**Návody na laboratorní cvičení**

**Chemie pro textil**

**Autoři: Jakub Wiener, Mária Průšová, Marie Kašparová**

**Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní**

**2022 - 2023**

Obsah

[1. Textilní vlákna 2](#_Toc129691729)

[1.1. Stanovení peroxidu vodíku manganometrickou titrací 2](#_Toc129691730)

[1.2. Vliv iontů Fe při bělení bavlněné textilie pomocí H2O2 3](#_Toc129691731)

[1.3. Důkaz kovových kationtů na vláknech 4](#_Toc129691732)

[2. Barviva 5](#_Toc129691733)

[2.1 Kypová barviva 5](#_Toc129691734)

[2.2 Disperzní barviva 7](#_Toc129691735)

[2.3 Naftoly 8](#_Toc129691736)

[3. Povrchově aktivní látky 12](#_Toc129691737)

[3.1 Výroba mýdla 12](#_Toc129691738)

[3.2 Vlastnosti vodných roztoků mýdel 13](#_Toc129691739)

[3.3 Dispergační vlastnosti povrchově aktivních látek 14](#_Toc129691740)

[3.4 Stanovení povrchového napětí zředěných vodných roztoků tenzidů 17](#_Toc129691741)

[4. Provozní a odpadní vody 19](#_Toc129691742)

[4.1 Stanovení tvrdosti vody 19](#_Toc129691743)

[4.2 Odstranění tvrdosti vody 21](#_Toc129691744)

[4.4 Chemické čištění barevných odpadních vod 24](#_Toc129691745)

## Textilní vlákna

### 1.1. Stanovení peroxidu vodíku manganometrickou titrací

Vodný roztok peroxidu vodíku je rozšířeným oxidačním prostředkem používaným k bělení textilních materiálů (např. bavlny). K manganistanu draselnému se však peroxid vodíku chová jako redukční činidlo. Toho se využívá ke stanovení koncentrace peroxidu vodíku. Titrační stanovení s použitím odměrného roztoku manganistanu draselného se nazývá manganometrie.

Roztok manganistanu draselného se redukuje peroxidem vodíku v prostředí kyseliny sírové na síran manganatý podle rovnice:

**2 KMnO4 + 5 H2O2 + 3 H2SO4 K2SO4 + 2 MnSO4 + 8 H2O + 5 O2**

Pro urychlení reakce se přidává 1 kapka 10% roztoku síranu manganatého jako katalyzátoru. Vzhledem k barevnosti roztoku manganistanu není nutné přidávat žádný indikátor ekvivalence, protože první přebytečná kapka roztoku manganistanu se projeví růžovým zabarvením roztoku.

**Výpočet**

1 ml KMnO4 o látkové koncentraci 0,02 mol.dm-3 odpovídá podle rovnice 0,001701 g H2O2. Výpočetní vztah:

$$\% H\_{2}O\_{2}=\frac{V\_{KMnO\_{4} }. 0,001701.50.100}{10.ρ\_{H\_{2}O\_{2}}}$$

VKMnO4 spotřeba roztoku KMnO4 (c=0,02 mol.dm-3) [ml]

ρH2O2 hustota roztoku peroxidu vodíku (počítat ρ=1g.cm-3)

**Úkol**

Stanovte koncentraci roztoku peroxidu vodíku v předloženém roztoku manganometrickou titraci. Výsledek vyjádřete v hmotnostních procentech.

**Postup**

Do odměrné baňky o objemu 250 ml odpipetujte přesně 10,0 ml vzorku roztoku peroxidu vodíku a doplňte destilovanou vodou po rysku. Připravený zásobní roztok promíchejte a odpipetujte přesně 5,0 ml do titrační baňky. Vzorek v titrační baňce zřeďte asi 30 ml destilované vody a okyselte 30 ml 35% kyseliny sírové (1:3). Přidejte 1 kapku 10% roztoku síranu manganatého a titrujte po kapkách za intenzivního míchání odměrným roztokem KMnO4 o látkové koncentraci 0,02 mol.dm-3 do slabě růžového zabarvení. Stanovení proveďte dvakrát. Průměrnou hodnotu spotřeby odměrného roztoku manganistanu draselného použijte pro výpočet koncentrace peroxidu vodíku v bělicí lázni.

**Protokol**

V protokolu budou odečtené spotřeby odměrného roztoku, průměrná hodnota spotřeby a vypočtená koncentrace peroxidu vodíku v bělicí lázni.

### Vliv iontů Fe při bělení bavlněné textilie pomocí H2O2

Bělení bavlny H2O2 probíhá za zvýšené teploty (okolo 100°C) v lázni nebo metodou klocování – paření. V této úloze se budeme zaobírat bělením v lázni. Bělení probíhá v alkalickém roztoku (pH cca 10). Za těchto podmínek z peroxidu vodíku vzniká aktivní kyslík, který je vlastním bělícím činidlem.

H2O2 H-O-O- + H2O

 hydrogenperoxidový anion (důležitý při bělení)

Častým problémem při bělení textilií peroxidem vodíku je přítomnost iontů železa, které se do procesu bělení mohou dostat ze znečištěné textilie nebo nedostatečně upravené provozní vody. Ionty železa jsou při bělení pomocí H2O2 nežádoucí, katalyzují rozpad peroxidu vodíku na vysoce reaktivní radikály:

H2O2 HO˙ + HO˙

V důsledku tohoto radikálového rozkladu klesá koncentrace H2O2 využitelného pro bělení textilie a současně dochází k poškození vláken. Tyto reaktivní radikály jsou schopné rozkládat vlákenný polymer (v našem případě bavlněné textilie celulózu). Důsledkem přítomnosti železitých iontů při bělení je chemické poškození bavlny, které se makroskopicky projevuje ztrátou pevnosti a dokonce až lokálním rozložením vláken.

**Úkol: stanovte vliv iontů železa na bavlnu při bělení H2O2**

**Postup**

Na vzorek bavlněné tkaniny (proužek o rozměru 8x2cm) tyčinkou naneseme roztok chloridu železitého o koncentraci 2 g/l dle nákresu níže. Chlorid železitý naneste jen na část vzorku šířce cca 0,5 cm - označeno šipkou na nákresu.

bavlněná tkanina

Tkaninu zasušíme v sušárně po dobu 3 min. při 105°C.

Takto připravený vzorek vložíme na 30 min do 50 ml neředěného roztoku H2O2, který byl analyzován v úloze 1.1., dále do roztoku přidejte 5 kapek NaOH 38°Bé (pH 10-12, kontrola pH papírkem). Roztok se vzorkem bavlněné textilie udržujte při teplotě asi 80°C (pracujeme v termostatované lázni).

Následně vzorek propláchneme studenou vodou, usušíme v sušárně (105°C) a otestujeme pevnost materiálu v místě nanesení chloridu železitého tahem vzorku manuálně.

**Protokol**

V protokolu bude uvedena skutečná koncentrace H2O2 v bělící lázni, budou prezentovány vzorky bavlny s nanesenými ionty železa poškozené při bělení, diskutujte snížení pevnosti bavlny a změnu její bělosti.

### 1.3. Důkaz kovových kationtů na vláknech

Při zušlechťování textilií se používají různé chemikálie, jejichž zbytky pak mohou zůstat na vláknech. V celulóze bavlny mohou být přítomny kationty kovů (železa Fe, manganu Mn, mědi Cu, chromu Cr, hliníku Al aj.) ve formě jejich solí. Objevují se zde jednak z různého složení horninového podkladu, jednak vlivem chemického ošetření bavlníku fungicidy, herbicidy, defolianty apod. Tyto kovy se mohou z materiálu resorbovat, tj. vyluhovat, a pak působí rušivě při barvení i bělení, způsobují katalytický rozklad oxidačních bělicích lázní, působí jako katalytické jedy při odšlichtování apod. K uvolnění těchto kovových kationtů může docházet plastifikací (rozvolněním) struktury celulózového vlákna, jestliže technologické časy bělicí operace jsou příliš dlouhé a probíhají při vyšších teplotách. Rovněž typ použitého tenzidu či pH bělicí lázně může tento proces resorpce kovů intenzifikovat.

Protože přítomnost kovových kationtů na textilním materiálu má negativní vliv na průběh technologických operací, musí být proto tyto kationty z vláken důkladně odstraněny. Identifikace anorganických sloučenin se může provádět:

 1) zkouškami přímo na vlákně

 2) rozborem popela

 3) ve výluhu. Výluh získáme extrakcí textilního materiálu ve vodě, kyselinách nebo v organických rozpouštědlech.

Těžké kovy, hlavně Fe a Cu můžeme dokázat pomocí běžných reakcí mokrou cestou, např. reakcemi s ferokyanidem draselným = hexakyanoželeznatanem tetradraselným K4[FeII(CN)6] či s ferikyanidem draselným = hexakyanoželezitanem tridraselným K3[FeIII(CN)6].

**Experiment:**

**Důkaz železa**

Přítomnost solí železa lze v mnoha případech dokázat přímo na textilním vlákně.

