

## WSTĘP

Badania podstawowe podejmowane w szeroko rozumianym zakresie nauk przyrodniczych z reguły obejmują poszukiwanie współzależności pomiędzy właściwościami fizycznymi, chemicznymi, biologicznymi, a niekiedy także sensorycznymi, a budową chemiczną substancji oraz układów materialnych. Często przedmiotem zainteresowania badaczy jest również badanie zjawisk fizycznych, które towarzyszą odpowiednim reakcjom chemicznym i procesom biologicznym. Zasadniczo te same rodzaje zjawisk, reakcji chemicznych oraz procesów biologicznych mogą również zachodzić we wszystkich wytwarzanych współcześnie towarach.

Kształtowanie jakości wyrobów rynkowych dokonuje się obecnie przede wszystkim w fazie ich projektowania, wytwarzania, przechowywania oraz użytkowania. Sprowadza się ono głównie do przewidywania i opanowania wielu procesów zachodzących w towarze zarówno przed, jak i w czasie użytkowania danego towaru, a także w okresie jego utylizacji. Pozwala to na świadome sterowanie przebiegiem zmian różnych właściwości użytkowych towaru. Poznawanie właściwości materii oraz praw rządzących zjawiskami i procesami kształtującymi jakość wyrobów rynkowych dokonuje się w głównej mierze na drodze empirycznej. Wartości odpowiednich wyróżników jakości badanych towarów są zazwyczaj złożonymi wielkościami fizycznymi, a samo zagadnienie pomiaru większości wyróżników określających jakość danego wyrobu daje się zawsze sprowadzić do eksperymentalnego wyznaczenia kilku prostych wielkości fizycznych.

Kształtowanie jakości wyrobów rynkowych jest procesem bardzo złożonym. Jakość wyrobu rynkowego można określić jako stopień spełnienia oczekiwań, które w stosunku do danego wyrobu zgłasza potencjalny jego użytkownik. Stopień oczekiwań stawianych przez konsumentów przed konkretnym wyrobem, jest szalenie zróżnicowany i zależy często od tak indywidualnych cech konsumenta, jak jego wiek, płeć, status społeczny, poziom wykształcenia, wielkość dochodów, pora roku, stan emocjonalny i wiele innych. Niezależnie od motywacji, którymi kierują się konsumenci, zgłaszając producentom rozliczne oczekiwania, jakie ich zdaniem powinien spełnić konkretny wyrób, jakość tego wyrobu jest określona przez cechy sensoryczne, estetyczne, właściwości użytkowe, parametry technologiczne, a także

przez ekologiczne skutki stosowania danego wyrobu. Wszystkie te elementy kształtujące jakość wyrobu rynkowego są w głównej mierze zdeterminowane przez zastosowany proces technologiczny oraz skład chemiczny użytych w trakcie produkcji zarówno surowców głównych, jak i pomocniczych, zwanych często substancjami dodatkowymi lub krótko dodatkami. Niejednokrotnie nawet niewielkie wagowo lub objętościowo dodatki wprowadzone do składu poszczególnych wyrobów decydują o jakości wyrobu finalnego, trafiającego do rąk konsumenta. Do grupy dodatków modyfikujących jakość zarówno samego procesu produkcyjnego, jak też wyrobów rynkowych należą surfaktanty.

Z historycznego punktu widzenia pierwszym powszechnie stosowanym surfaktantem było mydło. Według rzymskiej legendy na górze Sapo odbywały się rytualne obrzędy sakralne, podczas których składano bogom w ofierze zwierzęta. Podobno kobiety piorące bieliznę w wodach Tybru, płynącego u podnóża tej góry, zauważyły, że wkrótce po zakończeniu tych obrzędów, a zwłaszcza po obfitych opadach deszczu, spływająca ze stoku góry Sapo mieszanina stopionego łoju zwierzęcego, popiołu i gliny bardzo ułatwia proces prania. Jednak jest to tylko legenda. Okazało się bowiem, że wśród dostępnych danych historycznych oraz geograficznych na terenie Włoch nigdzie nie znaleziono zapisu o istnieniu wspomnianej góry Sapo. Ponadto, zgodnie z wiedzą historyczną, ani starożytni Grecy, ani Rzymianie nie spalali jadalnych części zwierząt w charakterze ofiary składanej bogom. Przeciwnie, wybierali jadalne części zwierząt, zawierające mięso i tłuszcz, dla siebie, a bogom pozostawiali jedynie niejadalne pozostałości: kości i wnętrzności. Z pozostałości po takich ofiarach mogłaby powstać jedynie niewielka ilość mydła. Przypuszczalnie mydło wzięło nazwę właśnie od nazwy góry Sapo (łac. *sapo* – mydło). Warto zauważyć, że w wyniku przestawienia liter w słowie *sapo* otrzymuje się angielski termin *soap* oznaczający mydło. Prawdopodobnie jednak angielski termin pochodzi bezpośrednio od galijskiego słowa *sapo* lub germańskiego słowa *saipa*, a te z kolei są pokrewne łacińskiemu *sebum*. Ostatni termin oznacza łój skórny, czyli naturalną wydzielinę skóry, która zapewnia jej prawidłowe nawilżenie oraz ochronę.

Pierwsze wzmianki o tym, że Sumerowie (którzy po podbiciu w II wieku p.n.e. przez Amorytów zostali wchłonięci przez nowo powstałe państwo – Babilonię) używali substancji o właściwościach mydła w postaci informacji zapisanych na glinianych cylindrach, pochodzą z około 2800 roku p.n.e. Przepis na wytwarzanie mydła przy użyciu wody, alkaliów i oleju kasjowego został zapisany na babilońskich glinianych tabliczkach już około 2200 lat p.n.e. Sumerowie posiadli wiedzę o sposobie wytwarzania mydła z popiołów drzew, olejów roślinnych oraz łągu. Otrzymany przez nich produkt miał postać szarej pasty. Jednak pierwotnym przeznaczeniem tak wytworzonego mydła nie była najprawdopodobniej troska o zapewnienie odpowiedniego poziomu higieny osobistej Babilończyków, ale raczej wspomaganie procesów wyprawiania skór i oczyszczania wełny. Według niektórych źródeł mydło to było używane także w celach leczniczych.

