

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій і дизайну
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПОБУТОВИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ЗА
ПРИНЦИПАМИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

Галузь знань 16 – «Хімічна та біоінженерія»

Спеціальність 161 – «Хімічні технології та інженерія»

Освітня програма – «Хімічна технологія та інженерія»

ДРХТІ. 12016071.01.102.00

Виконав: здобувач 2 курсу група ХТІм-20-1

А. В. Баранюк

Керівник

15.12.2021

О. А. Параска

Нормоконтролер

18.12.2021

О. І. Стремецький

До захисту допускаю:

21.12.2021

Т. В. Іванішена

Зав. кафедри хімії та хімічної інженерії

21.12.2021 р.

ЗМІСТ

	С
ВСТУП.....	6
1 ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ ВИРОБНИЦТВА ПОБУТОВИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ЗА ПРИНЦИПАМИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ.....	9
1.1 Сучасні тенденції виробництва побутових мийних засобів.....	9
1.2 Основні технології виробництва побутових мийних засобів.....	16
1.3 Переваги впровадження принципів зеленої хімії у виробництві мийних засобів побутового призначення.....	23
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2.1 Характеристика об'єктів дослідження	32
2.2 Методи та методики визначення показників ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії.....	34
2.2.1 Метод визначення концентрації водневих іонів рН	34
2.2.2 Визначення піноутворювальної здатності мийних засобів методом Росса-Майлса	36
2.2.3 Методика визначення масової частки пилу в порошкоподібних мийних засобах.....	39
2.3 Визначення мийної дії дослідних зразків побутових мийних засобів.....	41
2.4 Лабораторне визначення стійкості зразків тканин до стирання...	43
2.5 Оцінка токсичності побутових мийних засобів методом біотестування.....	44
2.6 Кореляційно-регресійний аналіз експериментальних даних.....	45
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПОБУТОВИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ЗА ПРИНЦИПАМИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ.....	47

3.1 Теоретичні засади впровадження принципів зеленої хімії у виробництві побутових мийних засобів.....	47
3.2 Впровадження принципів зеленої хімії при виборі складових компонентів в процесі виробництва побутових мийних засобів.....	54
3.3 Оцінка відповідності побутових мийних засобів, які використовують в Україні.....	65
3.4 Експериментальні дослідження показників ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії.....	71 75
3.5 Аналіз мийної дії дослідних зразків побутових мийних засобів....	76
3.6 Дослідження стійкості зразків тканин до стирання.....	
3.7 Токсикологічна оцінка впливу побутових мийних засобів на живі організми.....	77 79
3.8 Статистична оцінка достовірності експериментальних даних.....	81
ВИСНОВКИ.....	84
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	

ВСТУП

Побутової мийні засоби – це широкий асортимент продукції догляду за виробами, поверхнями (меблі, стіни, підлога тощо) у побутових умовах і на підприємствах, установах, організаціях, які мають високу ефективність дії та доступність для споживачів [1, 2]. Однак серед численних переваг використання побутових мийних засобів також є і недоліки. Одним з них, безсумнівно, є негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей.

У зв'язку з наростаючими кліматичними змінами споживачі стали все частіше звертати увагу на вплив щоденних дій на навколишнє середовище. Одним з них є прання виробів, для якої найчастіше використовуються хімічні речовини. Альтернативою таких препаратів можуть стати мийні засоби, виготовлені на основі натуральної сировини з високим ступенем біорозкладу [3].

Технологія видалення забруднень з текстильних виробів має довгу історію. Початок професійним технологіям прання поклала німецька компанія Henkel, яка у 1876 році створила пральний порошок на основі силікату натрію [4]. Основною перевагою даного прального порошку був продаж в зручній упаковці, оскільки раніше засоби для прання продавалися на вагу. Наступне досягнення відбулося в 1907 році, коли з'явився перший пральний порошок для прання в автоматичних пральних машинах – Persil. З того часу відбувся значний розвиток виробництва засобів для прання. Побутові мийні засоби стали набагато ефективнішими. На жаль, побічним ефектом розвитку індустрії побутових мийних засобів є негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей. Саме тому в сучасних умовах, необхідним є впровадження екологічних та безпечних побутових мийних засобів [5, 6].

Хімічна промисловість однією з перших серед різних галузей світової економіки починає розвиток технологій, заснованих на пошуку надійних і безпечних принципів сталого розвитку [7, 8] Виробники побутових мийних засобів

впроваджують заходи використання сучасних екологічних програм, впровадження чистих і безпечних технологій, а також сертифікованої продукції.

Це непросте завдання, оскільки це вимагає значних інвестиційних витрат, пов'язаних з розробкою інноваційних технологій, модернізацією виробничої інфраструктури або встановленням новітнього устаткування. Необхідним є впровадження і застосування національних і міжнародних стандартів, систем управління, а також адаптація виробництва і технологій до ряду правових норм [9, 10].

Сьогодні важко уявити виробництво сучасних побутових мийних засобів без ефективної стратегії, що враховує екологічні аспекти роботи. Вона є важливим елементом у технологіях виробництва побутових мийних засобів, де експлуатаційні та проектні заходи проводяться з урахуванням аспектів, пов'язаних з дослідженням природного середовища. Це дозволяє збалансувати екологічні, економічні, соціальні чинники та дотримання світових стандартів, які використовуються у технологіях виробництва побутових мийних засобів.

Тому метою кваліфікаційної роботи є дослідження технологій виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії. Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- дослідити сучасні тенденції виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії та їх вплив на довкілля;
- проаналізувати теоретичні й експериментальні методи досліджень для перевірки функціональної та екологічної безпеки побутових мийних засобів.

Об'єкт дослідження – технології виробництва побутових мийних засобів.

Предмет – дослідження: побутові мийні засоби за принципами зеленої хімії.

Наукова новизна результатів дослідження полягає у науково обгрунтованому аналізі технологій виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії і створенні концепції комплексного впливу параметрів хіміко-технологічних процесів виробництва побутових мийних засобів на їх властивості.

Практична цінність результатів дослідження – визначено кількісні і якісні показники ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії, що дозволяє покращити якість видалення забруднень з текстильних виробів та екологічну безпеку технологій виробництва побутових мийних засобів.

Таким чином в сучасних умовах підвищення інформованості і відповідальності промисловості за навколишнє середовище і зміни клімату, акцент впровадження принципів зеленої хімії, екологічності у технологіях виробництва побутових мийних засобів набуває першочергового соціально-економічного значення.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ ВИРОБНИЦТВА ПОБУТОВИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ЗА ПРИНЦИПАМИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

1.1 Сучасні тенденції виробництва побутових мийних засобів

Побутові мийні засоби (сухі, рідкі, концентровані, суміші для чищення сантехніки, засоби для виведення плям та інші) користуються попитом в життєдіяльності сучасної людини на одному рівні з продуктами, одягом, предметами інтер'єру.

Виробництво побутових мийних засобів, представлених на ринку України, є дуже різноманітним, але хімічний склад їх доволі однотипний – переважну частку становлять мийні засоби на основі ПАВ [1, 2]. Потреба для виробництва мийних засобів задовольняється з Китаю, Польщі, Німеччини, Туреччини та інших країн. Головним постачальником ПАВ є деякі азійські країни, такі як Корея, Китай, Тайвань, незначні обсяги припадають на Німеччину.

В Україні склалась унікальна ситуація щодо випуску синтетичних мийних засобів: високе мито на ввезення готової продукції і низьке – на ввезення сировини для їх виробництва.

Провідні позиції щодо обсягу виробництва побутових мийних засобів займає компанія Procter & Gamble (близько 23 %). Компанія виготовляє дешеві пральні порошки (Gala, Tide), а також туалетне мило (Shandy, Safeguard і Camay). Слідом за лідером йде компанія Henkel (США – ЄС). Через «Henkel – Україна» з ЄС і СНД експортується широкий спектр продукції під відомими марками Persil, Rex, Perwoll, Pur, Bref, Silan, Losk. На думку експертів, Henkel займає близько 15 % ринку побутової хімії. Проте в масштабах діяльності компанії, світовий об'єм продажів якої складає 17 млрд. доларів, Україна займає не таке важливе місце, як для Procter&Gamble. Частка ринку інших компаній зарубіжних виробників, є незначною: вони поділяють між собою (залежно від регіону) від 5 до 15 %

українського ринку. Це, наприклад, відомі торгівельні марки від британської Unilever (Domestos, Cif), ізраїльської SanoBrunos (понад 15 видів мийних засобів, дезінфекторів Optima), німецької Werner&mertz (пральні і мийні засоби, вибілювачі, Frosch, Emsal). Вітчизняні торгівельні марки складають лише від 1 до 4 % ринку. В Україні виготовляють менше половини необхідної кількості побутових мийних засобів, при тому що рівень споживання залишається одним із найвищих у Європі. З 2015 року споживання побутових мийних засобів в Україні сягнуло 7,5 кг на одну людину на рік, включно з 4,9 кг порошкоподібних, 0,3 кг рідких мийних засобів і 2,3 кг мила.

Базова класифікація засобів побутової хімії містить [11] універсальні засоби; препарати для миття посуду; дезінфікуючі рідини для санвузлів і кухонь; порошки та гелі для прання; речовини для очищення підлог; засоби для чищення дзеркал; засоби, що допомагають боротися зі шкідниками; препарати для видалення забруднень з текстильних виробів.

Застосування сучасних мийних засобів значно зменшує зусилля споживачів і скорочує час, який витрачається на прибирання будинків, квартир, автомобілів, офісних приміщень. Рідкі, пастоподібні і порошкоподібні речовини складаються з ефективних компонентів, які швидко усувають плями різного походження, при цьому не псують зовнішній вигляд меблів, одягу, різних предметів побуту.

За призначенням розрізняють мийні побутові засоби [2, 11]:

- для прання виробів з бавовняної і лляних тканин, шовку, вовни, штучних і синтетичних волокон;
- універсальні;
- для замочування білизни;
- господарсько-побутових потреб;
- спеціального призначення.

Крім того побутові мийні засоби класифікують за агрегатним станом: тверді; рідкі; порошкові; гранульовані; пастоподібні.

Найвища концентрація активних речовин в порошкоподібних засобах. Для їх фасування використовується проста упаковка, що сприяє низькій вартості засобу. Таблетовані мийні засоби не випускаються в Україні і не користуються попитом у споживачів через високу вартість.

Мило – це солі вищих карбонових кислот з включенням лужних або лужноземельних металів. Колір, щільність та інші особливості мила залежать від рецептури і технології виготовлення [2, 13]. Технологічна лінія устаткування при виробництві мила складається з чану для змішування основи і добавок, лінія нагріву, фасування, пакування.

При виготовленні рідкого мила необхідне застосування іонів калію. Ці катіони металу перешкоджають загусанню мила, сприяють нормалізації консистенції протягом усього терміну придатності, запобігають розшаруванню.

Катіони калію використовуються для виробництва рідкого і м'якого мила, а для виробництва кускового мила використовують натрій гідроксид або іони літію, що так само є солями карбонової кислоти. Базові хімічні формули мила наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Базовий хімічний склад мила

Мило	Хімічна формула
Натрію лаурат	$C_{11}H_{23}COONa$
Натрію пальмітат	$C_{15}H_{31}COONa$
Калію пальмітат	$C_{15}H_{31}COOK$
Натрію стеарат	$C_{17}H_{35}COONa$
Калію стеарат	$C_{17}H_{35}COOK$
Натрію олеат	$C_{17}H_{33}COONa$
Калію олеат	$C_{17}H_{33}COOK$

За вмістом жирних кислот (у відсотковому співвідношенні до загального обсягу) у мильній основі мила поділяються на категорії:

ядрове – $\geq 60\%$;

клейове – ≤ 47 %;

півядровое – 30 %.

Кількість жирних кислот – це той фактор, який визначає коефіцієнт прозорості мильної основи. Прозорим, мармуровим мило стає при взаємодії жирних кислот з певними кількостями каніфолі, нафтенових кислот, сорбітолу, кухонної солі, барвників, згущувачів, ароматизаторів, піноутворювачів, консервантів та інших засобів для поліпшення якості мила, надання йому особливих характеристик.

Існує декілька базових хімічних складів, які використовують у виробництві мила, що базуються на взаємодії жирів та олій з лугом. У рецептурах виробники коригують склад компонентів, залежно від призначення та технологій виробництва. Інгредієнти основи туалетного мила [2, 13]:

- вода;
- олеїнова кислота;
- нафтенові кислоти;
- стеаринова;
- пальмітинова;
- каніфоль;
- натрію або калію гідроксид.

Для виготовлення господарського мила використовують: стеаринову кислоту; натрій гідроксид; каніфоль; воду; в окремих випадках кокосову олію.

При виготовленні мила, як відбілюючого або плямовивідного додаються відбілювачі або сода відповідно.

У туалетному милі для м'якості, гарного утворення піни, відсутності сухості шкіри має бути не менше 72 % жирних кислот. Спеціальне мило відрізняється обов'язковою присутністю у складі технічних добавок, які відповідають потребам галузі, для якої воно виготовляється. Господарське має яскраво виражену лужну основу, запах якої не маскується ароматами.

При виготовленні певної марки мила використовуються відповідні барвники та ароматизатори, від якості яких безпосередньо залежить собівартість продукції та безпечність її застосування.

Багатокомпонентні засоби для прання діляться на кілька категорій за складом, що багато в чому залежить від призначення та умов використання. Найбільш відрізняється за складом від решти продукції є порошок на основі мила [5, 6]. Він відноситься до розряду гіпоалергенних засобів, побутових мийних засобів для прання речей немовлят.

У складі інших порошків побутового призначення використовуються більш агресивні компоненти. Рецептūra кожного порошку побутового призначення варіюється відповідно до технологій його застосування: універсальний; автомат для машинного прання; для ручного прання; для сильно забруднених виробів; делікатний догляд за тонкими тканинами; дезінфікуючий; для видалення плям; для кольорових виробів; відбілюючі; дитячі; для жорсткої води; для холодної води.

В основному до складу порошку додають спеціалізовані добавки, які можна поділити на 7 груп:

- ПАР (поверхнево-активні іоногенні і неіоногенні речовини), мило;
- фосфати, сульфати – нормалізатори жорсткості води;
- оптичні відбілювачі – пероксиди, хлор;
- антиресорбенти – антикорозійні речовини;
- ензими, амілази, ліполази, протеази;
- електроліти і комплексоутворювачі
- ароматизатори, віддушки, фталати – вони надають приємну свіжість білизни, маскують хімічні запахи.

Консерванти, антиоксиданти, розчинники – допоміжна група, що збільшує термін придатності засобів, запобігають злежуванню, комкуванню, розшаруванню рідких побутових мийних засобів.

Для антимікробної дії застосовують катіоноактивні ПАР та хлоровмісні сполуки [14, 15]. Дослідники припускають, що ПАР діють на мікроорганізми

специфічно, мають низьку протимікробну активність. Кількість хлоровмісних сполук варіюється в межах 35 % від загального обсягу порошкової маси. Частіше використовуються похідні хлору, такі як хлорамін, цитілпіридиній хлорид, хлоргексидин, алкілди-метил бензил амоній хлорид.

Баластні речовини необхідні для здешевлення продукції. З їх допомогою концентрати доводять до консистенції зручною для побутового використання.

Основне призначення ПАР у рецептурах побутових мийних засобів [3, 5, 6] полягає у видаленні забруднень, усунення запахів органічного походження (поту, продуктів життєдіяльності), зняття з тканин статичної електрики, нормалізації кислотно-лужного балансу води. З урахуванням переваг та недоліків ПАР, впливом на бактерії, грибкові збудники, здоров'я людини та довкілля, збалансовані добавки ПАР з високим ступенем біорозкладу безпечні, ніж агресивні хлорні та антистатичні добавки в чистому вигляді.

У більшості випадків ПАР, які застосовують у виробництві побутових мийних засобів це збалансовані багатокomпонентні склади конкретного призначення.

Незалежно від складу ПАР, до складу побутових мийних засобів вводять електроліти (натрію сульфат або гідрокарбонат) елементи, що підсилюють дію ПАР. Солі сульфатної кислоти – сульфати (натрію, амонію) використовують як наповнювачі та активатори з метою здешевлення вартості засобів. На якість видалення забруднень сульфати не впливають. Натрію сульфат, володіючи електролітичними властивостями, є активатором ПАР. В результаті хімічної взаємодії з позитивними іонами натрію, що утворюються при контакті сульфату з водою, ПАР отримують здатність легше проникати в волокна. Амонію сульфат використовують рідко через його канцерогенну дію.

Фосфати, що містяться в пральних порошках, необхідні для пом'якшення води. Ця дія відбувається в результаті іонної зв'язку компонентів. При низькій жорсткості води ПАР легше проникають в волокна тканини. Однак в усьому світі

впроваджуються заборони та обмеження щодо використання фосфатів у побутових мийних засобах [9, 10].

Альтернативою фосфатам є солі натрію – комплекси. Також для зниження масової частки фосфатів використовуються алюмосилікати натрію – цеоліти. З огляду на те що мийна дія цього компонента значно поступається фосфатам, то для ефективності дії побутових мийних засобів збільшується відсотковий вміст ПАВ. При цьому загальна частка фосфатів, комплексонів, цеолітів становить до 40 % маси мийних засобів.