Důkaz železa, resp. železitých iontů Fe3+, můžeme rovněž provést pomocí thiokyanatanu (rhodanidu) draselného KSCN nebo amonného NH4SCN. Na místo, kam jsme kápli kyselinu chlorovodíkovou HCl, přikápneme 3%ní peroxid vodíku H2O2 a pak roztok thiokyanatanu (rhodanidu) draselného nebo amonného. Intenzivně červené zabarvení komplexu na tomto místě svědčí rovněž o přítomnosti železa Fe3+ na vlákně.

např. 2 Fe 3+ + 6 SCN – FeIII [FeIII (SCN)6]

hexathiokyanatoželezitan železitý

**Důkaz mědi**

Sloučeniny mědi se mohou vyskytovat na textilním materiálu jako zbytek po prostředcích pro baktericidní a fungicidní úpravy nebo také jako zbytek po barvení či vlivem chemického ošetření bavlníku fungicidy, herbicidy, defolianty apod.

Důkaz mědi provedeme přímo na textilním vlákně pouhým pokápnutím vzorku textilie hexakyanoželeznatanem tetradraselným K4Fe(CN)6 či hexakyanoželezitanem tridraselným K3[Fe(CN)6].

 2 Cu2+ + [FeII(CN)6] 4– Cu2[FeII(CN)6] červenohnědé zbarvení

 ferokyanid měďnatý = hexakyanoželeznatan diměďnatý

           3 Cu2+ + 2 [FeIII(CN)6] 3– Cu3[FeIII(CN)6]2 žlutozelené zbarvení

 ferikyanid měďnatý = hexakyanoželezitan triměďnatý

## Barviva

Barviva se rozdělují do četných skupin, resp. tříd, a to podle dvou zásadně odlišných přístupů.

Z chemického hlediska, tj. podle ***chemické struktury*** barviv (typický je zde zejména tzv. chromofor), jejich chemických vlastností a způsobu aplikace dělíme barviva do několika ***chemických skupin***, z nichž některé jsou: nitrobarviva a nitrosobarviva; **azobarviva**;anthrachinonová barviva; **kypová barviva – indigoidní a anthrachinoidní**; sirná barviva; ftalocyaninová barviva; thiazinová barviva. U jednotlivých skupin jsou společné nebo velmi podobné výrobní syntézy a pak i jejich chemická odolnost, např. všechna azobarviva jsou snadno rozložitelná redukcí. Pro uživatele barviv mají kromě odstínu zásadní význam ***koloristické***, tj. technologické, aplikační ***vlastnosti*** barviv – rozpustnost, chování v roztocích a v procesech barvení. Proto se v praxi daleko více používá klasifikace do ***koloristických tříd*** podle použití barviv, která umožňuje dostatečnou orientaci při aplikaci barviv na textilních, popř. jiných materiálech. Společným rysem je zde podstata vazebných sil s vlákny, tedy stejný způsob barvení.

Jedna koloristická třída, např. barviva přímá či kyselá, kationická nebo kypová, může však obsahovat barviva z různých chemických skupin – jen „vazné skupiny“ musí být stejné. Jedna chemická skupina barviva se může vyskytovat ve více koloristických třídách, např. azobarviva jsou mezi přímými, reaktivními, kyselými, kovokomplexními, disperzními i kationaktivními barvivy.

Z koloristického hlediska rozdělujeme tedy textilní barviva do těchto technologických, tj. koloristických tříd: substantivní čili přímá barviva; sirná barviva; **kypová barviva**; **vyvíjená na vlákně**;kyselá barviva; kyselá kovokomplexní barviva; **reaktivní barviva**; **disperzní barviva;** kationaktivní čili bazická barviva; pigmenty; (opticky zjasňující prostředky); dále jsou to barviva se speciálními účely, jako jsou barviva rozpustná v tucích a voscích, barviva pro barvení usní a kožešin, poživatin, kovů, dřeva apod.

### 2.1 Kypová barviva

**Kypová barviva** představují odstínově širokou skupinu barviv pro celulózová vlákna. Vyznačují se vysokými stálostmi vybarvení, a to jak stálostmi na světle, tak tzv. mokrými stálostmi, např. stálostmi ve vodě, v praní apod. Dále je pro ně typická vysoká barvicí schopnost a široká paleta odstínů. Hodí se pro náročné bavlnářské sortimenty, které se opakovaně vyvářejí (lůžkoviny, ubrusy, ručníky, košiloviny) nebo musí být maximálně odolné vůči povětrnosti (prapory, tzv. markisety, plážový sortiment).

Všechna kypová barviva jsou ve vodě prakticky nerozpustná, a proto se pro barvení musí převést kypováním na vodorozpustnou, k celulózovým vláknům afinní formu, tzv. leukosloučeninu kypového barviva, která je však od původního barviva značně odstínově odlišná. ***Kypování*** spočívá v působení redukčního prostředku, téměř vždy dithioničitanu sodného Na2S2O4, a alkálie – hydroxidu sodného NaOH, čímž se leukokyselina převede na rozpustnou sodnou sůl. Takto získaná barvicí lázeň se nazývá ***kypa***. Leukosloučenina natahuje na vlákno substantivně – obdobně jako přímá barviva.

Po „vytažení“ z lázně na vlákno se leukosloučenina převede oxidací za příp. mírného kyselení zpět na kypové barvivo ve vodě nerozpustné. Oxidace leukosloučeniny většinou probíhá již při propírání vodou působením vzdušného kyslíku, lze ji urychlit působením oxidačních prostředků. Povrchově ulpělé barvivo se odstraňuje dodatečným mydlením. Díky naprosté nerozpustnosti ve vodě tohoto zoxidovaného barviva, které je po barvení a oxidaci leukokyseliny jemně rozptýleno v pórech vlákna, mají tato vybarvení i v horkých lázních vysoké tzv. mokré stálosti.

Při kypování probíhají chemické reakce. Nejprve se převede ketoskupina C=O ***redukc***í na tzv. enolskupinu C–OH.

Ta se okamžitě vlivem přítomného NaOH mění na skupinu C–ONa. Vzniklá leukosloučenina se pak oxidací převede na původní kypové barvivo.

 Např. u indiga probíhají reakce takto:

 **redukce** Na2S2O4 + NaOH

ONa

O

H

N

C

H

N

C

C=C

C–C

N

C

O

**oxidace**

ONa

H

N

C

H

 Indigo (C.I.Vat Blue 1) - modré

leukosloučenina   - žlutozelená

**Experiment:**

Připravte barvící lázeň podle uvedeného předpisu:

asi 0,05 g Ostanthrenová brilantní zeleň FFB (kypové, antrachinonové barvivo)
25 ml horké vody (cca 60°C)
1 ml hydroxid sodný 38°Bé
0,4 g dithioničitan sodný
doplnit do 50 ml horkou vodou (cca 60°C).

Doba barevní 30 min, teplota 80°C

Pokud lázeň po přidání Na2S2O4 po chvíli přejde na původní barvu nerozpustného barviva, je třeba dále přidávat redukční prostředek a alkálii, tj. Na2S2O4 + NaOH, až lázeň změní barvu na odstín leukosloučeniny. Dosaženou barvu kypy evidujte slovně v protokolu!

**Vlastní barvení** *(jen zjednodušená demonstrace):*

Do připravené barvící lázně se vloží jeden cca 0,5 g vzorek bavlněného materiálu a barví se po dobu 20 minut při teplotě 60 °C. Pak se materiál dobře odždímne a vypere ve studené tekoucí vodě; při této operaci proběhne oxidace barviva kyslíkem.

Krátce (5 minut) se vzorek neutralizuje ve vlažné lázni kyseliny octové CH3COOH o koncentraci 2 g.l-1, dále se vzorek vymydlí po dobu 1 minuty za intenzivního míchání ve vroucí lázni Syntaponu ABA (nebo obdobného anionaktivního pracího přípravku) o koncentraci 1 g.l-1.

Nakonec se vzorek opláchne vlažnou vodou, odmačkne a usuší buď na vzduchu, nebo v sušárně.

Vypraný a usušený vzorek obarvený kypovým barvivem adjustujte do protokolu.

### 2.2 Disperzní barviva

Nejrozšířenější třídou barviv používanou pro barvení syntetických vláken, zejména polyesteru PES, tj. polyethylentereftalátu PET, dále pak acetátu celulózy AC i polyamidu PAD, jsou barviva disperzní.

Pro ***disperzní barviva*** je charakteristická nepřítomnost hydrofilních, např. iontových skupin v molekule, dále tendence tvořit krystaly tající při vysokých teplotách a jejich malá, avšak důležitá rozpustnost ve vodě při barvení a jejich velká rozpustnost ve hmotě hydrofobních vláken ze syntetických polymerů za vzniku tzv. tuhého roztoku barviva ve vlákně. To s sebou nese značnou hydrofobnost molekuly barviva; disperzní barviva jsou při teplotách kolem 20 °C ve vodě prakticky nerozpustná. Určitá minimální rozpustnost ve vodě (max. 50 mg.l-1 při 130 °C) je však nutná, neboť adsorpce na povrch vlákna probíhá prostřednictvím vodného roztoku – byť o nízké koncentraci.