Papirusy z Ebers pochodzące z okresu około 1550 lat p.n.e. informują, że starożytni Egipcjanie regularnie otrzymywali substancje o właściwościach mydła poprzez łączenie oleju roślinnego lub tłuszczów zwierzęcych z solami metali alkalicznych. Od około 600 roku p.n.e. także Fenicjanie do wytwarzania mydła oprócz tłuszczów zwierzęcych stosowali oleje roślinne. Sztukę wytwarzania mydła w postaci stałej opanowali mieszkańcy Aleppo – miasta położonego w północno-zachodniej Syrii.

Pierwsze wzmianki o wytwarzaniu substancji o właściwościach mydła w Europie znajdują się w dziele Pliniusza Starszego *Historia Naturalis* pochodzącym z I wieku naszej ery. Autor ten podaje, że w Galii oraz wśród ludów germańskich, gotując tłuszcz wołowy z wywarem z popiołu roślinnego, otrzymywano substancję o właściwościach myjących [1]. Co ciekawe, według Pliniusza Starszego mydło wytwarzano zarówno w postaci stałej, jak i ciekłej. Używano je głównie w celu nadania włosom połysku; wśród ludów germańskich częściej było stosowane przez mężczyzn niż przez kobiety. Manufakturę wytwarzającą mydło w postaci kostek znaleziono w ruinach Pompei, zniszczonej przez wybuch Wezuwiusza w roku 79. Ciekawostką może być to, że w I wieku naszej ery surowcem do wytwarzania mydła był mocz. Tak otrzymane mydło było produktem powszechnie stosowanym w Cesarstwie Rzymskim. Już w II wieku jeden z najznakomitszych lekarzy starożytności, Galen, zalecał mycie ciała wodą z mydłem jako sposób zapobiegania niektórym chorobom, a zwłaszcza chorobom skóry.

Pierwsze fabryki mydła w Europie powstały już w VII wieku w Marsylii, gdzie mydło wytwarzano z oleju oliwkowego. W XV wieku wielkimi producentami mydła stały się włoskie miasta portowe Wenecja, Savona i Genua [1]. Aż do XIX wieku w Europie najbardziej cenione było tzw. mydło marsylskie, które wytwarzano na bazie oleju z oliwek (ok. 72%) z dodatkiem oleju kokosowego i oleju palmowego. Inne gatunki mydła wytwarzano, stosując niekiedy również tłuszcze pochodzenia zwierzęcego. Jednak już w 1688 roku francuski król Ludwik XIV wydał dekret, w którym zabronił stosowania w produkcji mydła tłuszczów zwierzęcych, barwników oraz zapachów. Początki produkcji syntetycznych surfaktantów na skalę przemysłową datuje się na lata osiemdziesiąte XIX wieku [2].

Surfaktanty lub związki powierzchniowo czynne (w dalszej części tej książki określane często skrótem ZPC) są to substancje, które w roztworach wodnych charakteryzują się aktywnością powierzchniową. Aktywność ta przejawia się głównie w ich zdolności do adsorpcji na granicach faz, co bezpośrednio wiąże się z obniżaniem napięcia powierzchniowego rozpuszczalników (w tym wody), niskim napięciem międzyfazowym, dobrą zdolnością zwilżającą, myjącą, piorącą, zdolnością tworzenia stabilnych emulsji lub mikroemulsji. Z praktycznego punktu widzenia największe znaczenie mają następujące cechy surfaktantów: zdolność zwilżająca, dyspergująca, pianotwórcza, piorąca, myjąca, emulgująca i solubilizująca [3, 4]. Jest to przyczyną szerokiego rozpowszechnienia tych surowców w różnych gałęziach przemysłu oraz w życiu codziennym. Surfaktanty stosowane są przede wszystkim jako głów-

ny składnik aktywny środków piorących i myjących, jako substancje pomocnicze w przemyśle włókienniczym, papierniczym, skórzanym, metalowym, a także w budownictwie, górnictwie, drogownictwie, przemyśle tworzyw sztucznych, rolnictwie oraz w wielu innych dziedzinach gospodarki [3].

W dniu 18 października 2005 roku w Polsce weszło w życie Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 roku w sprawie detergentów [5]. Definiuje ono detergent jako jakąkolwiek substancję lub preparat zawierający mydło i/lub inne substancje powierzchniowo czynne, przeznaczoną do procesów prania i mycia. Detergenty mogą mieć różną postać (płynu, proszku, pasty, kostki, wypraski, kształtki itp.). Wprowadzane są na rynek w celu używania ich w gospodarstwie domowym lub przemyśle. Według tego rozporządzenia do innych produktów uważanych za detergenty należą także:

- pomocnicze preparaty piorące, które są przeznaczone do zamaczania (wstępne pranie), płukania lub wybielania ubrań, bielizny itp.,
- zmiękczacze tkanin używane w procesie prania; ich użycie ma na celu nadanie tkaninie odpowiednich właściwości elektrostatycznych oraz uzyskanie odczucia miękkości tkaniny,
- preparaty czyszczące, które przeznaczone są do różnego rodzaju mycia w gospodarstwie i/lub czyszczenia powierzchni (materiałów, produktów, maszyn, urządzeń mechanicznych, środków transportu i wyposażenia dodatkowego, instrumentów, aparatów itd.),
- inne preparaty czyszczące i piorące, które są przeznaczone do jakichkolwiek innych procesów prania i czyszczenia.

Rozporządzenie nr 648/2004 [5] określa zasady wprowadzania do obrotu detergentów i substancji powierzchniowo czynnych. Należą do nich:

- podatność na biodegradację substancji powierzchniowo czynnych stosowanych w detergentach,
- ograniczenia lub zakazy stosowania środków powierzchniowo czynnych na podstawie ich podatności na biodegradację,
- dodatkowe etykietowanie detergentów zawierających alergeny zapachowe,
- informacje, które producent musi zachowywać do dyspozycji właściwych władz danego państwa członkowskiego Unii Europejskiej oraz personelu medycznego.