Антиресорбенти забезпечують найвищу якість видалення забруднень за рахунок того, що вони запобігають повторному осіданню бруду на волокна тканини. Найчастіше у виробництві побутових мийних засобів використовують карбометилцелюлозу або натрію силікат. Загальна частка антиресорбентів у побутових мийних засобах становить до 2 %.

Ензими це органічні речовини, що сприяють розщепленню білкових і жирових забруднень. Як правило, ензиматична композиція мийних побутових засобів складається з ферментів: амілази; ліполази; протеази. Масова частка ензимів від загальної ваги засобу становить до 2%.

Оптичні відбілювачі – це складні люмінесцентні барвники, які глибоко проникають у волокна. Глибоке проникнення оптичних відбілювачів сприяє поглинанню короткохвильового ультрафіолетового світла (жовтого кольору з білих тканин), відбиттю блакитного кольору. Для побутових мийних засобів використовують флуоресцентні відбілювальні похідні від кумарину, бензimidазолу, стильбену. Використовується ця добавка, в кількості, що не перевищує 1% також у виробництві побутових мийних засобів для кольорових тканин. Особливість люмінесцентних барвників полягає в тому, що тканини після фарбування поверхні мають здатність відбивати світло, за рахунок чого тканина виглядає більш яскравою або білою. Фактично ці добавки створюють обман зору, і не беруть участь в очищенні тканин від забруднення.

Ефективними при видаленні забруднень з виробів в гарячій воді є пероксидні відбілювачі. Вони використовуються при виробництві універсальних мийних засобів, для машинного прання, для бавовняних тканин. Активність натрію перборату і перкарбонату найбільш ефективна при температурі води від 60 до 95°C. У лужному середовищі пероксиди окислюються, що сприяє руйнуванню часток бруду, дезінфекції. Вміст цих компонентів може досягати 30 %.

Використовуючи пероксиди в побутових мийних засобах для видалення забруднень при низькій температурі води, до складу необхідно вводити підсилювачі. Найбільш поширена добавка – це тетраацетилетилендіамін. Хімічна взаємодія між пероксидним відбілювачем і підсилювачем починається при 20°C.

Ароматизатори і фталати надають приємні аромати для виробів (морозна свіжість, альпійські луки, білі квіти, ароматерапія). Розрізняють штучні, натуральні, ідентичні натуральним ароматизатори. Для того щоб запах на виробі зберігався якомога довше, до складу побутових мийних засобів вводиться ефір фталевої кислоти – це фталат, що виходить в результаті реакції окислення нафталіну.

В сучасних умовах не всі речовини, що використовуються у виробництві побутових мийних засобів, вивчені повністю. До кінця не зрозуміло їх дію на організм людини та довкілля. До таких складових побутових мийних засобів, без яких можна обійтися, відносяться: антикорозійні речовини; антиоксиданти; гідротропи; консерванти; барвники; розчинники; хлор (у чистому вигляді); піногасники.

1.2 Основні технології виробництва побутових мийних засобів

З розвитком хімічної промисловості асортимент допоміжних речовин до побутових мийних засобів постійно зростає. Сучасні тенденції передбачають впровадження і використання мийних засобів з найменшою кількістю компонентів

на основі органічних складових з мінімізацією шкоди для здоров'я людини та довкілля.

При виборі обладнання для виробництва побутових мийних засобів використовують виробничі лінії для рідких або сухих препаратів.

Останнім часом найбільшим попитом користуються рідкі однорідні засоби для прання і прибирання, які не мають абразивних частинок. Це виробництво практично не завдає шкоди навколишньому середовищу, якщо цех має спеціальні фільтри з установкою, що нейтралізує хімічні леткі сполуки [5, 12].

При виробництві порошкоподібних мийних засобів необхідна менша кількість обладнання, що сприяє низькій вартості препаратів. Однак в процесі виробництва, відбувається сильне запилення, що потребує підвищеного санітарно-епідеміологічного контролю.

Брендові миючі засоби випускаються великими концернами, в їх вартість входять використання товарного знака, фірмової марки товару, що робить їх дорогими. Велика частина даного сегмента українського ринку наповнюється марками засобів, що випускаються великими закордонними концернами. Давно використовується практика випуску імпортованих брендів на вітчизняних виробничих лініях. При необхідності виготовлення якісних побутових мийних засобів, за порівняно низькими цінами, існує тенденція впровадження власної лінійки мийних засобів, залежно від вимог замовників.

Найпростішими видами побутових мийних засобів, з урахуванням технологій їх виробництва, це миловаріння і виробництво пральних порошкоподібних засобів з найменшою кількістю компонентів:

- ПАР;
- запашки;
- оптичний відбілювач.

Рентабельність такого виробництва приблизно на 40 % вище, ніж у цехів з випуску рідких мийних засобів. Собівартість технології виробництва рідких побутових мийних засобів вища, тара для їх зберігання дорожча. Основною

перевагою зростання обсягів використання рідких мийних засобів побутового призначення є відсутність порошкового пилу на виробках, за рахунок відсутності сульфатів.

При виробництві асортименту побутових мийних засобів, необхідно враховувати виробничі потужності обладнання. Кілька різних засобів, що виготовляють на одному обладнанні, дають економію місця і засобів на оренду приміщення, відповідно.

Для монтажу виробничої лінії рідких мийних засобів необхідне приміщення площею не менше 500 м². Для зберігання компонентів і готової продукції потрібно 2 склади. Окремо від складів, на ізольованій від цеху території повинні бути облаштовані: кімната відпочинку персоналу; медичний пункт; їдальня або буфет; підхід до санітарного вузла (туалету, душових кабінок) повинен бути не тільки з цеху, але і з території.

В процесі виробництва побутових мийних засобів відбуваються хімічні реакції окислення, процеси випаровування летких сполук, запилення. Тому рекомендовано розташовувати виробництво далеко за межами житлових масивів.

Для збереження здоров'я працівників і запобігання утворенню вибухонебезпечних сполук необхідні потужні витяжки. Другим рівнем захисту є уловлювачі і фільтри, що відповідають вимогам СЕС. Існують особливі вимоги до облицювання стін і стелі виробничих приміщень. Накопиченню пилу хімічних речовин на стінах протистоять кахель і пластик. Саме ці матеріали застосовуються в якості покриття для підлоги, стін і стель. Забруднення осідають на поверхні облицювання, не проникаючи всередину, що легко видаляється в процесі систематичної вологого прибирання.

Працівники виробничого цеху побутових мийних засобів повинні бути забезпечені одноразовими захисними комбінезонами з нетканого матеріалу, спеціальним взуттям, респіраторами чи іншими захисними засобами дихальних шляхів. Частота проходження обов'язкової медичної комісії (за рахунок

роботодавця) кожні півроку. Її результати фіксуються в особистих медичних книжках працівників.

Технологія виробництва порошкоподібних засобів побутової хімії складається з наступних етапів [13, 16]:

Підготовчий етап полягає в подрібненні інгредієнтів, щоб в кінцевому результаті вийшла однорідна маса. Для цього використовують колоїдний млин.

Основний етап полягає в змішуванні інгредієнтів з рівномірним розподілом активних речовин в масі; сушіння порошоків до певного стану.

Фасування в пластикову тару, упаковка порошоків в картонні коробки, брекетування і обгортання папером або поліетиленом мила.

Сушка порошку відбувається в камері, де потоком теплого повітря частинки піднімаються вгору і просушуються. Тиск повітря в камері 50 атмосфер, необхідна температура варіюється від 250 до 350 °С. Однак така технологія є застарілою, оскільки енерговитрати високі, відбувається запилення виробничого приміщення.

Для зниження запилення виробничого приміщення доцільніше застосовувати технологію кристалізації. В цьому випадку сушильну камеру замінюють низькотемпературні вежі.

При правильному підборі постачальників, закупівлі дорогого сушильного обладнання можна взагалі уникнути, змішуючи сухі компоненти порошку, у відповідності до складеної технологами рецептури.

Найдорожча технологія виробництва порошкоподібних мийних засобів полягає в напиленні на готову суху основу з абразиву і аромату розчинених аніонних ПАР.

Специфіка створення рентабельного виробництва побутових мийних засобів полягає в підборі універсальних ліній для створення мийних, пральних, засобів побутової хімії та засобів особистої гігієни людини. Типова лінія виробництва побутових мийних засобів наведена на рисунку 1.1.



Рисунок 1.1 – Типова лінія виробництва побутових мийних засобів

Навіть при використанні однієї лінії для виготовлення різнопланового асортимента побутових мийних засобів. Необхідно наступне обладнання [16, 17]:

- універсальні змішувачі;
- вакуумні камери;
- гомогенізатори
- ємності;
- дозатори;
- ваги;
- міксери;
- насоси;
- накопичувачі;
- розподільні, фасувальні, пакувальні лінії.

Слід враховувати, що обсяг тари для фасування потребує встановлення декількох виробничих ліній. Їх кількість залежить від асортименту обсягів тари, обраної для зручності споживача.

Чим сучасніше обладнання, тим буде більшим вихід продукції. Однак, окупність виробництва багато в чому залежить від упаковки та маркетингової стратегії.

Для відкриття виробництва побудових мийних засобів необхідно зареєструвати та краще вибрати форму звітності та управління ТОВ [9, 10]. З огляду на великі виробничі площі та необхідність закупівлі сировини у великих виробників, для яких передбачено нарахування ПДВ, форма оподаткування загальна, незважаючи на те, що належить підприємство до малого бізнесу. Додатковий бонус, при виборі загальної форми оподаткування, полягає в пошуку точок збуту. Дистриб'юторами можуть стати, як невеликі торгові точки з ліцензією на торгівлю побутовою хімією, так і великі торгові мережі. Основний маркетинговий хід, при продажах порошків – це акцент на їх ефективність і безпеку. При рекламі засобів особистої гігієни слід врахувати бажання споживачів до натуральних складових – відварів трав, насичених полікислот і ефірних олій. На упаковках краще не вказувати незрозумілих споживачам хімічних формул і специфічних назв. Вони, як правило, відлякують потенційних покупців.

З огляду на витрати на оренду приміщення, його ремонт або модернізацію старого виробництва, закупівлю сучасного обладнання та першої партії сировини (на місяць), оснащення складів, наймання персоналу, укладання договорів з транспортною компанією, необхідно від 2 до 5 мільйонів гривень для запуску заводу з виробничою площею в 550 м². Чим складніше технологія, тим більше штат компанії. З огляду на консерватизм споживачів, які користуються засобами давно відомих марок, розраховувати на швидкий стабільний дохід – це невиправдана самовпевненість. Ім'я необхідно заробити. Виходячи з цього, до фонду заробітної плати необхідно відкласти суму, відповідну піврічному окладу трудового колективу. Починати бізнес по франшизі простіше, тільки розвивати виробництво доведеться відповідно до правил статуту. Нестабільність внутрішньої економічної політики при роботі під патронатом може негативно позначитися на майбуття підприємства, особливо, якщо постачанням сировини буде займатися франчайзер. У договорі має бути прописана місцева валюта, а не долари або євро, що при черговому стрибку міжнародної валюти може призвести до банкрутства нового

виробництва. Середній термін окупності виробництва побутових мийних засобів від 4 до 5 років [18, 19].

В усьому світі протягом 30 років впроваджують концепцію зеленої хімії. Зелена хімія – це розробка хімічних продуктів і процесів, які зменшують або виключають використання або виробництво небезпечних речовин. Концепція заснована на кількох ключових положеннях [20, 21]:

- запобігає забрудненню на молекулярному рівні;
- є філософією, яка поширюється на всі галузі хімічної інженерії;
- використовує інноваційні наукові рішення для розгляду реальних екологічних проблем;
- призводить до зменшення джерел забруднення і запобігає їх утворення в різних технологічних процесах.

З урахуванням перерахованих вище положень зеленої хімії основним світовим виробником побутових мийних засобів за концепцією зеленої хімії є міжнародна група компаній PCC [22]. Протягом багатьох років PCC Group встановлює стандарти в області ефективного планування виробничих процесів і використання сучасних технологій. Зіткнувшись з викликом, пов'язаних зі стійким виробництвом і споживанням [7, 8], одним з пріоритетів PCC Group, які пов'язані з розвитком асортименту продукції, є створення продукції відповідно до тренду зеленої хімії. В епоху підвищення інформованості і відповідальності промисловості за навколишнє середовище і зміни клімату, акцент на зелене, екологічне виробництво, стає більш важливим, ніж коли-небудь раніше. PCC Group, беручи участь в зеленій трансформації світової хімічної промисловості, розробляє для споживачів новий сегмент продукції під назвою Greenline[®]. Така продукція відповідає потребам багатьох компаній, що працюють в різних галузях промисловості. PCC Group визначила ключові аспекти сталого виробництва хімічних продуктів на своїх підприємствах. Найважливішими з них є:

- скорочення промислових відходів;
- планування та впровадження виробничих процесів при максимальному

зниженні кількості шкідливих речовин;

- розробка продуктів з урахуванням їх біорозкладу і викидів;
- використання сировини з відновлюваних джерел;
- обмеження використання розчинників та інших шкідливих речовин;
- використання енергозберігаючих технологій.

Великий і різноманітний асортимент продукції серії GREENLINE® дозволяє PCC Group займати лідируючі позиції і в категорії сталого виробництва. Поширеними ПАР, які входять до складу побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії є:

- ROKAcet KO300G (PEG-7 Glyceryl Cocoate) – неіоногенна ПАР з найменуванням INCI: PEG-7 Glyceryl;

- ROKAmid KAD (Cocamide DEA) – неіоногенна ПАР з назвою INCI: Cocamide DEA;

- ROSULfan®D (Sodium salt of decyl alcohol) – аніонна ПАР з групи алкілсульфатів, є натрієвої сіллю алкілсульфатів;

- EXOdet B – суміш неіонногенного ПАР типу алкоксильорованного спирту.

Створюючи екологічну, зелену хімію і просуваючи свої ідеї в хімічній промисловості, PCC Group реалізує і активно бере участь в ряді ініціатив і організацій в рамках корпоративної соціальної відповідальності. Зокрема, Ecovadis, Responsible care, хімічний кластер, Zielona chemia, UN Global Compact, CDP.

1.3 Переваги впровадження принципів зеленої хімії у виробництві мийних засобів побутового призначення

Основними перевагами при розробці побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії є безпечне очищення, можливість рециклінгу і зниження навантаження на навколишнє середовище та здоров'я споживачів.

Більшість таких засобів мають надійне Екомаркування 1 ТИПУ, що означає перевірку продуктів на основі аналізу життєвого циклу і критичних стадій з точки

зору впливу на природу і здоров'я людини: сировина, виробництво, упаковка, транспортування, зберігання, експлуатація, утилізація [9, 10]. Це сприяє високій якості, ефективності побутових мийних засобів та їх повній безпеці для людей, тварин і навколишнього середовища. А також забезпечує піклування про навколишнє середовище, соціальну і екологічну відповідальність. Приклади екологічного маркування побутових мийних засобів в світі наведено на рисунку 1.2.



Рисунок 1.2 – Приклади екологічного маркування побутових мийних засобів в світі

Згідно з ISO 14024 екологічні твердження про переваги побутових мийних засобів можуть бути подані у формі: – знаку екологічного маркування, що належить на законних правах органу з оцінки відповідності (під знаком екологічного маркування обов'язково має бути зазначений номер екологічного сертифіката); – фраз, які вказують на певну екологічну перевагу об'єкта

сертифікації, валідованих органом сертифікації. Екологічна сертифікація та маркування є орієнтиром для споживачів, які прагнуть використовувати якісну й безпечну продукцію, що відповідає їх потребам. Навіть у період економічних спадів такий споживач не буде жертвувати якістю та безпекою. Кількість таких людей з року в рік збільшується.

Програми екологічного маркування функціонують у більш ніж 50 країнах світу. Близько 80 % з існуючих екомаркувань об'єднані в GEN (The Global Ecolabelling Network, GEN) – Всесвітню Глобальну Мережу Екомаркування. Її метою є поширення інформації щодо значення і переваг застосування екомаркування, а також забезпечення їх взаємного визнання [10, 23].

Безпідставне застосування екологічного маркування на етикетці, рекламних матеріалах у ЗМІ, зокрема у формі тверджень як: «еко», «екологічний», «натуральний», «дружній до природи», «екологічно безпечний», «зелений», «екологічно чистий» та подібні є неправомірними і вводять споживачів в оману.

В Україні екологічні критерії розробляються робочими групами, створеними національним технічним комітетом стандартизації ТК 82 «Охорона довкілля». Система екологічної сертифікації та маркування в Україні згідно з ISO 14024 (знак екологічного маркування «зелений журавлик») наведена на рисунку 1.3.

До складу робочих груп залучаються провідні експерти галузі, технологи, екологи. Перша редакція розробленого стандарту проходить публічне обговорення. Після цього вона доопрацьовується та виноситься на розгляд Координаційної ради з екологічного маркування. Рішення про схвалення стандарту приймається простою більшістю голосів членів Координаційної ради. Після схвалення, екологічні критерії впроваджуються як стандарт системи екологічної сертифікації та маркування згідно з наказом про прийняття.



Рисунок 1.3 – Система екологічної сертифікації та маркування в Україні згідно з ISO 14024

Переважно такі стандарти розробляють шляхом гармонізації з екологічними критеріями європейських регіональних програм екологічного маркування, тобто програми ЄС (Ecolabel EU), північних країн Європи (Nordic Swan) або інших сертифікаційних систем, що мають міжнародне визнання. У цілому український ринок екопродукції не задовольняє споживчий попит. Винятком є побутові мийні засоби різних типів, що представлені в асортименті екологічно сертифікованої продукції, переважно за доступною ціною. Імпортовані товари постачаються переважно з країн Європи й суттєво дорожчі у порівнянні з продукцією українських виробників.

