Ispitivanje prirodnih sapuna iz kućne radinosti

Begović, Neda

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:900705

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE PRIRODNIH SAPUNA IZ KUĆNE RADINOSTI

ZAVRŠNI RAD

NEDA BEGOVIĆ

Matični broj: 980

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE PRIRODNIH SAPUNA IZ KUĆNE RADINOSTI

ZAVRŠNI RAD

NEDA BEGOVIĆ

Matični broj: 980

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF NATURAL HOMEMADE SOAPS

BACHELOR THESIS

NEDA BEGOVIĆ

Parent number: 980

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018. godine.
Mentor: Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić
Pomoć pri izradi: Dipl. ing. Željka Šmith

ISPITIVANJE PRIRODNIH SAPUNA IZ KUĆNE RADINOSTI

Neda Begović, broj indeksa 980

Sažetak:
Sapuni su soli masnih kiselina dobiveni procesom saponifikacije tj. bazične hidrolize masnih kiselina. Od davnina koriste se kao sredstva za čišćenje i pri svakodnevnom održavanju higijene, nezamjenjivi su i u raznim industrijama poput tekstilne. Povećanjem svijesti ljudi o proizvodima koje koriste i o njihovom utjecaju na okoliš sve veća je potražnja za sapunima kućne izrade koji ne sadrže sintetske dodatke. Pripravljena su i analizirana tri sapuna različitih receptura čije su sastavne komponenete ista ulja i to kokosovo, maslinovo, palmino i ricinusovo ulje. Sapuni su pripravljeni postupkom na hladno i bojani su prirodnim bojilima, a mirisna komponeneta u njima su cvjetovi smilja. Kao bojila korišteni su sok od mrkve, crvena paprika i kurkuma. Dobiveni sapuni su analizirani i uspoređeni s komercijalnim sapunom kako bi se odredila najbolja receptura.

Ključne riječi: kritična micelarna koncentracija, saponifikacija, sapun kućne radinosti

Rad sadrži: 44 stranice, 22 slike, 16 tablica, 10 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić – član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član-mentor

Datum obrane: 19. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical science
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 (November 23th, 2018.)
Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph.D.
Techincal assistance: Željka Šmith, M.Sc.

INVESTIGATION OF NATURAL HOMEMADE SOAPS

Neda Begović, index number 980

Abstract:
Soaps are fatty acid salts obtained by the process of saponification or fatty acid hydrolysis. Since ancient times they have been used as cleaning agents and in daily maintenance of personal hygiene, they are irreplaceable in various industries such as textile. With the increase of people's awareness of the products they use and their impact on the environment, there is an increasing demand for homemade soaps that do not contain synthetic additives. Three soaps of different formulations were prepared and analyzed. Each were made out of same components and those components are coconut oil, olive oil, palm oil and castor oil. The soaps were prepared using the cold process and are coloured with natural dyes. The fragrant components in them are flower buds of immortelle. Carrot juice, red pepper and turmeric were used as colourants. Three different soaps were analyzed and compared with commercial soap to determine the best recipe.

Keywords: critical micellar concentration, homemade soaps, saponification

Thesis contains: 44 pages, 22 figures, 16 tables, 10 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Branka Andričić, full professor, Ph.D. – chair person
2. Ani Radonić, associate professsor. PH.D – member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph.D. – supervisor

Defence date: September 19th 2019.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od veljače do srpnja 2019. godine.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na vremenu, stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada. Također, hvala dipl. ing. Željki Šmith, ing. Katici Jurić i ing. Aniti Jenjić na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada. Na kraju, posebno hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Napraviti sapun iz kokosovog, maslinovog, palminog i ricinusovog ulja.
2. Ispitati utjecaj različitih omjera ulja na kakvoću sapuna.
3. Analizirati kvalitetu ulja određivanjem saponifikacijskog, kiselinskog i peroksidnog broja.
4. Izraditi kalkulator za računanje potrebne količine alkalija pomoću programa Microsoft Excell.
5. Ispitati svojstva produkta određivanjem:
   a) ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina
   b) moći pjenjenja
   c) kritične micelarne koncentracije mjerenjem vodljivosti.
6. Pratiti pH sapuna tijekom dva tjedna dozrijevanja sapuna pH-metrijski.
7. Rezultate usporediti s komercijalno dostupnim sapunom.

SAŽETAK

Sapuni su organski kemijski spojevi dobiveni procesom saponifikacije tj. bazične hidrolize masnih kiselina. Od davnina koriste se kao sredstva za čišćenje i pri svakodnevnom održavanju higijene, nezamjenjivi su i u raznim industrijama poput tekstilne. Povećanjem svijesti ljudi o proizvodima koje koriste i o njihovom utjecaju na okoliš sve veća je potražnja za sapunima kućne izrade koji ne sadrže sintetske dodatke. Pripravljena su i analizirana tri sapuna različitih receptura čije su sastavne komponente ista ulja i to kokosovo, maslinovo, palmino i ricinusovo ulje. Sapuni su pripravljeni postupkom na hladno i bojani su prirodnim bojilima, a mirisna komponenta u njima su cvjetovi smilja. Kao bojila korišteni su sok od mrkve, crvena paprika i kurkuma. Dobiveni sapuni su analizirani i uspoređeni s komercijalnim sapunom kako bi se odredila najbolja receptura.

Ključne riječi:

kritična micelarna koncentracija, saponifikacija, sapuni kućne izrade

SUMMARY

Soaps are organic chemical compounds obtained by the process of saponification or alkaline fatty acid hydrolysis. Since ancient times they have been used as cleaning agents and in daily maintenance of personal hygiene, they are irreplaceable in various industries such as textile. With the increase of people's awareness of the products they use and their impact on the environment, there is an increasing demand for homemade soaps that do not contain synthetic additives. Three soaps of different formulations were prepared and analyzed. Each are made of same components and those components are coconut oil, olive oil, palm oil and castor oil. The soaps were prepared using the cold process. The fragrant components are flower buds of immortelle. Carrot juice, red pepper and turmeric were used as colourants. Three different soaps were analyzed and compared with commercial soap to determine the best recipe.

Keywords:

critical micelar concentration, homemade soaps, saponification

Sadržaj

UVOD 1

1. Opći dio 2

1.1. Masti i ulja 2

1.1.1.Kokosovo ulje 3

1.1.2. Maslinovo ulje 4

1.1.3. Palmino ulje 5

1.1.4. Ricinusovo ulje 6

1.1.5. Negliceridni sastojci ulja i masti 7

1.2.Površinski aktivne tvari 8

1.2.1.Sapuni i detergenti 10

1.2.2.Mehanizam pranja sapuna i detergenata 13

1.2.3. Kritična micelarna koncentracija 14

1.3.Proces saponifikacije 16

1.3.1. Industrijska proizvodnja sapuna 16

1.3.2. Proizvodnja sapuna kućne radinosti 17

2.EKSPERIMENTALNI DIO 19

2.1. Materijali 19

2.2. Metoda rada 19

2.2.1. Analiza sirovina 19

2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja ulja 20

2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja ulja 21

2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja ulja 22

2.2.2. Sinteza sapuna 23

2. 2. 3. Analiza produkta 24

2. 2. 3. 1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija 24

2. 2. 3. 2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih kiselina 26

2. 2. 3. 3. Određivanje pH vrijednosti 27

2. 2. 3. 4. Određivanje moći pjenjenja 28

2. 2. 3. 5. Određivanje kritične micelarne koncentracije mjerenjem vodljivosti 29

3. REZULTATI 31

3. 1. Analiza sirovina 31

3. 1. 1. Kiselinski broj 31

3. 1. 2. Peroksidni broj 31

3. 1. 3. Saponifikacijski broj 31
3. 2. Sinteza sapuna 32
3. 3. Analiza produkta 33
3. 3. 1. Sadržaj ukupnih alkalija 33
3. 3. 2. Sadržaj ukupnih masnih kiselina 33
3. 3. 3. pH vrijednosti 33
3. 3. 4. Moć pjenjenja 34
3. 3. 5. Kritična micelarna koncentracija 35
4. RASPRAVA 40
5. ZAKLJUČAK 43
6. LITERATURA 44
IZVORI SLIKA 44

UVOD

Sapuni su po svom kemijskom sastavu soli masnih kiselina i kao takvi spadaju u anionske površinski aktivne tvari. Njihova povijest započinje u 3. stoljeću prije Krista i smatra se da su Babilonci, Egipćani i Mezopotamci koristili tvari slične današnjim sapunima. Od tog doba do danas proizvodnja i sastav samih sapuna uvelike se promijenio.

Sapuni nastaju procesom saponifikacije tj. bazičnom hidrolizom masnih kiselina. Ovaj proces može se provoditi toplim ili hladnim postupkom. Glavna razlika je u činjenici da su sapuni dobiveni toplim postupkom odmah nakon sušenja spremni za upotrebu, dok sapuni dobiveni postupkom na hladno moraju stajati dva do šest tjedana kako bi se reakcija saponifikacije dovršila. Kao nusprodukt ove reakcije nastaje glicerol koji se pri industrijskoj proizvodnji odvaja kao važna sirovina u proizvodnji kozmetike.

Sapuni se koriste svakodnevno u većini kućanstava diljem svijeta za osobnu higijenu i kao sredstvo za pranje. Važnu ulogu imaju i u industriji kao sredstva za pranje, emulgiranje i kvašenje. Početkom 40-ih godina 20. stoljeća počinju ih zamjenjivati detergenti, ali sapuni su i danas ostali nezamjenjivi u nekim područjima.

U današnje vrijeme sve veću pozornost plijene sapuni kućne izrade, koji u svom sastavu ne sadrže umjetne dodatke. Porastom svijesti ljudi o utjecaju na okoliš i o utjecaju proizvoda koje koriste na vlastiti organizam, sve više ljudi odlučuje se za kupnju ili izradu sapuna kućne radinosti. Iako je njihova cijena nešto veća, prednosti pred komercijalnim sapunima su manja iritacija kože, blago povišen pH koji osigurava bolju moć čišćenja, ne sadrže umjetne dodatke, bojila i mirise i u potpunosti su biorazgradljivi.

U ovom završnom radu proizvedene su tri vrste sapuna postupkom na hladno. Korištena su ista ulja, ali je njihov omjer različit u svakoj recepturi. Korištena su prirodna bojila i mirisi kako bi sapuni bili što sličniji onima dobivenim kod kuće.