Warto zwrócić uwagę, że w artykule 2(6) rozporządzenia nr 648/2004 [5] definiującym pojęcie surfaktantu podano wiele kryteriów, które musi on spełniać, a wśród nich stwierdzenie, że surfaktant musi obniżać napięcie powierzchniowe wody. Ponieważ właściwość tę, choć w niewielkim stopniu, może wykazywać wiele składników detergentów, na potrzeby taryfikatora w handlu międzynarodowym przyjęto, że surfaktantami są tylko te substancje, które obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości niższych niż 45 mN/m [6]. Oprócz tej właściwości surfaktanty muszą również wykazywać zdolność do tworzenia monomolekularnych warstw adsorp-

cyjnych. Zatem w rozumieniu rozporządzenia w sprawie detergentów [5] wszelkie substancje, które wykazują zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody do wartości niższych niż 45 mN/m, ale nie tworzą na powierzchni roztworów jednocząsteczkowych warstw adsorpcyjnych (na przykład kwas octowy czy niższe alkohole), nie powinny być uważane za środki powierzchniowo czynne [6]. W związku z tym substancje takie nie są przedmiotem tego opracowania.

Surfaktanty, które są przedmiotem niniejszej książki, obejmują nie tylko powszechnie znane substancje o właściwościach detergencyjnych. Stanowią one bardzo liczną grupę substancji zarówno naturalnych, jak i otrzymywanych syntetycznie, których praktyczne zastosowanie w procesach technologicznych, jak też w wyrobach rynkowych ma proste przełożenie na efekty ekonomiczne uzyskiwane przez firmy je stosujące. Znaczne zainteresowanie surfaktantami wynika z ich dużej aktywności powierzchniowej nie tylko na granicy faz: roztwór surfaktantów – gaz (np. powietrze), ale również na granicach dwóch faz skondensowanych: roztwór surfaktantów – ciecz oraz roztwór surfaktantów – ciało stałe.

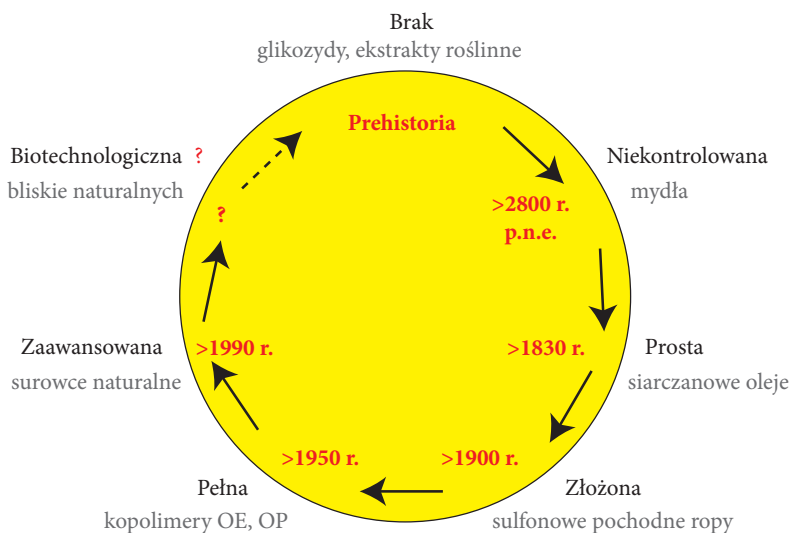
W ostatnich latach w mediach jednym z bardzo popularnych terminów jest „zrównoważony rozwój”, który dotyczy również technologii wytwarzania oraz różnych obszarów zastosowania surfaktantów oraz produktów je zawierających. Choć w literaturze istnieje wiele definicji tego pojęcia, to najprościej można je określić jako taki rozwój ekonomiczny, który nie odbywa się kosztem przyszłych pokoleń [7]. Z tego punktu widzenia do głównych kierunków aktywności zmierzających do realizacji zasad zrównoważonego rozwoju (określanych często jako tendencje proekologiczne) w obszarze związanym z surfaktantami, które uwidoczniły się w dziedzinie surfaktantów w ciągu ostatnich lat, należą:

- wzrost zainteresowania stosowaniem do produkcji surfaktantów surowców łatwo ulegających procesom biodegradacji,
- poszukiwania nowych typów surfaktantów łatwo ulegających procesom chemodegradacji i/lub fotodegradacji,
- wzrost stosowania w produkcji surfaktantów związków otrzymywanych na bazie surowców odtwarzalnych,
- zmiana sposobu prowadzenia procesów wytwarzania surfaktantów z wykorzystaniem technologii mniej uciążliwych dla środowiska,
- wyeliminowanie z receptur produktów rynkowych zawierających surfaktanty niektórych substancji szkodliwych dla środowiska (np. fosforany, chlorowe środki bielące),
- zwiększenie wielkości produkcji i asortymentu produktów surfaktantowych w formie skoncentrowanej (np. płyny, proszki),
- obniżenie średniej temperatury prania oraz wzrost stosowania surfaktantowych środków piorących przeznaczonych do użycia w temperaturze 30°C lub niższej.

Chociaż wszystkie wymienione tendencje w pewnym stopniu przyczyniają się (lub mogą się przyczyniać) do poprawy stanu środowiska naturalnego, to jednak

wyduje się, że za najbardziej perspektywiczne działania należy uznać prace badawcze i aplikacyjne dotyczące opracowywania nowych, bardziej przyjaznych dla środowiska substancji powierzchniowo czynnych. Ostatnie lata charakteryzuje znaczny postęp w dziedzinie modyfikacji struktury związków. Do cząsteczek nowo otrzymywanych surfaktantów wprowadzane są odpowiednie grupy funkcyjne, które powodują, że związki te stają się bardziej podatne na chemodegradację lub biodegradację. W dalszej części niniejszej książki omówiono osiągnięcia ostatnich lat w dziedzinie syntezy surfaktantów chemodegradowalnych i biodegradowalnych.