Většina barviva v lázni je tedy přítomna v jemné ***disperzi,*** resp. ***suspenzi***. V suspenzi disperzního barviva jsou částice různých velikostí. Ve spojitém vodném prostředí jsou rozptýleny vedle sebe : jednotlivé molekuly barviva, asociáty molekul (např. 2 ÷ 3 molekuly barviva), agregáty (shluky asociátů) a aglomeráty (největší částice, často krystalické povahy, obsahují až 106 molekul, velikost celku až několik μm – 1 μm=10-6 m ) :

molekuly asociáty agregáty aglomeráty

barviva molekul

*Obr. Různé velikosti částic disperzního barviva v suspenzi*

Všechny tyto typy částic jsou obsaženy v běžné barvicí lázni  disperzního barviva a mají význam pro barvicí proces. Jednotlivé molekuly se snadno sorbují do vlákna, asociáty zvyšují rozpustnost barviva v lázni, agregáty a aglomeráty jsou „zásobárnou“ barviva v barvicí lázni (na počátku barvicího procesu představují cca 99 % barviva v lázni).

Pro snadnou a stabilní dispergovatelnost se do lázně přidávají **dispergátory**. Kromě toho jsou dispergátory přidány (umlety) do obchodní formy barviv. Obchodní forma barviva obsahuje barevný pigment (v průměru jen asi 30 %) a řadu dalších látek, zejména dispergátory.

*Obr. Ukládání molekul a částic disperzního barviva do micel dispergátoru*

Důležitou vlastností disperzních barviv je schopnost sublimace. Tato vlastnost je nežádoucí při barvení, např. pro termosolový způsob barvení je nutné používat disperzní barviva s dobrou stálostí v sublimaci (např. Ostacet S, SE). Naproti tomu se schopnost sublimace využívá při tzv. ***přenosovém tisku***. Pro přenosový tisk jsou vhodná barviva s nízkou stálostí v sublimaci – např. Ostacet E.

***Přenosový tisk*** spočívá v podstatě na přesublimování barviv z papírového nebo jiného nosiče na textilní materiál za současného působení tepla a tlaku. Postup vzorování je následující :

 - nejdříve se potiskne speciálními barvivy pomocný nosič (papír);

 - papír se potištěnou stranou přivede do styku s textilií, která se má tisknout, a to za zvýšené teploty a přítlaku.

Během termického působení probíhá intenzivní sublimační proces, kdy se barvivo přenese na textilii a současně dojde k jeho fixaci.

Přenosový tisk je rozšířen hlavně na potiskování polyesterových textilií.

**Experiment:**

Vliv teploty na přenos barviva při přenosovém tisku na polyesterovou textilii

**Pracovní postup:**

1. Z potištěného přenosového papíru jednobarevného i se vzorem vystřihněte vzorky o rozměrech 4 x 4 cm. Vlastní přenosový tisk proveďte žehličkou při dvou různých teplotách a době přenosu cca 1 minuta.

 Teplota přenosu: cca 150 a 200 oC

2. U potištěných vzorků polyesterové tkaniny porovnejte vizuálně intenzitu tisku.

3. Z jednobarevně potištěného přenosového papíru vystřihněte vámi navržený vzor a za nejvhodnějších podmínek (viz bod 1) potiskněte polyesterovou tkaninu.

4. Vzorky potištěných textilií adjustujte do protokolu a vyhodnoťte.

### 2.3 **Naftoly**

Nerozpustná azová barviva se liší od jiných technologických skupin barviv tím, že nejsou hotovými barvivy, ale tvoří se teprve při barvení na vláknech. Při barvení těmito barvivy se pracuje se dvěma složkami, které samy o sobě barvivy nejsou. Vzhledem k těmto odlišnostem se vyskytují i některé nové pojmy:

1. **Pasivní komponenta** - jsou to produkty přicházející na trh pod obchodním označením ***Ultrazoly*** řady ***AS****,* odvozené od kyseliny 2,3 - hydroxynaftoové. V dalším textu bude používáno pro jednoduchost všeobecné označení “naftol”.
2. **Aktivní komponenta** - tj. diazotovaný primární aromatický amin, někdy též nazývaný „báze“ (v něm. Base) nebo vývojka. V dalším textu bude používáno pro jednoduchost všeobecné označení “amin”.
3. **Diazotace -**  tj. reakce primárního aromatického aminu s kyselinou dusitou, uvolněnou z dusitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou, v kyselém prostředí za vzniku diazoniové soli, tedy vlastně aktivní komponenty. Reakce se provádí za chladu v rozmezí teplot 0 - 15 °C.
4. **Kopulace** - reakce mezi pasívní a aktivní komponentou za vzniku nerozpustného azového barviva.

 Vybarvení těmito barvivy mají vesměs velmi dobré stálosti a vyznačují se jasnými, brilantními odstíny. Barevná paleta je dnes téměř úplná. Další předností jsou relativně nízké výrobní náklady, univerzálnost strojního zařízení i možnost barvení materiálu ve všech stupních zpracování. Negativně se projevuje náročnost přípravy barvicích lázní a dlouhá doba přípravy.

**Technologický postup barvení se skládá z těchto operací :**

1. Naftolace (převedení naftolu na naflotát)
2. aplikace pasivní komponenty (naftolát sodný) na textilní substrát a následné odstranění přebytečného naftolátu
3. diazotace aromatického aminu
4. kopulace pasivní komponenty (naftolát) a aktivní komponenty (diazotovaný amin) v textilním substrátu
5. závěrečné zpracování – mydlení, praní

**ad 1)** β - naftol je pomocí hydroxidu sodného převeden na rozpustný naftolát, průběh vytváření tohoto barviva je založen na následujících reakcích, které jsou uvedeny s nejjednoduššími základními látkami, β-naftolem a anilinem. V průmyslové praxi se používá zejména naftolů řady *AS* (tuzemský firemní název Ultrazol I-AS).



+ NaOH + H2O

β - naftol β - naftolát sodný

 **ad 2**) Textilní substrát je ponořen do roztoku β-naftolátu, přičemž dojde k absorpci β-naftolátu do hmoty vláken. Neabsorbovaný zbytek β-naftolátu je třeba z textilie odstranit například intenzivním odmačkáním (ždímáním).

**ad 3)** Aromatický amin je třeba převést na reaktivní diazotovaný amin pomocí diazotace, to je trekce aminu s kyselinou dusitou v kyselém prostředí. Viz toto schéma:

NaNO2 + HCl HNO2 + NaCl



 + HNO2 + HCl Cl + 2 H2O

anilin benzendiazoniumchlorid

Teplotu při diazotaci je třeba udržovat v rozmezí 10 - 15 °C. Reakce je exotermní, a proto se roztok musí chladit ledem. Při teplotách nad 15 °C se diazotované aminy začínají rozkládat. Při diazotaci aminů je nutné přesně dodržovat podmínky udané výrobcem.

 K usnadnění práce v barevnách dodávají někteří výrobci hotové **stabilizované** **diazoniové soli**, které jsou odvozeny od příslušných aminů. Rozpouštějí se ve vodě 30 °C teplé po předchozím rozmáchání (tzv. natěsnění) v pětinásobném množství vody s malým přídavkem neionického dispergátoru. Nevýhodou těchto stálých diazoniových solí je jejich malá vydatnost ve srovnání s původním aminem, velkou výhodou je však velice snadná příprava vyvíjecí lázně.

**Ad 4)** Kopulace za vzniku nerozpustného azového barviva probíhá ve hmotě vlákna, je to vlastní vznik barviva – dochází k intenzivní barevné změně.Naftolát reaguje s diazotovaným aminem podle reakce:

 +

 + Cl-



 + NaCl

**Ad 5)** Cílem praní je odstranit zbytky nezreagovaného diazotovaného aminu a tu část molekul barviv, která se po barvení nalézá na povrchu vláken a způsobovala by špatné stálosti (např. v otěru).

**Experimentální část:**

**1*/ Naftolace***

0,5g Naftolu AS (Ultrazol I-AS, Naphtanilid AS) smícháme s 1g anionického tenzidu (Synferol AH) a rozmícháme s 3ml horké vody, potom přidáme 1ml NaOH 32,5 % (38°Bé) a 15ml vařící vody; dle potřeby se povaří, až je roztok čirý – tmavohnědý. Vzniklý roztok naftolátu se přidá k 70 ml studené vody, do které se předem odměří lml NaOH 32,5 %.

V této lázni naftolujeme 3,5 g bavlněné tkaniny při 20 °C po dobu 5 minut. Pro zvýšení absorpce naftolu přidáme 3 g NaCl předem rozpuštěného v malém množství vody (cca 20 ml) a pokračujeme v naftolaci za občasného míchání dalších 10 minut.

Po této době materiál vyjmeme, odmáčkneme a usušíme při teplotě kolem 100°C. Malou část vzorku v tomto stádiu odsřihneme a dokumentujte v protokolu jako „naftolovaný vzorek“ (polovinu z něho připojte k závěrečnému praní a mydlení – budete pozorovat téměř úplné „stáhnutí“, protože naftolát je dobře rozpustný ve vodě).

