – 534.
49. Szczygielska A., Rudnik E., Karboksymetyloceluloza – najbardziej rozpowszechniony eter celulozy na świecie, Tworzywa Sztuczne i Chemia, 5(12)/2003, s. 6 – 8.
50. Szczygielska A., Rudnik E., Polaczek J., Etery celulozy. Metody otrzymywania, zastosowanie oraz sytuacja rynkowa, Przemysł Chemiczny, 81(11)/2002, s. 704 –707.
51. Arct J.: Mycie, czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym. Cz. III. Wiadomości Drogistowskie, 4/1994, s. 24 – 27.
52. UK Patent Application GB 2 351 502, Cleaning materials including fly ash.
53. United States Patent 4784788, Cleaning paste with soluble abrasive.
54. Patent nr PL 169476, Pasta czyszcząca.
55. Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Bąk A., Kryteria oceny past ze ścierniwem w oparciu o wyznaczone, wybrane właściwości fizykochemiczne, Jakość i bezpieczeństwo w zrównoważonym rozwoju, Radom, 2008, s. 325 – 330.
56. Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Małyś A., Ocena stabilności past do czyszczenia twardych powierzchni zawierających mikrosferę, Towaroznawcze Problemy Jakości 1(14), 2008, s.55 –70.
57. Sułek M.W, Klimaszewska E., Application of cenosphere in pastes for cleansing hard surfaces, Czasopismo Techniczne Chemia 16 (105) 2008, s. 133 – 140.
58. Sułek M. W., Wasilewski T., Zgłoszenie patentowe nr P382318, Preparat w postaci pasty do czyszczenia zwłaszcza twardych powierzchni.
59. Wiśniewski K., Liquid Detergents, Kuo-Yann Lai 1995.
60. Zgłoszenie patentowe nr US 2008070823, Liquid Detergent Composition.
61. Sułek M.W, Klimaszewska E., Pytlas K., Wybrane właściwości fizykochemiczne mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni jako wyróżniki oceny jakości produktów, Towaroznawcze Problemy Jakości 1(14)/2008, s.71 –101.
62. Sułek M.W, Wasilewski T., Klimaszewska E., Wpływ stężenia niejonowego surfaktantu na wybrane cechy jakościowe mleczek czyszczących, Towaroznawcze Problemy Jakości 4 (17) 2008, s. 107 – 117.
63. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Preparations and production Technologies of cleansing milks based on cenosphere obtained from fly ashes, Polish Journal of Chemical Technology, 11, 1, 2009, s. 50 – 54.
64. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Mikrosfera pozyskiwana z popiołów lotnych jako nowoczesne ścierniwo do produkcji mleczek czyszczących, HPCI Congress, Warszawa 2008, s. 129 – 136.

65. Sułek M.W., Klimaszewska E., Zięba M., Ocena stabilności mleczek stosowanych do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni, *Towaroznawcze Problemy Jakości* 3(16) 2008, s. 24 – 32.
66. Sułek M. W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Zgłoszenie patentowe nr P 385295, Mleczko czyszczące do czyszczenia zwłaszcza twardych powierzchni.
67. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Sas W., Wpływ rodzaju i stężenia etoksydatów olejów roślinnych na wybrane cechy użytkowe mleczek czyszczących, *Towaroznawcze Problemy Jakości* 2 (15) 2008, s. 52 – 60.
68. Sułek M.W., Klimaszewska E., Rusek P., Zastosowanie nowej generacji rozpuszczalników w mleczkach do czyszczenia, Wybrane problemy jakości kosmetyków i produktów chemii gospodarczej, *Materiały Konferencyjne V Konferencji Naukowej z cyklu: Rola, Towaroznawstwo w Nauce i Praktyce*, Radom 2010, s. 98 – 106.
69. Sułek M.W., Klimaszewska E., Rusek P., Mleczka czyszczące na polskim rynku, *Towaroznawcze Problemy Jakości* 2 (23) 2010, s. 85 – 89.
70. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Cenosphere Derived from Fly Ash as a Modern Abradant for Scouring Manufacture, *SÖFW – Journal* 136, 6 – 2010, s. 42 –50.
71. Arct J., Mycie czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym, *Wiadomości drogistowskie* 2/1995, s. 16 – 19.
72. Arct J., Mycie czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym, *Wiadomości drogistowskie* 3/1995, s. 29 –32.
73. Arct J., Mycie czyszczenie i szorowanie w gospodarstwie domowym, *Wiadomości drogistowskie* 4/1995, s. 24 –28.
74. Zgłoszenie patentowe nr WO/2003/080787, Scouring powder composition and process of production thereof.
75. Zgłoszenie patentowe nr PL 161599, Proszek czyszczący.
76. Zgłoszenie patentowe nr PL 323895, Proszkowy składnik środka piorącego i czyszczącego.
77. Williams D.F., Schmitt W. H., *Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry*”, Blackie Academic & Professional, London, 1992.
