

## *Abstract*

### **Is heavy metal accumulation on fabrics the origin of massive cotton-fiber-damage observed when using detergents with Co- or Mn- containing bleach catalysts? A combined ICP-MS - radiochemistry study**

*J. DANNACHER\*(1), H. WELLER (2,3), H. MÄCKE (3) , M. STUDER (4)*

1) CIBA SPECIALTY CHEMICALS -- BASEL - SWITZERLAND

2) RADIOLOGICAL CHEMISTRY - INSTITUTE OF NUCLEAR MEDICINE - UNIVERSITY HOSPITAL BASEL - SWITZERLAND

3) KERNKRAFTWERK GÖSGEN-DÄNIKEN AG – DÄNIKEN – SWITZERLAND

4) SOLVIAS AG – BASEL - SWITZERLAND

Adding either 20 mmol/l of  $[(\text{CoIII}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})_2]^+ (\text{Cl}^-)_2$  or 5 mmol/l of  $[(\text{Me}_3\text{TACN})_2 \text{MnIIIMnIII} (\text{m-O}) (\text{m-CH}_3\text{COO})_2]^+ (\text{PF}_6^-)_2$ , where Me<sub>3</sub>TACN is 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, enhances the single-cycle bleach performance of a peroxide containing standard detergent on tea stains but also increases the extent of cotton fiber damage. Relying on ICP-MS and on radiochemistry, we determined the metal content of white and tea stained cotton swatches subjected to up to ten consecutive washing cycles. In both cases the metal ions on the fabrics are homogeneously distributed in the course of a dynamic exchange process between fiber and wash liquor. The title question must be answered in the negative for Mn, because this metal does not accumulate either on stained nor on unstained cotton. The manganese content of both sorts of fabric amounts to a constant 0.4 ppm after one, five or ten washing cycles, and very little (white) to medium (tea stained) fiber damage is observed. With respect to Co, our data indicate metal accumulation on white and, in particular, on tea stained cotton. The former fabric achieves its average Co-content of some 2 ppm after very few washing cycles. There is a substantial build-up of cobalt on the stained material. On the average, slightly more than 1 ppm of Co are deposited per washing cycle. In parallel with this deposition, significant fiber damage is observed. By replacing the relatively loosely bound Cl<sup>-</sup> ligand of the original complex, donor functions of the degradation products of the tea stain, which do not absorb visible radiation and are thus not perceptible, as well as defective sites of the cotton fiber are candidates for mediating the retention of Co. A crucial role of the Co cations in fiber degradation seems very likely. Keywords.: stain-bleaching, cotton fibers, Co- and Mn-complexes, bleach catalysts, metal deposition on fabric, fiber damage, ICP-MS, radiochemistry.

L'ACCUMULO DI METALLI PESANTI SUI TESSUTI E' LA CAUSA DEL PRONUNCIATO DANNEGGIAMENTO DELLE FIBRE OSSERVATO IMPIEGANDO DETERGENTI CONTENENTI Co e Mn COME CATALIZZATORI DI CANDEGGIO? STUDIO COMBINATO MEDIANTE ICP-MS-RADIOCHIMICA

Aggiungendo 20 mmol/l di  $[(\text{CoIII}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})_2]^+ (\text{Cl}^-)_2$  oppure 5 mmol/l di  $[(\text{Me}_3\text{TACN})_2 \text{MnIIIMnIII} (\text{m-O}) (\text{m-CH}_3\text{COO})_2]^+ (\text{PF}_6^-)_2$ , dove Me<sub>3</sub>TACN significa 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononan, aumenta l'effetto candeggiante di macchie di tè su cotone di un detersivo standard contenente perborato di sodio. Purtroppo l'aggiunta di tale catalizzatore fa anche aumentare il grado di danneggiamento della fibra. Usando la ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) e la radiochimica, abbiamo determinato il contenuto di metallo del cotone bianco così come del cotone

sporco (macchie di tè su cotone) dopo uno, cinque e dieci cicli di lavaggio. Per tutti e due i catalizzatori il metallo viene distribuito in modo omogeneo sui tessuti nel corso di un processo dinamico tra la fibra e il bagno di lavaggio. La risposta alla domanda inclusa nel titolo è no per il Mn, perché questo metallo non viene accumulato né sul cotone bianco né sul cotone sporco. Il contenuto di manganese di tutti e due i tipi di tessuti ammonta a una costante 0,4 ppm dopo uno, dopo cinque e anche dopo dieci cicli di lavaggio. Il livello corrispondente dei danni alla fibra è molto basso per il cotone bianco e medio per il cotone sporco. Riguardo al Co, i nostri dati indicano invece l'accumulo sul cotone bianco, e particolarmente, sul cotone sporco. Il cotone bianco raggiunge il suo medio contenuto di Co (circa 2 ppm) già dopo pochi cicli di lavaggio. L'accumulo sul cotone sporco è considerevole e cresce di approssimativamente 1 ppm di Co per ogni ciclo di lavaggio. L'accumulo di Co è accompagnato di un alto grado di danneggiamento della fibra. Sostituendo il Cl<sup>-</sup> nel complesso originale, le funzioni chimiche dei prodotti di degradazione del tè (che non sono percettibili perché non assorbono i raggi visibili) così come le zone difettose del cotone sono candidati a favorire la ritenzione del Co. Un ruolo decisivo del Co nella degradazione della fibra sembra molto probabile.

Parole chiave: candeggio, fibre di cotone, complessi Co e Mn, catalizzatori, deposizione di metalli sulle fibre, danneggiamento delle fibre, ICP-MS, radiochimica

RISG n° 1/2004 Pagine 41-47