***2/ Příprava vyvíjecí lázně ze stabilizovaných diazoniových solí***

0,5 g stabilizované diazoniové soli (např. Diazoechtorange, Diazoechtblau) rozmíchejte (tzv. natěsněte) malým množstvím vody 20 - 30 °C teplé, přelijte 10 ml vody 20 - 30°C teplé a vlijte do lázně vzniklé z 6 ml roztoku CH3COONa o koncentraci 100 g.l-1 a 20 ml roztoku NaCl o koncentraci 100 g.l-1

V takto připravené vyvíjecí lázní vyvíjejte výše připravené („naftolované“) vzorky po dobu 5 až 10 minut za studena.

*3) Dokončující operace*

Po vyvinutí jednotlivých odstínů propláchneme vybarvený vzorek (i vzorek pouze naftolovaný) vodou a krátce vymydlíme při teplotě blízké varu 5 - 10 min. v lázni obsahující:

 2 g.l -1 anionaktivního tenzidu (např. Syntapon ABA)

 1 g.l -1 Na2CO3

Nakonec důkladně propláchněte teplou vodou za odmačkávání.

## 3. Povrchově aktivní látky

### 3.1 Výroba mýdla

**Mýdla** jsou sodné a draselné soli vyšších mastných kyselin, tj. palmitové CH3(CH2)14COOH, stearové CH3(CH2)16COOH, olejové CH3(CH2)7CH=CH(CH2)7COOH. Vznikají alkalickou hydrolýzou acylglycerolů, tj. tuků, s alkalickými louhy; tato reakce se nazývá **zmýdelnění**. Rostlinné a živočišné tuky a oleje jsou estery vyšších mastných kyselin s glycerolem. Působením alkalických roztoků (nejběžněji hydroxidu sodného NaOH, sody, tj. uhličitanu sodného Na2CO3, hydroxidu draselného KOH či amonného NH4OH) dochází snadno k reesterifikaci, tzv. zmýdelnění, za vzniku mýdla, vedlejším produktem je glycerol.

 R1—CO–O—CH2 R1—CO–ONa CH2OH

 R2—CO–O—CH + 3 NaOH → R2—CO–ONa + CHOH

 R3—CO–O—CH2 R3—CO–ONa CH2OH

    sodné soli mastných kyselin

 triglycerid mastných kyselin,

           tuk

glycerol

Sodné soli vyšších mastných kyselin jsou tuhé, jsou to tzv. jádrová mýdla, draselné soli jsou polotekuté, jsou to tzv. mazlavá mýdla.

Běžným tukem pro výrobu mýdel jsou živočišné tuky, např. sádlo; použít lze také různé rostlinné oleje, např. řepkový, kokosový ad. Zmýdelnění tuků se provádí vodným roztokem hydroxidu sodného NaOH nebo draselného KOH, a to za varu, tj. při teplotě pak alkálie, např. soda Na2CO3 nebo hydroxid sodný NaOH napomáhají praní, ale pouze u zmýdelnitelných, živočišných a rostlinných tuků. Alkalická lázeň sama o sobě je inaktivní, tj. neúčinná vůči minerálních olejům. Minerální oleje jsou směsi vyšších parafinických a aromatických uhlovodíků, zmýdelnit se tedy nedají.

Po ukončení reakce lze přídavkem kuchyňské soli, tj. chloridu sodného NaCl zlepšit oddělení mýdla (tzv. vysolení) od vzniklého glycerolu a nečistot pocházejících z tuků. Tyto nežádoucí látky přejdou do spodní vodné, silně alkalické vrstvy.

Živočišné a rostlinné tuky nejsou chemicky čisté látky. Vždy se jedná o směs esterů glycerolu s různými mastnými kyselinami, jak nasycenými, tak nenasycenými.

Kyselina olejová (technické označeníelain = olein) se někdy používá pro přimašťování, tzv. špikování vlny apod. Typické je snadné převedení na sodnou sůl (neutralizace!) zředěnými roztoky hydroxidu sodného NaOH nebo sody Na2CO3; vzniká mýdlo, které se okamžitě projeví mlékovitým zakalením roztoku v důsledku emulgačního účinku vzniklé povrchově aktivní látky – PAL, tj. mýdla na dosud nezreagovanou kyselinu olejovou.

**Minerální oleje** jsou technické směsi vyšších uhlovodíků nasycených, nenasycených i cyklických (kapalných). Jsou to nažloutlé až hnědé kapaliny lehčí než voda, s vodou se nemísí. Jsou chemicky velmi stabilní, za běžných podmínek nereagují se žádným běžným činidlem. Rozpouštějí se v extrakčním benzinu, tzv. petroletheru, kterému jsou chemicky velmi podobné, nerozpouštějí se ani v ethyletheru ani v ethanolu.

***Experiment:***

Do tří zkumavek – uspořádaných vedle sebe – obsahujících cca 5 ml vody teplé 40 ÷ 50 °C kápněte několik kapek následujících olejů:

1. rostlinný olej

2. kyselina olejová (elain)

3. minerální olej

Zkumavky protřepte a pozorujte rozdíly (měly by být minimální – všechny srovnávané látky jsou hydrofobní). Přidejte do všech zkumavek po 0,5 ml 10%ního roztoku sody Na2CO3 a lehce protřepávejte. Efekt zmýdelnění zintenzivníte zahřátím zkumavek, např. vložením do vodní lázně předehřáté na cca 50°C. Po vyjmutí z vodní lázně zkumavky uzavřete zátkou a jejich obsah protřepte. Rostlinný olej se rozpustí – zmýdelní. Podobně se projeví i kyselina olejová – zde nejde o deesterifikaci, ale o převedení karboxylových skupin na sodné soli (značně ve vodě iontově disociované, a proto ve vodě rozpustné). Minerální olej vytvoří jen nestálou emulzi, která se po chvíli rozdělí na olejovou a vodnou fázi. Rozdíly evidujte a v referátu stručně zdůvodněte mlékovité zakalení soustav v jednotlivých zkumavkách!

O přítomnosti mýdla se přesvědčte tak, že obsah zkumavky se zmýdelněným rostlinným olejem (ještě teplým) rozdělte přibližně na poloviny do dvou zkumavek. Do jedné zkumavky přidejte asi 5 ml destilované vody, zkumavku uzavřete zátkou, zatřepte s ní a pozorujte tvorbu mýdlové pěny. Druhou zkumavku s reakčním produktem, tj. mýdlem, ochlaďte ve studené vodě, přidejte na špičku lžičky pevný NaCl, roztřepejte a pozorujte vznik vrstvy mazlavého mýdla. Spodní vrstva obsahuje tzv. glycerinové louhy – lze z nich získávat glycerin ≡ glycerol, významný pro řadu důležitých chemických syntéz (výroba nitroglycerinu a mnoho dalších).

Dodatečně se u soustavy minerální olej / voda se přesvědčte o účinku jakéhokoli emulgátoru typu „olej ve vodě“ a to i v nízkých koncentracích, např. přilitím 1 ml roztoku o koncentraci 2 g.l-1 emulgátoru (Alfonal K) a následným protřepáním. Výrazné mlékovité zakalení soustavy se projeví při přidání většího podílu oleje – můžete je dodatečně zvyšovat množstvím kapek.

### 3.2 Vlastnosti vodných roztoků mýdel

Mýdla jsou sodné a draselné soli vyšších mastných kyselin. Mýdla ve vodném prostředí disociují a hydrolyzují na alkalicky reagující směs. Tuto skutečnost je třeba brát v úvahu při zušlechťování vláken z vlny a přírodního hedvábí, kdy při použití mýdla může dojít k jejich poškození v alkalickém prostředí, zvláště za vyšších teplot (zaplstění u vlny, snižování pevnosti v tahu u přírodního hedvábí)

 RCOONa ←→ RCOO + Na +

 RCOONa + H2O ←→ RCOOH + NaOH

Působením kyselin, např. kys. chlorovodíkové HCl, sírové H2SO4, octové CH3COOH, na mýdelný roztok se sodné mýdlo převádí zpět na mastnou kyselinu, která je specificky lehčí, a tak se dostává na povrch reakční směsi ve formě mazlavé až tuhé nerozpustné sraženiny či kapalného olejovitého povlaku. Mýdlo ztrácí své detergenční účinky a vzniklá mastná kyselina může upravovanou textilii znehodnotit (zamastit).

 C17H35COONa + HCl → C17H35COOH + NaCl

stearan sodný,

 tj. mýdlo

kyselina stearová

V tvrdé vodě, tj. ve vodě, která obsahuje větší množství iontů Ca2+ a Mg2+ tvoří mýdla s těmito kationty nerozpustné vápenaté nebo hořečnaté soli vyšších mastných kyselin, které však již nemají typické vlastnosti mýdel, tj. nejsou schopny snižovat povrchové napětí a účinně odstraňovat nečistoty s povrchu textilie.