78. Kohli R., Mittal K.L, *Developments in surface contamination and cleaning*, William Andrew, 2007.
79. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Ogorzałek M., *Modern scouring powders based on cenosphere*, HPCI Congress Proceedings , Warszawa 2009.
80. www.cleanright.eu
81. Prace przeglądowe, Ocena zagrożenia środowiska przez środki chemii gospodarczej, *Pollena – TŚPK* 4/96, 40, s. 155 – 163.
82. *Wiadomości branżowe*, O bezpieczeństwie w stosowaniu przemysłowych środków czystości, *Kosmetyki, Perfumy i Chemia Gospodarcza (KPChG)* 8/99, 43 s. 334 – 335.
83. Duch – Szczęsna A., Ochrona środowiska i obowiązkowa certyfikacja kosmetyków i wyrobów chemii gospodarczej, *Pollena – TŚPK*, 1/96, 40, s. 18 – 25.
84. *Wiadomości branżowe*, Ekologiczne postrzeganie kosmetyków i chemii gospodarczej przez polskich konsumentów, *Pollena – TŚPK*. 9/96, 40, s. 398 – 401.
85. Referat Putz und Pflegemittel, IKW – Empfehlung zur Qualitätsbewertung der Produktleistung von Backofenreinigern, *SöFW – Journal*, 132, 5/2006.
86. IKW – Empfehlung zur Qualitätsbewertung der Reinigungsleistung von Glaskeramik-kochfeldreinigen, *SöFW – Journal*, 130, 11/2004.
87. *Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.*, Jahresbericht, Frankfurt am Main, 2007/2008.
88. IKW – Empfehlung zur Sicherheitsbeurteilung von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln (WPR- Produkten), *SöFW- Journal*, 133, 10/2007.
89. Decyzja Komisji z dnia 23 marca 2005r ustalająca ekologiczne kryteria przyznawania wspólnotowego oznakowania uniwersalnym środkiem czyszczącym oraz środkiem czyszczonym przeznaczonym do urządzeń sanitarnych”, dokument nr C(2005) 1028.
90. Karpień Ł., Skrzypek M., *Towaroznawstwo ogólne*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Kraków, 2000.
91. Tkaczyk S., *Aspekty innowacyjne w NSRO 2007 – 2013, adaptowalne dla rozwoju towaroznawstwa i opakowalnictwa, Jakość i bezpieczeństwo w zrównoważonym rozwoju*, Radom 2008, s.339 – 346.
92. Kubera H., Foltynowicz Z., Korzeniowski A., *Trendy rozwojowe opakowań*, *Magazyn Przemysłu Spożywczego*, 2004 nr 4, s. 22 – 24.
93. Kubera H., Nie ma gospodarki bez opakowań, strona internetowa www.swiatdruku.com.pl, dostęp z dnia 04.03.2009.

94. Zalecenie Komisji Europejskiej 89/542/EEC, Informacje na opakowaniach środków piorących i chemii gospodarczej w Unii Europejskiej, Pollena – TSPK. 4/97, 41, s. 165 – 167.
95. Czerniawski B., Opakowania aktywne i inteligentne oraz ich obecność na rynku krajowym, OPAKOWANIE 8/2008 cz. II, s. 8 – 13.
96. Peć G., Moda na opakowania, strona internetowa www.bgd.pl, dostęp z dnia 07.03.2009.
97. Skupińska G., Opakowanie kluczem do sukcesu, Rynek Tworzyw 6/2007.
98. Cichoń M., Turek P., Opakowanie jako narzędzie reklamy i sprzedaży, Zeszyty Naukowe AE, Kraków 2001r., nr 595, s. 5 –17.
99. Foltynowicz Z., Lewandowska A., Borowska W., Bilanse ekologiczne opakowań na przykładzie opakowań do kremów, Recykling 2004 nr 11, Abrys Sp. z o.o. s. 22 – 23.
100. Skowronek C., Sarjusz – Wolski Z., Logistyka w przedsiębiorstwie. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 2008.
101. Najlepsza Jakość 5/2004 (06), Test 1/01 European Institute of Quality, Test proszków do zmywarek, naczynia czyste jak ła.
102. Kaniewski J, Giemza M., Łazarz G.: Badanie i ocena jakości środków do mycia urządzeń sanitarnych, Zeszyty Naukowe AE, Kraków, 2002, nr 590, s.49 – 61.
103. Ładoński W., Podstawy Towaroznawstwa Ogólnego, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego, Wrocław 1999.
104. R. Salerno–Kochan, „Kształtowanie i ocena jakości wyrobów włókienniczych z uwzględnieniem wymagań ekologii”, Prace z zakresu towaroznawstwa przemysłowego, Zeszyty Naukowe nr 630, Akademia Ekonomiczna w Krakowie, Kraków 2003.
