Utjecaj metoda priprave na kvalitetu sapuna

Jovanović, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:855241

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ METODE PRIPRAVE NA KAKVOĆU SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

Katarina Jovanović

Matični broj: 875

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ METODE PRIPRAVE NA KAKVOĆU SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

Katarina Jovanović

Matični broj: 875

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

EFFECT OF PREPARATION METHOD ON THE QUALITY OF THE SOAP

Katarina Jovanović
Parent number: 875
Split, July 2018.

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 29.11.2017. na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.
Mentor: Doc.dr.sc. Miće Jakić
Pomoć pri izradi: Katica Jurić, ing.

UTJECAJ METODA PRIPRAVE NA KVALITETU SAPUNA

Katarina Jovanović, 875

Sažetak: Sapuni su produkti neutralizacije masnih kiselina alkalijama čiji način proizvodnje i upotreba datiraju još od davnina. Nastaju hidrolizom masnoća, tj. reakcijom estera više masnih kiselina i glicerola, utjecajem alkalija ili vode. Najčešće se upotrebljavaju kao sredstva za osobnu higijenu, sredstva za pranje i općenito u kućanstvu. U ovom radu cilj je bio proizvesti sapune primjenom tri različite metode. Nadalje, usporedbom primijenjenih metoda donešen je zaključak o najkvalitetnijoj metodi obzirom na reakcijsko vrijeme, uvjete i kvalitetu konačnog proizvoda. Kao osnovna sirovina je korišteno djevičansko maslinovo ulje, jedan od čestih proizvoda zastupljen u Dalmatinskom području.

Ključne riječi: sapun, saponifikacija, maslinovo ulje

Rad sadrži: 38 stranica, 14 slika, 10 tablica, 26 literaturnih referenci

Jezik izbornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član-mentor

Datum obrane: 19. srpnja 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of chemistry and tehnology Split

Undergraduate study of Chemical technology: Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. III, November 29th, 2017

Mentor: PhD, Miće Jakić, assistant profesor
Technical assistance: Katica Jurić, ing.

EFFECT OF PREPARATION METHODS ON THE QUALITY OF THE SOAP

Katarina Jovanović, 875

Abstract: Soaps are the products of neutralization of fatty acids with alkalis whose production and use dates back to ancient times. They are produced by hydrolysis of fat, by the reaction of fatty acids and glycerol esters, by the action of alkali or water. They are most commonly used as personal hygiene agents, washing agents and households in general. In this paper the aim was to produce soaps using three different methods. Furthermore, by comparing the methods applied, a conclusion was reached on the best quality method given the reaction time, the condition and the quality of the final product. As the basic raw material, virgin olive oil was used, one of the frequent products represented in the Dalmatian area.

Keywords: soap, saponification, olive oil

Thesiss contains: 38 pages, 14 pictures, 10 tables, 26 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. PhD, Danijela Skroza, assistant professor - chair person research
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – supervisor

Defence date: July 19th 2018

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom doc. dr. sc. Miće Jakića, u vremenu od travnja do lipnja 2018. godine.

Zahvaljujem mentoru doc.dr.sc. Mići Jakiću na stručnoj pomoći i razumijevanju tijekom izrade rada.

Također se zahvaljujem laboranticama Katici Jurić i Aniti Jenjić na pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek vjerovali u mene i bili moja potpora tijekom cijelog studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti analizu maslinovog ulja, temeljne sirovine korištene pri izradi sapuna.
2. Izvršiti sintezu sapuna koristeći tri različite metode priprave.
3. Izvršiti analizu dobivenih sapuna odmah nakon saponifikacije te nakon četiri tjedna.