 RCOO

 2 RCOONa + Ca 2+ → Ca + 2 Na + RCOO

 RCOO

 2 RCOONa + Mg 2+ → Mg + 2 Na + RCOO

Vápenatá, hlinitá a lithná mýdla se dispergují s minerálními oleji a vznikají polotuhé mazací tuky, které mají široké použití v technice při snižování vzájemného tření kovových součástek.

**Experiment:**

**A) Působení kyselin**

Do dvou kádinek o objemu 100 ml nalijeme cca 20 ml mýdelného roztok o koncentraci 5g.l–1. Do první kádinky přidáme 10 ml 5%-ního roztoku kyselin chlorovodíkové HCl a do druhé kádinky 10 ml 5%-ního roztoku kyseliny octové CH3COOH. Zamícháme tyčinkou a oba roztoky zahřejeme na teplotu 80 °C. Po chvíli se v obou kádinkách mastné kyseliny vyloučí na hladině roztoku.

**B) Působení tvrdé vody**

Tvrdou vodu budeme modelovat 2%-ními roztoky chloridu vápenatého CaCl2 a chloridu hořečnatého MgCl2, které po rozpuštění a disociaci distribuují do vody ionty Ca2+ a Mg2+.

CaCl2 → Ca 2+ + 2 Cl –

MgCl2 → Mg 2+ + 2 Cl –

Do dvou zkumavek nalijeme cca 1 ml mýdelného roztoku o koncentraci 5g.l–1 a zředíme jej destilovanou vodou na objem 5 ml. K takto připraveným roztokům kápneme do jedné zkumavky několik kapek 2%-ního roztoku chloridu vápenatého CaCl2 a do druhé zkumavky několik kapek 2%-ního roztoku chloridu hořečnatého MgCl2. Vzniknou světlé sraženiny, což jsou vápenatá a hořečnatá mýdla.

### 3.3 Dispergační vlastnosti povrchově aktivních látek

Proces, při kterém dochází k rozptylování jedné fáze (kapalné či tuhé) v druhé fázi (většinou v kapalné), se nazývá **dispergace**. Disperguje-li se pevná látka ve spojitém kapalném prostředí, vzniká **suspenze**. Jestliže se disperguje jedna kapalina do druhé, kdy jedna tvoří spojité prostředí a druhá je dispergována ve formě relativně malých kapek, vzniká **emulze**.

Rozlišují se dva typy emulzí. Jednak je to ***emulze typu olej ve vodě* (O/V)**, což je disperzní soustava, v níž spojité prostředí tvoří vodná fáze, ve které je ve formě jemných kapének rozptýlena čili dispergována olejová fáze. U druhého typu emulze, což je ***emulze voda v oleji* (V/O)**, je v olejové fázi rozptýlena vodná fáze. U emulzí je obvyklé méně polární fázi obecně nazývat „olejem“ bez ohledu na její chemické složení – může to být např. uhlovodík, tuk, vyšší alkohol, benzen apod.

Důležitou funkci při emulgování dvou kapalin má povrchově aktivní látka (PAL), tzv. **emulgátor**. Jeho funkce spočívá v tom, že v důsledku své povrchové aktivity vytvoří na povrchu kapiček emulgované fáze souvislý film složený z orientovaně adsorbovaných molekul emulgátoru, který zpomaluje, resp. přímo znemožňuje opětné spojování kapiček. To plyne z faktu, že každá povrchově aktivní látka má tu vlastnost, že na každém fázovém rozhraní vytváří monomolekulární vrstvu, kterou odděluje jednu fázi od druhé (viz obr.3.2).

Do tohoto systému se přidá povrchově aktivní látka (PAL) – tenzid; je to sloučenina, která má schopnost již v malých koncentracích podstatně ovlivňovat napětí na fázovém rozhraní. Je to díky tomu, že molekuly tenzidů mají dvě části, hydrofobní (nepolární) část a hydrofilní (polární) část (viz obr.3.1).

Náplní této úlohy je připravit emulzi soustavy minerální olej – voda a určit typ vzniklé emulze; dále pak je úkolem dokázat, že se emulgátor rozpouští jak v samotné vodě, tak v olejové fázi.

Jako emulgátor je v této úloze použit neionogenní přípravek Alfonal K, jenž má kromě emulgačních také výborné smáčecí schopnosti. Jeho chemickou podstatou je kondenzační produkt kyseliny laurové (dodekankyseliny) a diethanolaminu vzorce

 CH2CH2OH

CH3(CH2)10–C–N Alfonal K

 O CH2CH2OH

**Experiment:**

**A**) Do cca 5 ml vlažné vody ve zkumavce přidejte asi 1 ml minerálního oleje a důkladně protřepejte. Vznikne velmi nestálá emulze, která se téměř okamžitě rozsadí na vrstvy, tj. na původní vodnou a olejovou fázi. K této soustavě postačí přidat cca 0,3 ml emulgátoru (např. Alfonalu K ), aby po protřepání vznikla podstatně jemnější a stabilnější emulze.

**B**) Nyní určete typ vzniklé emulze. Pokus ad A) zopakujte s olejem, do kterého kvůli barevnému rozlišení bylo předem přidáno barvivo tzv. v tuku rozpustné, např. Sudanová červeň B nebo Ceresblau apod. Tato barviva se rozpouštějí pouze v tucích a olejích a ne ve vodě. Barevné rozlišení můžete ještě zvýraznit, když se zbarví i vodná fáze, a to kontrastním barvivem rozpustným ve vodě a nerozpouštějícím se v oleji, např. Alizarinovým azurolem ASR nebo Kongočervení.

Obě fáze protřepejte a vzniklou emulzi kápněte na podložní sklíčko. Dbejte na to, aby se na sklíčko nedostala pěna, a proto emulzi nabírejte pipetou vsunutou hlouběji pod hladinu a špičku pipety po nabrání vzorku otřete zvenku filtračním papírem. Vrstva preparátu na podložním sklíčku nesmí být příliš silná, aby se dalo pod mikroskopem dobře rozlišit, která fáze tvoří spojité prostředí a která je dispergována, tzn., že tvoří emulzní kapénky. Pozorujte pod mikroskopem.

Podle vzorců barviv posuďte, co je podstatou rozpustnosti či nerozpustnosti těchto barviv v oleji a ve vodě.

 CH3 CH3 OH

 –N=N– –N=N–

Sudanová červeň B

C.I. Solvent Red 25

 O NH2

 SO3– Na+

C

 Alizarinový azurol ASR ≡

≡ Midlonová modř ASR

 C.I. Acid Blue 145

C

O HN– –CH3

 SO3– Na+

 N

 C C

 C―N N―C

Ceresblau

C.I. Pigment Blue 15

 N Cu N

 C = N N―C

 C C

 N

 NH2 NH2

 N=N– – –N=N

Kongočerveň

C.I. Direct Red 28

 SO3– Na+ SO3– Na+

**C)** Dále se přesvědčte, že se emulgátor rozpouští jak v samotné olejové, tak v samotné vodné fázi. Je to tím, že v jeho molekule jsou skupiny, které jsou chemicky podobné té či oné fázi. *Hydrofobní* část molekuly tenzidu, která je představena dlouhým uhlíkatým řetězcem, se odpuzuje s vodou, ale je afinní k olejům, tudíž způsobuje rozpustnost tenzidu v olejích, a je tedy zároveň *lipofilní*; *hydrofilní* část molekuly, představená ionogenní či neionogenní skupinou tenzidu, je afinní k vodě, tedy způsobuje rozpustnost tenzidu ve vodě a zároveň se odpuzuje s oleji, je tedy *lipofobní* (viz obr.3.1).

1. V soustavě voda / olej zaujmou molekuly emulgátoru postavení na fázovém rozhraní ve formě monomolekulárního filmu jako polohy energeticky nejvýhodnější, neboť obě části molekuly jsou jedině takto ve styku se „svým příbuzným“ prostředím (viz obr.3.2). Touto tzv. orientovanou adsorpcí emulgátoru se podstatně sníží mezipovrchové napětí a dojde tak ke stabilní emulgaci.

Asi ke 2 ml oleje ve zkumavce přidejte 0,4 ml emulgátoru (Alfonalu K) a posouďte, jak se za otáčení zkumavkou kapky emulgátoru v oleji rozplynou. Poté olej s emulgátorem nalijte do cca 10÷15 ml vody ve zkumavce; vznikne emulze, což se projeví tzv. mlékovitým vzhledem. Takto se obvykle připravují vodné emulze olejů pro tzv. špikování, tj. maštění, vláken před spřádáním (emulgátor již obvykle výrobce u špikovacího oleje přidává).

Analogicky přidejte asi 0,2 ml emulgátoru do cca 10 ml vody ve zkumavce. Po protřepání se emulgátor rozpustí, dojde však k určitému zakalení, tzv. opalescenci, v důsledku agregace molekul emulgátoru. Molekuly emulgátoru se totiž při určité koncentraci ve vodném prostředí začnou svými hydrofobními konci shlukovat k sobě a vznikají tak nadmolekulární útvary, tzv. micely. Nejde tedy o dokonalý monomolekulární roztok, ale o roztok koloidní. Zároveň lze pozorovat i pěnění roztoku, což je také jeden z projevů povrchové aktivity.