105. Chochół A., Inżynieria jakości w teorii i praktyce, Mat. Konf. SGH Warszawa, 15.12.2000, s. 222 – 224.
106. Zalewski R., Towaroznawstwo nauką przyszłości, Towaroznawcze Problemy Jakości 1(1), Radom , s. 7 –26.
107. Korzeniowski A., Towaroznawstwo artykułów przemysłowych, Cześć I, Badanie jakości wyrobów, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2005.
108. Stanisław B., Muszalska I., Metody badania jakości surowców i produktów kosmetycznych, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2009.
109. Kalotka J., Utylizacja odpadów z elektrowni i elektrociepłowni – popioły, mikrosfery, strona internetowa www.zuter.com.pl, dostęp z dnia 8.02.2009.
110. Kwiatkowska B., Cierpiszewski R., Domka F., Wpływ kwaśnych opadów atmosferycznych na teksturę popiołów lotnych oraz na obecność biodostępnych metali, Ekologia i Technika nr 2(80), 2006, s.53 –58.
111. Strona internetowa www.kalotka.pl, dostęp z dnia 01.02.2009.
112. Strona internetowa www.dolnaodra.com.pl, dostęp z dnia 10. 03.2009.
113. Strona internetowa www.zec.poznan.pl, dostęp z dnia 12.03.2009.
114. Strona internetowa www.elko.com.pl, dostęp z dnia 14.03.2009.
115. Błędzik A., Łosiewicz M., Kwasek M., Mikrosfery jako wypełniacze kompozycji polimerowych, cz. II Właściwości krajowych mikrosfer, Warszawa 1985.
116. Dorozhzhin V. S., Danilin L. D., Pikulin I. V., Khovrin A. N., Maximova N.V., Regiushev S. A., Pimenov V. G., Functional Materials on the Basis of Cenospheres, Wold of Coal Ash Conference. Lexington. Kentucky. USA, 2005, 113.
117. Strona internetowa www.we – energies.com, dostęp z dnia 10. 03.2009.
118. Strona internetowa www.sphereservices.com, dostęp z dnia 10. 03.2009.
119. Pichór W., Petri M. Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, Ceramika vol. 80, Kraków 2003, s. 705 – 710.
120. Pichór W., Petri M., Duszak S., Pec M. Odporność termiczna mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, Ceramika vol. 80, Kraków 2003, s. 711 – 716.
121. Brudzińska M., Wypełniacze mikrokulkowe szklane 3M™ SCOTCHLITE™ GLASS BUBBLES, Rynek Chemiczny 9/2001, s.24 – 25.
122. Jasiczak J., Mikołajczak P., Technologia betonu modyfikowana domieszkami i dodatkami, strona internetowa www.ikb.poznan.pl/almamater, dostęp z dnia 09.05.2010.
123. M. Kalotka – Tatar, Aspekty towaroznawcze zastosowania mikrosfer, Towaroznawstwo żywności i produktów użytku, pod redakcją K. A Skibniewskiej, Olsztyn 2004.
124. Kijęński J., Krawczyk Z., Perspektywy rynku gliceryny, Przemysł Chemiczny 86/4, 2007, s. 273 –277.
125. Fangrui M., Milford A. H., Biodiesel production, Bioresource Technology 70 (1999) .

126. Sułek M.W., Kulczycki A., Małysa A., Właściwości fizykochemiczne i tribologiczne kompozycji estrów metylowych kwasów tłuszczowych i oleju napędowego, *Tribologia* 3, 2007, s.255 – 270.
127. Kwiatek A., *Podstawy Technologii Chemicznej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 1999.
128. Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 2002.
129. Strona internetowa www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=368, *Biodiesel Magazine*, September 2005, dostęp z dnia 08.05.2009.
130. Fabiasz E., Morawski I., Badania nad wytworzeniem estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego, *Przemysł Chemiczny* 8/77, 1998, s. 297 –299.
131. Białowąs E., Lukosek M., Hreczuch W., Właściwości modelowych roztworów etoksylatów estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego, *Chemik*, 2001, 2, s. 36 – 42.
132. Szczepaniak S., Nowatorskie technologie przetwarzania i zagospodarowania odpadów glicerynowych powstałych przy produkcji biodiesla, Dwanaście zgłoszeń patentowych do Urzędu Patentowego RP, 2006 .
133. JC Price, *European Pharmacopoea Monographs*, 2007.
135. Karta charakterystyki gliceryna techniczna, Rafineria Trzebinia S.A.
136. Karta charakterystyki substancji - Gliceryna, wyd. 05.01.2003 r. (zgodnie z rozporządzeniem MZ z dn. 3.07.2002r., PN – ISO 11014 – 1 i Dyrektywą 91/155/EEC).
137. Wasilewicz – Niedbalska W., Kijeński J., Jakość gliceryny pozyskiwanej w procesie metanolizy oleju rzepakowego, *Chemik* 3 – 4/2004, s. 121.
138. Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zając G., Starobrat P., Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Rozprawy i monografie, ACTA AGRYPYSICA, Lublin 2003.