Obecnie znanych jest kilkaset klas surfaktantów. Spośród nich przemysłowe znaczenie ma ponad 40 różnych grup tych związków [8]. Przeglądając znane metody syntezy surfaktantów w ujęciu historycznym, można stwierdzić, że metody te ulegały na przestrzeni dziejów ciągłej modyfikacji, a baza surowcowa przeszła bardzo długą drogę, zaczynając w czasach prehistorycznych od surowców naturalnych, by obecnie choć częściowo powrócić do tych samych surowców (rys. 1). Czyżby historia surowców stosowanych do produkcji surfaktantów zatoczyła koło?



**Rys. 1. Surowce i metody syntezy surfaktantów w ujęciu historycznym**

Opracowanie własne według [9].

Ogólne tendencje zmian wielkości produkcji surfaktantów w przekroju globalnym przedstawiono w tabelach 1 i 2 [10–33]. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1, światowy rynek surfaktantów syntetycznych (oprócz mydła) systematycznie wzrasta od 9,8 mln ton w 2003 roku do 24,19 mln ton w 2022 roku [15], głównie za sprawą przewidywanej największej szybkości wzrostu popytu w krajach Ameryki Łacińskiej i Azji [16]. Nieliczne dostępne dane (podane w dolarach amerykańskich)

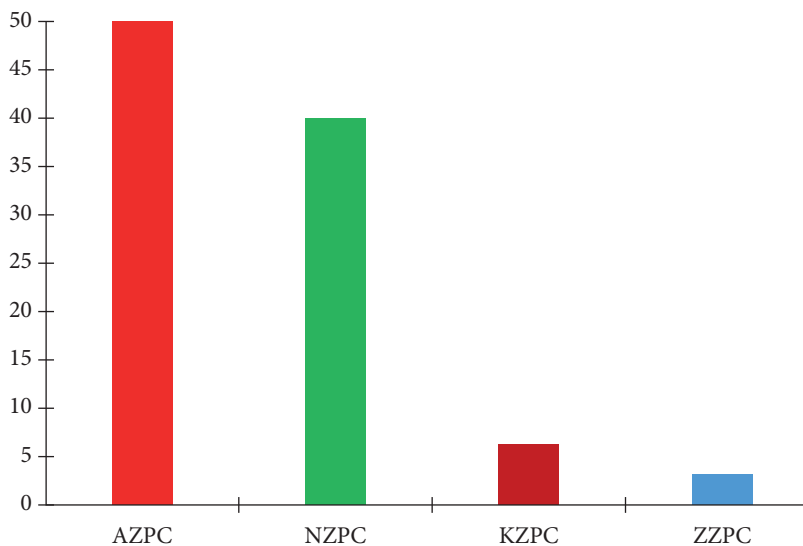
skich), dotyczące wartości wyprodukowanych syntetycznych surfaktantów (oprócz mydła), informują o wzroście wartości tej grupy surowców od 20,6 mld w 2003 roku, 24,3 mld w 2009 roku [17] i 31,1 mld w 2016 roku [12] do 42,1 mld w 2020 roku [18] oraz 60,5 mld w 2027 roku [31].

Jeżeli z dalszych porównań wyliczyć mydła i produkty sulfonowania ropy naftowej i oleju talowego, to w pozostałych syntetycznych surfaktantach na świato-

**Tabela 1**  
**Światowa wielkość produkcji surfaktantów syntetycznych w tysiącach ton**

Rok	Świat	Stany Zjednoczone	Europa Zachodnia (15 państw)	Azja + kraje Pacyfiku bez Japonii	Japonia
2003	9 849	2630	2251	2430	838
2008	13 000	2855	2400	2800	909
2010	14 300				
2014	15 930				
2015	17 611				
2019	22 802	5500 <sup>a)</sup>			
2020	24 037				
2022	24 190				

Dane: [10–15, 18, 20], a) – prognoza na rok 2018 [21].



**Rys. 2. Procentowy udział różnych surfaktantów w ogólnej wielkości produkcji surfaktantów syntetycznych [18]**

**Tabela 2****Wartość światowej produkcji surfaktantów w milionach dolarów amerykańskich**

Rok	Świat	Stany Zjednoczone	Europa Zachodnia (15 państw)	Azja + kraje Pacyfiku bez Japonii	Japonia
2003	20 604	4 575	5 250	4 800	2 479
2008	23 221	5 080	5 795	5 550	
2009	24 330				2 796
2012	26 800				
2014	29 930				
2015	30 650	7 800 <sup>i)</sup>	7 690 <sup>p)</sup>	4 100 <sup>r)</sup>	
2016	31 100				
2017	32 120 <sup>a)</sup> 31 290 <sup>b)</sup>	9 443 <sup>m)</sup>	9 025 <sup>a)</sup>	10 430 <sup>a, x)</sup>	
2018	31 150 <sup>c)</sup> 35 426 <sup>d)</sup>			17 083 <sup>k)</sup>	
2019	39 901 <sup>e)</sup> 40 286 41 300 <sup>f)</sup>	10 300 <sup>n)</sup>		17 923 <sup>k)</sup>	
2020	42 120				
2021	39 690 <sup>g)</sup>	13 156 <sup>o)</sup>			
2022	44 900 <sup>a)</sup> 46 200 <sup>b)</sup> 47 530 <sup>i)</sup>				
2023	47 120 <sup>g)</sup>		10 100 <sup>q)</sup>	6 300 <sup>r)</sup>	
2024	45 160 <sup>j)</sup>				
2025	45 148 <sup>a)</sup> 52 400 <sup>e)</sup>	14 400 <sup>n)</sup>	11 897 <sup>a)</sup>	16 378 <sup>a, x)</sup>	
2027	51 770 <sup>c)</sup> 58 500 <sup>g)</sup> 60 500 <sup>k)</sup>				
2028	46 840 <sup>l)</sup>				

Dane: [10–14, 18], a – [22], b – [23], c – [24], d – [25], e – [26], f – [27], g – [28], h – [15], i – [29], j – [30], k – [31], l – [32], m – [33], n – [34], o – [35], p – [36], q – [37], r – [38], x – łącznie z Japonią

wym rynku przełamana została dotychczasowa dominacja anionowych związków powierzchniowo czynnych (AZPC), które obecnie tonażowo stanowią nieco ponad 50% produkowanych surfaktantów (rys. 2) i wykazują w ostatnich kilku latach nieznaczną tendencję rosnącą. Niejonowe związki powierzchniowo czynne (NZPC) już w 2015 roku tonażowo osiągnęły nieco ponad 40% całkowitej produkcji surfaktantów, a ich produkcja już od kilku lat wykazuje stałą tendencję rosnącą [18].