Přidáte-li nyní k vodnému roztoku emulgátoru trochu oleje a protřepáte, vznikne emulze – podobně jako v předchozích případech.

Všechna pozorování pod mikroskopem zakreslete do protokolu!

### **3.4 Stanovení povrchového napětí zředěných vodných roztoků tenzidů**

Povrchové napětí σ je definováno jako síla působící v povrchu kapaliny kolmo na jednotku délky. Jednotkou povrchového napětí σ je v mezinárodní soustavě jednotek 1N.m-1. Povrchové napětí kapalin vůči vzduchu závisí na teplotě a pro destilovanou vodu je uvedeno v tab.3.1.

Tabulka 3.1 Povrchové napětí destilované vody při různých teplotách

|  |  |
| --- | --- |
| Teplota [°C] | σ [mN.m-1] |
| 15 | 73,50 |
| 20 | 72,75 |
| 30 | 71,20 |
| 50 | 67,90 |
| 80 | 62,60 |
|  100  | 58,80 |

Povrchové napětí roztoků lze měřit různým způsobem a v našem případě použijeme **stalagmometr.** Stalagmometrická metoda měření povrchového napětí spočívá ve stanovení počtu kapek, které se vytvoří při výtoku určitého objemu kapaliny na konci tlustostěnné kapiláry stalagmometru. Pro poměr povrchového napětí neznámé (σx) a známe (σ0) kapaliny platí výraz

$\frac{σ\_{0}}{σ\_{x}}=\frac{m\_{0}}{m\_{x}}$ (1)

kde m0 a mx jsou příslušné hmotnosti kapek. Vyteče-li z kapiláry objem kapaliny V, pak hmotnost jedné kapky bude

$$m\_{0 }=ρ\_{0 }\frac{V}{n\_{0}}$$

 a $m\_{x }=ρ\_{x}\frac{V}{n\_{x}}$

kde n0 a nx jsou příslušné hmoty kapek známé (n0) a zkoumané (nx) kapaliny ρ0 a ρx jsou příslušné$ $hustoty v kg.m-3. Dosazením do rovnice (1) se získá vztah pro výpočet povrchového napětí

$σ\_{x}=σ\_{0}\frac{m\_{x}}{m\_{1}}=σ\_{0}\frac{ρ\_{x}}{ρ\_{0}}∙\frac{n\_{0}}{n\_{x}}$ (2)

V našem případě použijeme jako srovnávací (referentní) kapalinu destilovanou vodu, jejíž povrchové napětí je 72,75 mN.m-1 při 20°C. hustotu čisté destilované vody ρ1 a zředěných roztoků povrchově aktivních látek ρx budeme s menší nepřesností považovat za rovnu 1. Pak do rovnice (2) dosadíme za ρx = ρ0 = 1, σ0=72,75 mN. m-1 a rovnice pak nabude tvaru:

$σ\_{x}=72,75∙\frac{n\_{0}}{n\_{x}}$ (3)

Zjednodušená rovnice (3) platí za předpokladu, že spočítáme množství kapek, které se vytvoří při výtoku stejného množství (objemu) referentní i měřené kapaliny, což je na stalagmometru snadno splnitelné.

Stalagmometr je v podstatě pipeta zakončená tlustostěnnou kapilárou. Měří se tak, že se měřená kapalina nasaje do stalagmometru a její hladina se nastaví na horní rysku a počítá se počet kapek, které se vytvoří z objemu kapaliny mezi horní a dolní ryskou.

Závislost povrchového napětí na koncentraci Spolionu budeme měřit v těchto koncentracích. 0,5; 1; 2; 3 a 5 gramů Spolionu na litr vodného roztoku.

**Experiment:**

Stalagmometr nejprve vyčistíme. Do odměrné baňky objemu 250ml odpipetujeme podle následující tabulky příslušná množství zásobního roztoku Spolionu koncentrace 50 g.l-1 a destilovanou vodou doplníme na objem 250ml.

Tabulka 3.2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| vzorek číslo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| koncentrace Spolionu v g.l-1 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 5 |
| pipetovat ml zásobního roztoku Spolionu o konc. 50 g.l-1 ( a doplnit na 250 ml dest. H2O) | 2,5 | 5 | 10 | 15 | 25 |

Takto připravené vzorky přelijeme do kádinek o obsahu 250 ml, které jsou označeny čísly 1 až 5, a můžeme přistoupit k měření povrchového napětí.

Nejprve změříme počet kapek pro destilovanou vodu (hodnotu n1) a pak postupujeme od nejméně koncentrovaných vzorků ke koncentrovanějším.

Stalagmometr vždy dobře vypláchneme vzorkem, který budeme právě měřit.

**Měřené hodnoty i výsledné povrchové napětí zpracujeme do tabulky a vyneseme do grafu, který bude vyjadřovat závislost povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky.**

## Provozní a odpadní vody

***Jakostí vody*** se rozumí souhrn fyzikálních, chemických a biologických vlastností vody. Definuje se fyzikálními, chemickými a biologickými ukazateli, které jsou normovány.

***Jakost provozních vod*** v průmyslu se řídí požadavky výroby. Normy nebo požadavky se stanovují pro jednotlivé výrobny a cechy nebo pro jednotlivé technologické operace. Účelem je zajistit optimální kvalitu výrobků bez nepříznivého ovlivnění pracovního prostředí. Požadavky se upřesňují podle vývoje technologie dané výroby a podle nových poznatků v oboru chemie a technologie vody.

Kromě specifických požadavků na jakost vody pro různé výrobní účely platí pro většinu provozních vod některé obecné požadavky:

1. Voda musí být bezbarvá, bez zákalu a sedimentujících látek.

 2. Z vody se nesmějí vylučovat sedimenty a nesmí se tvořit chemické a biologické      povlaky na výrobcích. Požaduje se proto voda s nízkým obsahem železa Fe a  manganu Mn a o malé celkové mineralizaci.

3. Voda nesmí být agresivní ke kovům a stavebninám, tj. hodnoty pH přibližně neutrální.

4. Většinou se požaduje voda s co nejmenší koncentrací vápníku Ca a hořčíku Mg, tj.  tzv. voda měkká (s výjimkou některých odvětví potravinářského průmyslu).

5. Voda musí obsahovat málo organických látek – stanovení pomocí chemické spotřeby      kyslíku CHSKMn.

6. Obecným požadavkem na vody přicházející do styku s potravinářskými výrobky je      jejich hygienická nezávadnost jak po stránce bakteriálního znečištění, tak i z hlediska     obsahu toxických látek.

V požadavcích na jakost provozních vod jsou tedy nejčastěji limitovány tyto ukazatele: *barva*, *zákal*, *celková mineralizace*, *hodnota* *pH*, *koncentrace železa Fe, manganu Mn, vápníku Ca a hořčíku Mg*, *koncentrace chloridů a síranů* a *hodnota chemické spotřeby kyslíku CHSKMn*.

### 4.1 Stanovení tvrdosti vody

Tvrdost vody rozlišujeme stálou a přechodnou. Přechodná tvrdost vody (karbonátová) je způsobena hydrogenuhličitany, lze ji odstranit převařením vody.

 Ca(HCO3)2 CaCO3 + CO2 + H2O

Stálá tvrdost vody je způsobena rozpustnými solemi vápníku a hořčíku (sírany, chloridy, křemičitany), které jsou zdrojem iontů **Ca2+** a **Mg2+**. Tvrdá voda způsobuje značné ztráty na účinnosti mýdla, snižuje účinnost textilních pomocných prostředků (viz úloha 3.2 Vlastnosti vodných roztoků mýdel) a v praxi je dále nebezpečná při napájení parních kotlů, kde způsobuje vznik kotelního kamene. Proto je nutné znát tvrdost vody, aby se mohl racionálně provádět změkčovací proces. Podobně je nutné se o stupni změkčení přesvědčit po změkčení vody opětným stanovením její tvrdosti.

Tvrdost vody se vyjadřuje obsahem Ca2+ a Mg2+ [mmol.l–1]. Tvrdost vody však není způsobena oxidem vápenatým nebo hořečnatým, nýbrž vápenatým a hořečnatým kationtem a na uvedené oxidy se konvenčně  přepočítává.

Podle stupňů tvrdosti vody se rozlišuje voda:

velmi měkká – do 0,7 mmol.l-1

měkká – do 1,4 mmol.l–1

středně tvrdá – do 2,1 mmol.l–1

dosti tvrdá – do 3,2 mmol.l–1

tvrdá – do 5,3 mmol.l–1

velmi tvrdá – nad 5,3 mmol.l–1

**Stanovení tvrdosti vody chelatometrickou titrací (tj. Komplexonem III)**

Komplexon III (Chelaton III) tvoří s vápenatými a hořečnatými ionty pevné komplexy.