139. Zakrzewski T., *Biopaliwa – zagrożenie, szansa czy konieczność?*, Krajowa Izba Biopaliw, Warszawa, 2007
140. Rybarczyk K., Zieliński R., Badania właściwości pianotwórczych wybranych żeli pod prysznic, *Towaroznawstwo wobec integracji z Unią Europejską*, Wyd. ITeE, Radom, 2004, s. 608 – 614.
141. Chochół A., Kukulska I., Badanie i ocena jakości wybranych mydeł toaletowych, *ZN AE* nr 630 w Krakowie, 2004, s. 5 – 13 .
142. Pfeifer S., Metody wielowymiarowej analizy porównawczej w badaniu i ocenie jakości towarów, *Towaroznawcze problemy jakości*, *Polish Journal of Commodity Science* nr 1/2004 s.137 – 151.
143. PN – EN 12728 Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie zdolności pianotwórczych, Metoda wytwarzania piany perforowanym krążkiem.
144. PN – C – 77003 Wyroby chemii gospodarczej – płynne środki do ręcznego mycia naczyń – wymagania i badania.
145. Referat Putz und Pflegemittel, IKW – Empfehlung zur Qualitätsbewertung der Produktleistung von Backofenreinigern, *SöFW- Journal*, 132, 5-2006.
146. Jędryka T., *Metody sensoryczne*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 2001.
147. Jędryka T., Turek P., *Metody sensoryczne w badaniu opinii konsumentów*, *Mat. Konf. Nauk. "Rola towaroznawstwa w zarządzaniu jakością w warunkach gospodarki opartej na wiedzy"*, Radom 2002 r.
148. Chochół A., Szakiel J., *Badania sensoryczne wybranych kryteriów jakości nawilżających emulsji kosmetycznych*, *Techniczne i Ekonomiczne Aspekty Jakości*, *Jakość w badaniach i dydaktyce szkół wyższych*, Szkoła Główna Handlowa, Warszawa, 2007.
149. Górna J., Zalewski R., Klimczak I., *Konsumentka i sensoryczna ocena jogurtów owocowo-warzywnych*, *MARKETING I RYNEK* 2003 nr 1 – Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne (PWE). s. 19 – 24 .
150. PN – EN ISO 5492:2009 Analiza sensoryczna –Terminologia.
151. PN – ISO 6658:1998 Analiza sensoryczna – Metodologia – Wytyczne ogólne.
152. PN – ISO 4121:1998. Metodologia. Ocena produktów żywnościowych przy użyciu metod skalowania.
153. PN – ISO 8586 – 1: 1996. Ogólne wytyczne wyboru, szkolenia i monitorowania oceniających. Wybrani oceniający.
154. Flick E.W., *Advanced Cleaning Products Formulations Database*, William Andrew, 2006 .
155. European patent application EP 1792973 A1 *Cleaning compositions comprising suspended beads*
156. United States Patent US 6,380, 150 B1, *Light duty liquid composition containing gelatin beads and polyacrylatethickener*.
157. Patent nr PL 1929050, *Środek czyszczący*.
158. United States Patent 6,530,383, *Agent for clearing hard surfaces*.

159. United States Patent 6,521,578, Cleaning agents for hard surfaces.
160. Kaniewski J., Gajewski A., Zastosowanie badań reologicznych do oceny trwałości produktów chemii gospodarczej, *Towaroznawcze problemy jakości*, nr 4 (5), 2005, s. 38 – 51.
161. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Ogorzałek M., Modern Scouring Powders Based on Cenosphere, *SöFW – Journal* 136, 4 – 2010, s. 60 – 64.
162. Sułek M.W., Wasilewski T., Klimaszewska E., Ogorzałek M., Zgłoszenie patentowe, Proszek do czyszczenia zwłaszcza twardych powierzchni, Nr zgłoszenia P 390266.
163. Kaczmarczyk S., *Badania marketingowe, metody i techniki*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1999.
164. Kendall M.G., *Rank Correlation Methods* Charles Griffin & Company Limited, Londyn 1948
165. Undy Yule G., Kendall M.G., *Wstęp do teorii statystyki*, Polskie Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1966