Сертифіковані побутові мийні засоби, створені на основі рослинних компонентів натурального походження, призначені для щоденного застосування, зберігають чисте повітря в приміщенні. Джерела забруднення повітря в звичайних засобах побутової хімії – сильні хімічні кислоти і пари хлору. У побутових мийних засобах за принципами зеленої хімії вони відсутні. А тому повітря в приміщеннях залишається чистим, це сприяє сприятливому клімату в приміщеннях. Крім того хлор, є причиною захворювань серцево-судинної системи, сприяє виникненню

атеросклерозу, анемії, гіпертонії, алергічних реакцій. Хлор руйнує білки, негативно впливає на шкіру і волосся, підвищує ризик захворювання на рак.

Фосфати або фосфонати застосовують в звичайних мийних засобах з метою пом'якшення води. Адже саме в м'якій воді текстильні вироби відпираються набагато краще. Наявність фосфатних добавок призводить до значного посилення токсичних властивостей аніонних ПАР. Такі речовини викликають алергію, дуже довго розчиняються у воді. Наприклад, щоб повністю виполоскати фосфати або фосфонати з текстильних виробів (при половинному завантаженні пральної машини) необхідно провести від 10 до 12 циклів полоскання. За рахунок складнощів з полосканням вони сприяють накопиченню токсичних речовин в волокнах тканин, підсилюють проникнення ПАР через шкіру і призводять до посиленого знежирення шкірних покривів і навіть порушення властивостей крові. Це призводить до зміни фізико-хімічних властивостей крові і порушення імунітету. До того ж, ці речовини є загрозою для навколишнього середовища. Потрапляючи в водойми, вони сприяють посиленому утворенню синьо-зелених водоростей, які, в свою чергу, небезпечно порушують крихкий екологічний баланс водойм. Продукти їх життєдіяльності можуть негативно позначатися на здоров'ї людей.

Побутові мийні засоби за принципами зеленої хімії не містять хлору, фосфатів, парабенів і SLS. Такі засоби ефективні завдяки тому, що до складу входять натуральні кислоти: лимонна, виноградна, молочна, екстракти імбиру і бамбука. До складу також входять інші компоненти природного походження, безпечні для навколишнього середовища, людини і тварин. Усі засоби на основі біорозкладних компонентів. Вони не забруднюють навколишнє середовище, не впливають на діяльність живих організмів, не накопичуються в воді та ґрунті.

Крім того, у септичних установках містяться бактерії, які переробляють органічні відходи. Побутові мийні засоби за принципами зеленої хімії не містять хлору та інших речовин, що викликають загибель бактерій.

Право маркувати продукцію знаком екологічного маркування «Зелений журавлик» може отримати виробник, продукція якого пройшла екологічну

сертифікацію відповідно до вимог міжнародного екологічного стандарту ISO 14024:2018. В Україні застосування екологічного маркування дозволено виключно щодо екологічно сертифікованої продукції. Дана норма є вимогою Технічного регламенту про екологічне маркування, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України в 2011 році. Такий підхід відповідає праву ЄС і дозволяє здійснювати ідентифікацію продукції з поліпшеними характеристиками щодо впливу на стан навколишнього середовища і здоров'я людини.

Оцінка всіх побутових мийних засобів, здійснюється на основі екологічних критеріїв (тобто екологічних стандартів на певну категорію продукції). Екологічні критерії встановлюють кількісні та якісні показники до сировини і інгредієнтів, екологічних характеристик виробництва, готової продукції, транспортуванні і упаковці (споживчій тарі). Екологічні критерії в Україні розробляються на основі європейських з урахуванням кращої виробничої практики в галузі, з урахуванням власних вимог щодо якості та безпеки продукції, які перевершують вимоги державних норм.

Оскільки екологічні критерії української програми екологічного маркування адаптовані до екологічних критеріїв програми «Ecolabel EU», можна з упевненістю заявляти про еквівалентність значення української та європейської екологічного маркування. За даними [12, 23] на початок грудня 2015 року 56 компаній є власниками 87 діючих сертифікатів на свої товари і послуги. З отриманих у 2015 році 57 заявок було видано 19 сертифікатів. Решта підприємств не відповідають до вимог екологічних критеріїв. Деякі з них на даному етапі здійснюють коригувальні дії, наприклад, переглядають склади побутових мийних засобів. В Україні екологічну сертифікацію пройшли окремі лінії продукції не багатьох компаній-виробників, серед яких є ТОВ «Компанія» АЛДІ » (ТМ «Alles GUT!»), Delamark. Також на українському ринку присутні побутові мийні засоби європейських виробників, сертифіковані відповідно до ISO 14024:2018, з екологічним маркуванням «Ecolabel EU».

Екологічно сертифіковані побутові мийні засоби підтвердили свою відповідність вимогам екологічних критеріїв відповідно до ISO 14024. Такі засоби не містять токсичних речовин за фазами ризику для здоров'я людини відповідно до європейських норм. Склад побутових мийних засобів більше ніж на 80 % складається з натуральних (олеохімічних) речовин, що обумовлює мінімальний рівень загальної токсичності відповідно до вимог екологічних критеріїв. Також в складі побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії відсутні запашки, що містять алергени, леткі органічні сполуки (точка кипіння яких не менше 150 °C), не містять фосфор з'єднання (в т.ч. фосфати, фосфонати), цеоліти. Такі мийні засоби підлягають біодеградації в водному середовищі більше ніж на 80 %.

Поліпшені екологічні характеристики виробництва, підтверджено економією енергетичних ресурсів, раціональним управлінням водними ресурсами та відходами виробництва на основі сучасних зелених технологій більш чистого виробництва.

Слід звернути увагу на суттєві відмінності безфосфатних мийних засобів від побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії [5, 6]. Безфосфатні – це всього лише одна з характеристик складу побутових мийних засобів. Як правило, її застосовують для залучення уваги покупця. У таких побутових мийних засобах можуть бути в складі, наприклад, фосфонати, які, по суті, є аналогом фосфатів, або високотоксичні речовини, ПАР, алергени, і т.п., потенційно небезпечні для здоров'я споживачів і навколишнього середовища. Екологічна сертифікація та маркування є гарантією того, що побутові мийні засоби пройшли комплексну оцінку (складу, виробництва і упаковки) відповідно до вимог міжнародного екологічного стандарту. Експертна оцінка дозволяє скласти висновок про переваги екологічно сертифікованих побутових мийних засобів щодо продукції аналогічного функціонального призначення, яке відповідає загальнообов'язковим державним нормам.

Таким чином при виробництві побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії, відповідно до екологічних умов, обмежено застосування 168 хімічних

речовин за рівнем токсичності і біологічного розкладання, заборонено застосування 289 речовин за фазами ризику для навколишнього середовища і здоров'я людини, а також 26 ароматичних речовин, що містять алергени. Причому все це – понад українських державних норм. Що власне і визначає поліпшені показники якості і безпеки побутових мийних засобів.

В процесі створення побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії виробники повинні керуватися виключно вимогами стандарту щодо складу і технології виробництва.

Нажаль, у відповідь на попит споживачів на побутові мийні засоби за принципами зеленої хімії, деякі недобросовісні виробники використовують екологічні маркування декларативного характеру – такі як «екологічно чистий», «екологічний» або «еко продукт». Це є прямим порушенням ряду нормативно-правових актів: технічного регламенту про екологічного маркування, Закону України «Про захист прав споживача», а також антимонопольного законодавства. Ще одна хитрість – це застосування в назві торгової марки продукту слова «зелений» [9, 10, 23].

Тому, споживачеві в Україні необхідно орієнтуватися на знак екологічного маркування «Зелений журавлик», а в сумнівних випадках – вимагати у продавця екологічний сертифікат. Раніше державний нагляд за дотриманням правил маркування та реклами продукції знаходився в компетенції Держспоживінспекції України. У зв'язку з черговою адміністративною реформою, цей орган державного нагляду був скасований, а замість нього створено новий – Державна служба України з питань безпеки продуктів і захисту прав споживачів. Певним чином забезпечувати дотримання правил застосування маркування, що вказує на екологічні переваги побутових мийних засобів, може Антимонопольний комітет України [18, 23]. Кожен виробник, який виявив прояви недобросовісної конкуренції, в т.ч. шляхом поширення інформації, що вводить в оману (наприклад, про екологічні характеристики або переваги продукції конкурента), може звернутися в Антимонопольний комітет України з проханням про захист від

недобросовісної конкуренції. Керуючись чинним законодавством, Антимонопольний комітет України вивчає матеріали, що підтверджують документацію підприємства, і, в разі необхідності, проводить розслідування або перевірки. Відповідальність за порушення законодавства про захист економічної конкуренції передбачена розділом VIII Закону України «Про захист економічної конкуренції». Поширення інформації, що вводить в оману, передбачає штрафні санкції в розмірі до 30 % доходу за останній звітний рік, що передував року, в якому накладається штраф. Важливо сприяти запобіганню недобросовісної конкуренції шляхом інформування споживача про те, що екологічне або органічне маркування є не просто рекламним ходом, а результатом успішного проходження добровільної сертифікації і відповідності вимогам діючих стандартів, сталого розвитку виробництва.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика об'єктів дослідження

Основні вимоги, особливості технологій виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії та ефективність дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії визначено відповідно до вимог СОУ ОЕМ 08.002.12.065:2016 Мийні засоби та засоби для чищення. Екологічні критерії оцінювання життєвого циклу за схемою сертифікації згідно з ISO 14024.

Експериментальні дослідження проведено для дослідних зразків побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії (пральний порошок та гель для прання): Ariel, Persil Universal, Лотос Біо+, Amway Home SA8, DeLaMark Universal. Характеристики побутових мийних засобів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики побутових мийних засобів

Назва засобу, виробник	Зовнішній вигляд пакування	Призначення	Вартість 1 кг (л), грн
1	2	3	4
Пральний порошок Ariel Procter&Gamble, США		для автоматичного та ручного прання всіх видів текстильних виробів, крім виробів з вовни та шовку	від 70 до 90
Пральний порошок Persil Henkel, Німеччина		для автоматичного прання всіх видів текстильних виробів	від 91 до 105

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
<p>Пральний порошок Лотос Біо+ Вінницяпобутхім, Україна</p>		<p>для автоматичного та ручного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 48 до 75</p>
<p>Пральний порошок Amway Home SA8 Amway, США</p>		<p>для універсального прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 315 до 375</p>
<p>Пральний порошок DeLaMark Universal DeLaMark, Україна</p>		<p>для екологічного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 97 до 132</p>
<p>Гель для прання Ariel Procter&Gamble, США</p>		<p>для автоматичного та ручного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 113 до 273</p>
<p>Гель для прання Persil Henkel, Німеччина</p>		<p>для автоматичного та ручного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 200 до 216</p>
<p>Гель для прання Amway Home SA8 Amway, США</p>		<p>для екологічного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 618 до 660</p>
<p>Гель для прання DeLaMark Universal DeLaMark, Україна</p>		<p>для екологічного прання всіх видів текстильних виробів</p>	<p>від 109 до 136</p>

Відповідно до таблиці 2.1 обрані побутові мийні засоби мають однакове призначення. Гелі для прання мають більшу вартість ніж пральні порошки за рахунок технології виробництва.

Завдання роботи вирішувалися з використанням традиційних і сучасних теоретичних та експериментальних методів дослідження, а також методик визначених державними стандартами.

2.2 Методи та методики визначення показників ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії

2.2.1 Метод визначення концентрації водневих іонів рН

Визначення концентрації водневих іонів рН дослідних зразків побутових мийних засобів здійснено за допомогою рН-метра СТ-6020 відповідно до ДСТУ 2972:2010 «Засоби мийні синтетичні. Загальні технічні вимоги та методи випробування» [24, 25]. Це рН-метр з електронним термометром для проведення точних вимірювань рН розчину при різних температурах. Прилад має водонепроникний корпус, рідкокристалічний дисплей і змінний хлорсрібний електрод з високою швидкістю відгуку.

Для проведення якісних вимірювань рН-метр потребує періодичного калібрування розчинами стандарт-титрів. Прилад має вбудовані функції автовідключення, збереження результатів вимірювань і індикації розрядки акумулятора. В комплекті до рН-метру СТ-6020 додається захисний ковпачок, для зберігання електрода в розчині з рН 4,01 або в розчині KCL. У заводських умовах прилад відкалібрований за трьома точкам з використанням буферних розчинів з рН 4,01; 6,86; 9.1. В комплект входять зразки буферних розчинів для калібрування рН-метра в процесі роботи. За рахунок автоматичного калібрування нівелюється вплив людського фактора на точність вимірювань приладу. Калібрування за трьома точкам дозволяє з однаковою точністю проводити вимірювання в розчинах з будь-

яким значенням рН. Технічні характеристики рН-метру СТ-6020 наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики рН-метру СТ-6020

Зовнішній вигляд	Показник	Значення
	Діапазон вимірювань	від 0 до 14
	Температура вимірювання	від 0 до 50 °С
	Точність вимірювання	±0,1 рН
	Тип батареї	4x1,5 В
	Термін служби батареї	500 год
	Дисплей	LCD 20 мм x 27 мм
	Габарити	185x38x35 мм
	Маса	82 г

Для визначення концентрації водневих іонів рН готують лабораторну пробу зразка мийного засобу. Метод приготування і концентрацію розчину проби зазначено у стандарті ДСТУ 2972:2010 «Засоби мийні синтетичні. Загальні технічні вимоги та методи випробування».

Прилад калібрують згідно з інструкціями виробника, використовуючи два стандартних буферних розчини, з температурою 20 °С. Під час вимірювань температура електродів, води для промивання і стандартних буферних розчинів повинна бути в межах 20 ± 1 °С і не відрізнятися більше як на 1 °С.

Після калібрування приладу електроди промивають водою, а потім дослідним розчином. Перемішують дослідний розчин, наливають достатню кількість у мірну посудину і занурюють у неї електроди. Після того, як показники іонометра (рН-метра) будуть стабільними протягом 1 хв, знімають дані.

Повторюють вимірювання для нового зразка дослідного розчину. Якщо результат другого вимірювання різниться від першого на 0,1 од. чи більше,

проводять третє вимірювання. Якщо результат третього вимірювання також не дозволяє зробити висновок про величину рН, повторюють весь аналіз, включаючи калібрування. Середнє значення заокруглюють до 0,1 од. рН. Результати виражають в одиницях рН при температурі 20 °С.

2.2.2 Визначення піноутворювальної здатності мийних засобів методом Росса-Майлса

Піноутворювальну здатність мийних засобів визначено за допомогою методу Росса-Майлса відповідно до ДСТУ ISO 696:2005 [26, 27]. Сутність методу полягає у визначенні висоти стовпа піни, яка утворюється при вільному падінні 200 см³ водного розчину дослідного засобу з висоти 900 мм на поверхню такого самого розчину.

Від кожної одиниці транспортної тари беруть по одній упаковці (споживчої тари), загальною кількістю не менше дев'яти. Складове відібраних упаковок з'єднують разом, добре перемішують і скорочують до отримання середньої проби масою 1 кг.

З'єднану пробу порошкоподібних мийних засобів скорочують методом квартування. Отриману середню пробу встановлюють у чисту суху скляну банку з притертою пробкою або в іншу ємкість, що герметично закривається. На банку з середньою пробкою наклеюють етикетку з вказівкою таких даних: найменування мийного засобу; найменування підприємства-виробника або його товарного знака; зазначення нормативно-технічного документа на конкретну продукцію; дату виготовлення; номера партії; дати та місця відбору проб; прізвищ і підписів осіб, які відібрали пробу.

Для приготування води жорсткістю 5,35 мг·екв/дм³ наважки сірководнистого магнею масою 0,107 г і хлористого кальцію масою 0,194 г (у перерахунку на безводні солі), взяті з похибкою не більше 0,0002 г, розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі місткістю 1000 см³; доливаючи воду, доводять об'єм розчину до

позначки і добре перемішують. Для взяття наважок із застосуванням безводних солей необхідно проводити відповідний перерахунок.

Наважку мийного засобу масою 5 г для порошкоподібних і рідких мийних засобів, взяту з похибкою не більше 0,01 г, переносять до хімічної склянки, розчиняють в 50 см³ жорсткої води, змішують до повного розчинення засобу. Розчинення порошкоподібних та рідких мийних засобів здійснюють при нагріванні до 60±5 °С. Отриманий розчин переливають до колби або циліндра, доводять жорсткою водою до об'єму 1000 см³ та перемішують, уникаючи піноутворення.

Приготування розчину проводять при температурі випробування з допустимим відхиленням ±5°С. Для кожного випробування потрібно готувати не менше 2 дм³ розчину. Розчин готують не пізніше, ніж за 30 хв. і не раніше, ніж за 2 год. до випробування.

Для дослідних випробувань допускається проводити визначення піноутворювальної здатності в інтервалі температур від 25°С до 90°С при концентраціях розчинів від 0,1 до 10 г/л та жорсткості води від 0,01 до 7,14 мг·екв/л. Схематичне зображення приладу Росса-Майлса наведено на рисунку 2.1.