Procentowy udział pozostałych głównych grup w wielkości światowej produkcji surfaktantów syntetycznych w 2015 roku wynosił odpowiednio: 3,2% dla kationowych związków powierzchniowo czynnych (KZPC) i 6,4% dla amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych (ZZPC) [18].

Dane za rok 2017 wskazują, że udział AZPC w wielkości światowej produkcji surfaktantów syntetycznych przekroczył już 47,5%, przy czym ponad połowę nich stanowią liniowe alkilobenzenosulfoniany [22]. Według prognoz opublikowanych przez Kenneth Research w latach 2018–2028 wartość światowej produkcji surfaktantów powinna wzrastać o około 5,45% rocznie [32], podczas gdy według prognoz Verified Market Research w latach 2020–2027 powinna wzrastać o około 5,2% rocznie [24].

Pod względem wartościowym światowa produkcja syntetycznych surfaktantów wynosi około 40% dla anionowych związków powierzchniowo czynnych (AZPC), 36% dla niejonowych związków powierzchniowo czynnych (NZPC), 32% dla kationowych związków powierzchniowo czynnych (KZPC) i 3% dla amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych (ZZPC).

Według danych opublikowanych przez Brackmanna i Hagera [10] w 2003 roku światowa wielkość produkcji głównych grup surfaktantów przedstawiała się następująco: sole alkaliczne wyższych kwasów tłuszczowych (mydła) 9,0 mln ton, liniowe alkilobenzenosulfoniany (LABS) – 2900 tys. ton, oksyetylenowane alkohole tłuszczowe (AE) – 1100 tys. ton, alkiloeterosiarczany (AES) – 800 tys. ton, siarczany alkilowe (AS) – 600 tys. ton, oksyetylenowany nonylofenol (NPE) – 600 tys. ton, rozgałęzione alkilobenzenosulfoniany (BABS) – 200 tys. ton, czwartorzędowe sole amoniowe (Quats) – 500 tys. ton. Według prognoz opublikowanych w 2018 roku przez BusinessWire światowa produkcja surfaktantów w latach 2017–2025 powinna wzrastać ilościowo o około 4,5% rocznie [19], podczas gdy według raportu Statistics Market Research z tego samego roku powinna rosnać o około 7,5% rocznie i osiągnąć w 2026 roku wartość 58,85 mld dolarów amerykańskich [28]. Z kolei według prognoz opublikowanych przez Fortune Business Insights, które uwzględniają wpływ pandemii COVID-19 na światową gospodarkę, światowa produkcja surfaktantów w latach 2020–2027 powinna wzrastać ilościowo o około 4,9% rocznie, by w 2027 roku osiągnąć wartość 60,50 mld dolarów amerykańskich [31].

Warto podkreślić, że w opracowaniu opublikowanym w 2019 roku przez Trends Market Research globalny rynek mydła i detergentów w 2017 roku został wyceniony na 110,2 mld dolarów amerykańskich. Oczekuje się, że do 2026 roku rynek ten będzie wzrastać ilościowo o 8,09% rocznie i w 2026 roku osiągnie wartość 205,80 mld dolarów amerykańskich [38]. Z kolei raport opublikowany przez Globe Newswire informuje o prognozie na rynku naturalnych surfaktantów, zgodnie z którą światowa wielkość tego rynku w 2018 roku wynosiła 14,3 mld dolarów amerykańskich i powinna rosnać o około 7,5% rocznie, by w 2026 roku osiągnąć wartość 20,9 mld dolarów amerykańskich [39].

W Polsce ogólna wielkość produkcji mydła, organicznych środków powierzchniowo czynnych i preparatów stosowanych jako mydło wzrosła od 40,8 tys. ton w 2000 roku [40] do 80,9 tys. ton w 2010 roku, 156 tys. ton w 2015 roku [41] i 308 tys. ton w 2020 roku [41], wielkość produkcji preparatów powierzchniowo czynnych zawierających mydło (pakowanych i niepakowanych do sprzedaży detalicznej) wzrosła z 362,0 tys. ton w 2000 roku do 628,0 tys. ton w 2010 roku, 743,2 tys. ton w 2015 roku i 931,6 tys. ton w 2020 roku [42], a wartość sprzedaży mydła, środków powierzchniowo czynnych, gliceryny, środków do prania, czyszczenia i polerowania wzrosła od 2,060 mld złotych w 2002 roku [41] do 3,124 mld złotych w 2015 roku [43] i 6,418 mld złotych w 2020 roku [42].

Już od wielu lat szczególne znaczenie wśród surfaktantów zyskują związki kationowe. W 2003 roku światowa produkcja kationowych surfaktantów kształtowała się na poziomie 500 tys. ton [10]. Jeżeli wziąć pod uwagę fakt, że związki te są stosowane w bardzo wielu wyrobach rynkowych, ale zazwyczaj w bardzo niewielkich stężeniach, to podana wielkość produkcji tej grupy związków wskazuje na ich ogromne znaczenie praktyczne. Przyczyną tak dużego zainteresowania tą grupą związków jest szeroka gama właściwości użytkowych, jakie wykazują one zarówno w postaci roztworów, jak i w stałym stanie skupienia. Surfaktanty kationowe stanowią bowiem grupę dodatków, które nadają wyrobom rynkowym pewne niezwykle cechy użytkowe, takie jak działanie: antyelektrostatyczne, antykorozyjne, bakterio-bójcze, grzybobójcze, pleśniobójcze, konserwujące – oprócz innych cech typowych dla wszystkich surfaktantów.