166. Ustawa z dnia 30 marca 2001 o kosmetykach z późniejszymi zmianami, *Dz.U. z 2001 r, Nr 42, poz.473*.

7. SPIS TABEL

Tab. 1. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie past	15
Tab. 2. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie mleczek	16
Tab. 3. Zestawienie handlowych preparatów do czyszczenia twardych powierzchni w formie proszków	17
Tab. 4. Skład uniwersalnego środka myjącego typu „light duty” [31]	20
Tab. 5. Skład ciekłego preparatu do szorowania typu „heavy duty” [32]	21
Tab. 6. Receptury przykładowych past do czyszczenia [52 – 54]	25
Tab. 7. Mleczko do szorowania [71]	27
Tab. 8. Skład mlecza do szorowania typu „heavy duty” [23]	27
Tab. 9. Skład proszku do szorowania [23]	29
Tab. 10. Skład proszku do mycia twardych powierzchni [23]	29
Tab. 11. Rozkład frakcyjny mikrosfery [111]	43
Tab. 12. Związki chemiczne wchodzące w skład mikrosfery glinokrzemianowej [111]	43
Tab. 13. Barwa mikrosfery suchej w zależności od zawartości Al_2O_3 i SiO_2 [123]	44
Tab. 14. Skala twardości według Mohsa [113, 120]	44
Tab. 15. Wybrane właściwości fizyczne mikrosfer [109 – 111]	45
Tab. 16. Rozpuszczalność gliceryny w rozpuszczalnikach [134]	50
Tab. 17. Lepkość dynamiczna wodnych roztworów gliceryny w temperaturze $20^\circ C$ [134]	50
Tab. 18. Zestawienie handlowych past do czyszczenia twardych powierzchni	62
Tab. 19. Zestawienie informacji na temat handlowych mleczek do czyszczenia powierzchni	63
Tab. 20. Charakterystyka handlowych proszków do czyszczenia twardych powierzchni	64
Tab. 21. Receptury past do czyszczenia z różną zawartością mikrosfery i gliceryny	65
Tab. 22. Receptury mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni z różnym stężeniem mikrosfery	68
Tab. 23. Receptury mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni z różną zawartością rozpuszczalników organicznych	69
Tab. 24. Receptury proszków do czyszczenia	71
Tab. 25. Ocena punktowa efektywności nakładania i rozprowadzania preparatu na powierzchni płytki ceramicznej	84
Tab. 26. Przykładowe powierzchnie przed i po naniesieniu zabrudzenia	85
Tab. 27. Przykładowe powierzchnie ceramiczne zabrudzone mieszką syropów przed i po zapieczeniu	87
Tab. 28. Skala punktowa zastosowana podczas badania efektywności czyszczenia	87
Tab. 29. Klasyfikacja punktowa emulsji wytworzonych przez badane preparaty czyszczące	89
Tab. 30. Ocena sensoryczna	93
Tab. 31. Zawartość fazy stałej w handlowych preparatach czyszczących	95
Tab. 32. Zdjęcia faz stałych wyodrębnionych z produktów handlowych. Skaningowy mikroskop elektronowy [SEM]	95
Tab. 33. Faza stała z pasty handlowej SH1	97
Tab. 34. Faza stała z pasty handlowej SH2	98
Tab. 35. Faza stała z pasty handlowej SH3	98
Tab. 36. Faza stała z mlecza handlowego MH1	98
Tab. 37. Faza stała z mlecza handlowego MH2	99
Tab. 38. Faza stała z mlecza handlowego MH3	99
Tab. 39. Faza stała z proszku handlowego PH1	99
Tab. 40. Faza stała z proszku handlowego PH2	100
Tab. 41. Faza stała z proszku handlowego PH3	100
Tab. 42. Skład chemiczny cząstek mikrosfery	102
Tab. 43. Analiza sitowa	103
Tab. 44. Napięcie powierzchniowe gliceryny farmaceutycznej i odpadowej	104
Tab. 45. Gęstość gliceryny farmaceutycznej i odpadowej	104
Tab. 46. Lepkość kinematyczna gliceryny farmaceutycznej i odpadowej	105
Tab. 47. Lepkość dynamiczna gliceryny farmaceutycznej i odpadowej	105
Tab. 48. pH gliceryny farmaceutycznej i odpadowej	105
Tab. 49. Zestawienie ocen dla poszczególnych cech jakościowych preparatów czyszczących	109
Tab. 50. Zestawienie współczynników ważności w zależności od płci	110

<i>Tab. 51. Zestawie współczynników ważności w zależności od wykształcenia</i>	110
<i>Tab. 52. Zestawienie współczynników ważności w zależności od wieku</i>	111
<i>Tab. 53. Wzorzec preferencji konsumenckich preparatów czyszczących</i>	111
<i>Tab. 54. Receptury past czyszczących o zoptymalizowanym składzie</i>	131
<i>Tab. 55. Przykładowe obrazy powierzchni: przed czyszczeniem, po nałożeniu zabrudzenia typu I oraz po czyszczeniu pastą S7. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru</i>	135
<i>Tab. 56. Receptury oryginalnych mleczek czyszczących o zoptymalizowanym składzie</i>	166
<i>Tab. 57. Przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzeń wykonanych mleczek do czyszczenia na różnych powierzchniach. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru</i>	172
<i>Tab. 58. Receptury oryginalnych proszków do czyszczenia o zoptymalizowanym składzie</i>	188
<i>Tab. 59 Przykładowe efekty skuteczności usuwania zabrudzenia I typu wykonanych proszków do czyszczenia na różnych powierzchniach. Linie poziome w IV kolumnie określają granice ocenianego obszaru.....</i>	190

8. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Segmentacja rynku chemii gospodarczej w ujęciu ilościowym (w sztukach) [19, 20]	10
Rys. 2. Podział domowych środków czystości ze względu na przeznaczenie oraz ich udział procentowy w rynku domowych środków czystości, a – wielkościowo, b – wartościowo (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]	11