SAŽETAK

Sapuni su produkti neutralizacije masnih kiselina alkalijama čiji način proizvodnje i upotreba datiraju još od davnina. Nastaju hidrolizom masnoća, tj. reakcijom estera više masnih kiselina i glicerola, utjecajem alkalija ili vode. Najčešće se upotrebljavaju kao sredstva za osobnu higijenu, sredstva za pranje i općenito u kućanstvu. U ovom radu cilj je bio proizvesti sapune primjenom tri različite metode. Nadalje, usporedbom primijenjenih metoda donešen je zaključak o najkvalitetnijoj metodi obzirom na reakcijsko vrijeme, uvjete i kvalitetu konačnog proizvoda. Kao osnovna sirovina u radu je korišteno djevičansko maslinovo ulje, jedan od čestih proizvoda zastupljen u Dalmatinskom području.

Ključne riječi: sapun, saponifikacija, maslinovo ulje

SUMMARY

Soaps are compounds whose production and use dates back to ancient times. Products are neutralizing fatty acids with alkalies. They are produced by hydrolysis od fat, by the reaction of fatty acids and glycerol esters, by the action of alkali and water. Their role is most commonly used as a means of personal hygiene, washing-up and general use in the household. The aim of this work was to produce soaps using three different methods, which made the conclusion of the best quality considering the reaction time, the condition and the quality of the finished product suitable for further use. The ingredient common to all three methods is olive oil, one of the frequent products of the Dalmatian area, which belongs to the category of virgin oil and as such is an excellent starting material for the synthesis of soaps.

Keywords: soap, saponification, olive oil

SADRŽA

UVOD....1
1. OPĆI DIO....2
1.1. Površinski aktivne tvari....2
1.1.1. Sapuni i deterdženti....4
1.1.2. Deterdženti....4
1.2. Sapuni....5
1.2.1. Vrste sapuna....6
1.2.2. Sirovine za proizvodnju sapuna....8
1.2.3. Proizvodnja sapuna – proces saponifikacije....13
2. EKSPERIMENTALNI DIO....15
2.1. Materijali....15
2.2. Analiza maslinovog ulja....15
2.2.1. Određivanje jodnog broja....15
2.2.2. Određivanje peroksidnog broja....17
2.2.3. Određivanje saponifikacijskog broja....19
2.2.4. Određivanje kiselinskog broja (slobodnih masnih kiselina)....21
2.3.1. Metoda I....23
2.3.2. Metoda II....25
2.3.3. Metoda III....26
2.4. Analiza sapuna....27
3. REZULTATI I RASPRAVA....30
3.1 Rezultati analize sirovine....30
3.2 Rezultati analize sapuna....32
3.2.1 Sadržaj ukupnih alkalija....33
3.2.3 pH vrijednosti sapuna....34
4. ZAKLJUČAK....36
5. LITERATURA....37

UVOD

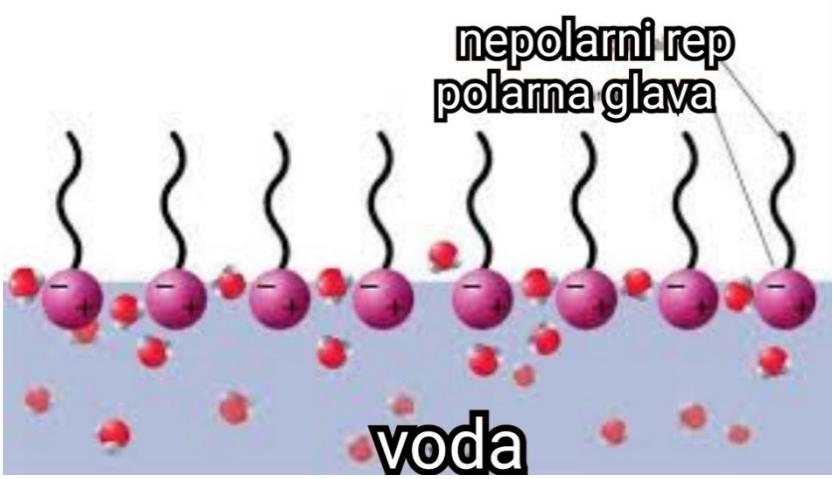
Sapuni su kemijski spojevi koji nastaju hidrolizom masnoća, tj. reakcijom estera viših masnih kiselina i glicerola, utjecajem alkalija ili vode. Zbog detergentnih svojstava sapuna (površinska napetost, pjenjenje, ubrzanje kvašenja površine i emulgiranja) te nastanka gel-struktura upotreba sapuna je višestruka. Osim upotrebe kao sredstva za pranje, emulgiranje i geliranje sapuni se još uvijek primjenjuju u svakodnevnom životu,