Tak liczne cechy użytkowe wykazywane przez kationowe surfaktanty stwarzają potencjalną możliwość rozmaitych ich zastosowań we wszystkich niemal procesach produkcyjnych oraz jako podstawowych składników aktywnych kompozycji wielu wyrobów rynkowych. Praktyczne zastosowanie kationowych surfaktantów wymaga poznania właściwości tej unikatowej grupy dodatków w stanie czystym oraz w postaci ich mieszanin, a także właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych ich roztworów. Wiedza ta z całą pewnością pozwoli na świadome stosowanie kationowych surfaktantów jako substancji nadających nowe cechy użytkowe wyrobom rynkowym, co w konsekwencji umożliwi w pełni kontrolowane kształtowanie ich jakości.

Oprócz omówienia budowy, właściwości i zastosowań różnych grup surfaktantów w książce tej szczególny nacisk położono na ich zastosowania zgodnie z wymogami ekologii. Niektóre grupy surfaktantów już przy niskich stężeniach wykazują cechy biobójcze, dlatego zagadnienie ochrony naturalnego środowiska nabiera szczególnego znaczenia. W książce omówiono również zagadnienie stabilności hydrolitycznej i termicznej związków powierzchniowo czynnych, metody oznaczania pozostałości tych substancji w środowisku naturalnym oraz procesy degradacji chemicznej i biologicznej tych związków. Wykazywanie przez cząsteczki surfaktantów jednocześnie kilku cennych właściwości użytkowych sprawia, że związki te znajdują

szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Stosowanie ich do rozwiązywania problemów technologicznych nabiera szczególnie dużego znaczenia przy ilościowym oznaczaniu tych soli w roztworach wodnych, a zwłaszcza w wodach powierzchniowych i ściekach.

Obecnie istotnego znaczenia nabierają kwestie dotyczące ochrony środowiska naturalnego. W przypadku surfaktantów wiąże się to nierozdzielnie z projektowaniem całego cyklu życia produktu, obejmującym nie tylko zaprojektowanie odpowiedniej struktury chemicznej nowego surfaktantu, ale również opracowanie najbardziej efektywnych metod wytwarzania danego produktu z udziałem surfaktantów w taki sposób, aby w jakiegokolwiek fazie życia produktu nie stanowił on zagrożenia dla środowiska naturalnego. Jest to zagadnienie dość skomplikowane. Z punktu widzenia racjonalności gospodarowania zasobami naturalnymi odpowiedni dobór surfaktantów z jednej strony oznacza potrzebę ochrony surowca, z którego się korzysta, przed nadmiernym jego eksploataowaniem, z drugiej zaś wymusza dbałość o jak najefektywniejsze jego wykorzystanie. Jest to więc wynik kierowania się zarówno względami proekologicznymi, jak i ekonomicznymi. Z tego punktu widzenia bardzo ważne jest zarówno określenie, jakie czynniki i w jaki sposób wpływają na wydajność procesu produkcji, jak też dobranie takiego układu tych czynników, który da w efekcie najwyższą wydajność procesu z udziałem surfaktantów. Istotne jest też, aby poszukiwania optimum opierały się na możliwie najmniejszej liczbie doświadczeń. Temu celowi służy wykorzystanie jednej z matematycznych metod planowania doświadczeń. Dzięki temu znacznie redukuje się liczba koniecznych do przeprowadzenia doświadczeń, ilość surowca, a także czas trwania badań.

Naturalne środowisko można chronić, nie tylko zastępując substancje nieprzyjazne ekologicznie przez inne odpowiednie substancje, mniej kłopotliwe dla środowiska, ale przede wszystkim przez odpowiednie projektowanie danego wyrobu. Nie powinny być wprowadzane do obrotu detergenty, które nie spełniają wymagań przewidzianych w Rozporządzeniu (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 roku w sprawie detergentów. Coraz więcej konsumentów stosuje środki przeznaczone do prania w niskich temperaturach. W 2002 roku pranie w temperaturze 30°C i niższej prowadziło tylko około 3% konsumentów, podczas gdy w 2007 roku grupa ta stanowiła 17% [44], a w 2011 roku ponad 32% [45, 46]. W 2017 roku we Francji było to ponad 41%, a w Belgii już ponad 44% konsumentów [47]. Warto podkreślić, że w 2017 roku w krajach Unii Europejskiej średnio już 31,5% konsumentów stosowało środki przeznaczone do prania w temperaturze 30°C i niższej [47]. W kontekście ochrony środowiska naturalnego warto odnotować, że światowy rynek surfaktantów wytwarzanych na bazie surowców pochodzenia naturalnego osiągnął w 2020 roku wartość 15,3 mld dolarów amerykańskich. Według prognoz opublikowanych przez InsideSLICE wartość tego rynku w 2031 roku wyniesie 25,5 mld dolarów amerykańskich, co oznacza roczne tempo wzrostu o około 4,7% [48].

Zdaniem autora niniejszej książki, szczególnie ważne, zwłaszcza w przypadku nowych produktów zawierających surfaktanty, jest uwzględnianie wymogów ochrony środowiska już na etapie projektowania struktury chemicznej wszystkich substancji czynnych, których użycie jest przewidywane w planowanym wyrobie. Dlatego też w ósmym rozdziale tej książki zwrócono uwagę na możliwości obliczania niektórych właściwości fizycznych surfaktantów metodami sumowania udziałów, jakie do danej wielkości fizycznej wnoszą odpowiednie elementy strukturalne cząsteczek surfaktantów, a także na zagadnienie projektowania nowych struktur wybranych surfaktantów z zastosowaniem metod komputerowych. Metody te pozwalają na wstępne oszacowanie właściwości użytkowych. Takie dość oryginalne podejście do zagadnienia kształtowania jakości wyrobów oraz problematyki ochrony naturalnego środowiska człowieka ma w konsekwencji wymiar ściśle ekonomiczny, którego znaczenia nie można niedoceniać.