  HOOC—CH2 CH2—COONa

 /

  N—CH2—CH2—N

  /

  NaOOC—CH2 CH2—COOH

                                    Komplexon III

           (disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové)

Rovněž indikátor Eriochromschwarz T (Eriochromová čerň T) tvoří s uvedenými ionty komplex (vínově červený), který je však mnohem méně pevný než komplex s Komplexonem III. Přidáme-li tedy ke zkoumanému roztoku, ve kterém je indikátor, ekvivalentní množství Komplexonu, uvolní se modře zbarvený aniont barviva Eriochromschwarz T. Tím se změní vínově červené zabarvení roztoku na čistě modré.



–

Eriochromová čerň T

Tyto pochody probíhají dobře pouze v alkalickém prostředí, a proto při titraci přidáváme ke vzorku pufr (ústojný roztok), který udržuje pH na žádané hodnotě. V tomto případě pracujeme při pH = 10.

**Experiment:**

Do titrační baňky odpipetujeme 100 ml vzorku zkoušené vody, přidáme 5 ml pufru pH = 10, na špičku nože Eriochromové černě T a titrujeme roztokem Komplexonu III o koncentraci 0,05 mol.l-1 až do okamžiku přechodu vínově červeného zabarvení do čistě modrého. Odečteme spotřebu Komplexonu III a vypočítáme tvrdost v daném vzorku vody.

**Výpočet**

Tvrdost vody udaná koncentrací iontů Ca2+ a Mg2+ v mmol.l-1

**c [mmol.l.-1] = V[ml] . 0,05 . 10,**

kde V je spotřeba Komplexonu III o koncentraci 0,05 mol.l-1 v ml na 100 ml vzorku

### 4.2 Odstranění tvrdosti vody

Tvrdá voda není vhodná pro přípravu zušlechťovacích lázní, např. pracích, vyvářecích apod., neboť způsobuje značné ztráty na mýdle, ale i prací a čisticí prostředky na bázi tenzidů v ní částečně ztrácí svoji účinnost (viz úlohy 3.2 – Vlastnosti vodných roztoků mýdel). Z těchto důvodů se voda musí zbavit tvrdosti, a to tzv. změkčováním. Změkčování se provádí různými způsoby, které ale nejsou vždy stejně účinné.

Nejstarší a nejjednodušší způsob je ***destilace*** vody, tj. metoda čištění kapalin (zde vody) nebo rozdělování směsí kapalin podle bodu varu. Voda se ve varné nádobě postupně přeměňuje v páru a po průchodu chladičem kondenzuje na destilovanou vodu. Destilát se jímá podle bodu varu, příměsi (včetně rozpuštěných látek) zůstanou v prvním podílu před dosažením žádoucí teploty a v konečném zbytku.

Ke změkčování, tj. k odstranění vápenatých Ca2+ a hořečnatých Mg2+ kationtů, se používá metoda ***vysrážení*** těchto iontů, a to buď pomocí sody, tj. uhličitanu sodného Na2CO3, nebo fosforečnanu sodného Na3PO4. Způsob změkčování pomocí sody je vhodný i pro využití při praní v domácnosti (fosforečnany se z ekologických důvodů nesmí používat).

Dále lze použít metodu ***eliminace*** těchto iontů z roztoku pomocí tzv. sekvestračních prostředků, což jsou komplexotvorné látky, které jsou tvořeny sodnými solemi slabých kyselin a silných zásad, jako např. prostředky řady *Syntron* či prostředek *Komplexon III.*

Komplexotvorné látky tvoří s kationy Ca2+ a Mg2+ vodorozpustné, ale nedisociovatelné sloučeniny. Kationty Ca2+ a Mg2+ se z těchto komplexů neuvolňují ani při vyšších teplotách, tj. ani za varu zušlechťovací lázně. Změkčení vody probíhá tedy velmi jednoduše pouhým dávkováním komplexotvorného přípravku, např. Syntronu, do zušlechťovací lázně na základě předem zjištěné tvrdosti vody, a to podle tabulky.

V průmyslové praxi se s úspěchem využívá *deionizace*, tj. metody využívající schopnosti určitých makromolekulárních látek (resp. jejich funkčních skupin) zachycovat ionty z roztoku. Tyto makromolekulární látky se nazývají iontoměniče neboli ionexy (ion exchangers).

Měniče iontů (ionexy) jsou makromolekulární organické látky, tzv. polyelektrolyty, nerozpustné ve vodě (např. syntetické pryskyřice). Rozlišují se na měniče kationtů – **katexy** a měniče aniontů – **anexy**. Příkladem jednoduchého katexu je polyelektrolyt / sodná sůl sulfonovaného polystyrenu, kde *n* je polymerační stupeň, který udává, kolik iontů Na+ může jedna makromolekula sulfonovaného polystyrenu teoreticky vyměnit za kationty Ca2+ a Mg2+.

 —— CH2— CH———

n

SO3Na

Zvláštním druhem deionizace je ***demineralizace***, což je ionexové odstraňování všech kationtů a aniontů z vody, včetně oxidů křemíku a uhlíku, které se běžnou deionizací z vody neodstraní. Pro tento účel se používá kombinace silně kyselého katexu v H + cyklu a silně bazického anexu v OH – cyklu.

Jednou z nejmodernějších metod změkčování vody je metoda ***membránové filtrace***, a to typu „cross-flow“, (např. reverzní osmóza nebo nanofiltrace), což je metoda sloužící k oddělení anorganických solí a menších organických molekul pod tlakem; na podobném principu se odsoluje mořská voda. Základním prvkem metody reverzní osmózy je polysulfonová polopropustná membrána (semipermeabilní), která při tlaku vyšším než osmotický tlak rozpuštěných látek propouští vodu, ale zadržuje relativně velké kationty Ca2+ a Mg2+ , tj. částice o velikosti řádově jednotek nanometrů. Tyto zadržené „nafiltrované“ kationty Ca2+ a Mg2+, resp. jejich rozpustné soli, se odstraňují z membrány kontinuálně, a tím se zachovává dlouhodobá účinnost reverzní osmózy.

Moderní metodou je i ***elektrodialýza***, což je metoda k odstranění anorganických iontů, založená na principu separace solí v elektrickém poli pomocí polopropustných membrán s ionexovými vlastnostmi. Stejnoměrné elektrické pole působí na pohyb disociovaných složek solí ve vodném roztoku tak, že kationty pohybující se ke katodě jsou propuštěny katexovými membránami a zadržovány anexovými membránami, zatímco anionty přitahované k anodě jsou propouštěny anexovými membránami a zadržovány na katexových membránách. Vhodnou kombinací katexových a anexových membrán dochází k dělení iontů ve vstupním roztoku a vytváří se proud odsolený, tzv. diluát, a proud koncentrovaný, tzv. koncentrát.

**Experiment:**

**A) Změkčování vody sodou (uhličitanem sodným)**

Podstata změkčování vody sodou Na2CO3 je v tom, že převádíme rozpustné sole vápníku a hořčíku na nerozpustné. Probíhají při tom tyto reakce:

 Ca2+ + Na2CO3 → CaCO3 + 2 Na+

 Mg2+ + Na2CO3 → MgCO3 + 2 Na+

 Nerozpustné sraženiny jsou v rovnicích podtrženy.

**Pracovní postup**

Do kádinky odměříme 100 ml tvrdé vody, ke které přidáme pipetou 10 ml 5%ního roztoku uhličitanu sodného Na2CO3 a 10 minut povaříme. Vzniklé sraženiny necháme několik minut usadit a potom změkčenou vodu odfiltrujeme přes filtrační papír. O změkčení vody ve filtrátu se přesvědčíme metodou pro stanovení tvrdosti vody uvedenou v předešlé úloze 4.1 Stanovení tvrdosti vody.

**B) Změkčování vody sekvestračním prostředkem**

Změkčování vody sekvestračními prostředky není způsobeno odstraněním kationtů Ca 2+ a Mg 2+ , ale jejich eliminací pomocí tvorby komplexních sloučenin bez jakéhokoliv odstranění z upravené vody.

Použití sekvestračních prostředků pro změkčování vody má svůj význam i pro úpravu vody již změkčené. Především při předúpravě přírodních celulózových vláken, kdy již samotný materiál je zdrojem iontů Ca 2+, Mg 2+, ale i Fe 3+ a Mn 2+ , které vytvářejí špatně rozpustné nebo nerozpustné sraženiny. Komplexotvorné látky vážou kationty vápníku a hořčíku i ionty těžkých kovů do vodorozpustného, ale nedisociovatelného komplexu.

Jako sekvestrační prostředky jsou přednostně používány sloučeniny, které tvoří soli (většinou Na) slabé kyseliny a silné zásady, což znamená, že lze u nich očekávat pufrační působení, tj. že hodnota pH roztoku bude při mírném přídavku kyseliny nebo zásady v úzkém rozmezí konstantní.

**Pracovní postup**

Do kádinky odměříme 100 ml tvrdé vody a 30 ml roztoku sekvestrantu Syntronu A o koncentraci 50 g.l-1 a 10 minut povaříme. Potom se přesvědčíme o změkčení vody již známou metodou pro stanovení tvrdosti vody uvedenou v úloze 4.1 Stanovení tvrdosti vody.