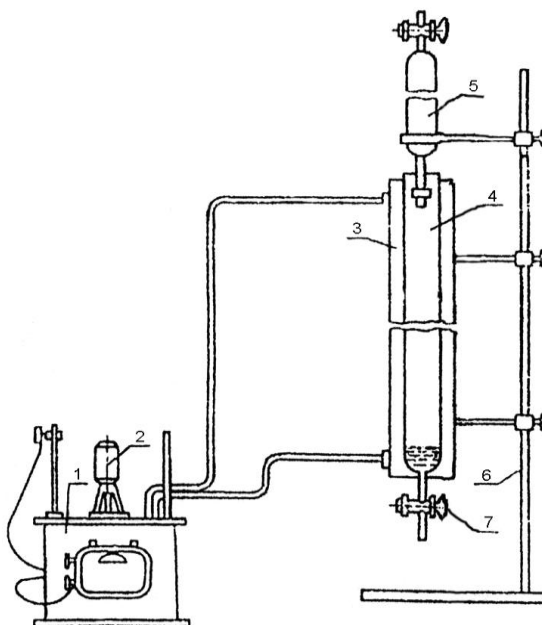


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення приладу Росса-Майлса

Для визначення піноутворювальної здатності розчинів водяну сорочку 3 з'єднують з термостатом 1, включають термостат і доводять температуру рідини в

сорочці до заданої. Одночасно 300 см³ досліджувального розчину доводять до температури випробування (50±2 °С). Із цієї кількості беруть 50 см³ розчину, заливають у мірний циліндр 4 по стінці так, щоб не утворилася піна. Через 10 хвилин за допомогою гумової груші або насоса вводять у піпетку 5 випробувальний розчин в об'ємі 200 см³ так, щоб не утворилася піна. Піпетку з розчином закріплюють у штативі 6 так, щоб її вихідний отвір знаходився на відстані 900 мм від рівня рідини в циліндрі та забезпечував потрапляння струменя до центра рідини. Потім відкривають кран піпетки. Після витікання розчину із піпетки вмикають секундомір і вимірюють висоту стовпа піни, що утворилася, в міліметрах H_0 . Далі через 5 хв вимірюють висоту стовпа піни, що утворилася, в міліметрах H_5 . Якщо рівень стовпа піни має нерівну поверхню, то за висоту стовпа приймають середнє арифметичне вимірів максимальної та мінімальної висот піни. Перед кожним новим визначенням трубку 4 промивають дистильованою водою. Піноутворювальну здатність розчину виражають за допомогою висоти стовпа піни, H , мм.

Різниця між діаметром трубок окремих приладів здійснює вплив на висоту стовпа піни, що утворилася. Тому для кожного приладу необхідно встановити поправковий коефіцієнт, за допомогою якого перераховують усі отримані при вимірах значення, які відповідають висоті стовпа піни, точно виміряної приладом з внутрішнім діаметром трубки 50 мм.

Поправковий коефіцієнт визначають за формулою 2.1:

$$K = \frac{D_1^2}{2500}, \quad (2.1)$$

де D_1 – фактичний внутрішній діаметр випробувального приладу, мм;

2500 = 50² – квадрат внутрішнього діаметра трубки стандартного приладу.

Пінотворну здатність (H_0 та H_5) у міліметрах визначають за формулами 2.2, 2.3:

$$H_0 = H_{0\text{вим}} \cdot K \quad (2.2)$$

де $H_{0\text{вим}}$ – початкова висота стовпа піни, яку виміряли приладом, мм;

$$H_5 = H_{\text{сам}} \cdot K \quad (2.3)$$

де $H_{5\text{вим}}$ – висота стовпа піни після 5 хв., яку виміряли приладом, мм.

За кінцевий результат випробувань приймають середнє арифметичне трьох паралельних визначень, допустиме розходження між якими для початкової висоти стовпа піни не повинно перевищувати 10 мм.

2.2.3 Методика визначення масової частки пилу в порошкоподібних мийних засобах

Визначення масової частки пилу в порошкоподібних мийних засобах проведено відповідно ДСТУ 2972:2010. Сутність методу полягає в тому, що при висипанні наважки порошку з воронки через похилий жолоб і перехідник в розташовану під ним мішень, пил, що знаходиться в ньому, переходить у завислий стан, змінює траєкторію руху і не попадає в мішень. Зібрані зі стінок і дна циліндра частинки, що не попали в мішень, зважуються, таким чином характеризується показник – склад пилу [25]. Його діапазон зміни від 0 до 10 %. Згідно з вимогами ДСТУ 2972:2010, за показниками безпеки використання порошкоподібних пральних засобів показник масової частки пилу не повинен перевищувати 5 %. Враховуючи, що норма показника масової частки пилу може змінюватися в залежності від вологості порошку, випробовування проводяться з пральними порошками при відповідних вологості та температури повітря.

Установка для визначення вмісту пилу в пральних порошках складається (рисунок 2.2) з циліндра 3 (камери для осаджування пилу) з перехідником 4, підставки 1 і мішені 2, завантажувальної воронки 6 похилого жолоба 5, встановленого на віброструшувачі 7. Вся конструкція приладу жорстко фіксується на технологічному столі 8.

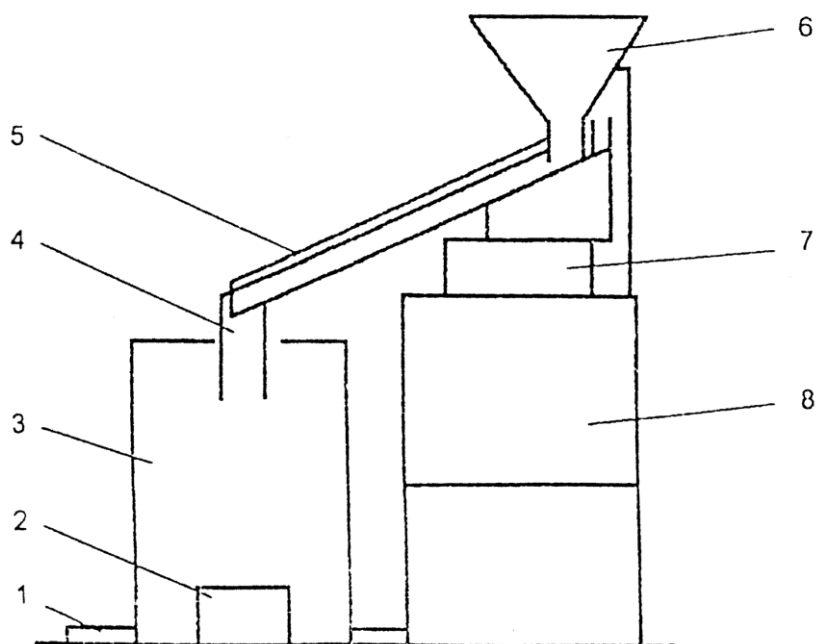


Рисунок 2.2 – Схема установки для визначення вмісту пилу в пральних порошках

Перед випробуванням зважують поліетиленову плівку на лабораторних вагах з точністю до десятої частки грама, розміщують її на дні циліндра. На плівку встановлюють мішень.

Пробу порошкоподібного прального засобу масою 500 г засипають у завантажувальну воронку, попередньо закривши отвір заслінкою. Кут нахилу жолоба складає 25° . Суміщають встановлену пробу з технічним столиком так, щоб кінець жолоба ввійшов усередину перехідника. Пристрій готовий до роботи.

Включаючи віброструшувач, відкривають заслінку і одночасно виключають секундомір. Порошок з завантажувальної воронки, проходячи через жолоб, що вібрає, попадає у перехідник і мішень. Після повного висипання порошку залишки його змітають з жолоба і перехідника в мішень. Час висипання порошку в мішень не повинен перевищувати 5 хв. Якщо час перевищує 5 хв., а це буває, коли порошок не відповідає достатній сипучості, дослідження повторюють, збільшуючи кути нахилу жолоба або змінюючи амплітуду коливання віброструшувача. Час висипання порошку в циліндр є додатковою характеристикою його сипучості.

Після висипання порошку вимикають віброструшувач, швидко змітаючи

його з воронки та жолоба у перехідник за допомогою щітки, витримують 3 хв. для осідання пилу, легким постукуванням по циліндру рукою видаляють пил, що осів на стінки циліндра. Витримують ще 2 хв. Циліндричну частину піднімають, обмітають щіткою зовнішні стінки і верхній зріз мішені так, щоб пил попав на поліетиленову плівку, потім виймають мішень, обережно достають плівку з пилом, складають її, щоб не було втрат, і зважують.

Результати зважувань в грамах записують з точністю до першого десяткового знака. Дослід повторюють двічі.

Масову частку пилу A , % визначають за формулою 2.4:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{500} \cdot 100, \quad (2.4)$$

де m_1 – маса поліетиленової плівки, г;

m_2 – маса поліетиленової плівки з пилом, г.

За кінцевий результат дослідження приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень, відносно значення відхилення між якими не перевищує значення допустимого відхилення, рівного 0,4 %.

2.3 Визначення мийної дії дослідних зразків побутових мийних засобів

Визначення мийної дії зразків (МД, %) побутових мийних засобів проведено оптичним методом, який базується на вимірюванні коефіцієнтів відбиття від вихідних, забруднених та випраних у побутових мийних засобах зразків тканин [28, 29].

Для підготовки забруднених зразків вирізали зразки тканини розміром 5 см × 30 см, після чого піддавали їх обробці комплексним забрудненням, що містить сажу і жирові речовини [30].

Тривалість обробки зразків тканини складала 10 хвилин при перемішуванні. Після чого забруднені зразки віджимали між шарами фільтрувального паперу,

підсушували при кімнатній температурі, потім поміщали до сушильної шафи на 1 год. при температурі 60°C. Забруднені зразки використано для визначення мийної дії побутових мийних засобів.

Прання зразків тканини проводили у водних розчинах побутових мийних засобів. Модуль ванни 10, тривалість обробки 5 хв, температура прання 40°C, віджим 700 об/хв. Після прання зразки тканини підсушували при кімнатній температурі. Характеристика тканин наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика зразків тканини

Найменування тканини	Ширина, см	Основа, Уток		Переплетення	Поверхнева густина, г/м ²
		текс	хімічний склад		
Бавовняна тканина	150±5	30	C ₆ H ₁₀ O ₅ , 100 % бавовна	полотняне	180

Для вимірювань коефіцієнтів відбиття використано прилад ФОУ – 42 [28, 29]. За рівнянням Кубелки – Мунка визначено мийну дію побутових мийних засобів (МД, %)

$$МЗ = \frac{(K/S)_3 - (K/S)_{вд}}{(K/S)_3 - (K/S)_0}, \quad (2.5)$$

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.6)$$

де R – інтенсивність відбиття монохроматичного світла від зразків;

K – коефіцієнт відбиття;

S – коефіцієнт розсіювання світла;

Індекси: 3 – брудний зразок тканини до миття; М – випраний зразок тканини після забруднення, 0 – вихідний, необроблений зразок.

2.4 Лабораторне визначення стійкості зразків тканин до стирання

Для визначення стійкості зразків тканин до стирання використовували характеристику довговічності – число циклів стирання до утворення дірок [31, 32]. Для визначення стійкості зразків тканини до стирання в лабораторних умовах використовували прилад ІТ-3М-1 ДСТУ ISO 4312:2005. Зовнішнє та схематичне зображення приладу ІТ-3М-1 наведено на рисунку 2.3.

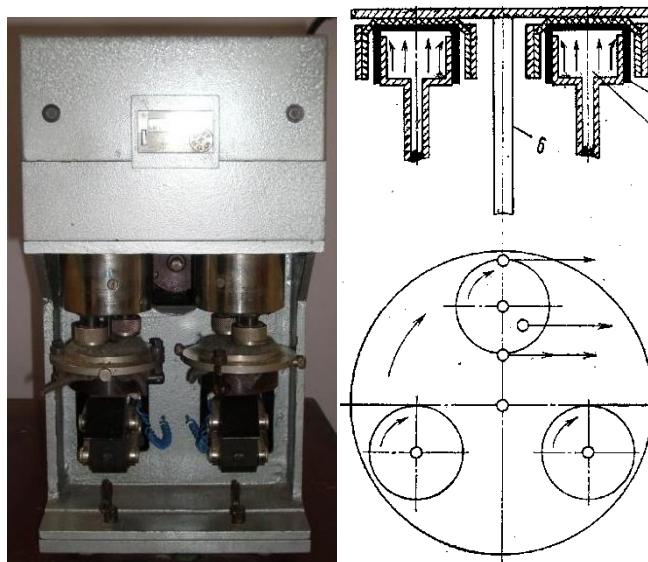


Рисунок 2.3 – Зовнішнє та схематичне зображення приладу ІТ-3М-1.

Елементарні проби у вигляді кругів діаметром 27 мм заправляли в обойми бігунків лицьовою стороною вгору. Підготовлену смужку шинельного сукна шириною 95 мм заправляли в п'яльці, на яких накладали кільце та закріплювали його гвинтами. На тканину поміщали металічне кільце та закріплювали пробу на п'яльцях за допомогою обойми круга абразиву діаметром 25 мм. Після заправки тканини та абразиву у п'яльці вмикали прилад. Після зупинки приладу записували кількість циклів обертання, при якому відбулося руйнування поверхні тканини.

2.5 Оцінка токсичності побутових мийних засобів методом біотестування

Екологічна оцінка побутових мийних засобів проводилася шляхом біотестування розчинів у діапазоні концентрацій від 0,01 до 100 мг/л з використанням у якості тест-об'єктів ракоподібних *Daphnia magna* [33]. Вибір даних мікроорганізмів був обумовлений тим, що вони є характерними представниками прісноводних екосистем і використовуються в стандартизованих методиках біотестування для оцінки токсичності водного середовища. *Daphnia magna* – вид невеликих планктонних ракоподібних розмірами від 0,2 до 5 мм, постійні мешканці стоячих і слабопроточних водойм. За способом харчування дафнії – активні фільтратори. Акліматизацію дафній до дослідних умов проводили з підтримкою кисневого та температурного режиму водного середовища, при температурі $25\pm 1^\circ\text{C}$ впродовж 7 діб. Дафній годували щоденно хлорелою, концентрацію мікродоростей підтримували в діапазоні від 0,1 до 0,7 мг С/ (мг водоростевого органічного вуглецю). Для дослідів використовували синхронізовану, генетично однорідну культуру *Daphnia magna*. Для оцінки токсичності побутових мийних засобів були проведені гострі (24 години) і хронічні (96 годин) досліди на *Daphnia magna* за ДСТУ 4166:2003, КНД 211.1.4.054-97 [34].

Для визначення токсичності побутових мийних засобів, дафній поміщали у скляні стакани з розчинами мийних засобів визначених концентрацій 0,01, 0,1, 1,0, 10 та 100 м/л відповідно, по 10 особин; контролем була чиста вода. Через 24, 48, 72 та 96 годин проводили підрахунок виживаності особин.

Для визначення екологічного навантаження побутових мийних засобів паралельно проводили біотестування рослин ряски, які візуально були життєздатні та мали хороший фізіологічний стан [35, 36]. Відібрані рослини ряски по 10 екземплярів поміщали у дослідні (розчини композицій) і контрольні (дистильована вода) скляні ємності об'ємом 500 мл при доброму природному сонячному освітленні. Облік біологічних показників проводили на 1, 3, 5, 7, 10-у добу. Ступінь впливу токсичних речовин на ряску малу визначали за наступними біолого-фізіологічними показниками життєдіяльності рослин:

- стан рослин (зміна забарвлення листя із зеленого на біле, а потім жовте; втрата тургору, зів'яння листя; відрив листочків тощо);
- виживання рослин (кількість рослин ряски).

2.6 Кореляційно-регресійний аналіз експериментальних даних

Статистичну обробку експериментальних даних проведено на основі кореляційно-регресійного аналізу, який передбачає розрахунок точкових і інтервальних оцінок результатів дослідження [37 – 40].

З метою оцінки достовірності експериментальних даних, перевірки рівності середніх значень одержаних у двох вибірках використано критерій Стюдента (t-критерій). Для цього спочатку розраховують середнє арифметичне вимірюваної величини \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.7)$$

де x_i – вимірюване значення;

n – кількість вимірювань.

Потім визначають стандартне відхилення σ (середньоквадратичну похибку середнього значення вимірюваної величини на вказаних рівнях):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.8)$$

Довірчий інтервал для істинного значення (X) визначають за формулою 2.9:

$$\bar{X} - \Delta X \leq X \leq \bar{X} + \Delta X \quad (2.9)$$

де ΔX – допустиме відхилення середнього арифметичного \bar{X} від істинного значення X .

ΔX розраховують за формулою 2.10:

$$\Delta X = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.10)$$

де t – критерій Ст'юдента, який залежить від кількості дослідів і довірчої ймовірності.

Перевірку адекватності проведено за допомогою критерію Фішера. Розрахункове значення критерію Фішера визначається як відношення більшої дисперсії S_1^2 до меншої S_2^2 :

$$F_P = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad S_1^2 \geq S_2^2 \quad (2.11)$$

Розрахункове значення критерію Фішера (F_P) порівнюється з табличним (критичним) значенням $F_{кр}$, взятим для обраного рівня значущості α і відповідних ступенів вільності $f_1 = n_1 - 1$ та $f_2 = n_2 - 1$. Якщо розрахункове значення критерію менше критичного: $F_P \leq F_{кр}$, то це означає, що дисперсії відрізняються незначно, тобто вони однорідні, а відповідні фактори вважають незначимими. Якщо дисперсійне співвідношення більше табличного, то вплив фактору вважають значимим.