za osobnu higijenu i pranje rublja te u brojnim industrijskim procesima.[1] Osnovna sirovina korištena u metodama dobivanja sapuna vezanih za ovaj rad je maslinovo ulje. Karakterizira ga ugodna i jedinstvena aroma koja potječe od različitih sastojaka (vitamina E, fenola, hidrokarbona, sterola, aromatičnih tvari itd.) koji su u ulju prisutni u vrlo malim količinama, a najveći udio ulja (više od 95 %) čine masne kiseline tj. Triacilgliceroli.[2] U pripravi sapuna najčešće se koriste "topla" i "hladna" metoda. Obje metode zahtijevaju toplinu i pažljivu cirkulaciju kako bi se osigurala potpuna reakcija baze, a samim time i nastanak sapuna. "Topla" metoda zahtjeva više topline čime se sama reakcija ubrzava, stvarajući sapun koji se potom odlaže u kalupe. "Hladna" metoda zahtjeva minimalnu količinu energije kako bi se osiguralo potpuno otapanje masti u reakciji s bazom.[3]

1. OPĆI DIO

1.1. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari (tenzidi) su organski spojevi koji otopljeni u vodi, prisutni već u malim količinama jako smanjuju silu napetosti površine što djeluje na graničnim površinama među fazama. Djelovanje površinski aktivnih tvari osniva se na tome da njihove molekule sastavljene od dužeg ili kraćeg hidrofobnog (liofobnog) lanca i jedne ili više hidrofilnih (liofilnih) skupina, na granici faza tvore monomolekularne slojeve u kojima se na površini sloja okrenutoj vodi (otapalu) nalaze hidrofilni (liofilni) dijelovi molekula, (slika 1). Hidrofobni dio molekule površinski aktivne tvari, netopljiv u vodi, u većini slučajeva predstavlja ravan ili razgranat alifatski ugljikovodikov lanac, koji može sadržavati dvostruke veze i heteroatome, alkil supstituirane aromatske prstenove ili nesupstiutirane aromatske prstenove.[4]



Slika 1. Prikaz molekula tenzida[5]

Površinski aktivno djelovanje sapuna (i drugih detergenata) daje im sposobnost pranja. To je posljedica hidrofilno-lipofilnog karaktera same molekule sapuna. Naime, za razliku od karboksilne skupine koja je hidrofilnog karaktera (afinitet prema vodi), ugljikovodični lanac iz molekule sapuna ima izrazito lipofilni (hidrofobni) karakter (afinitet prema spojevima netopljivim u vodi). Tako dolazi do pojave da krajevi iste molekule imaju afinitet za spojeve različite prirode pa se oni koncentriraju na granicama različitih faza (vodene i uljne). Ako je otapalo "uljevito", hidrofobni
ugljikov lanac ili "kraj" molekule usmjerit će se prema otapalu, a hidrofilna ili polarna "grupa" usmjerit će se prema drugoj fazi. Kako je čest slučaj da otapalo sadrži vodu,
"polarne grupe" površinskih aktivnih molekula ugrade se u fazu otapala, a "kraj" molekule orijentira se prema vani. U većini praktičnih primjena u pitanju su takve površine gdje se dvije tekućine ne miješaju, i to je jedna vodena, a druga uljevita. Površinski aktivni agens raspoređuje se u graničnom sloju dodira s polarnim grupama u vodu, a krajevima lanca molekule u ulje.[6] Najvažnije hidrofilne skupine su sljedeće:[4]

- anionske skupine: $-COO-Na^+$(karboksilna), $-OSO_3-Na^+$ (sulfatna), $-SO_3-Na^+$ (sulfonska), $-OPO_3^{2-}$ $(Na^+)_2$ (esterificirana ortofosforna grupa),
- kationske skupine: $-NH_2HCl$, NHHCl, NHCl−N/+Cl^- (primarna, sekundarna, tercijarna, kvarterna amino grupa), $[C_5NH_5]^+Cl^-$ (piridinska grupa),
- neionske skupine: −O− (esterska), −OH (hidroksilna), −COO− (esterificirana karboksilna), −CONH− (amidna), $-SO_2NH-$ (sulfonamidna), −CH=CH− (etilenska).