Rys. 3. Podział domowych środków czystości ze względu na formę, a – wielkościowo [%], b – wartościowo [%] (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]	12
Rys. 4. Sprzedaż domowych środków czystości w różnych typach sklepów, wartościowo [%] (Źródło: Nielsen, Panel Handlu Detalicznego, dane za okres 2010) [21, 22]	12
Rys. 5. Najwięksi producenci domowych środków czystości, a - wartościowo [%], b - wielkościowo [%], (Źródło MEMRB, 2008 r.) [21]	13
Rys. 6. Marki środków czystości (płynów, mleczek, proszków) najczęściej używane w gospodarstwach domowych (źródło TGI, Instytut MillwardBrown SMG/KRC, 2009 – 2010) [21, 22]	13
Rys. 7. Wielkość produkcji wytworzonej i sprzedanej past, proszków i innych preparatów do czyszczenia w Polsce w latach 2000 – 2010.....	18
Rys. 8. Wartość produkcji sprzedanej past, proszków i innych preparatów do czyszczenia w Polsce w latach 2000 – 2010	18
Rys. 9. Podział składników zanieczyszczeń [31, 43]	30
Rys. 10. Obraz cząstek mikrosfery z elektronowego mikroskopu skaningowego (badania własne)	42
Rys. 11. Reakcja transestryfikacji triglicerydów [31, 125].....	48
Rys. 12. Schemat procesu wytwarzania estrów metylowych kwasów tłuszczowych [126 – 129].....	49
Rys. 13. a – wzór strukturalny gliceryny, b – model cząsteczki gliceryny	49
Rys. 14. Kierunki zastosowań gliceryny i udziały ich w rynku [124]	52
Rys. 15. Schemat programu badań	55
Rys. 16. Schemat wytwarzania past do czyszczenia twardych powierzchni	67
Rys. 17. Schemat wytwarzania mleczek do czyszczenia twardych powierzchni	70
Rys. 18. Schemat wytwarzania proszków do czyszczenia twardych powierzchni	72
Rys. 19. Elektronowy mikroskop skaningowy (SEM) firmy Hitachi.....	73
Rys. 20. Aparat TDIC firmy LAUDA do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą odrywanego pierścienia.....	74
Rys. 21. Kapilara Ubbelohde`a	75
Rys. 22. Lepkościomierz typu RVDV– I+ firmy Brook field.....	81
Rys. 23. Lepkościomierz typu HADV – III Ultra firmy Brookfield.....	82
Rys. 24. Przekrój perforowanego krążka [143]	83
Rys. 25. Profilometr TOPO L50	90
Rys. 26. Geometria pomiaru	90
Rys. 27. Corneometer CM 825.....	91
Rys. 28 Widmo promieniowania rentgenowskiego fazy stałej wyodrębnionej z pasty handlowej nr 1	97
Rys. 29. Cząstki mikrosfery. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)	101
Rys. 30 Widmo promieniowania rentgenowskiego mikrosfery	102
Rys. 31. Rozkład wielkości ziaren mikrosfery	103
Rys. 32. Skład przebadanej grupy konsumentów	106
Rys. 33. Wiek przebadanej grupy konsumentów	106
Rys. 34. Struktura wykształcenia przebadanej grupy konsumentów	107
Rys. 35. Formy preparatów czyszczących najczęściej kupowane przez ankietowanych	107
Rys. 36. Częstotliwość zakupów preparatów czyszczących przez ankietowanych	107
Rys. 37. Czynniki determinujące zakup środków czystości	108
Rys. 38. Miejsca gdzie zwykle ankietowani kupują preparaty czyszczące	108
Rys. 39. Najczęściej używane marki środków czystości	108
Rys. 40. Zależność ubytku masy past handlowych (Tab.18) od czasu. Temp. 45°C.....	113
Rys. 41. Współczynnik lepkości dynamicznej past handlowych (Tab.18)	114
Rys. 42. Czas roztwarzania past handlowych (Tab.18)	114
Rys. 43. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past handlowych (Tab.18) na powierzchniach ceramicznych	115

Rys. 44. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznych przez pasty handlowe (Tab.18) ..	116
Rys. 45. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami handlowymi (Tab.18) A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	117
Rys. 46. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu (Tab.18). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	117
Rys. 47. Zależność ubytku masy past do czyszczenia z różną zawartością mikrosfery i karboksymetylocelulozy (Tab. 21) od czasu. Temp. 45°C. Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla past handlowych.....	119
Rys. 48. Zależność ubytku masy past do czyszczenia z różną zawartością gliceryny i karboksymetylocelulozy (Tab. 21) od czasu. Temp. 45°C	120
Rys. 49. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej od stężenia mikrosfery oraz karboksymetylocelulozy (KMC) użytej w pastach do czyszczenia (Tab. 21).....	121
Rys. 50. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej od stężenia gliceryny i karboksymetylocelulozy użytej w pastach do czyszczenia (Tab. 21)	122
Rys. 51. Czas roztwarzania past z różnym stężeniem mikrosfery i karboksymetylocelulozy (Tab. 21). Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla past handlowych	123
Rys. 52. Czas roztwarzania past z różnym stężeniem gliceryny i karboksymetylocelulozy (Tab. 21)	123
Rys. 53. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne udziały mikrosfery i karboksymetlocelulozy sodowej (Tab. 21)	124
Rys. 54. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano pasty zawierające różne udziały gliceryny i karboksymetlocelulozy sodowej (Tab. 21).....	125
Rys. 55. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia przez pasty S1 – S9 (Tab. 21) z powierzchni ceramicznych	125