Для визначення однорідності дисперсій застосовано критерій Кохрена. При цьому серед розглянутих дисперсій S_1, S_2, \dots, S_i вибирається максимальна S_{max} , яка ділиться на суму всіх дисперсій $\sum_{i=1}^n S_i^2$:

$$G_P = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \quad (2.12)$$

де n – кількість дисперсій, які порівнюють.

Критичне значення ($G_{кр}$) знаходять з таблиць для рівня значущості α і ступенів вільності $f_{max} = n - 1$ і $f_{\Sigma} = n$. Дисперсії є однорідними, якщо розрахункове значення критерію не перевищує табличного $G_P \leq G_{кр}$.

Методикою статистичної обробки експериментальних даних передбачано математичний опис істинного значення досліджуваного показника при значенні довірчої вірогідності $\alpha = 95\%$. Кількість дослідів визначено таким чином, щоб довірчий інтервал знаходився в межах від 2 до 3 % від середнього значення.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПОБУТОВИХ МИЙНИХ ЗАСОБІВ ЗА ПРИНЦИПАМИ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

3.1 Теоретичні засади впровадження принципів зеленої хімії у виробництві побутових мийних засобів

Технологічні процеси та хімічні речовини, відповідно до принципів зеленої хімії, розглядаються не тільки щодо виробництва речовин і матеріалів, в тому числі побутових мийних засобів, із заданими властивостями, а й з урахуванням наслідків їх впливу на довкілля. Тому зелена хімія стосується всього циклу створення хімічної продукції на різних етапах виробництва та за потреби її утилізації [22, 41]. Метою зеленої хімії є зменшення та запобігання забрудненню довкілля вже на початку розроблення хімічних технологій, тобто, унеможливлення появи негативних екологічних наслідків після їх запуску у виробництво.

Виробничі технології, які ґрунтуються на принципах зеленої хімії, запобігатимуть забрудненню на молекулярному рівні завдяки застосуванню інноваційних наукових рішень екологічних проблем. Зелена хімія перешкоджає утворенню шкідливих речовин, зменшує негативний вплив хімічних продуктів і процесів на здоров'я людини, у деяких випадках усуває небезпеку з уже наявних продуктів і процесів. Приділяється увага синтезу хімічних продуктів і процесів для зменшення шкоди здоров'ю та природі.

Положення 12 принципів зеленої хімії передбачають наступну концепцію [41]:

- запобігання утворенню відходів (хімічний синтез, який запобігає утворенню відходів, не залишаючи їх для утилізації й поховання);

- максимальне збільшення складових частин (проекування синтезу так, щоб кінцевий продукт містив максимальне співвідношення вихідних матеріалів, з найменшою кількістю відходів або без них);

- розробка безпечних хімічних синтезів (з використанням і генеруванням речовин з мінімальною токсичністю або нетоксичних для людей чи навколишнього середовища);
- синтез безпечних хімічних речовин (синтез хімічних речовин, які повною мірою ефективні, мають малу токсичність або взагалі нетоксичні);
- використання безпечних розчинників та умов реакцій (щонайменше використання розчинників або інших допоміжних хімічних речовин, а в разі потреби – найбезпечніших з них);
- підвищення енергоефективності (здійснення хімічних реакцій за кімнатної температури й тиску, якщо це можливо);
- використання відновлювальної сировини (використовувати сировину та відновлювальні вихідні матеріали – сільськогосподарські продукти або відходи);
- уникнення хімічних похідних (за можливості використання блокувальних або захисних груп чи будь-яких тимчасових модифікацій);
- використання каталізаторів, не стехіометричних реагентів (мінімізація відходів за допомогою каталітичних реакцій, використання ефективних каталізаторів в малих кількостях, що можуть здійснювати одну реакцію багаторазово);
- синтез хімікатів і речовин, що погіршуються після використання (хімічні сполуки мають розкладатися до безпечних речовин і не накопичуватися після використання);
- аналіз у режимі реального часу, щоб запобігти забрудненню (втручання в процес моніторингу та контролю під час синтезу, щоб мінімізувати або усунути утворення побічних продуктів);
- зведення до мінімуму можливості нещасних випадків (дизайн хімічних речовин та їхніх фізичних форм (твердих, рідких чи газоподібних), щоб мінімізувати потенціал для хімічних аварій, включно з вибухами, пожежами й викидами в навколишнє середовище).

Отже, впровадження принципів зеленої хімії у технологіях виробництва побутових мийних засобів, сприятиме виготовленню ефективних засобів безпечних для здоров'я людей і навколишнього середовища.

Щодо використання каталізаторів, то потрібно усувати метали й інші токсичні домішки з мийних засобів після завершення реакцій та застосовувати надійні. Тому нині тривають дослідження неметалічних каталізаторів для вироблення речовин із сумішами, що характеризуються відповідними хімічними та біологічними властивостями.

Створення вибіркової реакції надає перспективу ліквідувати багато проміжних стадій виробничого процесу, запобігати утворенню відходів та економити споживання електроенергії.

Застосування природних ферментів або винайдення нових, які стали б каталізаторами для проведення великомасштабних хімічних реакцій, сприятимуть скороченню стадій технологічних процесів та зменшенню токсичності реагентів.

Відповідно до цього, в світі проводяться заходи збільшення інтеграції екологічних та соціальних показників у виробничі технології. Міжнародний досвід у сфері виробництва та використання побутових мийних засобів показує, що сертифікаційні системи – це ефективний інструмент контролю виробництва та використання безпечних технологій для створення засобів високої якості [7, 9, 10, 23]. Так, Єврокомісією запропоновано зміни у сфері державних закупівель і впроваджено відповідні інструменти у Директиві 24/2014/ЄС. При розробці технологій виробництва компанії враховують їх критерії для переходу на екологічно безпечні практики, що в свою чергу дає істотні конкурентноздатні переваги.

Незважаючи на зростання екологічних та функціональних вимог, технологія виробництва побутових мийних засобів включає поєднання типових традиційних та інноваційних способів виробництва [17, 18, 20]. Обов'язковими етапами технології виробництва побутових мийних засобів є приготування композиції, сушіння, фасування й пакування.

За типовою технологією композицію мийного засобу виготовляють змішуванням ПАР з функціональними добавками. Після фільтрування розчину йому надають однорідності з допомогою колоїдного млина. Сушіння здійснюється шляхом розпилення розчину під високим тиском (до 50 атм.) в сушильній башті за температури від 250 до 350 °С. Після сушіння речовина має вигляд гранул, які можна механічно видозмінити, наприклад, методом кристалізації за низьких температур. Така технологія є енергозастратною та неекологічною, оскільки вимагає високих температур, великих витрат на допоміжні матеріали, забруднює виробничі приміщення пилом. Також існує ризиком розпаду фосфатовмісних компонентів.

Небаштові, менш затратні технології виробництва порошкоподібних мийних засобів, полягають в розпиленні рідинних компонентів на суху підвішену основу і сухому змішуванні компонентів. Однак, побутовий мийний засіб буде низької якості через вміст пилових фракцій.

Інноваційні технології впроваджують переважно в процесі виробництва таблетованих, концентрованих, рідких та пастоподібних побутових мийних засобів. В основі технології виробництва рідких мийних засобів є процес змішування. Дана технологія досить поширена за рахунок низького рівня відходів та енергозатрат. Основним обладнанням є реактор змішування [4, 16].

Новітні технології виробництва таблетованих побутових мийних засобів полягають у нашаруванні компонентів. Основною технологічною проблемою є вибір компонентів, які б пошарово реагували в процесі прання текстильних виробів. В Європі наразі застосовують патенти на високоефективні та малошкідливі таблетовані засоби – UltraHighSpeed. Наповнювачі отримують шляхом термічної обробки неорганічних сполук, переважно силікатів, які продукують іоноактивні сполуки високої ємності (іони Ca^{2+}). На початку ХХІ ст. в Європі, і в даний час у країнах колишнього СНД поступово впроваджують технології заміни фосфатів на карбонат та фторовмісні компоненти шляхом золювання й гелювання [4, 18, 42]. Крім уникнення шкідливої дії фтору, така

технологія дозволяє легко регулювати складові компоненти побутових мийних засобів.

Перспективними технологіями виробництва сухих побутових мийних засобів є метод поглинання вологи у вакуумній піносушці при інфрачервоному опромінюванні [43]. Також удосконалюються технології конвекторного та кондуктивного виробництва порошкоподібних побутових мийних засобів.

Інноваційні технології гранулювання полягають в застосуванні кількох змішувачів на першому етапі з подальшою грануляцією з киплячим шаром на другій стадії. Інноваційні технології передбачають також введення нових ефективних компонентів, що замінюють старі, шкідливі і менш ефективні, та модифікацію технологічного процесу змішування, сушіння, грануляції тощо.

Таким чином впровадження принципів зеленої хімії в технологіях виробництва побутових мийних засобів передбачає оптимізацію роботи механічних засобів, заміну типових складових компонентів новими, додавання сертифікованих компонентів, застосування інноваційних технологій.

За результатами огляду джерел науково-технічної інформації, енергоефективне та екологічно безпечне виробництво побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії передбачає, в першу чергу, відповідність архітектурного, інженерного, технологічного компонентів вимогам стандартів СОУ ОЕМ 08.002.12.065:2016 Засоби мийні та засоби для чищення. Екологічні критерії оцінювання життєвого циклу за схемою сертифікації згідно з ISO 14024 [21, 23].

Одним із прогресивних виробників в Україні, які впроваджують системні заходи переходу до ресурсощаних, безпечних технологій створення побутових мийних засобів є компанія DeLaMark, м. Київ [44]. Вітчизняна компанія DeLaMark – виробник побутової хімії та косметичних засобів, яка першою отримала міжнародний екосертифікат "Жива планета" (за ISO 14024) на всю лінійку продукції. Є лідером у впровадженні екоініціатив, в тому числі концепції Zero Waste.

Щороку асортимент компанії поповнюється новими продуктами для чистоти дому, речей та тіла. Всі засоби від ТМ DeLaMark вироблено за сучасними рецептурами з безпечних складових компонентів найвищої якості у відповідності європейським вимогам до безпечних засобів. Засоби ТМ DeLaMark реалізують не тільки в Україні, а й в Польщі та інших країнах. Продукцію ТМ DeLaMark відзначено нагородами українських та міжнародних конкурсів якості.

Технологія виробництва побутових мийних засобів ТМ DeLaMark складається з таких загальних стадій:

- підготовка приміщень, обладнання, персоналу, одягу;
- підготовка сировини;
- зважування сировини;
- технологічний процес виробництва – сухе змішування, сушка в природних умовах, процес калібрування та опудрування;
- фасування і пакування.

Схему повного циклу виробництва побутових мийних засобів ТМ DeLaMark представлено на рисунку 3.1.

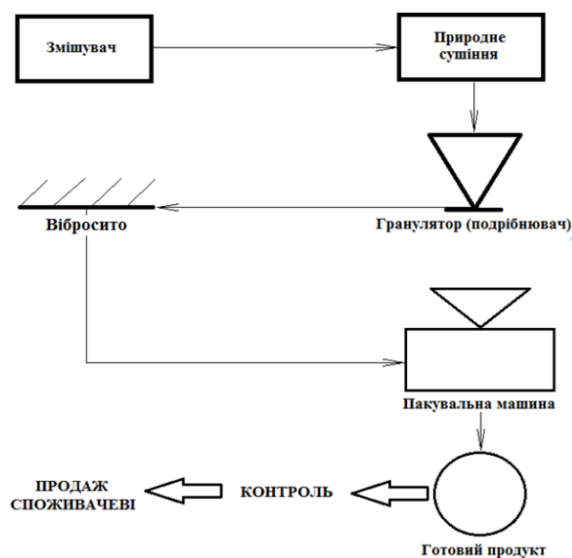


Рисунок 3.1 – Технологічна схема повного циклу виробництва побутових мийних засобів ТМ DeLaMark

Відповідно до рисунку 3.1 перед початком виробництва перевіряють чистоту і справність обладнання, згідно з інструкціями з експлуатації. Все обладнання

підлягає регулярному профілактичному огляду, а при необхідності – поточному ремонту. Зважування сировини здійснюють з використанням високоточних ваг, всі дані контролюють та заносять до протоколу зважування сировини, при необхідності сировину просіюють або розмелюють на млині (калібраторі). Після зважування і підготовки сировини, згідно технологічної записки, сировину в розрахунковій кількості завантажують в змішувач. Згідно технології, у момент змішування додаються інші інгредієнти до повного перемішування. Отриманий продукт вивантажують зі змішувача в ємності, які, у свою чергу, поміщають до сушильної шафи, де продукт сохне в природних умовах. Процес сушіння триває до отримання продукту з необхідною залишковою вологістю. Висушений продукт калібрують (калібрування проходить на спеціальному калібрувальному млині) до утворення однорідної маси. Отриманий однорідний продукт опудрюють (у ємкість з продуктом додають запашки), після чого продукт фасують.

Фасування та пакування здійснюють пакувальники в три етапи. Фасування та пакування побутового мийного засобу (прального порошку) в поліетиленові пакети проводять з використанням автоматизованої пакувальної машини. Готові картонні коробки з вкладеними пакетами датують і поміщають в пакувальну тару. Готова продукція знаходиться на карантинному зберіганні і не підлягає реалізації до видачі дозволу Уповноваженою особою.

Всі операції з сировиною, пакувальними матеріалами, напівпродуктами і готовими продуктами, включаючи відбір проб, контроль під час виробництва, карантин, видачу дозволу на реалізацію і зберігання, проводять у суворій відповідності до затверджених технологічних інструкцій і інструкцій. Щодо видачі сировини, матеріалів або напівпродуктів у виробництво, то зважування сировини проводить один працівник під контролем іншого. Операції контролю в процесі виробництва здійснюють відповідно до регламентів. Контроль за виконанням інструкцій та контроль якості продукції здійснює директор підприємства. Всі операції із забракованою сировиною, пакувальним матеріалом, напівпродуктами або готовими продуктами, проводять так, щоб уникнути будь-якої плутанини,

порушень або зловживань. Забраковану сировину повертають постачальникові з протоколом аналізу. Забраковані друкарські пакувальні матеріали підлягають знищенню зі складанням відповідного акту або поверненню постачальникові для аналізу браку з метою усунення його причин. Забракована продукція підлягає утилізації із складанням відповідного акту або переробці (якщо така передбачена в регламенті) із складанням відповідного звіту. Усі зміни документують та приймають представники виробництва, контролю якості, в установленому порядку.

Отже така технологічна схема виробництва побутових мийних засобів забезпечує ефективне впровадження принципів зеленої хімії та створення безпечних, ефективних засобів високої якості.

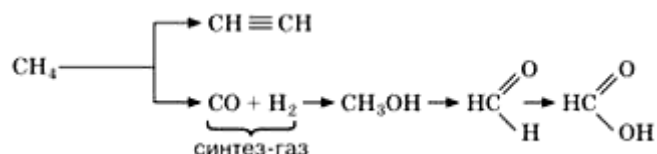
3.2 Впровадження принципів зеленої хімії при виборі складових компонентів в процесі виробництва побутових мийних засобів

Аналіз джерел науково-технічної інформації, міжнародний досвід у сфері виробництва та використання побутових мийних засобів, показує, що 77 % споживачів готові платити більше за безпечні товари та послуги, якщо буде підтвердження в тому, що засоби за якістю відповідають сертифікації і маркуванню [5, 8, 9, 23]. Це стимулює виробників до впровадження енергоефективних, безпечних технологій і засобів.

Тривалий час сировинною базою для добування неорганічних речовин були наявні природні корисні копалини, а також вода й складові повітря. Майже до середини ХХ ст. сировиною для органічного синтезу були речовини, виділені з кам'яновугільної смоли, що утворюється в результаті коксування кам'яного вугілля, та сировина рослинного і тваринного походження [13, 17]. Проте з 20-х років минулого століття розвиток нафтохімії сприяв поступовій заміні кам'яновугільної сировини на нафтову. З метою вирішення сировинної проблеми почали використовувати речовини, які виділені з природного газу.

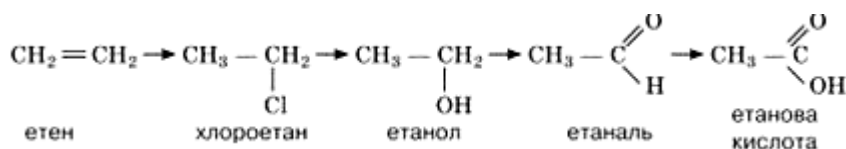
Сировиною для виробництва побутових мийних засобів є органічні речовини, що входять до складу нафти, природного газу, кам'яного вугілля, а також речовини, виділені з них шляхом первинної переробки (наприклад, продукти прямої перегонки нафти).

Наприклад, метан у великих кількостях використовують для добування етину, метанолу, метаналу, метанової кислоти:

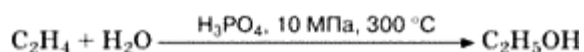


З твердих насичених вуглеводнів (парафінів) нерозгалуженої будови добувають вищі спирти та вищі жирні кислоти, що містять понад 10 атомів Карбону. Таким чином вирішується сировинна проблема виробництва ПАР, побутових мийних засобів, текстильно-допоміжних речовин тощо.