Površinski aktivne tvari se općenito dijele po kemijskoj strukturi, fizikalnim svojstvima (topljivosti u vodi ili otapalima) ili po upotrebi. Prema električnom naboju hidrofilnog

dijela molekule površinski aktivne tvari se dijele na: anioaktivne, kationaktivne, neionogene, neutralne i amfoterne. Sapun pripada skupini površinski anioaktivnih tvari, onih u kojima je aktivna grupa negativno nabijena. Ujedno je i najbrojnija skupina površinski aktivnih tvari. Površinski kationaktivne tvari imaju pozitivno nabijen dulji, aktivni dio molekule pa se u vodenoj otopini adsorbiraju na negativno nabijene npr. tekstilne čestice. Neionogene površinski aktivne tvari ne ioniziraju se u vodenoj otopini te im je stoga topljivost u vodi ovisna o skupinama u molekuli koje imaju jak afinitet prema vodi. Amfoterne površinski aktivne tvari ioniziraju u vodenim otopinama na kation i anion ovisno o pH području sustava. U skupinu neutralnih površinski aktivnih tvari ubrajaju se spojevi kojima vodena otopina reagira neutralno, a nastaju reakcijom neutralizacije između stehiomerijskih količina anionaktivnih i kationaktivnih tvari.[4]

1.1.1. Sapuni i deterdženti

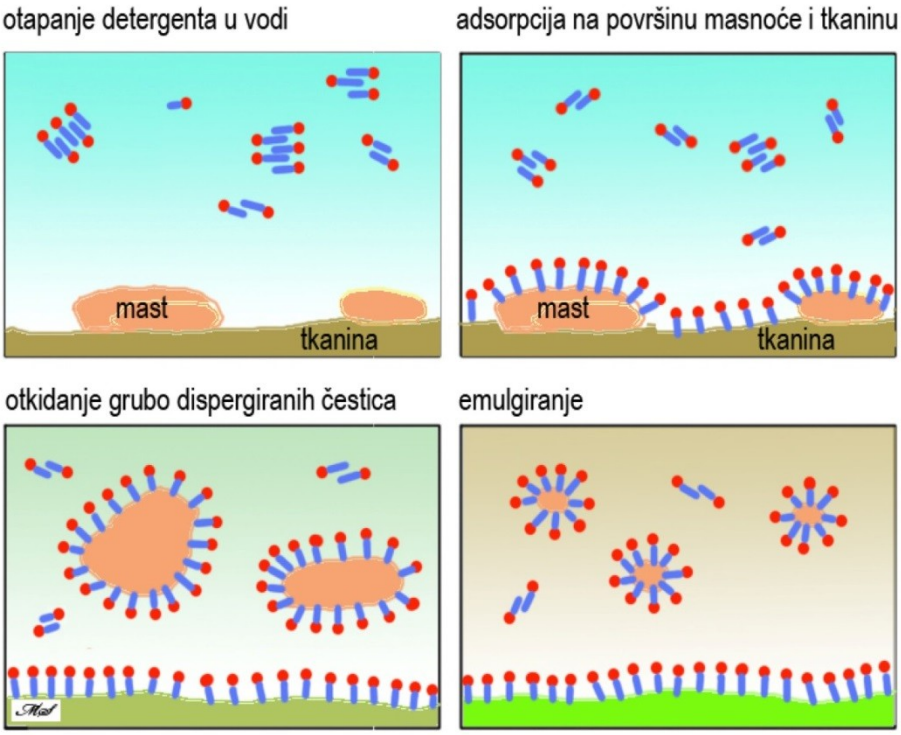
Različite površinski aktivne tvari mogu imati različita funkcionalna svojstva što ovisi o njihovom kemijskom sastavu, sustavu kojem se dodaju, temperaturi i drugim činiteljima te se upotrebljavaju kao deterdženti, sredstva za pjenjenje (pjenila), kvašenje (kvasila), flotaciju, kao emulgatori i sl.[4]