1. Opći dio

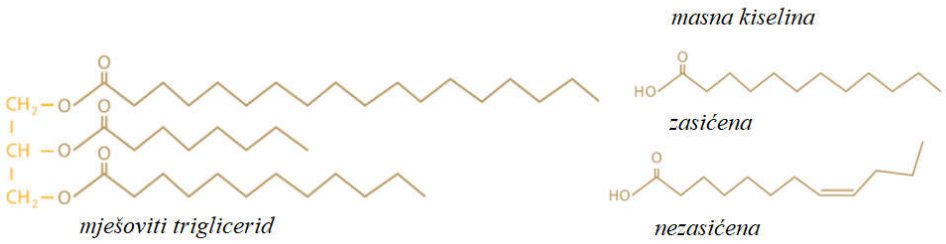
1.1. Masti i ulja

Masti i ulja tvari su biljnog ili životinjskog podrijetla, netopljivi u vodi, a po svom sastavu to su pretežno esteri glicerola i masnih kiselina tj. gliceridi. Naziv mast upotrebljava se za gliceride koji se pri sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom ili polučvrstom stanju, a ulje za gliceride koji su pri istim uvjetima u tekućem stanju. Gliceridi se dijele na momo-, di- i trigliceride. U mastima i uljima najzastupljeniji su trigliceridi. Trigliceridi nastaju kao kondenzacijski proizvodi jedne molekule glicerola i triju molekula masnih kiselina. Uz njih pri toj reakciji nastaju i tri molekule vode. S obzirom koliko je masnih kiselina u strukturi triglicerida iste vrste, dijele se na jednostavne i mješovite. Kod mješovitih triglicerida, ovisno o tome koja se masna kiselina nalazi u kojem položaju i kakav je njihov raspored, formiraju se različiti izomerni i polimorfni oblici. Masti su smjese uglavnom mješovitih triglicerida te njihova fizikalna svojstva ovise ne samo o sastavu nego i o omjeru pojedinih masnih kiselina.[1]

Masne kiseline čine čak 94-96 % mase molekule glicerida i predstavljaju reaktivni dio molekule zbog čega imaju velik utjecaj na njegova svojstva. U prirodi dolaze općenito kao ravnolančani ili alifatski spojevi koji na kraju ugljikovodičnog lanca imaju jednu karboksilnu skupinu (monobazični). Gotovo sve prirodne masne kiseline imaju paran broj ugljikovih atoma. Masne kiseline dijele se na zasićene i nezasićene. Masne kiseline koje ne sadrže dvostruke veza zovu se zasićene, a one koje ih sadrže nezasićene (slika 1). Stupanj nezasićenosti masti mjeri se jodnim brojem, a prosječna molekulska masa određuje se brojem saponifikacije ili drugim riječima brojem neutralizacije. Od zasićenih najzastupljenije masne kiseline su laurinska, palmitinska, stearinska kiselina. Arahinska, behenska i lignocerinska kiselina koje su također rasprostranjene, ali dolaze u značajnijim količinama u običnim mastima. Nezasićenih masnih kiselina u prirodi nalazimo velik broj, ali njihova izolacija i karakterizacija je puno teža zbog njihove nestabilnosti te mogućnosti lakog prijelaza u svoje strukturne i geometrijske izomere. Kiseline s jednom, dvije ili tri dvostruke veze i 18 ugljikovih atoma najvažnije su nezasićene masne kiseline biljnih i životinjskih masi. U ovu grupu spadaju oleinska, palmitoleinska, linolna i linolenska kiselina. Osim ravnolančanih masnih kiselina s parnim brojem ugljikovih atoma, postoje i masne kiseline neobične strukture poput

izovalerijanske kiseline koja je glavni sastojak delfinova ulja i ricinolne kiseline koja je sastavni dio ricinusova ulja. Važno je spomenuti i postojanje mnogih sintetskih masnih kiselina koje su nastale tijekom raznih tehnoloških procesa, a danas se koriste u proizvodnji komercijalnih ulja i različitih masti. Neke od njih su elaidinska kiselina i razne izooleinske kiseline.[1]

Primjena masti i ulja je široka kako u industriji tako i u svakodnevnom životu. Svaki dan susrećemo se s mastima i uljima te njihovim derivatima od kojih su najpoznatiji: sapuni, detergenti, boje i lakovi. Također, tu spadaju razne tvari koje se koriste u prehrambenoj i stočarskoj industriji, za podmazivanje raznih mehaničkih dijelova te kao razni anionski, kationski i neionski tenzidi.[1]



Slika 1. Mješoviti triglicerid i masne kiseline

1.1.1.Kokosovo ulje

Kokosovo ulje spada u ulja grupe laurinske kiseline. Dobiva se iz kopre (osušeno meso kokosova oraha) koja sadrži 63-68 % ulja i 4-7 % vode, a proizvodi se prešanjem. Sadrži visoki postotak niskomolekulskih masnih kiselina. To je vidljivo i po visokom saponifikacijskom broju i niskom indeksu loma. Oko 90 % masnih kiselina u gliceridima kokosovog ulja čine laurinska, miristinska i palmitinska kiselina koje spadaju u zasićene masne kiseline. Najznačajnije fizikalno svojstvo trenutni prijelaz čvrsto-tekuće s porastom temperature, u intervalu od samo nekoliko stupnjeva. Ovakvo ponašanje ograničava plastičnost i samim time se ograničava upotreba ovog ulja u jestivim proizvodima. Ovo ponašanje posljedica je strukture glicerida od kojih se sastoji i kiselinskog sadržaja. Saponifikacijski broj se kreće od 250 do 264, jodni broj od 7,5 do 10,5. Na tržištu se pojavljuje s povećanim sadržajem slobodnih masnih kiselina od ostalih biljnih ulja. Prema pravilima u SAD-u kokosovo ulje najbolje kvalitete mora imati ispod 3 %, a sirovo do 5 % slobodnih masnih kiselina, ne smije imati

Lovibondovu crvenu boju višu od 2 do 3 jedinice. Usprkos tome pojavljuju se i ulja obojenosti do 50 jedinica, ali ova se boja lako uklanja uobičajenim postupcima čišćenja i dekoloracije. Kokosovo ulje, (slika 2) koristi se za proizvodnju sapuna, ali i u prehrambenoj industriji. Daje tvrd, pjenušav sapun s duljim rokom trajanja, odličnom sposobnošću čišćenja i antibakterijskim svojstvima. Nedostatak ovog ulja pri izradi sapuna je činjenica da ako se koristi u udjelu većem od 40 % dobiveni sapun može isušivati kožu.[1]



Slika 2. Kokosovo ulje

1.1.2. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje se ubraja u jedno od najvažnijih i najstarijih ulja na svijetu te ima široku primjenu. Većim dijelom se upotrebljava kao jestivo, a samo mali dio ukupno proizvedenog ulja koristi se za pripravu sapuna, tekstilnih ulja i sulfoniranih ulja. Dobiva se iz plodova stabla masline mrvljenjem ili prešanjem. Dobiveno ulje je žutozelene boje i karakterističnog mirisa (slika 3). Ulje slabije kvalitete miješa se s drugim uljima za različite svrhe, a njegova prisutnost u nekoj mješavini može se dokazati na osnovi sadržaja skvalena. Većinu kiselinskog dijela čini oleinska kiselina te palmitinska kao glavna nezasićena kiselina. Omjer kiselina znatno varira od uzorka do uzorka. Saponifikacijski brojevi kreću se od 188 do 196, jodni broj od 80 do 88. Od ostalih biljnih ulja razlikuje se po vrlo niskom jodnom broju i činjenici da ostaje tekuće i pri niskim temperaturama, stabilnije je i prema oksidaciji od svih tekućih ulja zahvaljujući vrlo malom udjelu linolne kiseline u svom sastavu. Pridaju mu se ljekovita svojstva zbog velike količine antioksidansa i protuupalnih spojeva te velike količine nezasićenih masnih kiselina. Kao sirovina za proizvodnju sapuna najčešće se koristi pri izradi sapuna kućne radinosti, dok se kao sirovina za industrijsku proizvodnju koriste se

samo ulja lošije kvalitete. Sapunima daje hidratantna svojstva, ali i mekoću, te može ostavljati kožu masnom. Sapuni od 100 % maslinovog ulja imaju i kraći rok trajanja. Zbog toga se najčešće kombiniraju s drugim uljima, poput kokosovog.[1]



Slika 3. Maslinovo ulje

1.1.3. Palmino ulje

Palmino ulje proizvodi se iz uljne palme *Elaeis guineensis*. Plod ove biljke koristi se za dobivanje dva različita ulja, a to su ulje palminih koštica i palmino ulje. U zemljama u kojima se proizvodi mali dio se koristi kao prehrambeni proizvod, a najveći dio ovog ulja izvozi se u kontinentalnu Europu i Veliku Britaniju gdje služi kao sirovina za proizvodnju šorteninga, miješanih masti, margarina i sapuna. Samo ulje dobiva se raznim metodama poput iskuhavanja plodova, centrifugiranjem i prešanjem. Ulje je narančastocrvene boje zbog prisutnosti velike količine karotena, ali se može dekolorirati hidrogenacijom do žute boje (slika 4). Glavne kiselinske komponente su palmitinska i oleinska kiselina, a odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je 50:50. Osim karotena sadrži i prirodni glicerol te vitamin E. Karakteristike i sastav ulja uvelike ovise o geografskom podrijetlu samog ulja, no saponifikacijski broj se kreće između 195 do 205, a jodni broj je 44 do 58. Palmino ulje ima ugodan karakterističan miris, pokazuje stabilnost prema oksidaciji i ne suši se na zraku. Konzistencija i talište mu ovise o sadržaju slobodnih masnih kiselina, pa se tako na tržištu ulja s malim sadržajem slobodnih masnih kiselina zovu mekana, a ona s visokim tvrda. Sapunima daje tvrdoću, a ima i veliku sposobnost čišćenja, prednosti su i pristupačna cijene te činjenica da je lako dostupno.[1]



Slika 4. Palmino ulje

1.1.4. Ricinusovo ulje

Ricinusovo ulje spada u grupu ulja hidroksikiselina, dobiva se iz sjemenki ricinusova stabla *Ricinus communis*. Od ostalih ulja razlikuje se zbog većeg sadržaja hidroksikiseline. Poznate su dvije kvalitete ovog ulja, prva se dobiva hladnim prešanjem i tako dobiveno ulje potpuno je bezbojno i služi u medicinske svrhe (slika 5), a druga kvaliteta dobiva se daljnjim prešanjem ili ekstrakcijom otapalima. Dobiveno ulje je obojeno i upotrebljava se za industrijske svrhe. Saponifikacijski broj se kreće između 176-181, jodni broj 81-91. Topljivo je u alkoholu, a netopljivo u nepolarnim otapalima. Puno je viskoznije od ostalih ulja, a kada se potpuno hidrogenira ima visoko talište. Glavna kiselinska komponenta je ricinolna kiselina, a uz nju prisutna je i linolna kiselina te oleinska u tragovima. Većina proizvedenog ulja služi za pripravu dehidratiziranog ricinusovog ulja koja se koristi u proizvodnji boja i lakova, zagrijavanjem ricinusova ulja s alkalijama dobiva se sebacinska kiselina koja predstavlja važan intermedijer u industriji polimera. Kao i maslinovom ulju pridaje mu se širok spektar ljekovitog djelovanja. Kao sirovina za sapun povećava hidratantna svojstva. Ricinolna kiselina koja čini većinu ovog ulja pokazuje veliku djelotvornost protiv gljivica, pljesni, virusa, parazita i bakterija, zbog čega se ovo ulje koristi i u proizvodnji kozmetike. Povećava i moć pjenjenja sapuna. Nedostatci ovog ulja su mekoća dobivenog sapuna i sama cijena kvalitetnog ricinusovog ulja.[1]



Slika 5. Ricinusovo ulje

1.1.5. Negliceridni sastojci ulja i masti

U sastav masti i ulja ulaze i neke negliceridne komponente poput:

• fosfatida - sastoje se od polivalentnog alkohola esterificiranog masnom kiselinom i fosfornom kiselinom

• sterola - kristalizirani, neutralni, neosapunjivi alkoholi s visokim talištem i svojstvima kolesterola, relativno su inertni i ne utječu na promjenu sastava ulja i masti

• lipokroma - tvari koje utječu na boju masti, najpoznatiji su karotenoidi, klorofil i srodni spojevi

• komponenti koje utječu na stabilnost – tokoferoli - spadaju u antioksidanse, to su svjetložuta ili bezbojna ulja topljiva u mastima, postoje i drugi antioksidansi poput sezamolina,

• mirisne komponente - dolaze samo u tragovima, destilacijom se djelomično kemijski mijenjaju, vrlo malo ih je kemijski karakterizirano i identificirano

• vitamini A, E i D

• mineralni sastojci - svi sadrže fosfor i natrij ili kalij, a istraživanja su pokazala da mogu sadržavati i tragove bakra, mangana, željeza.[1]

1.2.Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su tvari organskog podrijetla koje omogućuju mijenjanje površinskih svojstava tekućina u kojima se otapaju. Svi tenzidi ne smanjuju površinsku napetost, a mogu utjecati na različita svojstva tekućina.[1,2]

Uobičajene su dvije podjele, prva s obzirom na njihovu upotrebu:

- sredstva za pranje
- sredstva za kvašenje
- sredstva za emulgiranje
- sredstva za pjenjenje.