Niniejsza książka stanowi rezultat wieloletnich badań autora nad różnymi, z konieczności tylko wybranymi, aspektami praktycznego zastosowania surfaktantów. Aby jednak informacje dotyczące tej interesującej grupy związków były nieco pełniejsze, w pracy tej wykorzystano zarówno dane literaturowe, jak i informacje niepublikowane. Wszystkie prezentowane w obecnym wydaniu tego podręcznika wykresy lub tabele zostały przygotowane na podstawie oryginalnych danych dostępnych w literaturze oraz opublikowanych i niepublikowanych wyników badań własnych autora.

Dziękuję serdecznie wszystkim badaczom, którzy pozwolili mi na wykorzystanie w tej monografii niektórych wyników swych prac lub w inny sposób przyczynili się do pełniejszego przedstawienia omawianych w niej zagadnień. Są wśród nich (w kolejności alfabetycznej) Steven Abbott, Monika Ambrozowicz, Dorota Amrozińska, Małgorzata Amrozińska, Jan Błaszczak, Bogdan Burczyk, Agnieszka Busse, Stanisław Cytawa, Zofia Dega-Szafran, Beata W. Domagalska, Shigeharu Harada, Anna Hodała, Shoichi Ikeda, Shigeo Kato, Stanisław Kowalak, Jerzy Krysiński, Dobrawa Kwaśniewska, Zenon Łukaszewski, Katarzyna Materna, Katarzyna Michocka, Wojko Musil, Jan Oszmiański, Hiroyasu Nomura, Juliusz Pernak, Magdalena Petryna, Jan Przondo, Katarzyna Ryguła, Andrzej Skrzypczak, Marian W. Sułek, Mirosław Szafran, Jan Szymanowski, Andrzej Szymański, Henryk Szymusiak, Bożena Tyrakowska, Tomasz Wasilewski, Daria Wieczorek, Anna Wieloch, Kazimiera A. Wilk, Maciej Wiśniewski, Katarzyna Wybieralska oraz Małgorzata Zięba.

Gożąco dziękuję także wszystkim moim seminarzystom, doktorantom i współpracownikom, którzy przeczytali rękopis niniejszej pracy w całości lub w części, oraz tym, którzy zgłosili swoje krytyczne uwagi dotyczące treści zawartych w poprzedniej mojej książce [49], która stanowiła materiał wyjściowy do napisania ostatecznego wydania tej monografii [50]. Zarówno bowiem ich uwagi, jak i wskazówki, które otrzymałem od recenzentów wydawniczych oraz czytelników, bardzo mi pomogły w nadaniu tej książce obecnego jej kształtu. Pomimo wielu rad i uwag – niekiedy roz-

bieżnych – których przez ostatnich kilka lat wysłuchałem, cała odpowiedzialność za dokonany wybór bogatego materiału, źródeł literaturowych, danych statystycznych, sposób ujęcia tematu oraz wybraną formę prezentacji spada wyłącznie na moją osobę.

Wyrażam też ogromną wdzięczność mojej żonie, Danucie Zielińskiej, za wykazywaną przez Nią anielską wręcz cierpliwość w czasie zbierania materiałów do tej pracy (a trwało to kilka lat) oraz podczas przygotowywania nieustannie poprawianych, uzupełnianych i aktualizowanych wersji tego opracowania. Z pełnym przekonaniem mogę stwierdzić, że bez Jej ogromnej wyrozumiałości oraz pełnego poświęcenia powstanie kolejnego wydania tej monografii byłoby prawdopodobnie niemożliwe.

## Literatura

- [1] *Encyklopedia odkryć i wynalazków*. (Red.): Orłowski B., Płochocki Z., Przyrowski Z., Wiedza Powszechna, Warszawa 1991.
- [2] Czapigo J.: Rynek Chemii Gospodarczej i Kosmetyków, **10**, 38 (2004).
- [3] Anastasiu S., Jelescu E.: *Środki powierzchniowo czynne*. WNT, Warszawa 1973.
- [4] Przondo J.: *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowania w produktach chemii gospodarczej*. Wyd. 3. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2010.
- [5] Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on detergents.
- [6] Questions and agreed answers concerning the correct implementation of Regulation (EC) No 648/2004 on detergents. European Commission. Internal market, industry, entrepreneurship and SMEs directorate-general. Consumer, Environmental and Health Technologies, Chemicals. [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/specific-chemicals/detergents/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/specific-chemicals/detergents/index_en.htm) (28.12.2019).
- [7] Bogajewski T.: *Sustainable development of a large agglomeration in 21st century*. W: Salerno-Kochan R. (red.): *Towaroznawstwo w badaniach i praktyce*. Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Kraków 2019.
- [8] Przondo J.: *Przem. Chem.*, **40**, 421 (1996).
- [9] Hargreaves T.: *Chemistry in Britain*, **39**, nr 7 (2003).
- [10] Brackmann B., Hager C.D.: *The statistical world of raw materiale, fatty alcohols and surfactants*. 6th World Surfactants Congress – CESIO 2004. Berlin 2004.
- [11] Karanth N.G.K.: Conference on Microbiology of the Tropical Seas, Goa (Indie), 13-15.12.2004.
- [12] Market Report: *World Surfactant Market*. Acmite Market Intelligence, 2013.
- [13] <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/> (2012).
- [14] [http://www.prweb.com/releases/surface\\_active\\_agents/surfactants/prweb1503334.htm](http://www.prweb.com/releases/surface_active_agents/surfactants/prweb1503334.htm) (25.07.2012).
- [15] Marketwired: *Surfactants market analysis by product (cationic, nonionic, anionic, amphoteric), by application (home care, personal care, industrial & institutional cleaners,*