1.1.2. Deterdženti

Deterdženti su tvari koje mogu obavljati funkciju čišćenja (lat. *detregere* - obrisati, skidati) jer su površinski aktivne, tj. snižavaju površinsku napetost, te ubrzavaju kvašenje čišćenog predmeta, emulgiraju i dispergiraju nečistoće i pjene se.[4] U običnim uvjetima sapun je superiorniji od drugih površinski aktivnih tvari i ima dugu povijest primjenjivosti, tako da će se nastaviti upotrebljavati, iako nije vrlo efikasan u jako tvrdoj vodi i u kiselim uvjetima. Iz tog razloga i drugih, manje važnih, upotrebna sapuna kao deterdženta u kućanstvu manja je od 25%, dok više od 75% čine deterdženti.[6] Najveći se broj deterdženata troši u praškastom ili kapljevitom stanju (slika 2), za razliku od sapuna, koji se troše najviše u komadnom obliku. Nadalje, deterdženti u obliku u kojem dolaze na tržište za široku potrošnju ne sadrže gotovo isključivo površinski aktivnu tvar, nego predstavljaju smjesu različitih dodataka koji ih čine upotrebljivima za specijalne primjene. Ti dodatci u deterdžentima mogu biti: karbonati, silikati, karboksimetilceluloza, fosfati, sulfati, perborati, optička bjelila, organski izmjenjivači iona itd.[4]

Slika 2. Deterdžent u praškastom i tekućem stanju[7,8]

Da bi površinski aktivna tvar mogla služiti kao sredstvo za pranje, ona mora djelovati i kao kvasilo i kao emulgator, tj. tvar mora, s jedne strane, mijenjati energetske odnose na graničnim površinama između čvrste podloge, nečistoće i kapljevine tako da se nečistoća odvaja od podloge, i s druge strane, sprječavati ponovno taloženje nečistoće na podlogu stabilizirajući njezinu disperziju u vodi,[4] (slika 3).



Slika 3. Princip djelovanja deterdženta[9]

1.2. Sapuni

Sapuni su kemijski spojevi koji nastaju neutralizacijom masnih kiselina alkalijama, odnosno soli masnih kiselina. Sapuni proizvedeni iz viših masnih kiselina su topljivi samo do određene granice u hladnoj ili toploj vodi, što im ograničava upotrebu. Sapuni nižih masnih kiselina kao što je laurinska lako su topljivi u vodi i daju obilnu pjenu. Za izradu sapuna mogu se koristiti različite kombinacije ulja i masti čime se dobivaju različita svojstva sapuna. U praksi sapun mora imati više od jedne funkcije: jednim dijelom mora omekšavati vodu i to prije nego što njegov ostatak počinje djelovati kao deterdžent, što je i dovelo do njegove primjene u svakodnevnom životu. Osim za pranje

i čišćenje, sapuni imaju i veliku primjenu u tekstilnoj industriji, metalurgiji, kemijskoj industriji, itd.[6]

1.2.1. Vrste sapuna[10]

Sapun za pranje ruku i rublja se dobiva iz sapunske jezgre skrućivanjem u kalupu ili djelomičnim sušenjem sapunske jezgre. Ovi sapuni imaju manje masnih kiselina nego toaletni sapuni.