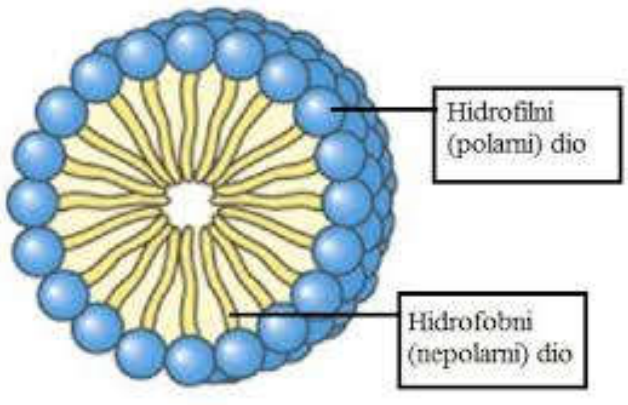
Druga podjela se vrši s obzirom na hidrofilnu skupinu u strukturi samog tenzida i njegovo elektrokemijsko ponašanje, a dijele se na:

- anionske
- kationske
- neionske
- amfoterne
- neutralne

Ubrajaju se u derivate ulja i masti te predstavljaju vrlo važan dio industrije. Mogućnost promjene površinskih svojstava tenzidi duguju dvostrukoj prirodi svojih molekula. Kraj lanca ugljikovodika ima afinitet prema nehlapljivim masnim uljima, alifatskim ugljikovodicima i sličnim u vodi netopljivim tvarima tj. on je hidrofoban, dok kraj koji sadrži neki alkalijski metal ili neku drugu hidrofilnu skupinu privlači vodu ili vodene otopine. Vrlo je bitna duljina lanca i mora postojati točan odnos između hidrofilnih i hidrofobnih svojstava. Ako je lanac predug nastaje neravnoteža i molekula ima prevelik afinitet prema u vodi netopljivim tvarima, što će biti vidljivo i iz njene ograničene topljivosti u vodi. S druge strane ako je lanac prekratak, spoj nije površinski aktivan jer su nedovoljno izražena hidrofobna i koloidna svojstva. Za optimalnu duljina lanca uzima se 12 do 18 ugljikovih atoma.[1,2]

Površinski aktivne tvari svoje djelovanje pokazuju u sasvim razrijeđenim otopinama tj. pri vrlo niskim koncentracijama zbog sklonosti molekula da se koncentriraju u graničnom sloju dodira između otapala i plina, otapala i krutine ili otapala i druge tekućine s kojom se ne miješa. Na tim granicama molekule se orijentiraju s obzirom na prirodu tvari koja stvara površinu, npr. ako je otapalo uljevito hidrofobni dio bit će orijentiran prema otapalu, a hidrofilni dio prema drugoj fazi. Jedno od osnovnih svojstava površinski aktivnih tvari je stvaranje koloidnih micela. Ne samo da površinski aktivne tvari imaju tendenciju kretanja u granične slojeve otopina i formiranja usmjerenog ili adsorbiranog filma kao posljedicu sila koje nastaju iz nespojivosti ugljikovodikovog lanca i vode, nego se sam taj proces odvija i kroz cijelu otopinu stvaranjem micela. Hidrofobni dio molekule okrenut je prema zajedničkom središtu, a hidrofilni dio prema vodi. Proces nastanka micela uključuje formiranje uljne nanokapljice sačinjene od međusobno otopljenih hidrofobnih dijelova molekule koji su od ostatka vodene otopine odvojene hidrofilnim dijelovima molekula. Najčešći slučaj je da samo otapalo sadrži vodu pa se hidrofilne grupe molekule ugrade u fazu otapala, a drugi kraj je usmjeren prema jezgri micele (slika 6).[1]

Kod primjene površinski aktivnih tvari posebno se mora razmotriti odnos brzine djelovanja i djelotvornosti površinski aktivne tvari. U nekim je slučajevima tvar vrlo djelotvorna, ali vrijeme potrebno za usmjeravanje njenih molekula također je vrlo dugo, što tu tvar čini neprimjenjivim u industriji.[1]



Slika 6. Struktura micela

1.2.1. Sapuni i detergenti

Sapuni spadaju u anionske površinski aktivne tvari, a po sastavu to su soli masnih kiselina. Smatra se da je svoje ime sapun dobio po planini Sapo u Rimu.[3] Povijest sapuna započinje oko 2800 godina prije Krista. Naime pronađeni su dokazi o tvarima sličnim današnjim sapunima koje su koristili Babilonci, Egipćani i Mezopotamci. Poznato je da su stari Grci i Rimljani svoje sapune proizvodili od urina i raznih životinjskih masti. Nisu ih koristili za osobnu higijenu već za pranje raznih tekstila, kućnog pribora i u medicinske svrhe. Od tog doba do danas proizvodnja sapuna se uvelike promijenila iz primitivnog načina do suvremene industrijske proizvodnje. Uzrok tome je sve viši standard života, urbanizacija, rast i popularizacija marketinških firmi i televizije. Svi ti čimbenici diktirali su zahtjeve industriji da kontinuirano radi na poboljšanju svojstava i proizvodnje sapuna i ostalih površinski aktivnih tvari. Za primjer se može uzeti potrošnju sapuna po stanovniku koja je u 1960. godini iznosila oko 9,7 kg u zapadnoj Europi, 6,5 kg u istočnoj Europi, a u Sjevernoj Americi bila je 12,8 kg. Ta brojka u 2000. godini za Sjevernu Ameriku skočila je za čak 160 % i iznosila 31,2 kg, dok je u zapadnoj Europi iznosila je 19,8 kg, a u istočnoj 9,5 kg.[4]

Sapuni nastaju procesom saponifikacije u kojem reagiraju masti ili ulja s alkalijama pri čemu nastaju sapun i glicerol. Kao sirovine koriste se razne masti i ulja te natrijev i kalijev hidroksid. Prirodni antioksidansi koji su važan dio masti i ulja gube se tijekom procesa saponifikacija pa se u procesu proizvodnje sapuna dodaju razni sintetski antioksidansi, stabilizatori, mirisi, bojila i razni drugi dodaci. Postoji mnogo vrsta trgovačkih sapuna, a neki od njih su: toaletni sapuni, sapuni za brijanje, sapuni u prahu, šamponi, domaći sapuni, sapuni za morsku ili slanu vodu, tekući sapuni te razni industrijski sapuni. Sapuni dobiveni iz viših masnih kiselina poput stearinske vrlo su uspješni u pranju, ali njihova topljivost predstavlja problem jer su topljivi samo do određene granice, dok su sapuni dobiveni iz nižih masnih kiselina poput laurinske lako topljivi, ali nedostatak im je nepostojana pjena. Iz ovih je primjera vidljivo da sastav sirovine uvelike utječe na svojstva sapuna. Zbog toga se pri odabiru sirovina mora imati na umu da se od sapuna zahtijeva više od jedne funkcije. On ne mora samo dobro čistiti, već jednim dijelom mora i služiti kao omekšivač vode da bi pospješio sve ostale funkcije sapuna, treba imati i velik volumen pjene koja je postojana, dobru topljivost, visok kapacitet pranja, sposobnost emulgiranja, smanjenja površinske napetosti i ubrzanja kvašenja površine. Potrebno je pronaći optimalan odnos velike topljivosti i

lakog pjenjenja te zadržavanje pjene s visokim kapacitetom pranja i dobrim kapacitetom mekšanja vode. U praksi se to ostvaruje upotrebom masti koje daju zadovoljavajuću smjesu laurinske, palmitinske, stearinske i oleinske kiseline s drugim kiselinama.[1]



Slika 7. Sapuni kućne radinosti

Iako sapune od 40-ih godina 20. stoljeća sve više zamjenjuju detergenti oni se još uvijek nalaze u primjeni kako u svakodnevnom životu za pranje odjeće i osobnu higijenu tako i industriji pogotovo u tekstilnoj u kojoj su i danas nezamjenjivi, u industriji prerade kože, proizvodnji polimernih materijala, kozmetičkoj industriji i u proizvodnji sredstava za podmazivanje. Prednost sapuna je činjenica da su biorazgradljivi te kao takvi ne predstavljaju prijetnju okolišu. U okolišu ih metaboliziraju mikroorganizmi i pritom pretvaraju u CO_2 i vodu te ih time u potpunosti uklanjaju iz okoliša.[5] To u današnje vrijeme daje prednost ovim proizvodima zbog sve veće osviještenosti ljudi o okolišu i njegovom očuvanju. Sve se veća pažnja pridaje i podrijetlu sirovina i procesu proizvodnje. Zbog toga je i potražnja za sapunima iz kućne radinosti koji sadrže prirodna ulja sa što manjim udjelom umjetnih dodataka, bojila i mirisa sve veća i mnogi ljudi se odlučuju na proizvodnju sapuna kod kuće (slika 7). Za takvu proizvodnju najčešće se kao sirovine koriste razna ulja kao što maslinovo, kokosovo, ricinusovo, palmino, bademovo i sojino ulje, shea maslac, kakao maslac i pčelinji vosak. Koja ulja će se koristiti u potpunosti ovisi o vlastitoj preferenciji te željenim svojstvima sapuna.

Kao alkalija najčešće se koristi natrijeva lužina. Iako takvi proizvod imaju manji rok trajanja i zbog kompleksnosti izrade veću cijenu, sve više ljudi odlučuje se za njihovu kupovinu.

Detergenti ili sintetski detergenti su površinski aktivne tvari slične sapunima po svojim svojstvima kao što su sposobnost čišćenja, smanjenja površinske napetosti te ubrzanju kvašenje predmeta koji se čisti, dispergiranju nečistoće i stvaranju pjene, a glavna razlika je njihova neosjetljivost prema tvrdoj vodi. Oni ne reagiraju s kiselinama ili solima teških metala i kao takvi pogodni su za pranje u mekanoj, tvrdoj čak i morskoj vodi. Sapuni najbolje peru u mekanoj vodi npr. kišnici, a u tvrdoj vodi ne mogu obavljati svoje funkcije već se stvaraju naslage soli. Detergenti se najčešće koriste u praškastom obliku, ali postoje u obliku kapljevina i gelova (slika 8). Za razliku od sapuna udio dodataka je veći od udjela površinski aktivne tvari i može biti čak 80 %. U sastavu detergenta može biti i do 25 komponenti koje se mogu svrstati u sljedeće glavne skupine: tenzidi, sredstva za poboljšanje detergentnog djelovanja i omekšavanje vode tzv. bilderi, sredstva za bijeljenje, pomoćna sredstva tj. aditivi, punila, enzimi, mirisi, bojila itd.[6] Tako različiti detergenti, ovisno o specijalnoj funkciji, imaju različite sastojke te se kao takvi prodaju na tržištu. Prvi detergenti sadržavali su alkil sulfonate, koji su se pokazali otpornima na bakterijsku razgradnju. Uzrokovali su pjenušanje u rijekama i poteškoće u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, stvarajući ekološki problem. Takvi tvrdi deterdženti zamijenjeni su tijekom 60-ih goina 20. stoljeća mekim biorazgradljivim deterdžentima, koji su pogodniji za upotrebu i imaju manji utjecaj na okoliš. Usprkos napretku mnogi ljudi se i dalje pribojavaju korištenja fosfata u detergentima, jer se time pospješuje proces eutrofikacije tj. starenje vodenih sustava. Ovaj proces u prirodi traje tisućama godina, ali sve većim čovjekovim utjecajem njegovo trajanje se smanjuje na samo nekoliko godina. Do danas se nije pojavila zadovoljavajuća zamjena detergentima.[1]



Slika 8. Detergenti u praškastom i tekućem obliku

1.2.2. Mehanizam pranja sapuna i detergenata

Mehanizam pranja sapuna i detergenata vrlo je složen, ali princip ovog mehanizma može se sažeti u par ključnih točaka. Nečistoće su najčešće vezane na površinu filmom ulja ili maziva. Zbog toga čišćenje površina zahtijeva zamjenu tog tankog filma otopinom sapuna ili detergenta koji se zatim ispire vodom. Uljni film se razbija i dispergira u zasebne kapi koje je mnogo lakše ukloniti od samog filma djelovanjem sapuna ili detergenta. Nakon toga dispergirane uljne kapi uklanjaju se mehanički. Vrlo važnu ulogu imaju procesi emulgiranja i deflokuliranja, jer ako su čestice nečistoća i odvojene kapljice ulja suspendirane u otopini detergenta u stabilnim i visokodispergiranim uvjetima one će se nataložiti u dovoljno velike agregate koji će se zatim nataložiti na očišćenu površinu i time je opet onečistiti (slika 9). Ovaj mehanizam može se opisati i na drugi način. Naime, dodirni kut ulja (Θ) i površine koja se želi očistiti može se mijenjati od približno 0º do 180º. Odnos tog dodirnog kuta napetosti na dodirnoj površini i napetosti adhezije (n.a.) dan je jednadžbom