- food processing, oilfield chemicals, agricultural chemicals, textiles, emulsion polymerization, paints & coatings, construction) and segment forecasts to 2022.* Grand View Research, Inc., 18.11.2015.
- [16] Challenger C.: Chemical Market Report, 27.01.2003.
- [17] Top Market Reports: *Surfactants market by product types [anionic, non-ionic, cationic, amphoteric], substrates [synthetic/petrochemical, bio-based/ natural/ green], geography & applications – Global industry trends and forecasts to 2017.* Markets and Markets, 04.2013.
- [18] Market Reports World: *Surfactants market size, share 2019 movements by trend analysis, growth status, revenue expectation to 2024.* Research Report, TFD TV, 21.11.2019.
- [19] Research and Markets: *Global surfactant chemicals and materials markets report 2017: 2016 data, 2017 estimates & CAGR projections to 2022,* 09.01.2018.
- [20] Research and Markets: *U.S. surfactant market, companies profiles, size, share, growth, trends and forecast to 2025.* Business Wire, Dublin, 13.08.2018.
- [21] Credence Research: *Surfactants market by type (cationic surfactant, nonionic surfactant, anionic surfactant, amphoteric surfactant), by application (home care, personal care, industrial & institutional cleaners, food processing, oilfield chemicals, agricultural chemicals, textiles, emulsion polymerization (plastics), paints & coatings, construction) – growth, future prospects and competitive 2016-2024.* PR-Inside, 06.2017.
- [22] Freedomia Focus Reports: *Surfactants, Industry Market Research,* January 2015.
- [23] ASD Report-470036: *Surfactants – global market outlook (2017–2026).* Statistic Market Research 10.2018.
- [24] Verified Market Research: *Global surfactant market by type, by application, by geographic scope and forecast to 2026.* Report ID: 9850, 07.2019.
- [25] IndustryARC: *Surfactants market: by type (anionic, non-ionic, cationic, amphoteric & others); by application (personal care, food & beverages, oilfield chemicals, agriculture, textile & others); & by geography – forecast (2019–2025),* 15.03.2019.
- [26] Research and Markets: *Surfactants market by type (anionic, non-ionic, cationic, and amphoteric), application (home care, personal care, industrial & institutional cleaning, textile, elastomers & plastics, agrochemicals, and food & beverage), region - global forecast to 2025.* Cision PR Newswire, Dublin, 01.07.2020.
- [27] Allied Market Research: *Surfactants market by type (anionic, non-ionic, cationic, amphoteric, and others) and application (household detergents, personal care, industrial & institutional cleaners, food processing, oilfield chemicals, agricultural chemicals, textiles, emulsion polymerization (plastics), paints & coatings, construction, and others): global opportunity analysis and industry forecast, 2020–2027.* Report code: A00212. 06.2020.
- [28] Credence Research: *Surfactants market, by type, application type and region – growth, future prospects and competitive analysis, 2016–2023.* MenaFN, 27.06.2019.
- [29] Mordor Intelligence: *Surfactant market – global trends and forecasts (2018–2023),* 23.12.2017.
- [30] Research and Markets: *Global surfactant market: companies profiles, size, share, growth, trends and forecast to 2025.* BusinessWire, Dublin, 27.06.2019.
- [31] MarketWatch: *Surfactant market size, share & COVID-19 impact analysis (anionic, non-ionic, cationic and amphoteric) by application (home care, personal care, textile, food &*

- beverages, industrial & institutional cleaning, plastics and others) and regional forecast, 2020–2027.* Fortune Business Insights, Report ID: FBI102385. New York, 28.01.2021.
- [32] Kenneth Research: *Surfactants market size, share, business growth, manufacturers analysis, revenue, trends, global market demand penetration and forecast to 2028.* Comserve, New York, 19.02.2020.
- [33] Research and Markets: *Surfactants – a global market overview.* Globe Newswire, Dublin, 02.01.2020.
- [34] MedGadget Report: *Futuristic research on global surfactants market 2015. Industry outlook 2022.* 25.11.2015.
- [35] Mordor Intelligence: *North America surfactant market – segmented by type, origin, application, and geography – growth, trends and forecast (2018 - 2023).* 10.2018.
- [36] Mordor Intelligence: *European market for surfactants segmented by material type, origin, application and geography (2017–2022).* 23.12.2017.
- [37] Transparency Market Research: *Surfactants markets – Asia Pacific industry analysis, size, share, growth, trends and forecast 2016–2024. Report ID: 4743084.* 02.2017.
- [38] Trends Market Research: *Global soap and detergent market.* Trusted News Source. Westminster, London, 05.08.2019.
- [39] Globe Newswire: *Natural surfactants market analysis, by product (anionic, nonionic, cationic, amphoteric), application (detergent, personal care, industrial and institutional cleaning, oilfield chemicals, agricultural chemicals), forecasts to 2026.* Reports and Data, 30.09.2019.
- [40] Mały rocznik statystyczny Polski 2013. GUS, Warszawa 2013.
- [41] Mały rocznik statystyczny Polski 2021. GUS, Warszawa 2021.
- [42] Produkcja wyrobów przemysłowych w 2020 roku. GUS, Warszawa 2021.
- [43] Produkcja wyrobów przemysłowych w latach 2015–2019 roku. GUS, Warszawa 2020.
- [44] Chemical Economics Handbook – SRI Consulting (2007)
- [45] Stamminger R.: *Part 1: Consumer laundry behavior.* Report to A.I.S.E. University of Bonn, 2013.
- [46] Stamminger R.: *Part 2: Energy efficiency potential of temperature and load reduction in automatic laundry washing processes.* Report to A.I.S.E. University of Bonn, 2013.
- [47] <https://www.aise.eu/our-activities/information-to-end-users/consumer-research.aspx> (05.08.2020).
- [48] InsideSLICE: *Natural surfactants market – global market share, trends, analysis and forecasts, 2021–2031.* Santa Rosa, California (16.07.2021).
- [49] Zieliński R.: *Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania.* Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000.
- [50] Zieliński R.: *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania.* Wyd. 3. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2017.