З етену добувають етанол, етанову кислоту, поліетилен. Щоб добути етанову кислоту, реакція відбувається в декілька стадій. Наприклад, за наступною схемою:

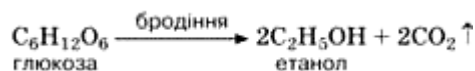


Відомо, що одну й ту саму сполуку можна добувати з різних речовин, різними способами. Наприклад етанол можна синтезувати з етену в одну стадію за температури 300⁰С, здійснивши реакцію гідратації з використанням ортофосфатної кислоти як каталізатора.

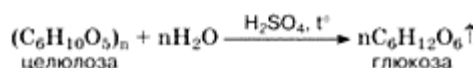


В промислових умовах цей спосіб має широке використання. Одержаний етанол є сировиною для синтезу каучуків, барвників, лікарських препаратів тощо. Для медичної і харчової промисловості (виготовлення спиртних напоїв)

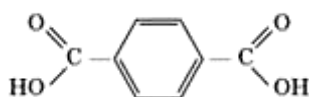
етанол добувають спиртовим бродінням глюкози, одержаної з виноградного соку або крохмалю:



Хімічна реакція відбувається з використанням дріжджів. Ще один спосіб промислового добування етанолу ґрунтується на використанні природної сировини – деревини, що на 50 % складається з целюлози. Відходи деревини у вигляді тирси піддають гідролізу з використанням розбавленої сульфатної кислоти як каталізатора за температури від 150 до 170 °С. З одержаної глюкози добувають етанол.



Етен широко використовують як вуглеводневу сировину у виробництві стирену – мономеру полістирену. Із вуглеводнів, галогенів, гідроген галогенідів синтезують багато розчинників, інсектицидів й інших речовин. Цінною вуглеводневою сировиною органічного синтезу є етин. Окисненням аренів одержують мономер для виробництва синтетичних волокон і компонентів термостійких пластмас – терефталеву кислоту:



Із хлоропохідних аренів виробляють ефективні гербіциди, розчинники та ізоляційні масла для ріхних галузей промисловості. Таким чином, за рахунок синтезу нових речовин і сполук енергоощадними засобами, можливе вирішення сировинної проблеми.

Аналіз складів сучасних мийних засобів [1, 10, 12, 13] свідчить про те, що мийна складова становить від 20 до 40 % від загальної маси, добавки (комплексоутворювачі (для пом'якшення води), ресорбенти, ферменти, оптичні відбілювачі) – від 60 до 80 %. Склад мийних засобів непостійний і може

змінюватися залежно від умов виробництва та призначення. Тому важливими екологічними факторами, які впливатимуть на здоров'я споживачів, докільля є складові компоненти мийних засобів.

Відповідно до вимог міжнародних стандартів та Технічного регламенту мийних засобів [8, 9, 20, 22] важливими показниками є ступінь біорозкладу ПАР та відсутність фосфорнокислих солей у мийних засобах.

Розрізняють первинний та повний біорозклад ПАР. Первинний це зміна хімічної структури ПАР з втратою нею основних своїх властивостей. Повний біорозклад – цілковите руйнування сполуки до повністю окиснених чи відновлених форм простих молекул (H_2O , CO_2). Повний біорозклад ПАР, що входять до складу мийних засобів повинен становити не менше 60 % за карбоном діоксидом, або не менше 70 % за загальним органічним карбоном. При значеннях повного біорозкладу ПАР менше 60 % за карбоном діоксидом, або менше 70 % за загальним органічним карбоном обов'язкове визначення первинного біорозкладу ПАР, що має становити не менше 80 %. ПАР з первинним біорозкладом менше 80 % забороняються використовувати в складі мийних засобів.

Масова частка фосфорнокислих солей, що входять до складу мийних засобів в перерахунку на P_2O_5 становить не більше 14 %. В засобах, що містять фосфати – 8 % з 01.01.2013 року, а з 01.01.2015 року – 4 %. З 01.01.2020 року повністю забороняється використання мийних засобів, що містять фосфати.

Мийні і адсорбційні властивості засобів залежать від природи і концентрації міцелоутворювальних ПАР (або її сумішей), розташування гідрофільної групи, природи гідрофобної частини молекули та проміжних груп. Так, речовини з карбоксильною групою характеризуються здатністю міцно утримувати забруднення та стабільністю піни. Суміщення в одній мийній ПАР сульфатної і оксиетильних груп покращує диспергувальні та емульгувальні властивості. Наявність подвійного зв'язку покращує розчинність і мийну дію, ароматичної групи – гідрофобність. Високою мийною здатністю володіють аніоноактивні речовини. Неіоногенні поліоксиетильовані алкілфеноли або спирти володіють

меншою здатністю видаляти забруднення, але ця здатність зростає зі збільшенням ступеню оксиетилювання.

Значним джерелом забруднювачів навколишнього середовища і шкідливого впливу на здоров'я людини є хімічні препарати, мийні засоби, ТДР. Велика кількість нових хімічних препаратів і матеріалів, включаючи мийні засоби і ТДР, використовуються для прання текстильних виробів побутового призначення. Із загальної кількості органічних хімічних препаратів (близько 250 млн. т.), які зараз використовуються в світі частина яких безконтрольно потрапляє в навколишнє середовище [1, 7].

Зміни навколишнього середовища, потрапляння до нього хімічних речовин призводять не тільки до зміни якості, але й викликає серйозні токсичні наслідки для людини у результаті надходження хімічних речовин в організм та їх участь в процесах обміну речовин.

Впровадження принципів зеленої хімії, підвищення ефективності технологій виробництва побутових мийних засобів нерозривно пов'язаний з підвищенням екологічної безпеки відповідних процесів. Через це на етапі впровадження принципів зеленої хімії у виробництві побутових мийних засобів обов'язковим стає вивчення і оцінка екологічних і токсикологічних наслідків технологічних процесів та речовин. В таблиці 3.1 подано загальну оцінку шкідливого впливу мийних засобів і ТДР, які використовують в технологіях прання текстильних виробів.

За даними таблиці 3.1 наведені препарати і речовини є складними багатокомпонентними композиціями, які не завжди повністю видаляються з виробів і матеріалів на різних етапах технологічних процесів. Що пояснюється вираженими кумулятивними властивостями певних речовин і тривалим періодом їх виведення.

Таблиця 3.1 – Екологічний вплив компонентів мийних засобів, ТДР на довкілля та здоров'я людей

Хімічні препарати і речовини	Операція технологічного	Хімічний склад	Негативний вплив
---------------------------------	----------------------------	----------------	---------------------

	процесу очищення виробів		
1	2	3	4
Мийні засоби	Прання, аквачищення	Продукти конденсації жирних кислот з етиленоксидом, суміші полігліколевих ефірів синтетичних жирних кислот	Зміна органолептичних властивостей води, порушення природного процесу самоочищення водоймищ
Хімічні препарати і речовини	Операція технологічного процесу очищення виробів	Хімічний склад	Негативний вплив
Синтетичні мийні засоби	Прання, аквачищення	Алкілсульфати, алкілсульфонати, катіоні та амфотерні сполуки, суміші ПАР	Спричиняють гостре отруєння у риб (при концентрації від 1 мл/л). Токсичність продуктів розкладу

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4
Етиленгліколі	Заклучна обробка	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	Судинна протиплазменна отрута, набряк судин, ураження

			нирок та центральної нервової системи
Акрилові зв'язуючі	Заклучна обробка, апретування	Ефіри акрилової кислоти	Веgetативносенсо- рний розлад, наркотичний вплив
Феноли (у складі апретувальних композицій)	Заклучна обробка, апретування	ArOH	Ураження внутрішніх органів риб (при концентрації 0,01 мг/л), загибель риб, мутагенна дія
Формальдегід (у складі ТДР)	Апретування, ВТО і зберігання текстильних виробів	HCOH	Руйнування слизових оболонок, нервові розлади, порушення зору, травлення. Токсичний вплив для повітря 0,5 мл/л; для води – 0,05 мг/л

Кінець таблиці 3.1

1	2	3	4
Гідрофобізатори	Заклучна обробка	Силікони, галогенпохідні оксиалкілпіридину	Викликають хвороби

		, покриття на основі алкідних смол і полімерних систем та ін.	внутрішніх органів людини
Зшиваючі реагенти	Заклучна обробка	Меламіно- і сечовино-формальдегідні смоли	Надають неприємного запаху і присмаку води. Сповільнюють процеси окислення
Апрети, пом'якшувачі, антисептики	Заклучна та протимікробна обробка	Поліакриламід, моноетаноламід синтетичних жирних кислот C ₁₀ –C ₁₆ , оксихинолят міді	Не піддаються біохімічному окисленню. Токсичні відносно активного мулу

За даними таблиці 3.1, складові компоненти побутових мийних засобів можуть бути джерелом негативної дії комплексу хімічних речовин різних за призначенням, класом небезпечності, біологічними ефектами. Речовини при інгаляційному надходженні, що виділяються при резорбції через шкірні покриви і безпосередньому впливові на шкіру, можуть стати причиною несприятливої біологічної дії на організм людини.

Тому в даний час відбувається системний перегляд та впровадження нормативної документації, яка сприяє імплементації принципів зеленої хімії у технологіях виробництва побутових мийних засобів. Основні показники, які повинні контролюють відповідно до сертифікаційних систем наступні [8, 9, 20 – 23]:

- вміст відновлюваної сировини в ПАР, здатність органічних речовин продукту розщеплюватись, ступінь токсичної дії на водні організми, вміст біоцидів, ароматизаторів, барвників, летких органічних речовин, фосфатів, ферментів, вміст речовин, які викликають занепокоєння (SVHC);
- речовини, які відповідно до критеріїв Регламенту (ЄС) №1272/200810, відносять до H Phrases: токсичні речовини (H300, H301, H304, H310, H311, H330, H331, EUH070, H370, H371, H372, H373);
- канцерогенні, мутагенні та репротоксичні речовини (H340, H341, H350, H350i, H351, H360F, H360D, H360FD, H360Fd, H360Df, H361f, H361d, H361fd, H362);
- водонебезпечні речовини (H400, H410, H411, H412, H413); небезпечні речовини для озонового шару (H420);
- сенсibiliзуючі речовини (H334, H317).

Виробництво побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії, здійснюється відповідно до вимог стандарту СОУ ОЕМ 08.002.12.065:2016 «Засоби мийні та засоби для чищення. Екологічні Критерії оцінювання життєвого циклу». Даний стандарт встановлює доповнення до державних норм безпеки ряд додаткових, більш жорстких критеріїв, розроблених відповідно до вимог міжнародного стандарту. Ці критерії визначають переваги виробництва побутових мийних засобів, ґрунтуючись на найвищих показниках безпеки прогресивних технологій.

Склад основних компонентів побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії та їх призначення наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Основні компоненти побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії

Компонент	Призначення
лимонна кислота	видалення вапняного нальоту
харчова сода	знежирення, делікатне очищення
молочна кислота	антимікробна і відбілювальна дія

ПАР рослинного походження	мийна дія і піноутворення
виноградна кислота	антимікробна дія
екстракт імбиру	антисептична дія
функціональна добавка на основі кореню цикорію	надає блиск поверхням
бамбук	надає аромат

Оцінка всіх побутових мийних засобів, здійснюється на основі екологічних критеріїв (тобто екологічних стандартів на певну категорію продукції). Екологічні критерії встановлюють кількісні та якісні показники до сировини і інгредієнтів, екологічних характеристик виробництва, готової продукції, транспортуванні і упаковці (споживчій тарі).

Світове виробництва побутових мийних засобів з поліпшеними екологічними характеристиками має позитивну динаміку [5 – 7]. В Україні вимоги Технічного регламенту мийних засобів № 717, що прийнятий постановою КМУ від 20 серпня 2008 р. та адаптований до Регламенту № 648/2004 Європейського Парламенту та Ради ЄС від 31 березня 2004 р. про мийні засоби (зі змінами від 2013 року), є обов'язковими для всіх вітчизняних виробників. Однак, Стандарти в Україні, в тому числі екологічні, застосовують на добровільній основі. У 2011 році постановою КМУ від 18.05.2011 № 529 було затверджено Технічний регламент про екологічного маркування, адаптований до Регламенту Європейського Парламенту та Ради ЄС від 25.11.2009 № 66/2010 / ЄС «Про знак екологічного маркування Європейського Союзу», який діяв до січня 2018 року і втратив чинність згідно з Постановою КМУ № 3 від 11.01.2018. Основною метою цього Технічного регламенту було застосування точних і перевірених екологічних тверджень щодо впливу продукції на навколишнє середовище й здоров'я людини. Технічний регламент забороняв використання екологічного декларарування якісних характеристик продукції типу «екологічний», «екологічно чистий», «екологічно безпечний» та інших, якщо вони не підтверджені сертифікатами відповідності.

Прийняття рішення про скасування Технічного регламенту про екологічного маркування зумовлене тим, що зазначений нормативно-правовий акт встановлював вимоги щодо присвоєння і застосування необов'язкового (добровільного) екологічного маркування в Україні, посилаючись на положення міжнародного стандарту ISO 14024:2018. Порівняльна характеристика державних норм та екологічних критеріїв до виробництва побутових мийних засобів наведена в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Порівняльна характеристика державних норм та екологічних критеріїв

Державні норми	Екологічні критерії
Ступінь біорозкладання ПАР від 60 до 70 % за 28 діб	Ступінь біорозкладання ПАР понад 80 %
Обмеження щодо вмісту кількості фосформістких сполук (фосфатів, фосфанатів)	Без вмісту речовин I, II та III класу небезпеки; речовин згідно переліку за їх фазами ризику; озоноруйнуючих та фосфоровмісних речовин.
	Понад 40 % компонентів природного походження
	Регламентування рівня токсичності продукції (CDV_{tox})
	Обмеження вмісту запашок із встановленого переліку, ЛОС, точка кипіння яких понад 150 °C, цеолітів
	Придатність упаковки до переробки

Для виробників побутових мийних засобів такий підхід гарантує покращення якості продукції, підвищення споживчого попиту, збільшення конкурентоспроможності, обсягів продажу та отримання додаткових прибутків. Тому, незважаючи на добровільний характер системи, така оцінка відповідності побутових мийних засобів привертає особливу увагу як споживачів, так і виробників.

В Україні передбачена система функціонування органу з екологічного маркування, який забезпечує роботу системи екологічної сертифікації та маркування згідно з ISO 14024. Такі заходи сприяють сертифікації, а відповідно і створенню безпечних якісних засобів для споживачів. За даними [5 – 7] понад 26 % європейських виробників пропонують екологічно сертифіковані товари та послуги. Щороку їх кількість збільшується, а попит споживачів на такі товари зростає.

З'являються патентовані в Європі рецептури порошкових та рідких побутових мийних засобів. Наприклад, рецептура рідкого мила для прання білизни Ultra Liquid Laundry Detergent, що включає нову технологію використання сульфопохідних метилових естерів жирних кислот. Відомі інноваційні рецептури [3, 13, 16] які містять бензолсульфоокислоту Bio-Soft® S-101, оптичний відбілювач Alpha-Step® MC-48 й етоксилат спирту, запашки.

3.3 Оцінка відповідності побутових мийних засобів, які використовують в Україні

Згідно з дослідженнями [7, 11, 22] на вітчизняному ринку переважають такі бренди Procter&Gamble, Henkel, ReckittBenckiser, SCJohnson, Unilever, «Вінницяпобутхім», ABC chemicals ind, «МИЛАМ», Ficosota, Amway, Cussons, DeLaMark. Тому для аналізу відповідності та ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії обрано дослідні зразки (пральний порошок та гель для прання) серед вказаних виробників: Ariel, Persil Universal, Лотос Біо+, Amway Home SA8, DeLaMark Universal.

Пральний порошок та гель для прання Ariel, Procter&Gamble – безфосфатні мийні засоби, які призначені для універсального прання всіх видів текстильних виробів [45, 46].

Пральний порошок та гель для прання Persil, Henkel – безфосфатні мийні засоби, які призначені для універсального прання білих та кольорових текстильних виробів різного асортименту [4, 45, 46].

Пральний порошок Лотос Біо+, Вінницяпобутхім – мийний засіб, що призначений для атоматичного і ручного прання текстильних виробів з бавовняних, лляних, синтетичних і змішаних волокон. Ефективний при видаленні плям білкового походження.

Пральний порошок та гель для прання Amway Home SA8, Amway – органічні мийні засоби, які призначені для універсального прання білих та кольорових текстильних виробів різного асортименту за будь-якої температури. Ефективні при видаленні жиромасляних плям, плям білкового походження [45, 46].

Пральний порошок та гель для прання DeLaMark Universal, DeLaMark – екологічні мийні засоби, відповідають європейським стандартам екопрання, які призначені для універсального прання білих та кольорових текстильних виробів різного асортименту [44 – 46].

На упаковках усіх зразків побутових пральних засобів зазначено, що засоби безпечні для прання та довкілля, однак системи сертифікації, зображені на упаковці прального порошку Лотос Біо+ (Вінницяпобутхім) не відповідають наведеному твердженню. На упаковках дослідних зразків пральних прошків та гелів Amway Home SA8 (Amway), DeLaMark Universal (DeLaMark) маркування повністю відповідає системам вітчизняної та міжнародної сертифікації.