Toaletni sapuni su najbolje kvalitete i koriste za pranje i njegu tijela. Uglavnom su intenzivnih mirisa, ugodne boje i lijepih oblika. Sadrže dodatke za poboljšanje kvalitete ili dodatke za specijalne namjene (lanolinski derivati za dopunsko mašćenje kože, baktericidi u sapunima). Jako su važni transparentni glicerinski sapuni, a popularni su i sapuni za djecu koji plutaju na vodi.[10]

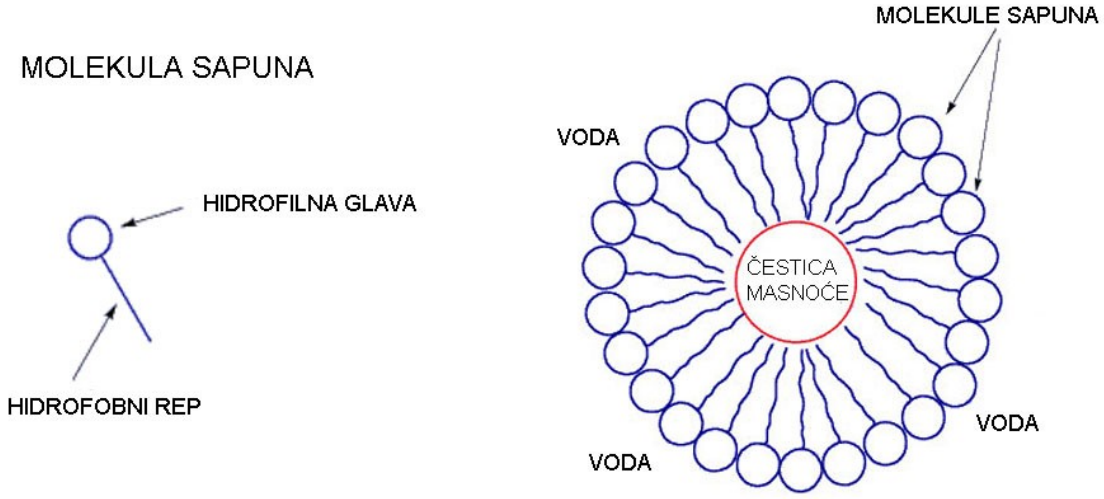
Slika 4. Primjena toaletnih sapuna u kućanstvu[11]

Sapuni koji se koriste u tvrdoj i morskoj vodi moraju imati dodane sintetske površinski aktivne tvari (tenzide) da dispergiraju netopljive metalne sapune, čime omogućuju površinski aktivno djelovanje. Većinom se sastoje od 60 – 80% sapuna i 10 – 30% tenzida i nazivaju se polusintetski sapuni.

Meki sapuni su kalijeve soli tekućih masnoća (većinom laneno ulje). Produkt je mekana žutosmeđa, prozirna masa slaba mirisa s oko 40% vode. Koristi se kao osnova tekućim sapunima za njegu tijela i u farmaciji kao podloga za ljekovite masti, obzirom da ima svojstvo mekšanj kože pa je i prodiranje ljekovitih sredstava u kožu.

Sapuni i kreme za brijanje su većinom smjese kalijevih i natrijevih sapuna, produkti osapunjenja ulja (npr. kokosovo ulje) i stearinske kiseline. Krutost, odnosno fluidnost sapuna ovisi o omjeru kalijevih i natrijevih sapuna. Kremama se obično dodaje slobodna stearinska kiselina u suvišku kako bi se sapunu omogućio sedefasti sjaj. **Sapuni i kreme za brijanje** imaju uvjet lakog i brzog pjenjenja, s tim da stabilna pjena ne smije nadražiti kožu.[1] Tekstilni sapuni u tekstilnoj industriji peru i oplemenjuju prirodna vlakna. O vrsti vlakana ovisi da li se koristi alkalijski ili neutralni, tvrdi ili meki sapun. Npr., za pranje sirove vune i svile sapuni moraju biti neutralni, dok za pranje i bojenje pređe i tkanina su slabo alkalni sapuni.

Metalni sapuni soli su masnih kiselina i zemnoalkalijskih te drugih metala (bakreni, aluminijev, cinkov sapun itd.). Netopljivi su u vodi, zbog čega su odlična sredstva za impregnaciju. Mineralna ulja mogu biti baze za njihove otopine, gdje tvore viskozne paste pa se mogu koristiti u proizvodnji sredstava za podmazivanje, za bojila te u industriji polimernih materijala (katalizatori, stabilizatori).[10] Na slici 5 prikazane su kemijske strukture svih nabrojanih sapuna.