**C) Změkčování vody iontoměniči**

Při průchodu tvrdé vody vrstvou iontoměniče katexu se vyměňují kationty vápníku Ca2+ a hořčíku Mg2+ obsažené v tvrdé vodě za kationty sodíku Na+ nebo vodíku H+ v iontoměniči. Při tomto pochodu se tedy ionty Ca2+ a Mg2+ váží na nerozpustný iontoměnič a do vody přichází buďto kationt sodný Na+ nebo vodíkový H+, které nezpůsobují tvrdost vody.

Kapacita katexů pro ionty Ca2+ a Mg2+ je omezená a při projití určitého množství tvrdé vody se katex nasytí ionty Ca2+ a Mg2+ a přestane vodu změkčovat. Proto se musí použitý katex po určité době regenerovat, což se u sodíkových katexů provádí 10%ním roztokem chloridu sodného NaCl.

Reakce probíhající v sodíkovém katexu můžeme popsat těmito rovnicemi:

změkčování:

 Na

 **/**

 katex + Ca2+ → katex ═ Ca + 2 Na+

 Na

regenerace:

 Na

 **/**

 katex ═ Ca + 2 NaCl → katex + Ca2+ + 2 Cl

 Na

 Na

 **/**

Symbolu katex používáme místo složitého organického vzorce, který ve skutečnosti organické katexy mají.

 \

 Na

**Pracovní postup**

Odměříme cca 200 ml tvrdé vody a pomalu ji necháme protékat kolonou naplněnou zregenerovaným katexem. Výtokem jímáme změkčenou vodu do kádinky. Prvních 50 ml zachycené vody vylijeme. Potom do jiné suché kádinky jímáme cca 110 ml změkčené vody. Z tohoto eluátu odměříme přesně 100 ml změkčené vody a stanovíme tvrdost této vody opět podle postupu v úloze 4.1 Stanovení tvrdosti vody. Jestliže je výsledek této zkoušky negativní, znamená to, že je katex již vyčerpán a je třeba provést regeneraci.

Regeneraci katexu provedeme takto: Do dělicí nálevky odměříme 100 ml 10%ního roztoku NaCl a po kapkách jej napouštíme do katexové kolony. Výtokem jímáme zplodiny regenerace. Potom celou kolonu propláchneme destilovanou vodou.

**Pozor!** Při práci nesmí dojít ke vzniku vzduchových bublin uvnitř sloupce ionexu, ani k vyschnutí povrchu ionexového lože, proto mezi měřeními zaléváme kolonu destilovanou vodou.

### Chemické čištění barevných odpadních vod

###

 Barevnost odpadních vod je způsobena zbytky barviv, která nejsou využita při barvení a tisku textilií a do odpadních vod přecházejí ve formě vyčerpaných barvicích lázní, zbytků tiskacích past nebo z následného praní. Na organickém znečištění odpadních vod se projevují zanedbatelnou měrou, avšak jejich nepříjemnou vlastností je, že jsou viditelná pouhým okem i ve velmi nízkých koncentracích, a proto snadno rozeznatelná i laickou veřejností. Mez postřehu se pro textilní barviva pohybuje kolem 0,1 mg.l-1. Opatřeními ve výrobě je možné barevnost snížit, ale nelze ji zcela odstranit, proto je třeba aplikovat některou z technologií čištění odpadních vod.

 Při volbě technologie čištění je třeba si nejprve uvědomit, že barviva mohou být ve vodě přítomna ve dvojí formě, rozpuštěné nebo disperzní, a že pro každou skupinu jsou použitelné jiné metody čištění.

 K odstranění barevnosti byla navržena, odzkoušena a realizována řada metod, z nichž každá má své přednosti a nedostatky.

 Z hlediska odstranění organického znečištění je rozšířené ***biologické čištění***, které má však velmi nízkou účinnost vůči odbarvení (asi 5 %). Barviva jsou biologicky prakticky nerozložitelná, proto za klasických podmínek aerobního čištění se mohou uplatnit pouze mechanismy bioflokulace nebo sorpce. Sorbovaná barviva se však obvykle uvolňují zpět při odvodnění nadbytečného biologického kalu.

 Nejrozšířenější metodou čištění odpadních vod s dobrou účinností odbarvení je technologie ***chemického čiření***.

 Chemickým čiřením rozumíme dávkování chemikálií do čištěné vody, při kterém tyto chemikálie společně s nečistotami obsaženými ve vodě vytvářejí vločky, které je možné z vody odstranit a tak ji zbavit nežádoucích látek. Jde především o suspendované látky a koloidně dispergované látky o rozměrech v rozmezí 10-9 až 10-5 mm.

 V praxi se pro čiření odpadních vod používá nejčastěji oxidu vápenatého CaO, solí železnatých Fe 2+  a železitých Fe 3+. Soli hlinité Al 3+ bývají používány především při úpravě technologické vody.

 Průběh hydrolýzy čiřidel není jednoznačný. Vznikají produkty částečné i úplné hydrolýzy, nerozpustné soli, komplexní a adiční sloučeniny atd. Hydrolýza je poměrně rychlá vratná reakce, závislá na teplotě a pH (pH = 8 - 9, T = 20 - 30 oC, při T > 40 oC se ztěžuje vločkování).

 Velmi zjednodušeně lze děje probíhající při hydrolýze vyjádřit sumárními rovnicemi

 Fe 2+ + 2 H2O ←→ Fe(OH)2 + 2 H +

 Fe 3+ + 3 H2O ←→ Fe(OH)3 + 3 H +

 Al 3+  + 3 H2O ←→ Al(OH)3  + 3 H +

 Obvykle používáme pro čiření síran železnatý FeSO4 s hydroxidem vápenatým Ca(OH)2

 FeSO4 + Ca(OH)2 → Fe(OH)2 + CaSO4

 Vyloučený hydroxid železnatý Fe(OH)2 není stálý a oxiduje se kyslíkem rozpuštěným ve vodě, příp. jinými oxidačními činidly

 2 Fe(OH)2 + 1/2 O2 + H2O → 2 Fe(OH)3

 Na částicích vytvořeného hydroxidu se adsorbují ionty, a to tím více, čím vyšší je jejich koncentrace a mocenství. Vytvořené, většinou kladně nabité částice, koagulují s částicemi nečistot koloidní povahy se záporným nábojem. Dochází také k sorpci organických nečistot a tvorbě komplexů zhydrolyzovaného a nezhydrolyzovaného srážedla s organickými látkami.

 Vysoké účinnosti se dosahuje u barviv rozpustných, menší u nerozpustných. Při použití solí Fe 2+ se zvyšuje stupeň odbarvení, zejména rozpustných azobarviv v důsledku rozkladu molekuly barviva v místě azoskupiny, i když za cenu 2 - 4 násobku obvyklé dávky čiřidel a tomu odpovídajícímu zvýšení produkce kalů. Nicméně dvoustupňové čištění ***čiření + biologické dočištění***je velmi rozšířeným způsobem čištění textilních odpadních vod splňujícím i požadavek odbarvení.

 Pracovní postup čiření se skládá z řádného promíchání čiřidel s odpadní vodou, vyvločkování čiřidel za pomalého pohybu a separace vločkovitých kalů od vyčiřené vody. V současné době jsou doporučovány systémy kontinuálního čiření převážně na principu čiření kalovým mrakem v reaktorech. Kalový mrak je až 3 m silná fluidní vrstva vločkovitých částic ve vodě, vykazující po dvouhodinové sedimentaci 30 - 40 % usaditelného podílu. Dochází v něm k růstu a sbalování vloček, vlastnímu čiření, při kterém na sebe vločky poutají nečistoty, i k určitému filtračnímu efektu. S postupným růstem objemu roste hmotnost vločky, vločka stárne a klesá do kalového prostoru. Nahrazují ji čerstvé, jemnější vločky, stoupající ode dna vzhůru.

 **Odbarvování vody čiřením**

 Nejběžnějším způsobem technologie čiření barevných odpadních vod je klasický způsob odbarvení síranem železnatým FeSO4 s hydroxidem vápenatým Ca(OH)2.

**Experiment:**

 Odbarvěte barevné odpadní vody, k pokusům použijte odměrné válce o objemu 50 ml. Do těchto válců dávkujte 30 ml simulované barevné odpadní vody znečištěné jak rozpustným barvivem (např. substantivním), tak nerozpustným (např. disperzním) barvivem (tj. roztoky barviv o koncentraci 1 g.l-1). Klasická čiřidla FeSO4 a Ca(OH)2 (o koncentraci 50 g.l-1) dávkujte v jednotkách ml:

FeSO4 … x ml

Ca(OH)2 … x ml

U čiření je důležité dodržení pH = 8,5 a mechanické čeření roztoku, které zajistěte pomocí vzduchování (profukování pipetou).

 Po usazení vyčiřených roztoků odečtěte v časových intervalech 5 - 10 minut po dobu 30 - 60 minut jednotlivé objemy čistého roztoku a usazeného kalu, zaneste do grafu a vyhodnoťte účinnost.