Споживні характеристики дослідних зразків побутових мийних засобів наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Споживні характеристики побутових мийних засобів

Назва засобу	Склад	Органолептичні показники	Кількість прань/ витрати засобу на	Упаковка, термін придатності

			1 кг (л) засобу	
1	2	3	4	5
Пральний порошок Ariel Procter&Gamble, США	від 5 до 15 % аніонні ПАР, до 5 % неіоногенні ПАР, фосфонати, полікарбонат, цеоліти, ензими, ароматизуючі добавки, гераніол, гексилкоричний альдегід, ліналол	білі непрозорі гранули з вкрапленнями рожевих та блакитних гранул	7/150 г на одне прання	поліетиленова, 2 роки
Пральний порошок Persil Henkel, Німеччина	від 5 до 15 % аніонні ПАР, до 5 % неіоногенні ПАР, мило, полікарбонати, фосфонати, ензими, запашки	білі непрозорі гранули з вкрапленнями зелених та блакитних гранул	7/150 г на одне прання	поліетиленова, 3 роки
Пральний порошок Лотос Біо+ Вінницяпобутхім, Україна	комплексні ПАР, карбонат, силікат, сульфат натрію, парфумерна композиція	білі непрозорі гранули	4/100 г на одне прання	картонна, поліетиленова, 2 роки

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

<p>Пральний порошок Amway Home SA8 Amway, США</p>	<p>Bioquest Formula з активним киснем та біоензимами, біокомпоненти, відбілювач, натуральні пом'якшувачі води, силікати</p>	<p>білі непрозорі гранули з вкрапленнями блакитних гранул</p>	<p>24/40 г на одне прання</p>	<p>картонна, 2 роки</p>
<p>Пральний порошок DeLaMark Universal DeLaMark, Україна</p>	<p>карбонат натрію, сіль кухонна харчова, кисневий відбілювач, аніоноактивні ПАР, натуральне мило, силікат натрію, комплексоутворювач, неіоногенні ПАР, антиресорбент, піногасник, ферменти, лимонна кислота, оптичний відбілювач, натуральний ароматизатор</p>	<p>білі непрозорі гранули</p>	<p>90/60 г на одне прання</p>	<p>картонна, 2,5 роки</p>

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

<p>Гель для прання Ariel Procter&Gamble, США</p>	<p>від 5 до 15 % аніонні ПАР, до 5 % неіоногенні ПАР, фосфонати, полікарбоксилат, цеоліти, ензими, ароматизуючі добавки, гераніол, гексилкоричний альдегід, ліналол</p>	<p>зелений прозорий гель</p>	<p>60/50 мл на одне прання</p>	<p>пластикові, 2 роки</p>
<p>Гель для прання Persil Henkel, Німеччина</p>	<p>від 5 до 15 % аніонні ПАР, до 5 % неіоногенні ПАР, мило, полікарбоксилати, фосфонати, ензими, запашки</p>	<p>блакитний прозорий гель</p>	<p>60/50 мл на одне прання</p>	<p>пластикові, 3 роки</p>
<p>Гель для прання Amway Home SA8 Amway, США</p>	<p>Bioquest Formula з активним киснем та біоензимами, біокомпоненти, відбілювач, натуральні пом'якшувачі води, силікати</p>	<p>безбарвний прозорий гель</p>	<p>33/30 мл на одне прання</p>	<p>пластикові, 2 роки</p>

Кінець таблиці 3.4

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

<p>Гель для прання DeLaMark Universal DeLaMark, Україна</p>	<p>карбонат натрію, сіль кухонна харчова, кисневий відбілювач, аніоноактивні ПАР, мило на основі натуральних компонентів, силікат натрію, комплексоутворювач, неіоногенні ПАР, антиресорбент, піногасник, ферменти, лимонна кислота, оптичний відбілювач, натуральний ароматизатор</p>	<p>безбарвний прозорий гель</p>	<p>50/60 мл на одне прання</p>	<p>пластикові, 2 роки</p>
---	--	---------------------------------	--------------------------------	-------------------------------

За даними таблиці 3.4 серед дослідних зразків побутових пральних засобів принципам зеленої хімії не відповідає пральний порошок Лотос Біо+. Пральні порошки та гелі Ariel, Persil Universal повністю відповідають вимогам ДСТУ України та наближаються до впровадження принципів зеленої хімії. Пральні порошки та гелі Amway Home SA8, DeLaMark Universal повністю відповідають принципам зеленої хімії та мають відповідну сертифікацію. Не зважаючи на більшу

вартість даних засобів, технологія їх застосування для споживачів є енергоефективною, ресурсощадною і економічно вигідною.

3.4 Експериментальні дослідження показників ефективності дії побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії

Однією з вимог до ефективності застосування побутових мийних засобів контроль рН розчину. Концентрацію водневих іонів рН дослідних зразків побутових мийних засобів визначено за допомогою рН-метра СТ-6020 відповідно до ДСТУ 2972:2010 «Засоби мийні синтетичні. Загальні технічні вимоги та методи випробування» [24, 25]. Результати дослідження наведено на рисунку 3.2.

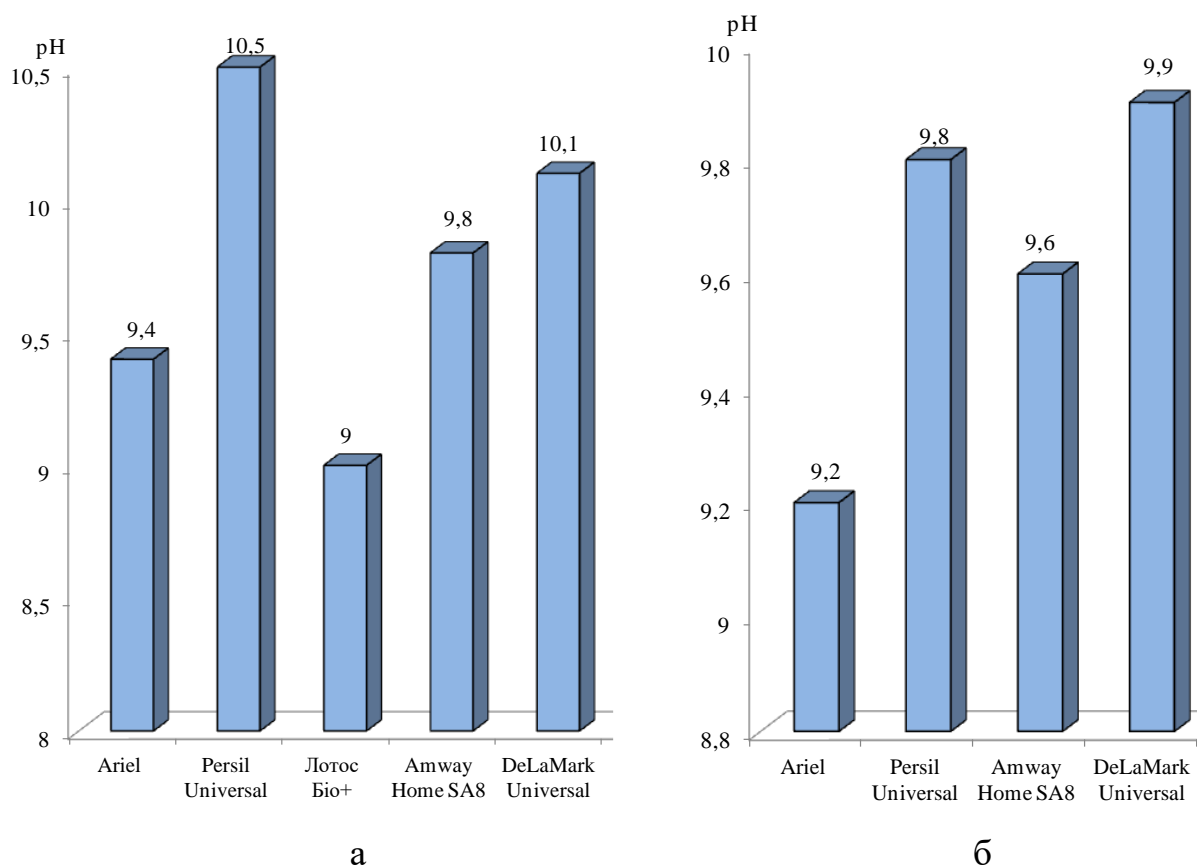


Рисунок 3.2 – Концентрація водневих іонів рН дослідних зразків побутових мийних засобів: а – пральні порошки, б – гелі для прання

Відповідно до ДСТУ 2972:2010 показник концентрації водневих іонів рН, нормується в межах не більше ніж від 9,5 до 11,5. За результатами дослідження

рисунку 3.2 показник водневих іонів рН знаходиться в межах лужного середовища від 9 до 10,5, що відповідає вимогам ДСТУ 2972:2010.

Ряд технологічних процесів в хімічній і текстильній промисловостях, супроводжується небажаним піноутворенням. У процесах прання велика кількість піни є негативним чинником, вона погіршує споживні властивості текстильних виробів і значно ускладнює промислове очищення стічних вод. Великі об'єми піни у барабані пральної машини призводять до збільшення часу полоскання і кількості витраченої води, що погіршує якісні показники технологічного процесу очищення виробів, створює додаткове екологічне навантаження. Рівень піни при пранні не повинен перевищувати верхній край люка в машинах з фронтальним завантаженням оскільки велика кількість піни, що утворюється, погіршує результат прання і може вивести з ладу пральну машину [6, 10].

Піноутворювальну здатність дослідних зразків побутових пральних засобів характеризували висотою підняття піни Н, мм, яку визначали стандартизованим міжнародним методом Росса-Майлса. Результати експериментальних досліджень визначення піноутворювальної здатності дослідних зразків побутових пральних засобів наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Висота пінного стовпа дослідних зразків побутових пральних засобів

Назва засобу	Висота пінного стовпа, Н, мм								
	час, хв	0	5	10	20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Ariel порошок	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	
Persil Universal порошок	10	8	7	6	5	4	4	2	
Лотос Біо+ порошок	2,8	2,4	2,4	2,3	2,1	1,8	1,7	1,6	
Amway Home SA8 порошок	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---

Delamark Universal порошок	5	5	5	1	0	0	0	0
Ariel гель для прання	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	0,2	0,2
Persil Universal гель для прання	10	6	5	5	3	3	3	3
Amway Home SA8 гель для прання	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,1
Delamark Universal гель для прання	6	5	3	3	2	2	0	0

За результатами експериментальних досліджень таблиці 3.5, зразки побутових мийних засобів мають низькі значення висоти пінного стовпа, що пояснюється вмістом піногасників та комплексоутворювачів у складі засобів. Висота пінного стовпа зменшується через 5 хв спостерігається незначне зменшення. Протягом досліджуваного часу відбувається руйнування дисперсної системи і спостерігається значне зменшення пінного стовпа, а для деяких засобів Amway Home SA8, DeLaMark Universal – повне зникнення піни. Найбільша висота пінного стовпа, яка повільно зменшується спостерігається у прального порошку Лотос Біо+ та у пральних засобів (порошок, гель) Persil Universal.

Важливою характеристикою побутових пральних порошоків є вміст пилу. Відомо [1, 8], що тонкодисперсні частинки порошкоподібних мийних засобів глибоко проникають в дихальні шляхи організму людини. Це призводить до тяжких отруєнь, порушення обмінних процесів, загострення хронічних захворювань, запалень слизових оболонок, утруднення дихання, кашлю і нападів астми. Крім того через шкіру пилові частинки потрапляють в організм людини та викликають порушення роботи печінки, нирок, скелетних м'язів. Механізм впливу на організм людини пилових частинок пральних порошоків – це взаємодія їх із ліпідно-білковими мембранами й проникнення через них у різні структурні елементи клітини, викликаючи тим самим тонкі, глибокі зміни в біохімічних і

біофізичних процесах, а також порушення кислотно-лужної рівноваги клітин шкіри і, як наслідок, дерматологічні захворювання, алергічні реакції. Тому у порошкоподібних пральних засобах нормативними документами суворо регламентується допустимий вміст пилу.

Масову частку пилу в порошкоподібних мийних засобах визначено відповідно ДСТУ 2972:2010. Розрахунки масової частки пилу за формулою 2.4 в дослідних зразках пральних порошків наведено в таблиці 3.6 та рисунку 3.3.

Таблиця 3.6 – Визначення масової частки пилу А, % пральних порошків

Назва прального порошку	Масова частка пилу А, %
Ariel	0
Persil universal	0,8
Лотос Біо+	1,2
Amway Home SA8	0
Delamark Universal	1

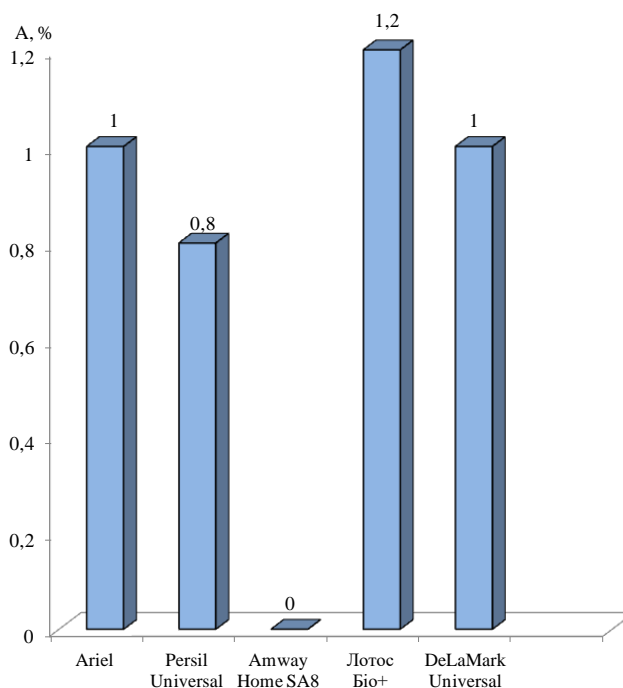


Рисунок 3.3 – Масова частка пилу в дослідних зразках пральних порошків

За результатами експериментальних даних таблиці 3.6, рисунку 3.3, вміст пилу у дослідних зразках пральних порошків становить від 0 до 1,2 % та відповідає регламентованим значенням нормативних документів, не перевищує 5 %.

3.5 Аналіз мийної дії дослідних зразків побутових мийних засобів

Основною властивістю побутових мийних засобів є мийна дія, яка забезпечує високу якість видалення забруднень з текстильних виробів та ефективність застосування побутових мийних засобів. Тому даний показник регламентується у нормативних документах в технологіях виробництва побутових мийних засобів і становить не менше 85 % [9, 10].

Мийну дію дослідних зразків побутових мийних засобів визначали фотометричним методом за рівнянням 2.5 [30]. Результати дослідження наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Мийна дія зразків побутових мийних засобів

Назва мийного засобу	МД, %
Ariel порошок	94
Persil universal порошок	88
Лотос Біо+ порошок	86
Amway Home SA8 порошок	98
Delamark Universal порошок	96
Ariel гель для прання	92
Persil universal гель для прання	86
Amway Home SA8 гель для прання	96
Delamark Universal гель для прання	98

За даними таблиці 3.7 мийна дія дослідних зразків побутових мийних засобів знаходиться в межах від 86 % до 98 %. Отже, ефективність мийної дії побутових мийних засобів відповідає вимогам нормативної документації, оскільки перевищує

85 %. Найвищі показники мийної дії мають побутові пральні засоби Ariel, Amway Home SA8, DeLaMark Universal.

3.6 Дослідження стійкості зразків тканин до стирання

Важливим критерієм оцінки якості прання текстильних виробів є збереження їх експлуатаційних властивостей, зокрема стійкість до стирання.

Під час прання під дією фізико-хімічних факторів вироби змінюють свої лінійні розміри, а інколи і вихідну форму. Це явище небажане, свідчить про нестабільність форми текстильних виробів та впливає на придатність виробів до використання.

Вироби із тканин, трикотажних і нетканих полотен в процесі експлуатації піддаються дії деформацій розтягування, що призводить до розхитування їх структури, погіршення властивостей в результаті втомлюваності і кінцевому результаті до руйнування [32, 33].

Здатність текстильних виробів витримувати дію багаторазового прання є характеристикою терміну використання текстильних виробів в процесі експлуатації. При багатократних циклах прання відбувається поступове розхитування внутрішньо молекулярної структури волокон та ниток. Крім цього, спостерігається порушення зовнішніх зв'язків між окремими волокнами в пряжі, між окремими елементарними нитками в комплексних нитках і між нитками в виробах.

Тому з метою запобігання руйнування текстильних виробів доцільно застосовувати технологічні режими та побутові мийні засоби за принципами зеленої хімії.

Стійкість до стирання (кількість циклів) по площині зразків бавовняної тканини після багаторазового прання наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Стійкість до стирання досліджуваних зразків, кількість циклів

Назва засобу	Вихідний зразок бавовняної тканини	10 циклів прання	25 циклів прання
Ariel порошок	5200	4800	3800
Persil Universal порошок	5200	4800	3900
Лотос Біо+ порошок	5200	4750	3500
Amway Home SA8 порошок	5200	4850	4000
Delamark Universal порошок	5200	4900	3950
Ariel гель для прання	5200	4800	3950
Persil Universal гель для прання	5200	5000	4000
Amway Home SA8 гель для прання	5200	4800	3900
Delamark Universal гель для прання	5200	4900	4100

За даними таблиці 3.6 спостерігаються невисокі значення міцності бавовняної тканини після багаторазового прання від 3500 до 5000 циклів стирання, що пов'язано з гідрофільною природою целюлозних волокон та розташуванням волокон в тканинах. Після 25 циклів прання відбувається більше падіння міцності матеріалу, ніж після 10 циклів за рахунок інтенсивності впливів фізико-механічної дії на зразки тканин.