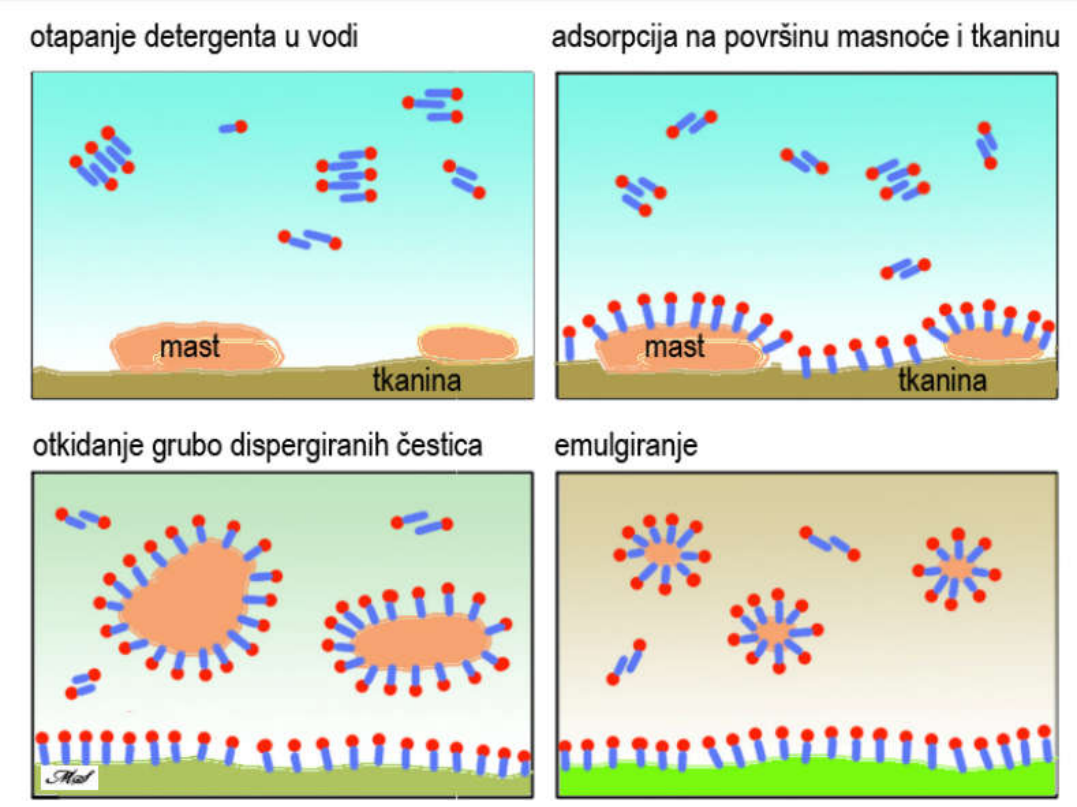
$$\cos\Theta_{AB} = \frac{\left(\sigma_{\text{otopine}} - \sigma_{\text{kruto}_{\text{n.a.}}}\right) - \left(\sigma_{\text{ulja}} - \sigma_{\text{kruto}_{\text{n.a.}}}\right)}{\sigma_{\text{ulja}} - \text{napetost na dodirnoj površini otopine}}$$

u kojoj σ predstavlja napetost površine. Ako je Θ_{AB}=0, vrijednost $\cos\Theta_A$ tada je 1. Ako je vrijednost Θ_{AB} veća $\cos\Theta_{AB}$ je manji od 1 ili negativan što znači da je djelovanje detergenata ili sapuna bolje kada je vrijednost izraza s desne strane što veća. Sami detergenti pridonose visokim vrijednostima i to tako što povećavaju napetost adhezije između krutine i vodene faze, a smanjuju napetost na dodirnoj površini između vodene faze i uljnog filma.

Ovaj mehanizam matematički je izrazio Adam, a rezultate je odredio Robinson, dok je McBain pretpostavio mogućnost ionske izmjene pri uklanjanju nečistoća. Ova pretpostavka proizlazi iz ioniziranog materijala, a ta izmjena prikazana je sljedećom izrazom.

$$\text{Nečistoća} - \text{tkanina} + \text{sapun} = \text{tkanina} - \text{sapun} + \text{nečistoća} - \text{sapun}$$

Nakon pranja materijal zadržava izvjesnu količinu adsorbiranog sapuna ili detergenta, postiže se eventualna ravnoteža između adsorbiranih nečistoća na tkanini i nečistoća suspendiranih u otopini, što potvrđuje i činjenica da nakon pranja čiste i uprljane tkanine one su podjednako čiste to jest podjednako nečiste. [1]

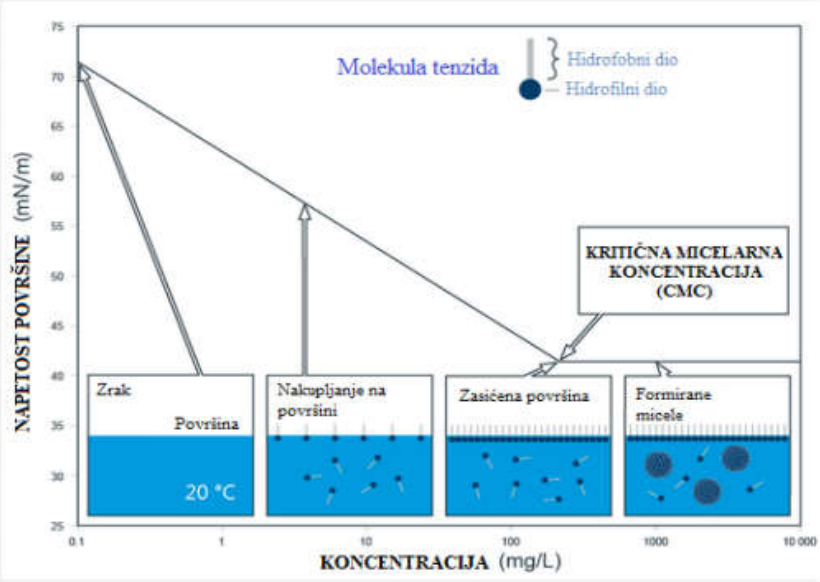


Slika 9. Mehanizam pranja sapuna i detergenata

1.2.3. Kritična micelarna koncentracija

Dodatkom površinski aktivne tvari u otopine pri vrlo niskim koncentracijama čestice se nalaze neudružene, one se adsorbiraju na površinu i time smanjuju njenu napetost površine. Daljnjim povećanjem koncentracije u otopini se pojavljuju monomeri koji pokazuju tendenciju stvaranja agregata tj. micela, kako bi došlo do smanjenja kontakta hidrofobne skupine i vode. Tendencija površinski aktivnih tvari da u otopinama stvaraju micele jedno je od bitnih karakteristika ovih tvari, zbog velikih razlika u ponašanju slobodnih čestica tenzida i njihovom ponašanju kada su one udružene u micele. Neudružene čestice ili unimeri su te koje doprinose snižavanju površinske ili međupovršinske napetosti, dok njihova koncentracija uvjetuje dinamičke pojave poput kvašenja i pjenjenja. Micele se smatraju spremištima tj. rezervama unimera. Klasično su micele prikazane kao kugle čija je jezgra sačinjena od hidrofobnog ugljikovodičnog dijela molekule koja je odvojena plaštom sačinjenim od hidrofilnog dijela i vode. U stvarnosti dokazano je da su uobičajenije elipsoidne, diskaste i štapićaste strukture. Strukturno nalikuju kristalima ili kristaliziranom hidratu. Energetska promjena od kristala prema miceli bitno je manja od direktne promjene od kristala do unimera i

samim time ovakvo udruživanje čestica smanjuje slobodnu energiju sustava. Micele su vrlo dinamične vrste i postoji brza međuizmjena između agregata i otopljene faze čija brzina ovisi o veličini i strukturi površinski aktivne tvari. Bitno je naglasiti da su micele samo jedan od oblika u kojima mogu postojati površinske aktivne tvari u otopinama. Micele nastaju već pri vrlo niskim koncentracijama, a koncentracija pri kojoj počinje njihovo formiranje naziva se kritična micelarna koncentracija (CMC). Ova koncentracija je karakteristična veličina svake površinski aktivne tvari pri kojoj ona mijenja svoja svojstva. Važno je naglasiti da unimerna koncentracija nikad neće prijeći kritičnu micelarnu koncentraciju bez obzira na količinu dodane površinski aktivne tvari. Kritična micelarna koncentracija ovisi o raznim faktorima, kao što su duljina ugljikovodičnog lanca, utjecaj hidrofilne skupine, priroda naboja, stupanj ionizacije, utjecaj aditiva, utjecaj pH, utjecaj temperature, itd. Mjerenjem različitih svojstava otopina uočeno je da dobivene krivulje ovisnosti imaju oštre diskontinuitete pri malim koncentracijama, gdje točka diskontinuiteta označava kritičnu micelarnu koncentraciju (slika 10). Broj eksperimentalnih metoda koje se koriste za određivanje ove koncentracije je velik, postoji ih čak 70-ak, a neke od njih su mjerenje površinske napetosti, određivanje električne vodljivosti, mikrokalorimetrija, izotermna titracijska kalorimetrija, fluorometrija, diferencijalna pretražna kalorimetrija.[1,2]



Slika 10. Smanjenje napetosti površine i postizanja kritične micelarne koncentracije povećavanjem koncentracije tenzida u otopini

1.3. Proces saponifikacije

Proces saponifikacije je kompleksan proces koji uključuje različite tehnološke procese i aktivnosti. Razmjeri procesa se mogu kretati od male kućne izrade do industrijske proizvodnje. Sama reakcija saponifikacije je ireverzibilna reakcija koja je katalizirana hidronijevim i hidroksilnim ionima. U užem smislu proces saponifikacije predstavlja bazičnu hidrolizu estera viših masnih kiselina čime nastaje glicerol i soli viših masnih kiselina tj. sapuni. Ova reakcija je egzotermna pa se posebna pozornost pridaje regulaciji topline. Dodatak lužine odvija se postupno. Tijekom ovog procesa nastaje i znatna količina glicerola koja se u sljedećem koraku uklanja, a sapun se pročišćava. Na kraju se dodatno oblikuje i dovršava u gotovi proizvod, koji je zatim spreman za prodaju. Ovaj proces je i glavni način za industrijsku proizvodnju glicerola. Postupak saponifikacije može se izvoditi na toplo i na hladno. Kod postupka na hladno, ulje i lužina se miješaju bez dodatnog zagrijavanja. Mehanički se miješa smjesa najčešće štapnim mikserom. Nakon što je postignut takozvani trag u smjesi, smjesa se izlijeva u kalup u kojem se suši od jednog do više dana ovisno o nizu faktora. Ovako dobiven sapun ostavlja se da sazre minimalno četiri tjedna tijekom kojih se reakcija saponifikacije odvije do kraja. Dobiveni sapun sadrži glicerol kao prirodni produkt koji dodatno njeguje kožu. Sapuni dobiveni hladnim postupkom najčešće sadrže suvišak masti posebno kad se postupak odvija kod kuće jer je nemoguće izračunati točan saponifikacijski broj ulja bez laboratorijskih uvjeta. Kod toplog postupka nakon što se ulje i lužina pomiješaju, smjesa se grije i miješa u vodenoj kupelji, tj. metodom lonac u loncu s vodom pri otprilike 70 ºC. Zagrijavanje i miješanje traje oko dva sata nakon čega je sapun gotov, a sama reakcija saponifikacije je dovedena do kraja i sapun se odmah nakon sušenja može koristiti. Pri ovom postupku također se preporučuje korištenje suviška masti. Pri toplome postupku eterična ulja, koja se dodaju radi mirisa, se dolijevaju u već gotov sapun pa ne reagiraju s lužinom i time miris eteričnih ulja ostaje postojan. Bitna razlika između ova dva postupka je i to što u prvome postupku eterična ulja reagiraju s lužinom, ali se zbog nižih temperatura svojstva baznih ulja bolje sačuvaju. [1,2]