Rys. 56. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia przez pasty S10 – S18 (Tab. 21) z powierzchni ceramicznych.....	126
Rys. 57. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1 – S9 (Tab. 21). Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	127
Rys. 58 Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1 – S9 (Tab. 21). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	127
Rys. 59. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1, S4, S7, S10 – S18 (Tab. 21). Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	128
Rys. 60. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami S1, S4, S7, S10 – S18 (Tab. 21). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	129
Rys. 61. Zależność współczynnika lepkości od prędkości obrotowej dla past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18).	132
Rys. 62. Czas roztwarzania past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18).....	133
Rys. 63. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania past S7, S16, S17 (Tab. 54) oraz past handlowych SH1, SH2, SH3, SH4 (Tab.18) na czyszczonych powierzchniach	133
Rys. 64. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka oraz tworzywa sztucznego (zabrudzenie I typu) przez badane pasty. Oznaczenia zgodnie z Tab. 18 i Tab.57.....	134
Rys. 65. Skuteczności usuwania zabrudzeń II typu z powierzchni ceramicznej za pomocą pasty S16.....	136
Rys. 66. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia z powierzchni ceramicznej (zabrudzenie II typu) przez badane pasty.....	137
Rys. 67. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu pastami. Profilometr TOPO L50. A – powierzchnia ceramiczna nie poddana czyszczeniu	138
Rys. 68. Połysk różnych powierzchni czyszczonych pastami (S7, S16, S17 oraz SH1 – SH4). Połyskomierz ZGM 1120. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)	139
Rys. 69. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla past optymalnych i past handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C.....	141
Rys. 70. Ocena sensoryczna past optymalnych i past handlowych	142
Rys. 71. Współczynnik lepkości dynamicznej handlowych mleczek do czyszczenia (Tab. 19)	144
Rys. 72. Objętość piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek handlowych (Tab. 19).....	145

Rys. 73. Wskaźnik trwałości piany mleczek handlowych (Tab. 19)	145
Rys. 74. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek handlowych (Tab. 19) na czyszczonych powierzchniach	146
Rys. 75. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzeń przez mleczka handlowe (Tab. 19)	146
Rys. 76. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka handlowe (Tab. 19)	147
Rys. 77. Chropowatość (R_a) płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi (Tab. 19). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem	147
Rys. 78. Połysk płytek ceramicznych po czyszczeniu mleczkami handlowymi (Tab. 19). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem	148
Rys. 79. Współczynnik lepkości dynamicznej mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni zawierających różne stężenie mikrosfery (Tab. 22). Szare pole na wykresie oznacza zakres wyników uzyskanych dla mleczek handlowych	151
Rys. 80. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej mleczek do czyszczenia silnie zabrudzonych powierzchni od stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)	152
Rys. 81. Objętości piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem mikrosfery (Tab. 22)	153
Rys. 82. Wskaźnik trwałości piany mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem mikrosfery (Tab. 22)	153
Rys. 83. Objętości piany po 10 s od jej wytworzenia mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)	154
Rys. 84. Wskaźnik trwałości piany mleczek do czyszczenia z różnym stężeniem rozpuszczalników organicznych (Tab. 23)	155
Rys. 85. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano mleczka o różnym stężeniu mikrosfery (Tab. 22)	156
Rys. 86. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania mleczek z różną zawartością rozpuszczalników organicznych (Tab. 23) na czyszczonych powierzchniach	157
Rys. 87. Punktowa ocena usuwania zabrudzeń mleczek zawierających różne stężenia mikrosfery (Tab. 22) z powierzchni ceramicznych	158
Rys. 88. Punktowa ocena usuwania zabrudzeń mleczek z różną zawartością rozpuszczalników organicznych (Tab. 23) z powierzchni ceramicznych	158
Rys. 89. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych mleczek zawierających różne stężenia mikrosfery (Tab. 22) ..	159
Rys. 90. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka zawierające różne stężenia glikolu propylenowego (Tab. 23)	160
Rys. 91. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka zawierające różne stężenia alkoholu izopropylowego (Tab. 23)	160
Rys. 92. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mleczka zawierające różne stężenia eteru butylowego glikolu dietylenowego (Tab. 23)	161