Таким чином, при впровадженні технологій за принципами зеленої хімії, збільшується кількість циклів прання у порівнянні з існуючими технологіями, подовжується термін експлуатації виробів, що сприяє зменшенню кількості текстильних відходів.

3.7 Токсикологічна оцінка впливу побутових мийних засобів на живі організми

Токсикологічна оцінка безпечності побутових мийних засобів проводилася шляхом біотестування розчинів у діапазоні концентрацій від 0,01 до 100 мг/л з використанням у якості тест-об'єктів ракоподібних *Daphnia magna* і рослин ряски малої [33 – 36].

Для визначення токсикологічної оцінки дослідних зразків побутових мийних засобів обрано рослини ряски, які візуально були життєздатні та мали хороший фізіологічний стан. Облік біологічних показників проведено на 1, 3, 5, 7, 10-у добу. Ступінь впливу композицій біоПАР на ряску малу визначено за біолого-фізіологічними показниками життєдіяльності рослин відповідно до стандартизованих методик.

Еспериментальні дослідження гострої токсичності показали, що найбільша виживаність *Daphnia magna* спостерігалась у розчинах мийних засобів при всіх досліджених концентраціях, навіть при 100 мг/л (90 % живих особин).

Результати токсикологічної оцінки побутових мийних засобів на об'єкти біотестування ряску наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Токсикологічна оцінка впливу побутових мийних засобів на ряску

Назва засобу	Концентрація мийного засобу, мл/г				
	0, (H ₂ O _{дист})	0,5	1	1,5	2
	Кількість живих особин рослин, %				
Ariel порошок	100	100	100	100	100
Persil universal порошок	100	100	100	100	100
Лотос Біо+ порошок	100	100	100	100	100
Amway Home SA8 порошок	100	100	100	100	100
Delamark Universal порошок	100	100	100	100	100
Ariel гель для прання	100	100	100	100	100
Persil universal гель для прання	100	100	100	100	100
Amway Home SA8 гель для прання	100	100	100	100	100
Delamark Universal гель для прання	100	100	100	100	100

Під час дослідження було з'ясовано, що у зразках побутових мийних засобів всі особини ряски залишилися живими, а виживаність *Daphnia magna* склала 90 % протягом проведення експерименту. Це підтверджує безпечність даних засобів для навколишнього середовища.

Отже, дослідні зразки побутових мийних засобів різних виробників, характеризуються високими показниками ефективності дії та безпекою застосування для прання виробів, що дозволить ефективно видаляти забруднення, зменшити екологічне навантаження на навколишнє середовище, впроваджувати принципи зеленої хімії на вітчизняному ринку побутових мийних засобів.

3.8 Статистична оцінка достовірності експериментальних даних

Оцінку достовірності експериментальних даних здійснено із застосуванням сучасної математичної статистики, регресійного і кореляційного аналізів з використанням прикладних програм EXCEL OFFICE – 2010, що дозволило підтвердити вірогідність основних результатів кваліфікаційно роботи [37 – 40].

Результати статистичної обробки експериментального визначення водневого показника рН на прикладі прального порошку Amway Home SA8, наведено у таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Статистична обробка результатів експериментального визначення водневого показника рН прального порошку Amway Home SA8

Результати дослідження	Види обробки	Обробка результатів
1	2	2
9,8	Середнє	9,8
9,9	Дисперсія	0,006222
9,9	Помилка	0,078881
9,8	Критерій Стьюдента	2,262

9,9	Число дослідів	10
-----	----------------	----

Продовження таблиці 3.10

1	2	3
9,7	Довірчий інтервал	0,056
9,9	Рівень значущості	95%
9,8	-	-
9,8	-	-
9,7	-	-

За допомогою кореляційно-регресійного аналізу, подібним чином здійснено статистичну обробку експериментальних даних кваліфікаційної роботи.

ВИСНОВКИ

В кваліфікаційній роботі визначено основні вимоги та технології виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії відповідно до вимог СОУ ОЕМ 08.002.12.065:2016 Мийні засоби та засоби для чищення. Екологічні критерії оцінювання життєвого циклу за схемою сертифікації згідно з ISO 14024.

Сучасний асортимент побутових мийних засобів характеризується широким спектром засобів різного призначення та якості. Однак більшість споживачів надають перевагу саме екологічним продуктам, які пройшли відповідну сертифікацію та мають відповідне маркування. Це зумовлено тим, що в даний час споживачі піклуються про власне здоров'я та стан навколишнього середовища.

Експериментальні дослідження проведено для дослідних зразків побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії (пральний порошок та гель для прання): Ariel, Persil Universal, Лотос Біо+, Amway Home SA8, DeLaMark Universal. Охарактеризовано переваги і недоліки сучасних мийних засобів та здійснено порівняльну оцінку звичайних мийних засобів та побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії.

Проаналізовано та визначено основні екологічні, гігієнічні та функціональні показники: зовнішній вигляд; колір; запах; показник концентрації водневих іонів 1 % водного розчину (од. рН); мийна здатність (%); масова частка пилу (%); міцність зразків тканини після 25 циклів прання (кількість циклів); піноутворювальна здатність: висота піни (мм); токсикологічна дія.

Концентрацію водневих іонів рН дослідних зразків побутових мийних засобів визначено за допомогою рН-метра СТ-6020 відповідно до ДСТУ 2972:2010 «Засоби мийні синтетичні. Загальні технічні вимоги та методи випробування». За результатами дослідження показник водневих іонів рН знаходиться в межах лужного середовища від 9 до 10,5, що відповідає вимогам ДСТУ 2972:2010.

Піноутворювальну здатність дослідних зразків побутових пральних засобів характеризували висотою підняття піни H , мм, яку визначали стандартизованим міжнародним методом Росса-Майлса. Протягом досліджуваного часу відбувається руйнування дисперсної системи і спостерігається значне зменшення пінного стовпа, а для деяких засобів Amway Home SA8, DeLaMark Universal – повне зникнення піни. Найбільша висота пінного стовпа, яка повільно зменшується спостерігається у прального порошку Лотос Біо+ та у пральних засобів (порошок, гель) Persil Universal.

Масову частку пилу в порошкоподібних мийних засобах проведено відповідно ДСТУ 2972:2010. За результатами експериментальних даних вміст пилу у дослідних зразках пральних порошків становить від 0 до 1,2 % та відповідає регламентованим значенням нормативних документів, не перевищує 5 %.

Мийну дію дослідних зразків побутових мийних засобів визначали фотометричним методом. Мийна дія дослідних зразків побутових мийних засобів знаходиться в межах від 86 % до 98 %. Отже, ефективність мийної дії побутових мийних засобів відповідає вимогам нормативної документації, оскільки перевищує 85 %. Найвищі показники мийної дії мають побутові пральні засоби Ariel, Amway Home SA8, DeLaMark Universal.

При впровадженні технологій за принципами зеленої хімії, збільшується кількість циклів прання у порівнянні з існуючими технологіями, подовжується термін експлуатації виробів, що сприяє зменшенню кількості текстильних відходів.

Токсикологічна оцінка безпечності побутових мийних засобів проводилася шляхом біотестування з використанням у якості тест-об'єктів ракоподібних *Daphnia magna* і рослин ряски малої. Під час дослідження було з'ясовано, що у зразках побутових мийних засобів всі особини ряски залишилися живими, а виживаність *Daphnia magna* склала 90 % протягом проведення експерименту. Це підтверджує безпечність даних засобів для навколишнього середовища.

Оцінку достовірності експериментальних даних здійснено із застосуванням сучасної математичної статистики, регресійного і кореляційного аналізів з

використанням прикладних програм EXCEL OFFICE – 2010, що дозволило підтвердити вірогідність основних результатів кваліфікаційно роботи.

Таким чином основні технологічні процеси виробництва побутових мийних засобів за принципами зеленої хімії засновані на системах управління якістю і системах екологічного менеджменту. Отримані сертифікати підтверджують відповідність критеріям безпеки та адаптацію щодо управління впливом на навколишнє середовище та здоров'я людей. В результаті споживачі отримують безпечні, високоякісні побутові мийні засоби, забезпечується збереження природних ресурсів та енергії.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Барна М. Ю. Стан та тенденції розвитку ринку синтетичних мийних засобів / М. Ю.Барна, О. Я. Демкевич // Науковий вісник НЛТУ України. – 2012. – Вип. 22.5. – С. 183–187.
2. Paraska O. Trends in the market of surfactants in Ukraine and assessment of their effectiveness / O. Paraska, S. Karvan, L. Daniv // 9th World surfactant congress and business convention, Barcelona, Spain, June 10-12st, 2013.– P. 48.
3. Freire. Chapter 2. Biosurfactants: Production and Applications / R. S. Reis, G. J. Pacheco, A. G. Pereira, and D.M.G. // Biodegradation – Life of Science/ Ed. by R. Chamu and F. Rosenkranz. – Rijeka. – 2013. – P. 31–61.
4. Корпорація Хенкель [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.henkel.ua/>. (дата звернення 20.09.2021 р.).
5. Greening the economy through Life Cycle Thinkin. UNEP DTIE Sustainable Consumption and Production Branch. Paris France. – 2012. – 64 p.
6. Louis Tan Tai Ho. Formulating Detergents and Personal Care Products: A Complete Guide to Product Development / Louis Tan Tai Ho. – US : American Oil Chemists' Society, 2000. – 465 p.
7. Population and Labour Data : World Bank [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://data.worldbank.org/>. (дата звернення 20.09.2021 р.).
8. R. LoMonaco-Benzing. Sustainability as social contract: textile and apparel professionals' value conflicts within the corporate moral responsibility spectrum / R. LoMonaco-Benzing, J. Ha-Brookshire // Sustainability.– 2016. – 8 (12). – 1278 p.
9. Герасімова В.Г., Дишнієвич Н.Є., Головащенко Г.В. Сучасні особливості регламентації безпечного застосування синтетичних мийних засобів в країнах Євросоюзу, Митного союзу та в Україні // Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. – 2013. – № 3 (62). – С. 5 – 11.
10. Параска О. А. Сучасні вимоги до виробництва мийних засобів в Україні / О. А. Параска, В. О. Ковальська, С. А. Карван // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2016. – № 2. – С. 273–277.
11. Державний класифікатор продукції та послуг ДК 016: 2010 Режим доступу: <https://dkpp.rv.ua/>. (дата звернення 21.09.2021р.).

12. Laundry Experience Event 2017. March 17-18th, 2017, Helmond, Netherlands.
13. Ларге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение /К.Р. Ларге, Л.П. Зайченко – СПб.: Профессия, 2004 – 240 с.
14. Gilbert P. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. / Gilbert P., Moore L. E. // J Appl. Microbiol. – 2005 – № 99. – P. 703-715.
15. Братенко М. К. Синтез і протимікробна дія нових 4-піразоловмісних 1,4-дигідропіридин-3,5-дикарбоксилатів і 3,4-дигідро-піримідин-5-карбоксилатів. / М. К. Братенко, М. М. Барус, Д. В. Ротар, М. В. Вовк. // Вісник ЧУ. Випуск 753. – 2015. – 15-22 с.
16. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман ; [пер. с англ. Г. П. Ямпольской, под ред. Б. Д. Сумма]. – М.: Бином. Лабор. знаний, 2007. – 528с.
17. Загальна хімічна технологія: Підручник / В. Т. Яворський, Т. В. Перекупко, З. О. Знак, Л. В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2005. – 552 с.
18. ПАТ «Барва» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.barva.com.ua/ua/>. (дата звернення: 17.09.2021 р.).
19. Стенворд Д. Франчайзинг в малому бізнесі: пер. з англ. / [заг. ред. Петра Тарасенка]. – К.: Знання, 2008. – 361 с.
20. Г. Ю. Шпортько. Етапи переходу на систему «бережливе виробництво» промислових підприємств України / Г. Ю. Шпортько // Економічний простір. – 2013. – № 73. – С. 289-297.
21. Веренікін О. Зелена хімія в Україні: міф чи реальність? Яку побутову хімію варто обирати для вашого офісу? // ECOBUSINESS. Екологія підприємства– № 7 – 2019.
22. Зелена хімія [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.products.rsc.eu/>. (дата звернення: 17.09.2021 р.).
23. Берзіна С. Екологічна сертифікація та маркування: головні акценти для споживача // Екологічна безпека. – № 3. – 2018. – с. 42-46.

24. ДСТУ 2972:2010. Засоби мийні синтетичні порошкоподібні. Загальні технічні вимоги та методи випробувань. [Чинний від 2010-12-27]. Київ: 204 Держспоживстандарт України, 2011. 11 с.

25. Технічна експертиза, стандартизація сировини та товарної продукції : методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів напрямку підготовки 6.051301 хімічна технологія / О. А. Параска. – Хмельницький: ХНУ, 2016. – 36 с.

26. Речовини поверхнево-активні. Визначення піноутворювальної здатності модифікованим методом Росс-Майлса.: ДСТУ ISO696: 2005. – [Чинний від 2007-08-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 12 с. – (Національний стандарт України).

27. Paraska, O. The determination of the parameters of foaming [Text] : inter. scien. conf. / O. Paraska, V. Stopchak, M. Odarchuk // Sesje studenckich kół naukowych, Crakow, Poland, 9 May, 2013. – P. 59–60.

28. Матеріали текстильні. Професійний догляд. Сухе та вологе чищення тканин і одягу. Частина 4. Процедура визначення характеристик після чищення з використанням модельованого мокрого чищення (ISO 3175-4: 2003, IDT) : ДСТУ ISO 3175-4-2005. – [Чинний від 2005-10-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 8 с. – (Національний стандарт України).

29. Параска О. А. Аналіз методів визначення миючої здатності поверхнево-активних речовин / О. А. Параска, С. А. Карван, О. І. Кулаков // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2006. – № 2. – С. 83 – 87.

30. Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности.: ГОСТ 22567.15 – 95 – [Введен с 1996-07-01] – М. : Издательство стандартов, 1996 – 34 с. – (Межгосударственный стандарт).

31. Кучер З. С. Матеріалознавство швейного виробництва : [навчально-метод. посібник] / З. С. Кучер, С. Л. Кучер. – Кривий Ріг : Видавничий дім, 2009. – 320 с.

32. Лазур К. Р. Швейне матеріалознавство : підручник / Лазур К. Р. – Львів : Світ, 2003. – 240 с.
33. Науково-методичні аспекти токсиколого-клінічних досліджень впливу мінерального складу питної води на стан здоров'я населення (огляд літератури)/ М. Г. Проданчук, І. В. Мудрий, В. І. Великий, Г. І. Петрашенко, А. А. Калашніков [та ін.]. Сучасні проблеми токсикології. 2006. №3. С. 6 – 10.
34. Бухштаб З. И., Мельник А. П., Ковалев В. М. Технология синтетических моющих средств. Москва: Легпромбытиздат, 1988. – 320 с.
35. Филенко О. Ф. Биологические методы в контроле качества окружающей среды // Экологические системы и приборы. 2007. – № 6. – С. 13 – 19.
36. Романенко В.Д. Методологічні основи гідробіологічних досліджень водних екосистем / Романенко В. Д. – Київ: Наукова думка, 2001. – 728 с.
37. Самарский А. А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. / А. А. Самарский, А. П. Михайлов – М.: Физмат, 2001 – 320 с.
38. Аністратенко В. О. Математичне планування експериментів в АПК. / В. О. Аністратенко, В. Г. Федоров – Київ: Вища школа, 1993 – 375 с.
39. Мамчич Т. Статистичний аналіз даних з пакетом STATISTICA / Т. Мамчич, А. Оленко, М. Осипчук, В. Шпортюк. - Дрогобич : Відродження, 2006. - 208 с.
40. Бахрушин В.Є. Методи аналізу даних: навчальний посібник для студентів / В.Є. Бахрушин. - Запоріжжя: КПУ, 2011. - 268 с.
41. Paul T Anastas. Design through the 12 principles of green engineering / Paul T Anastas., Julie B Zimmerman // Environ Sci Technol. – № 37 (5). – 2003. – р. 94A-101A. doi: 10.1021/es032373g.
42. Ещенко, Л.С., Касилович В. В. Синтетические моющие средства, их состав и получение. Наука и инновации. 2007. № 5 (51). С. 47-50.
43. Макитянский, В. В., Давидюк В. В., Саипова Л. Х. Кинетика влагопоглощения сухих моющих средств. Вести. Астрахан. гос. технол. унта. 2006. №2. С. 144-147.

44. ТМ DELAMARK [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://delamark.ua/>. (дата звернення: 21.10.2021 р.).
45. Побутові пральні засоби [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://prom.ua/> (дата звернення: 21.10.2021 р.).
46. Пральні засоби [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://rozetka.com.ua/> (дата звернення: 21.10.2021 р.).
47. Khan S., Malik A. Environmental and health effects of textile industry wastewater, in environmental deterioration and human health. // Springer. – 2014.– P. 55 – 71.
48. Чекман І. С. Підручник для студентів медичних факультетів. / І. С. Чекман, Н. О. Горчаков, Л. І. Казак. Фармакологія. Видання 2-ге – Вінниця: Нова книга, 2011. – 784 с.