1.3.1. Industrijska proizvodnja sapuna

Proces industrijskog dobivanja sapuna može biti šaržni ili kontinuirani. Nedugo nakon Drugog svjetski rata popularnost šaržnog procesa opada, a sve više ga zamjenjuje

kontinuirani proces zbog svoje brzine, fleksibilnosti i ekonomske isplativosti. Prije samog procesa prethodi odabir sirovina koje će se koristi u procesu. Ovaj izbor ovisi o puno faktora, poput troškova, odredbama o zaštiti okoliša, kompatibilnosti s ostalim sastojcima, svojstvu proizvoda koja se žele postići, dostupnosti sirovina, recepturi. Iz saponifikacijskog broja dobiva se količina baze koja je potrebna. Sam proces sastoji se od 4 koraka. Prvi korak se sastoji od dovođenja izračunatih količina sirovina u reaktor, njihovog miješanja i zagrijavanja pri čemu se odvija reakcija saponifikacije. Nakon toga slijedi izdvajanje glicerina dodavanjem soli u reaktor. Nastaju dva sloja, donji sloj u kojem se nalazi slana voda i u njoj topljiv glicerol s malim primjesama sapuna i gornji sloj u kojom se nalazi većina sapuna. Donji sloj se odvodi iz reaktora i šalje na pročišćavanje. Glicerol je vrijedan nusprodukt ove reakcije, koji se poslije koristi kao sirovina u kozmetičkoj industriji. Mali dio glicerola se ipak ostavlja u sapunu kako bi on bio mekan i gladak. Nakon toga slijedi pročišćavanje sapuna tijekom kojeg se sa slabom kiselinom neutralizira višak natrijeve lužine i uklanja se višak vode iz sapuna. Zadnji korak je dorada sapuna tijekom koje se u sapun dodaju razni aditivi, boje, mirisi i sapun se reže i pakira kao gotov proizvod spreman za prodaju.[7]

1.3.2. Proizvodnja sapuna kućne radinosti

Ovaj način izrade sapuna je među najpopularnijima i mnogi se na nju odlučuju kako bi izbjegli umjetne dodatke koji su često dodani u komercijalne sapune i kako bi znali točno što se sve nalazi u sapunu koji koriste. Ovakvi sapuni proizvode se kako za osobnu upotrebu, ali i za prodaju kao suveniri. Najčešće se kao sirovine koriste ulja, i to kokosovo, ricinusovo, maslinovo, bademovo, palmino ulje. Za izračun potrebne količine lužine koriste se prosječni saponifikacijski brojevi za pojedino ulje. Kao boje za ovakve sapune najčešće se koriste prirodni sastojci poput soka od mrkve, kave, kurkume, soka od cikle, crvene paprike, zelene gline. Kao mirisne komponente ili za dekoraciju dodaju se cvjetovi raznih biljaka poput lavande, smilja i kamilice, korice limuna i naranče ili razna eterična ulja. Postoji mnoštvo recepata za kućnu izradu, ali svi imaju neke zajedničke točke. U posudu se pomiješa odabrana kombinacija ulja i lužine, pri čemu treba biti posebno pažljiv pri pripremi lužine jer je reakcija NaOH s vodom jako egzotermna. Ako se koriste prirodna bojila poput soka mrkve ili cikle, NaOH se može otopiti u soku kao zamjeni za vodu. Kruta bojila poput crvene paprike i zelene gline ili kurkume pomiješaju se s uljima prije dodatka lužine. Moguća je i promjena prvobitne boje koje je bojilo dalo ulju zbog reakcije s lužinom. Ovisno o tome je li

odabrana metoda na toplo ili na hladno slijedi ili miješanje dok se ne vidi trag štapnog miksera u smjesi ili kuhanje smjese na vodenoj kupelji. Nakon toga u oba slučaja smjesi se dodaju eterična ulja i dekoracije te se ona ulijeva u izabrane kalupe i ostavlja na sušenje. Kao što je već spomenuto, ovisno o tome koji se postupak koristi, topli ili hladni, sapun je spreman za upotrebu odmah nakon što se osuši kod toplog ili nakon sazrijevanja, ako se koristi hladni postupak.

2.EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Sirovine korištene za pripravu sapuna su kokosovo, maslinovo, palmino i ricinusovo ulje (slika 11). Korištene su granule NaOH koje otopljene u vodi stvaraju natrijevu lužinu. Bojila su prirodnog podrijetla i u tu svrhu korišteni su sok od mrkve, kurkuma i crvena paprika ovisno o uzorku. Mirisna i dekorativna komponenta bili su cvjetovi smilja.



Slika 11. Ulja korištena pri sintezi sapuna (slijeva na desno) kokosovo, palmino, maslinovo i ricnusovo ulje

2.2. Metoda rada

2.2.1. Analiza sirovina

Pri analizi sirovina za svako ulje određen je:

- kiselinski broj
- peroksidni broj
- saponifikacijski broj.

2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja ulja

Kiselinski broj ili broj neutralizacije podrazumijeva broj miligrama kalijevog hidroksida koji je potreban za neutralizaciju 1 g uzorka ulja. Time je određena prisutnost slobodnih masnih kiselina u 1 g uzorka. Određivanje se izvodilo titracijom uzorka s otopinom kalijevog hidroksida.

Reagensi:

- alkoholna otopina kalijevog hidroksida, koncentracije 0,1 $moldm^{-3}$
- fenolftalein

Aparatura:

- Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- analitička vaga
- bireta

Postupak:

U Erlenmeyerovu tikvicu izvagano je 10 g uzorka ulja te je dodano 50 mL prethodno neutraliziranog etilnog alkohola. Neutralizacija etanola je obavljena 0,1 $moldm^{-3}$ KOH uz fenolftalein do pojave prvog ružičastog obojenja. Kad je uzorak otopljen u etanolu titriran je sa 0,1 $moldm^{-3}$ KOH poznatog faktora uz indikator fenolftalein. Vršena su dva paralelna određivanja, a rezultat je prikazan kao srednja vrijednost tih dvaju paralelnih određivanja.

Izračun:

$$KB = \frac{5{,}6104 \cdot a \cdot f}{O}\ mgKOH/1g$$

a – utrošak 0,1 $moldm^{-3}$ KOH / mL

f - faktor 0,1 $moldm^{-3}$ KOH

O - odvaga uzorka / g

5,6104 - broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,1 $moldm^{-3}$ alkoholne otopine

2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja ulja

Peroksidni broj pokazatelj je količine kisika kemijski vezanog u obliku peroksida, odnosno hidroperoksida, a izražava se u milimolima ili miliekvivalentima kisika na 1000 g masti ili ulja.[8]

Reagensi:

- smjesa ledene octene kiseline i koloroforma (3:2)
- zasićena otopina KI
- 0,1 moldm^{-3} otopina $Na_2S_2O_3$
- škrob

Aparatura:

- Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- analitička vaga
- menzura
- bireta

Postupak:

Izvagano je 5 g uzorka ulja i otopljeno u 50 mL smjese ledene octene kiseline i kloroforma (3:2), zatim je dodano 1 mL zasićene otopine KI pripremljene otapanjem 13 g KI u 10 mL vode. Nakon 1 minute dodano je 100 mL vode i zatim je sadržaj tikvice titriran s 0,1 moldm^{-3} otopinom $Na_2S_2O_3$ uz škrob kao indikator.

Izračun:

$$PB = \frac{(a-b)\cdot c\cdot f}{2\cdot O}\cdot 1000\ mmol\ O_2/kg$$

$$PB = \frac{(a-b)\cdot c\cdot f}{O}\cdot 1000\ mekv\ O_2/kg$$

a - utrošak 0,1 moldm^{-3} $Na_2S_2O_3$ za uzorak / mL

b - utrošak 0,1 moldm^{-3} $Na_2S_2O_3$ za slijepu probu / mL

c - koncentracija otopine $Na_2S_2O_3$ / moldm^{-3}

f - faktor 0,1 moldm^{-3} $Na_2S_2O_3$

O - odvaga uzorka / g

2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja ulja

Saponifikacijski broj ili broj osapunjenja podrazumijeva broj miligrama kalijevog hidroksida potrebnog za vezanje slobodne i kao ester ili anhidrid vezane kiseline u 1 g uzorka masti ili ulja.

Reagensi:

- alkoholna otopina 0,5 moldm^{-3} KOH
- fenolftalein
- 0,5 moldm^{-3} HCl

Aparatura:

- Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- analitička vaga
- bireta
- vodena kupelj
- povratno hladilo

Postupak:

U Erlenmeyerovu tikvica izvagano je 2 g uzorka ulja i zatim dodano 25 mL alkoholne otopine 0,5 moldm^{-3} KOH. Saponifikacija se vršila kuhanjem uz povratno hladilo oko pola sata, zagrijavanjem tako da reakcijska smjesa polagano ključa. Nakon što je saponifikacija završila smjesa je potpuno bistra, u nju je zatim dodano par kapi fenolftaleina i na vruće je titriran višak lužine s 0,5 moldm^{-3} kloridnom kiselinom do nestanka crvenog obojenja. Vršena su dva paralelna određivanja i slijepa proba. Slijepa proba je napravljena uz iste uvijete da bi se ustanovio utrošak 0,5 moldm^{-3} HCl za 25 mL dodane alkoholne otopine KOH.

Izračun:

$$SB = \frac{28{,}052 \cdot (a - b) \cdot f}{O}\ mg\ KOH/1g$$

a - utrošak 0,5 moldm^{-3} HCl za slijepu probu / mL

b - utrošak 0,5 moldm^{-3}HCl za uzorak / mL

f - faktor 0,5 moldm^{-3} HCl

O - odvaga uzorka / g

28,052 = broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,5 moldm^{-3} alkoholne otopine kalijeve lužine

2.2.2. Sinteza sapuna

Pripravljena su tri sapuna različite recepture, u svim recepturama korištena su ista ulja. Jedina razlika između tri recepture je udio pojedinih ulja u smjesi. Proces saponifikacije izveden je na hladno, bez zagrijavanja. Svako ulje je najprije izvagano u posebnu čašu u potrebnoj količini. Kokosovo ulje je malo zagrijano kako bi prešlo iz krutog u tekuće stanje radi lakšeg vaganja. Nakon toga granule NaOH su također izvagane i otopljene u vodi, polaganim dodavanjem vode uz miješanje i ledenu kupelj zbog egzotermnosti reakcije. U uzorcima u kojim je za bojilo korišten sok od mrkve, granule su otopljene u soku, a ne vodi. Kurkuma i crvena paprika dodane su direktno u sama ulja. Ulja su nakon vaganja pomiješana u jednoj posudi i izmiješana štapnim mikserom do homogeniziranja smjese. Zatim je polako dodana natrijeva lužina uz konstantno miješanje mikserom. Smjesa je miješana sve dok u njoj nakon uklanjanja miksera nije ostao trag, oko 7 minuta. Pripremljeni su kalupi i kada je primijećen trag smjesa je izlivena u kalupe (slika 12). Slijedio je proces sušenja i sazrijevanja sapuna.



Slika 12. Miješanje smjese ulja i kalupi s gotovom smjesom

2.2.3. Analiza produkta

Pri analizi produkta svakom sapunu određeni su :

- sadržaj ukupnih alkalija
- sadržaj ukupnih masnih kiselina
- pH vrijednost
- moć pjenjenja
- kritična micelarna koncentracija mjerenjem vodljivosti

2.2.3.1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija

Ukupne alkalije predstavljaju zbroj alkalnih baza koje se mogu titrirati u uvjetima ispitivanja. U alkalne baze ubrajaju se alkalne baze vezane s masnim i terpenskim kiselinama u sapun, slobodni alkalni metalni hidroksidi, karbonati i silikati.