Rys. 93. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia mikrosfery (Tab. 22). Symbol A oznacza powierzchnie płytki ceramicznej przed czyszczeniem	162
Rys. 94. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia mikrosfery (Tab. 22). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem	162
Rys. 95. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem	163
Rys. 96. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami zawierającymi różne stężenia rozpuszczalników organicznych (Tab. 23). Symbol A oznacza powierzchnię płytki ceramicznej przed czyszczeniem	164
Rys. 97. Zależność współczynnika lepkości od prędkości obrotowej mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab. 19)	168
Rys. 98. Objętość piany po 10s od jej wytworzenia mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab. 19)	168
Rys. 99. Wskaźnik trwałości piany mleczek wykonanych według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowych MH1 – MH6 (Tab. 19)	169

Rys. 100. Zdolność do emulgowania zabrudzeń tłuszczowych przez mlecza wykonane według receptur własnych M5, M19, M25 (Tab. 56) i handlowe MH1 – MH6 (Tab. 19)	169
Rys. 101. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu przez mlecza M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz MH1 – MH6 (Tab. 19) z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowanej, stalowej, lastryka i tworzywa sztucznego	170
Rys. 102. Ocena skuteczności usuwania zabrudzeń (zabrudzenie II typu) przez badane mlecza o zoptymalizowanym składzie M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz mlecza handlowe MH1 – MH6 (Tab. 19)	173
Rys. 103. Skuteczność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej przez mleczo M5	174
Rys. 104. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu mleczkami M5, M19, M25 (Tab. 56) oraz mlecza handlowe MH1 – MH6 (Tab. 19)	175
Rys. 105. Połysk płytek wykonanych z różnych materiałów, po czyszczeniu mleczkami oryginalnymi i mleczkami handlowymi. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)	176
Rys. 106. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla mleczek optymalnych i mleczek handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C	178
Rys. 107. Ocena sensoryczna mleczek optymalnych i mleczek handlowych	179
Rys. 108. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków handlowych (Tab. 24) na czyszczonych powierzchniach	180
Rys. 109. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu I z powierzchni ceramicznej przez handlowe proszki do czyszczenia (Tab. 24)	181
Rys. 110. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu proszkami handlowymi (Tab. 24). Profilometr TOPO L50. A-powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	182
Rys. 111. Połysk powierzchni ceramicznych po czyszczeniu proszkami handlowymi (Tab. 24). Połyskomierz ZGM 1120. A – powierzchnia ceramiczna przed czyszczeniem	182
Rys. 112. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków na czyszczonych powierzchniach. Zastosowano proszki zawierające różne stężenia SLS (Tab. 24, P1 – P6)	183
Rys. 113. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu z powierzchni ceramicznej przez wykonane proszki do czyszczenia (Tab. 24, P1 – P6)	184
Rys. 114. Punktowa ocena efektywności nakładania i rozprowadzania proszków do czyszczenia zawierających sekwestranty na powierzchni ceramicznej (Tab. 24, P7 – P29)	185
Rys. 115. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia I typu proszków do czyszczenia zawierających sekwestranty z powierzchni ceramicznej (Tab. 24, P7 – P29)	186
Rys. 116. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu I przez wybrane proszki P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz proszki handlowe PH1 – PH4 (Tab. 20) z powierzchni ceramicznej, granitowej, marmurowej, stalowej pokrytej chromem, emaliowane, stalowej, lastryka i tworzywa sztucznego	189
Rys. 117. Ocena punktowa zdolności usuwania zabrudzenia typu II przez wybrane proszki P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz proszki handlowe PH1 – PH4 (Tab. 20) z powierzchni ceramicznych	192
Rys. 118. Skuteczność usuwania zabrudzeń z powierzchni ceramicznej (zabrudzenie II typu) przez proszek P3	192
Rys. 119. Wpływ proszków wykonanych według receptur własnych P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz handlowych PH1 – PH4 (Tab. 20) na połysk czyszczonych powierzchni. Symboliczne oznaczenia powierzchni przed czyszczeniem: A – ceramiczna, B – granitowa, C – marmurowa, D – stalowa chromowana, E – emaliowana, F – stalowa, G – lastryko, H – tworzywo sztuczne (polipropylen)	194
Rys. 120. Chropowatość (R_a) powierzchni ceramicznych po czyszczeniu wybranymi P3, P20 i P25 (Tab. 58) oraz handlowymi PH1 – PH4 (Tab. 20) proszkami do czyszczenia. Profilometr TOPO L50	196
Rys. 121. Zależność stopnia nawilżenia skóry od czasu dla proszków optymalnych i proszków handlowych. Corneometer CM 825 firmy Courage + Khazaka electronic. Temperatura 20°C	197
Rys. 122. Ocena sensoryczna proszków optymalnych i proszków handlowych	197