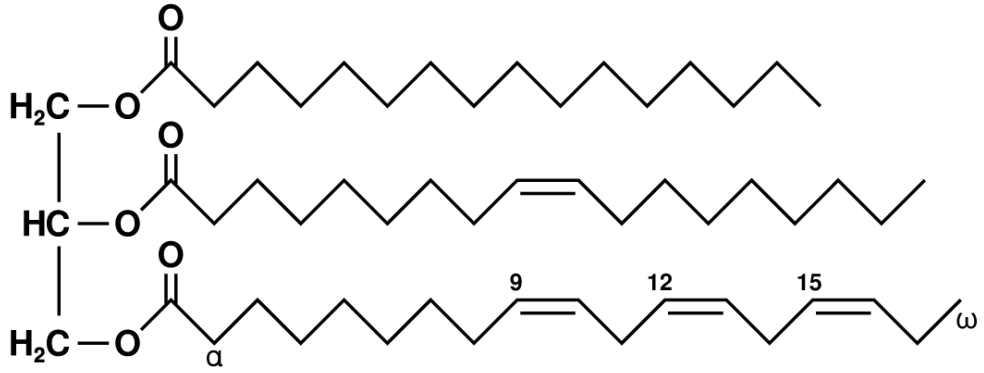
Slika 5. Kemijska struktura svih nabrojanih sapuna[12]

1.2.2. Sirovine za proizvodnju sapuna

1.2.2.1. Masti i ulja

Za proizvodnju sapuna koriste se masti i ulja životinjskog i biljnog podrijetla. Jako malo masnih kiselina je pogodna sirovina za proizvodnju sapuna jer površinska aktivnost i topljivost sapuna ovise o duljini lanca i stupnju zasićenja masnih kiselina.[10] Većina masti i ulja su esteri glicerola, pri čemu su njihove različitosti rezultat veze masnih kiselina i glicerola. Većina masnih kiselina ima 12, 14, 16 ili 18 ugljikovih atoma iako su pojedine masne kiseline pronađene i s većim i manjim brojem ugljikovih atoma. Zasićene masne kiseline su uglavnom u krutom agregatnom stanju, dok su one nezasićene uglavnom u tekućem agregatnom stanju.[13] Od biljnih ulja najčešće se koriste ulja tropskih biljaka (kokosovo, palmino, bambusovo ulje), koja sadrže puno laurinske kiseline (40-50%), a malo nezasićenih masnih kiselina. Sapuni koji se dobivaju iz tih ulja su tvrdi, stabilni prema oksidaciji (ranketljivosti), lako topljivi u vodi i daju obilnu, nepostojanu pjenu.[10] Biljna ulja su uglavnom pronađena u voću i sjemenkama te iz njih izdvojena pomoću tri metode: hladno tlačenje, vruće tlačenje te ekstrakcija otapalom.[11] Od životinjskih masti najčešće se koriste goveđi loj i svinjska mast zbog velikog udjela viših zasićenih masnih kiselina (C_{16} i C_{18}). Ovakvi sapuni imaju gustu, postojanu pjenu i izrazito površinski aktivno djelovanje, ali su slabije topljivi u vodi. Za postizanje najboljeg odnosa između velike topljivosti i lakog pjenjenja te stabilnosti pjene i dobrog učinka pranja, kod dobivanja sapuna koristi se smjesa masnoća s prikladnim omjerom dugolančanih i kratkolančanih, zasićenih i nezasićenih masnih kiselina.[11]

Za proizvodnju sapuna mogu se upotrijebiti i maslinovo, suncokretovo, pamukovo, sojino ili laneno ulje, ali i svinjska mast i hidrogenirana ulja morskih životinja.[10] Biljna i životinjska ulja i masti sastoje se pretežno od triglicerida, tj. estera masnih kiselina s trovalentnim alkoholom glicerolom. Uz trigliceride, sirove masti i ulja sadrže manje količine negliceridnih komponenata. Trigliceridi mogu biti jednostavni ili mješoviti, ovisno o tome jesu li sve tri masne kiseline u molekuli jednake ili različite[4], (slika 6).