Reagensi:

- petroleter
- etanol
- sumporna kiselina
- otopina natrijevog hidroksida
- metiloranž

Aparatura:

- Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- čaša od 250 mL
- lijevak za odjeljivanje od 500 mL
- menzura
- analitička vaga
- bireta

Postupak:

U čaši je izvagano 5 g uzorka sapuna i otopljeno u 100 mL vruće destilirane vode. Otopina je izlivena u Erlenmeyerovu tikvicu, a čaša dodatno isprana s malom količinom vruće destilirane vode. Dodano je nekoliko kapi otopine metiloranža i zatim je iz birete uz miješanje dodana sumporna kiselina sve do promjene boje. Nakon promjene boje dodano je još 5 mL sumporne kiseline. Zabilježen je ukupni volumen dodane kiseline.

Sadržaj je ohlađen i zatim dodan u lijevak za odjeljivanje u koji je nakon hlađenja dodano i 100 mL petroletera. Lijevak je začepljen i oprezno okrenut pri čemu je čep držan pritisnutim. Otvoren je pipac na lijevku kako bi se izjednačio tlak. Sadržaj lijevka je protresen i ponovno je izjednačen tlak. Postupak je ponovljen nekoliko puta. Lijevak je zatim ostavljen da miruje pri čemu su se formirala dva sloja (slika 13). Vodeni sloj je ispušten u praznu tikvicu. Postupak je ponovljen još dva puta,a svaki put u vodeni sloj ponovno je dodano 50 mL petroletera. Sjedinjena su sva tri vodena sloja u jednu tikvicu i sva tri petroleterska sloja u drugu. Sakupljeni vodeni sloj koji sadrži smjesu kiselina titriran je s otopinom natrijevog hidroksida uz metiloranž kao indikatora. Rezultat je izražen kao maseni postotak natrijevog hidroksida jer se radi o natrijevim sapunima.



Slika 13. Lijevak za odjeljivanje s vodenom i petroleterskom fazom

Izračun:

$$\%\ alkalija = 0{,}040 \cdot (V_0 \cdot c_0 - V_1 \cdot c_1) \cdot \frac{100}{m}$$

V_0 - volumen standardne otopine H_2SO_4 / mL

c_0 - koncentracija standardne volumetrijske otopine H_2SO_4 / moldm^{-3}

V_1 - volumen standardne otopine NaOH/ mL

c_1 - koncetracija standardne volumetrijske otopine NaOH/ moldm^{-3}

m - masa uzorka / g

2.2.3.2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih kiselina

Ukupna masna tvar je masna tvar netopljiva u vodi dobivena razgradnjom sapuna mineralnom kiselinom pod određenim uvjetima. U ukupne masne tvari uključene su masne kiseline i nesaponificirana tvar, gliceridi i bilo koja terpenska kiselina sadržana u sapunu.

Reagensi:

- petroleter
- etanol
- etanolna otopina natrijevog hidroksida
- fenolftalein
- aceton

Aparatura:

- Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- lijevak za odjeljivanje od 500 mL
- filter papir
- analitička vaga
- vodena kupelj
- bireta
- sušionik

Postupak:

Odjeljene petroleterske frakcije prebačene su u izvaganu tikvicu ravnog dna, uz filtriranje kroz izvagani suhi filter papir. Lijevak i filter papir isprani su malom količinom lakog petroletera koja je zatim dodana u tikvicu ravnog dna. Petroleter je gotovo potpuno isparen na vodenoj kupelji. Ostatak je otopljen u 20 mL neutraliziranog etanola, dodano je nekoliko kapi fenolftaleina i titriran je sadržaj tikvice s etanolnom otopinom kalijevog hidroksida do stalne ružičaste boje (slika 14). Zabilježen je upotrebljeni volumen. Etanolna otopina je zatim isparena na vodenoj kupelji, a kada je isparavanje bilo skoro pri kraju tikvica je okrenuta tako da se kalijev sapun rasporedi u tankom sloju po stranama i dnu tikvice. Kalijev sapun sušen je u tikvici dodatkom acetona i isparavanjem acetona na vodenoj kupelji. Tikvica je zatim zagrijavana do

stalne mase u sušioniku pri 103 ± 2ºC. Tikvica je ohlađena u eksikatoru i zatim izvagana.



Slika 14. Uzorci nakon titracije s KOH

Izračun:

$$sadržaj\ ukupnih\ masnih\ kiselina = [m_1 - (V \cdot c \cdot 0{,}038)] \cdot \frac{100}{m_0}$$

m_1 - masa osušenog kalijevog sapuna / g

V - volumen standardne volumetrijske etanolne otopine KOH / mL

c - koncetracija standardne volumetrijske etanolne otopine KOH / moldm^{-3}

m_0 - masa uzorka / g

2.2.3.3. Određivanje pH vrijednosti

Određivanje pH vrijednosti sapuna provedeno je pomoću pH metra i pomoću pH papira marke „Macherey - Nagel”

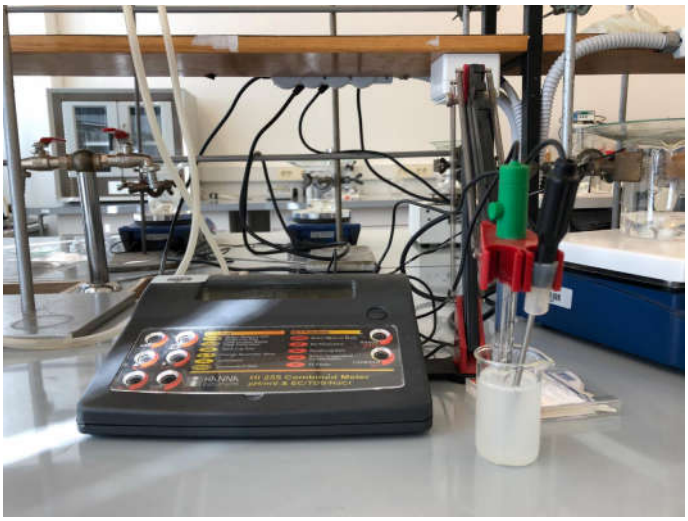
Aparatura:

- pH metar
- čaša
- pH papir marke „Macherey - Nagel”

Postupak:

U čašu od 250 mL izvagano je 5 g uzorka sapuna, dodano je 200 mL destilirane vode kako bi se uzorak otopio. Elektroda uređaja je uronjena u čašu i na uređaju je očitana pH vrijednost otopine tj. sapuna. Papir za mjerenje pH vrijednosti uronjen je u otopinu i

zatim je očitana pH vrijednost (slika 15). Vrijednosti su određivane svako dva do tri dana u vremenskom intervalu od dva tjedna.





Slika 15. pH metar i pH papir marke „Macherey - Nagel"

2.2.3.4. Određivanje moći pjenjenja

Moć pjenjenja jedno je od svojstava površinski aktivnih tvari, a karakterizirana je volumenom pjene koja se dobije pod specifičnim eksperimentalnim uvjetima.

Aparatura:

- lijevak za odjeljivanje
- menzura
- stativ

Postupak:

Pripremljena je razrijeđena otopina sapuna. Uzorak sapuna i vodena kupelj termostatirani su na 50 ± 2 ºC. Dio uzorka je izliven u menzuru uronjenu u kupelj, a dio je uliven u lijevak za odjeljivanje bez stvaranja pjene. Iz lijevka za odjeljivanje uzorak je sa visine 450 mm pušten slobodnim padom u menzuru. Tijekom puštanja pojavila se pjena čiji je volumen očitan pomoću oznaka na menzuri (slika 16). Vršila su se tri mjerenja u vremenskim intervalima od 30 sec, 3 min i 5 min. Mjerenja su ponovljena dva puta i kao rezultat je uzeta njihova aritmetička sredina.



Slika 16. Aparatura za određivanje moći pjenjenja

2.2.3.5. Određivanje kritične micelarne koncentracije mjerenjem vodljivosti

Vodljivost elektrolita je karakteristično svojstvo neke krutine, taljevine ili otopine elektrolita, a predstavlja recipročnu vrijednost otpora. Specifična vodljivost jednaka je vodljivosti volumena 1 cm^3. Vodljivost elektrolita mjeri se pomoću konduktometra.

Aparatura:

- konduktometar
- čaša

Postupak:

Otapanjem sapuna u destiliranoj vodi pripremljene su otopine koncentracija od 0,25 do 5 $moldm^{-3}$. Svakoj otopini je pomoću konduktometra izmjeren otpor (slika 17). Rezultati su prikazani tablično i grafički. Iz grafičkog prikaza određena je kritična micelarna koncentracija svakog sapuna.



Slika 17. Uređaj za mjerenje vodljivosti otopina

3. REZULTATI

3.1. Analiza sirovina

Uljima koja su korištena za pripravu sapuna određen je kiselinski, peroksidni i saponifikacijski broj, što je prikazano u tablicama 1-3.

3.1.1. Kiselinski broj

Tablica 1. Kiselinskog broj ulja

Vrsta ulja	*1. mjerenje*	*2. mjerenje*	*Kiselinski broj / mg KOH/1g ulja*
Kokosovo ulje	0,17	0,22	0,20
Palmino ulje	1,29	1,15	1,22
Maslinovo ulje	0,44	0,44	0,44
Ricinusovo ulje	0,79	0,76	0,78

3.1.2. Peroksidni broj

Tablica 2. Peroksidnoi broj ulja

Vrsta ulja	**1. mjerenje**	**2. mjerenje**	**PB/mekv**	***PB mmol O_2/kg***
Kokosovo ulje	*4,6*	*4,4*	*4,5*	*2,3*
Palmino ulje	*8,2*	*8,4*	*8,3*	*4,2*
Maslinovo ulje	*6,4*	*6,3*	*6,4*	*3,2*
Ricinusovo ulje	*4,2*	*3,8*	*4,0*	*2,0*

3.1.3. Saponifikacijski broj

Tablica 3. Saponifikacijskog broj ulja

Vrsta ulja	*1. mjerenje*	*2. mjerenje*	*Saponifikacijski broj*
Kokosovo ulje	*258,8*	*253,2*	*256,7*
Palmino ulje	*206,8*	*206,8*	*206,8*
Maslinovo ulje	*191,5*	*195,6*	*193,6*
Ricinusovo ulje	*181,6*	*188,6*	*185,1*

3.2. Sinteza sapuna

Pomoću programa Microsoft Excell izrađen je kalkulator za izračunavanje potrebnih količina kemikalija za sintezu sapuna, što je prikazano u tablicama 4-6.

Tablica 4. Određivanje količine kemikalija za sapun #1

Sapun #1					
Vrsta ulja	*%*	*m(ulja)/g*	*SB*	*g NaOH/1g ulja*	*m(NaOH)*
Kokosovo	20	20	256,7	0,183	3,47
Maslinovo	35	35	193,6	0,138	4,59
Palmino	35	35	206,8	0,148	4,91
Ricinusovo	10	10	185,1	0,132	1,26
		Ukupna masa ulja	100 g	***Ukupna masa NaOH/g***	14,23
				Ukupna masa H_2O/g	28,46

Tablica 5. Određivanje količine kemikalija za sapun #2

Sapun #2					
Vrsta ulja	*%*	*m(ulja)/g*	*SB*	*g NaOH/1g ulja*	*m(NaOH)*
Kokosovo	20	20	256,7	0,183	3,47
Maslinovo	10	10	193,6	0,138	1,31
Palmino	60	60	206,8	0,148	8,42
Ricinusovo	10	10	185,1	0,132	1,26
		Ukupna masa ulja	100 g	***Ukupna masa NaOH/g***	14,46
				Ukupna masa H_2O/g	28,92

Tablica 6. Određivanje količine kemikalija za sapun #3

Sapun #3					
Vrsta ulja	*%*	*m(ulja)/g*	*SB*	*g NaOH/1g ulja*	*m(NaOH)*
Kokosovo	20	20	256,7	0,183	3,47
Maslinovo	60	60	193,6	0,138	7,87
Palmino	10	10	206,8	0,148	1,40
Ricinusovo	10	10	185,1	0,132	1,26
		Ukupna masa ulja	100 g	***Ukupna masa NaOH/g***	14,00
				Ukupna masa H_2O/g	28,00

3.3. Analiza produkta

Dobivenim sapunima određen je sadržaj ukupnih alkalija, masnih kiselina, pH, moć pjenjenja i električna vodljivost (tablice 7-15). Na temelju vodljivosti određena je kritična micelarna koncentracija (slike 18-21, tablica 16).

3.3.1. Sadržaj ukupnih alkalija

Tablica 7. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija

	Alkalije / %
Sapun #1	*5,76*
Sapun #2	*5,36*
Sapun #3	*5,36*
Komercijalni sapun	*5,28*

3.3.2. Sadržaj ukupnih masnih kiselina

Tablica 8. Određivanje ukupnih masnih kiselina

	sadržaj ukupne masne tvari/ %
Sapun #1	*94,25*
Sapun #2	*90,84*
Sapun #3	*97,98*
Komercijalni sapun	*94,57*

3.3.3. pH vrijednosti

Tablica 9. Određivanje pH vrijednosti pomoću pH papira

pH papir					
	1. dan	*4. dan*	*7. dan*	*11. dan*	*14. dan*
Sapun #1	*10*	*9,5*	*9,5*	*9*	*9*
Sapun #2	*10*	*9,5*	*9,5*	*9*	*9*
Sapun #3	*10*	*9,5*	*9,5*	*9*	*9*

Tablica 10. Određivanje pH vrijednosti pomoću pH metra

pH metar					
	1. dan	*4. dan*	*7. dan*	*11. dan*	*14. dan*
Sapun #1	*10,26*	*10,15*	*9,98*	*9,73*	*9,54*
Sapun #2	*10,22*	*10,11*	*10,04*	*9,89*	*9,77*
Sapun #3	*10,47*	*10,15*	*10,05*	*9,92*	*9,83*

3.3.4. Moć pjenjenja

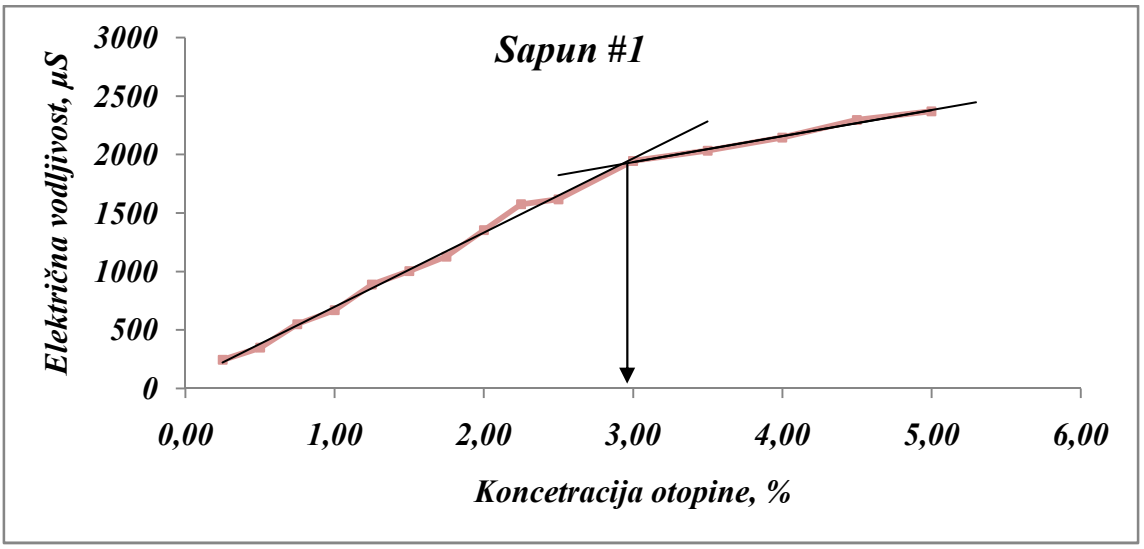
Tablica 11. Određivanje moći pjenjenja

	30 sec / mL pjene	*3 min / mL pjene*	*5 min / mL pjene*
Sapun #1	54,3	42,8	29,5
Sapun #2	56,5	44,5	31,7
Sapun #3	68,8	48,8	37,5
Komercijalni sapun	73,8	67,3	47,5

3.3.5. Kritična micelarna koncentracija

Tablica 12. Određivanje električne vodljivosti vodene otopine sapuna #1

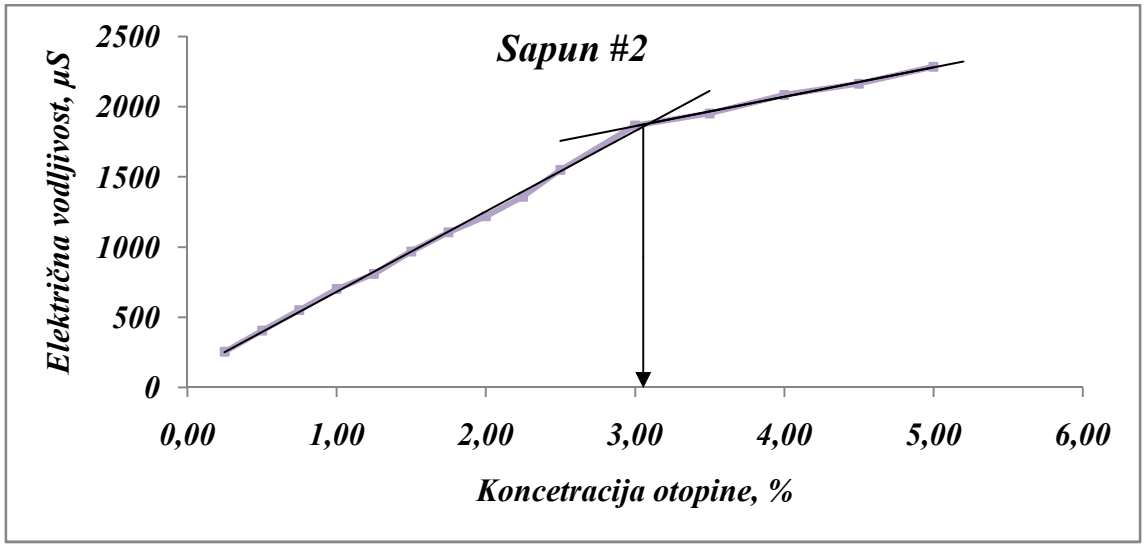
Koncentracija / %	*Električna vodljivost / µS*
0,25	245
0,50	350
0,75	550
1,00	669
1,25	888
1,50	1003
1,75	1127
2,00	1353
2,25	1575
2,50	1617
3,00	1946
3,50	2033
4,00	2145
4,50	2295
5,00	2370



Slika 18. Ovisnost električne vodljivosti otopine sapuna #1 o koncentraciji otopine

Tablica 13. Određivanje električne vodljivosti vodene otopine sapuna #2

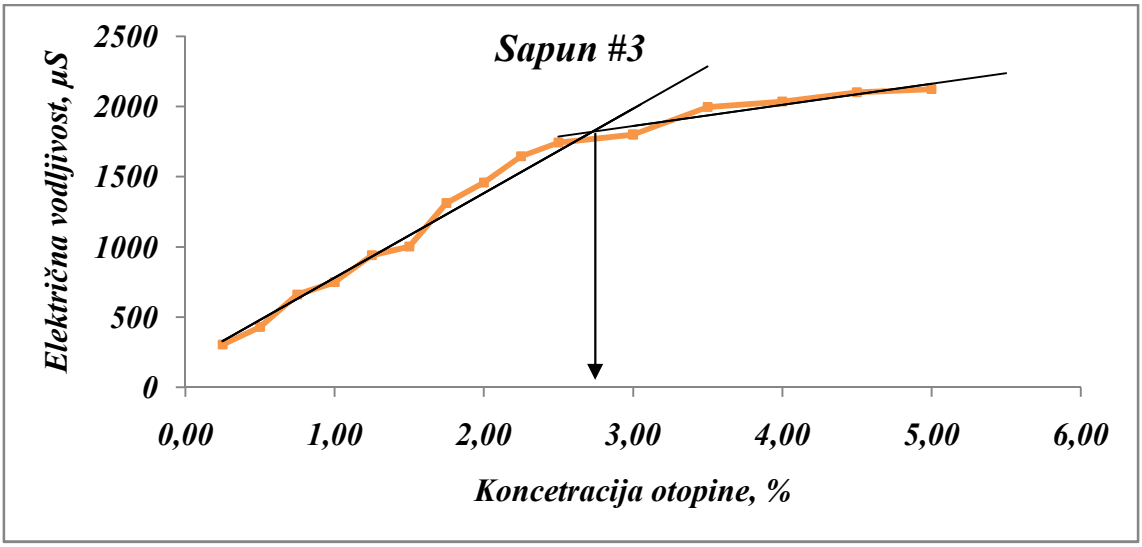
Koncentracija / %	*Električna vodljivost/μS*
0,25	254
0,50	404
0,75	550
1,00	701
1,25	809
1,50	969
1,75	1105
2,00	1219
2,25	1360
2,50	1550
3,00	1866
3,50	1953
4,00	2085
4,50	2165
5,00	2285



Slika 19. Ovisnost električne vodljivosti otopine sapuna #2 o koncentraciji otopine

Tablica 14. Određivanje električne vodljivosti vodene otopine sapuna #3

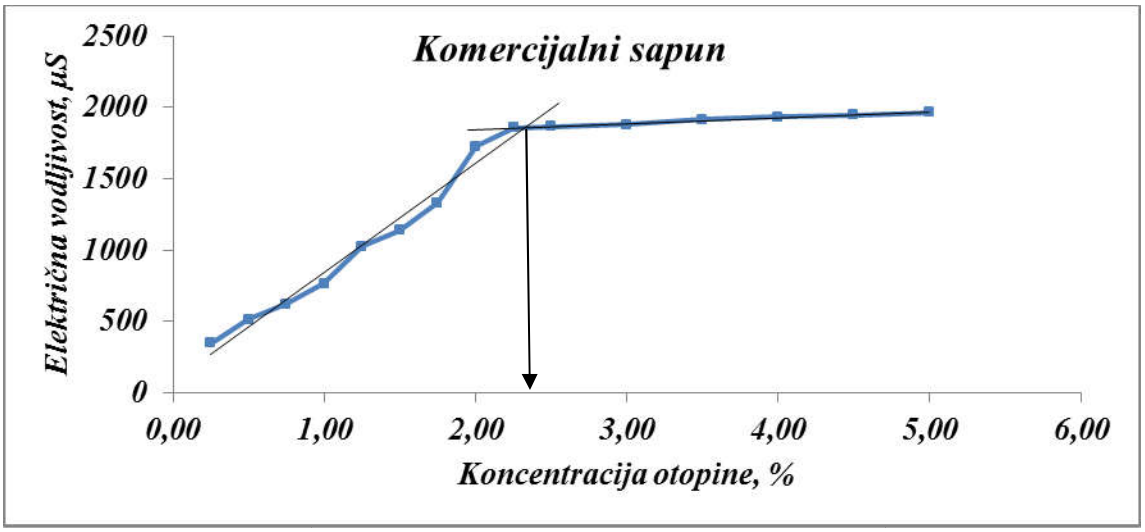
Koncentracija / %	*Električna vodljivost/μS*
0,25	304
0,50	430
0,75	660
1,00	748
1,25	941
1,50	1003
1,75	1313
2,00	1459
2,25	1645
2,50	1744
3,00	1801
3,50	1998
4,00	2037
4,50	2102
5,00	2125



Slika 20. Ovisnost električne vodljivosti otopine sapuna #3 o koncentraciji otopine

Tablica 15. Određivanje električne vodljivosti vodene otopine komercijalnog sapuna

Koncentracija / %	*Električna vodljivost/μS*
0,25	345
0,50	512
0,75	622
1,00	767
1,25	1028
1,50	1140
1,75	1332
2,00	1725
2,25	1856
2,50	1868
3,00	1882
3,50	1917
4,00	1932
4,50	1947
5,00	1966



Slika 21. Ovisnost električne vodljivosti otopine komercijalnog sapuna o koncentraciji otopine

Tablica 16. Određivanje kritične micelarne koncentracije

	kritična micelarna koncentracija, %
Sapun #1	2,9
Sapun #2	3,1
Sapun #3	2,7
Komercijalni sapun	2,8

4. RASPRAVA

Sapuni se od davnina koriste kao sredstva za pranje i pri svakodnevnom održavanju higijene. Danas se proizvode industrijskim postupcima po vrlo pristupačnim cijenama. Međutim u novije vrijeme mijenja se svijesti ljudi o proizvodima koje koriste i o njihovom utjecaju na okoliš te je sve veća potražnja za sapunima kućne izrade koji ne sadrže sintetske dodatke. U ovom radu provedena je sinteza sapuna hladnim postupkom koji je uobičajena metoda priprave sapuna kod kuće, iz maslinovog, palminog, kokosovog i ricinusovog ulja. Cilj rada bio je ispitati utjecaj sirovine na svojstva sapuna.

Kako bi se dobio uvid u kvalitetu sirovina eksperimentalno su određeni kiselinski i peroksidni broj za sva ulja, a podatci su prikazani u tablicama 1 i 2. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost dvaju paralelnih mjerenja. Najveću vrijednost kiselinskog i peroksidnog broja ima palmino ulje 1,22 mg KOH/g ulja, odnosno 4,2 mmol O_2/kg ulja. Svježa ulja imaju kiselinski broj do 2,0 mg KOH/g ulja. Ulja kod kojih se peroksidni broj kreće od 1 do 3 mmol O_2/kg smatraju se svježima i kvalitetnima, dok se prikladnima za ljudsku konzumaciju smatraju ulja kod kojih vrijednost peroksidnog broja ne prelazi 10 mmol O_2/kg. Iz navedenih podataka vidljivo je da su sva korištena ulja vrlo dobre kvalitete.

Saponifikacijski broj mjera je prosječne molekulske mase masnih kiselina u uzorku. Saponifikacijski broj je obrnuto proporcionalan prosječnoj molekulskoj masi masnih kiselina ili duljini njihovog lanca. U tablici 3 prikazane su vrijednosti saponifikacijskih brojeva ulja temeljem kojih je izračunata potrebna količina lužine. Eksperimentalno određene vrijednosti saponifikacijskog broja odgovaraju podatcima u literaturi.[8] U programu Microsoft Excell kreiran je kalkulator pomoću kojeg se mogu izračunati potrebne količine NaOH i vode ukoliko se mijenjaju omjeri ulja (tablice 4 - 6). U ovom radu sintetizirana su tri sapuna različitog sastava. Udio kokosovog i ricinusovog ulja nije se mijenjao i iznosio je 20 %, odnosno 10 %. Kokosovo ulje daje sapunu tvrdoću i pjenušavost, ali u udjelima većim od 40 % može isušivati kožu pa je zbog toga odabran niži udio. Ricinusovo ulje djelotvorno je protiv gljivica, virusa i bakterija, daje sapunu mekoću, hidratantnost i pjenušavost, ali ima visoku cijenu pa je odabran udio 10 %. Palmino ulje ima nisku cijenu, utječe na tvrdoću sapuna i ima dobru sposobnost pranja. Sapuni izrađeni samo od maslinovog ulja vrlo su mekani, hidratantni su, ali ostavljaju

kožu masnom i brzo se kvare. Sapun #1 ima jednak udio palminog i maslinovog ulja, sapun #2 sadrži veći udio palminog ulja, 60 %, dok sapun #3 ima veći udio maslinovog ulja, također 60%.

Gotovim sapunima ispitana je kvaliteta određivanjem sadržaja ukupnih alkalija, ukupnih masnih kiselina, pH vrijednosti, moći pjenjenja i kritične micelarne koncentracije. Sadržaj ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina određen je prema normi HRN EN ISO 685[9]. Dobivene vrijednosti uspoređene su s komercijalnim sapunom. Vrijednosti sadržaja ukupnih alkalija iznose 5,36-5,76 % i nešto su više u usporedbi s vrijednosti dobivenoj pri analizi komercijalnog sapuna 5,28 % (tablica 7). Kod određivanja ukupnih masnih kiselina sapun #1 imao je vrijednost 94,25 mas %, sapun #2 90,84 mas %, sapun #3 97,98 mas % i komercijalni sapun 94,57 mas %. Podatci su prikazani u tablici 8.

Treba naglasiti da ovom metodom sinteze sapuna proces saponifikacije nije završen te sapun treba ostaviti najmanje dva tjedna prije uporabe i odrediti pH vrijednost koja mora biti niža od 10. pH vrijednost mjerena je jednostavnom metodom pomoću indikatorskog papira, a rezultati su uspoređeni s vrijednostima dobivenim preciznijom metodom pomoću pH metra. Iz podataka u tablicama 9 i 10 vidljivo je da su obje metode dale približno iste rezultate te da je sapun nakon dva tjedna prikladan za upotrebu.

Moć pjenjenja sapuna određena je prema normi HRN EN ISO 696:1998[10] mjerenjem volumena pjene koja nastane pod određenim uvjetima eksperimenta, a podatci su prikazani u tablici 11. Mjerenja su ponovljena dva puta i kao rezultat je uzeta njihova aritmetička sredina. Moć pjenjenja sapuna kućne izrade je manja od one komercijalnog sapuna zbog toga što ne sadržavaju razne sintetske dodatke koji poboljšavaju ovo svojstvo. Sapun #3 koji ima najveći udio maslinovog ulja pokazao je najveću moć pjenjenja.

Stvaranje micela karakteristično je svojstvo površinski aktivnih tvari. One nastaju prvi vrlo niskim koncentracijama, a koncentracija pri kojoj počinje njihovo stvaranje naziva se kritična micelarna koncentracija (CMC). Postoje brojne metode određivanja CMC, a u ovom radu je određena mjerenjem vodljivosti otopine pomoću konduktometra. Rezultati su prikazani u tablicama 12 - 15 te grafički na slikama 18 – 21. Kritična

micelarna koncentracija predstavlja onu koncentraciju kod koje aprokisimirani pravci na krivulju ovisnosti vodljivosti o koncentraciji naglo mijenjaju nagib.
Iz podataka je vidljivo da ona za sapune kućne izrade ima nešto više vrijednosti u odnosu na komercijalni sapun i za sapun#1 ona iznosi 2,92 %, za sapun #2 3,10 % dok je za sapun #3 kritična micelarna koncentracija 2,73 %. Za komercijalni sapun ona iznosi 2,81 %.

Također, u ovom su radu korišteni isključivo prirodni aditivi pa su kao bojila korišteni sok od mrkve, crvena paprika i kurkuma, a mirisna komponenta u njima su cvjetovi smilja. Na slici 22 prikazani su sapuni nakon izlijevanja u kalupe i nakon 2 tjedna sušenja. Sok od mrkve dao je sapunu lijepu žutu boju. Crvena paprika obojala je sapun, ali su ostali vidljivi tragovi zrnaca paprike, a kurkuma čiji je prah žute boje u kontaktu sa sapunom promijenila je boju u smeđu. Svi sapuni zadržali su boju i nakon dva tjedna sušenja.

BOJILO	SOK OD MRKVE	CRVENA PAPRIKA	KURKUMA
SAPUNI NAKON IZLIJEVANJA U KALUP			
SAPUNI NAKON 2 TJEDNA SUŠENJA			

Slika 22. Sapuni nakon izlijevanja u kalupe i nakon 2 tjedna sušenja

5. ZAKLJUČAK

- Pri sintezi sapuna hladnim postupkom koji je uobičajen pri izradi sapuna u kućnoj radinosti korištena su četiri različita ulja: kokosovo, maslinovo, palmino i ricinusovo ulje. Na temelju vrijednosti kiselinskog i peroksidnog broja zaključeno je da su su sva ulja svježa i visoke kvalitete.
- U postupku sinteze sapuna udjeli kokosovog i ricinusovog ulja nisu se mijenjali. Prvi sapun imao je isti udio palminog i maslinovog ulja, drugi sapun imao je najveći udio palminog, a treći sapun najveći udio maslinovog ulja.
- Kvaliteta gotovog proizvoda ispitivana je određivanjem sadržaj ukupnih alkalija, sadržaj ukupnih masnih kiselina, pH vrijednosti, moći pjenjenja i kritične micelarne koncentracije, a sve su vrijednosti uspoređene s komercijalnim sapunom.
- Kao najbolji sapun pokazao se onaj koji je sadržavao najveći udio maslinovog ulja imao je najniži postotak alkalija, najviši udio slobodnih masnih kiselina, najnižu kritičnu micelarnu koncentraciju i najbolju moć pjenjenja. Sve vrijednosti usporedive su s vrijednostima komercijalnog sapuna.
- pH vrijednost sapuna pokazala je da je nakon dva tjedna sapun prikladan za upotrebu.

6. LITERATURA

1. *D. Swern*, Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju, Znanje, Zagreb, (1972.) str. 1-369

2. *K. R. Lange*, Surfactants A Practical Handbook, Hanser Publishers, Munich, (1999.) str. 1-32

3. http://www.soaphistory.net/ (11.5.2019.)

4. *J. C. Valsa,* Economics of toilet soap production in Kerala, Department of Economics, Dr. John Matthai Centre,University of Calicut, Chapter **IV,** Soap Industry – an overview, 2007.

5. *D. L. Pavia, G. S. Kriz, G. M. Lampman, R. G. Engel*, A Microscale to Organic Laboratory Techniques, Cengage Learning, (2016.) str. 213-233

6. *H. Kušić*, Tenzidi, Power point presentation, Fakultet kemijskog inženjerstva i

tehnologije, Zagreb, 2018. (www.fkit.hr) (15. 5. 2019.)

7. https://www.scribd.com/document/286162922/Introduction-to-Soap-and-Detergents-Soap-Making-and-Recovery-of-Glycerine (5. 6. 2019.)

8. Tehnološki procesi organske industrije, Interna skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, **IV**. Ulja i masti i površinski aktivne, str. 1-38

9. HRN EN ISO 685:1998 – Analiza sapuna – Analiza sadržaja ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina

10. HRN EN ISO 696:1998- Površinski aktivne tvari - Mjerenje moći pjenjenja - Modificirana Ross-Miles metoda

IZVORI SLIKA

Slika 1. https://khni.kerry.com/wp-content/uploads/2018/01/Triglyceride-and-fatty-acid-structures-1024x324.png (5.5.2019.)

Slika 2. https://ip.index.hr/remote/indexnew.s3.index.hr/kokosovo_ulje.jpg?width=765&height=402 (6.5.2019.)

Slika 3. https://www.google.com/search?q=maslinovo+ulje&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj5md-CtZbiAhUQtIsKHZ1YAhoQ_AUIDigB&biw=1366&bih=625#imgrc=fsmTyBp3dgOAdM: (6.5.2019.)

Slika 4. https://www.24sata.hr/media/img/07/5f/97a0854394f70b7527be.jpeg (7.5.2019.)

Slika 5. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQb6yPhyfPbu_5Pkw1UOXKFNj7s1wd1uhp5fgKKZqLKmAQ3fxqT (7.5.2019.)

Slika 6. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSURDYH4mMW7nDHCjRGQ5CD3vRHS_Sa0JMJHoKLwLQozQQ-5gw0 (10.5.2019.)

Slika 8. https://itxit.ru/assets/e01-is-liquid-detergent-better-than-powder1e01.jpghttp://www.jatrgovac.com/usdocs/deterdzenti-rublje-midi.jpg (19.5.2019.)

Slika 9. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSYHraOUZCW8-1M3G-nQxaE-cYWZe22cpsjqiY3isnaBHh4n6SG (15.5.2019.)

Slika 10. https://www.google.com/search?biw=1366&bih=625&tbm=isch&sa=1&ei=k9MTXfWkOfLRgwfgqpHIAg&q=kriti%C4%8Dna+micelarna+koncentracija&oq=krit&gs_l=img.3.0.35i39j0l9.50112.51146..52777...0.0..0.164.602.1j4.....0....1..gws-wiz-img.....0.Hhs7gNI3CAM#imgrc=vOUWZvaHo43-iM: (17.5.2019.)