Slika 6. Primjer triglicerida: lijevi dio - glicerol, desni dio od vrha prema dnu: palmitinska kiselina, oleinska kiselina, alfa-linolna kiselina, kemijska formula: $C_{55}H_{98}O_6$.[14]

Sve masne kiseline posjeduju paran broj C-atoma. Mogu biti zasićene i nezasićene. Od nezasićenih masnih kiselina u prirodnim uljima i mastima prisutne su kiseline s jednom, dvije, tri ili više dvostrukih veza te kiseline s jednom trostrukom nezasićenom vezom. U trigliceridima mogu biti također esterski vezane i izo-kiseline, oksi-masne kiseline, ketokiseline i cikličke kiseline. Nezasićene masne kiseline su vrlo reaktivne, naročito one s konjugiranim dvostrukim vezama te se lako oksidiraju pod utjecajem kisika iz zraka. Posljedica tih lančanih reakcija nastajanja i raspada peroksida pod katalitičkim utjecajem svjetla, temperature i spojeva koji stvaraju slobodne radikale (ioni prijelaznih metala) je starenje ili ranketljivost ulja. Autooksidacija masnih kiselina može teći i u smislu nastajanja polimerizacijskih produkata na čemu se osniva praktična primjena nekih ulja kao veziva u premaznim sredstava i kao modifikatora alkidnih smola.[4]

Najvažnije negliceridne sastavne komponente prirodnih masti i ulja su:

- Fosfatidi - najčešći su lecitini i kefalini, tj. spojevi kod kojih se na jednoj hidroksilnoj skupini glicerola preko esterski vezane fosforne kiseline nalazi kolin, odnosno kolamin.
- Steroli - ciklički alkoholi složene strukture. U životinjskim mastima se nalaze zoosteroli (npr. kolesterol), a u biljnim fitosteroli (npr. stigmasterol i sitosterol). Pretpostavlja se da ovi spojevi nepovoljno utječu na stabilnost ulja, odnosno da su oni barem jednim dijelom nositelji specifične boje i mirisa ribljih ulja.

- Alifatski alkoholi - npr. cetilni i miricilni, nalaze se u mnogim ribljim uljima, bilo u slobodnom stanju ili kao voskovi (esterski vezani s lignocerinskom i behenskom kiselinom).
- Komponente koje daju boju uljima - mogu biti prirodnog porijekla, (npr. karotini, klorofil) ili produkti razgradnje proteina i ugljikohidrata koji nastaju tijekom postupaka oplemenjivanja ulja.
- Nosioci mirisa i okusa - aldehidi, ketoni, alkoholi, esteri, ugljikovodici, slobodne masne kiseline prirodnog porijekla ili nastali tijekom tehnološkog procesa.
- Vitamini - riblja ulja sadrže vitamine A i D. Vitamin E i tokoferol (biljna ulja) osim biološke aktivnosti imaju antioksidacijska svojstva. Vitamin K je prisutan u sojinu ulju i nekim životinjskim uljima.[4]

Masti u čiji sastav ulaze zasićene više masne kiseline su čvrste. Ako su sasvim čiste, onda su bez boje, okusa i mirisa i pokazuju gustoću koja je manja od one za vodu. Otapaju se u benzinu, eteru, benzolu, tetrakloruglji ku i još nekim organskim otapalima. Masti nemaju određenu točku taljenja, jer pri zagrijavanju postepeno omekšavaju i prelaze u tekuće stanje.[6]

1.2.2.2. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje, jedno od najvažnijih i najstarijih ulja na svijetu, široko se upotrebljava u mediteranskim zemljama. Dobiva se iz plodova zimzelenog drva *Olea europea* mljevenjem i prešanjem. Cijeli plod može sadržavati 35 – 70% ulja, dok pulpa sadrži i preko 75%. Ulje je žutozelene boje i ima karakterističan miris. Za razliku od ostalih biljnih ulja, najveći dio maslinovog ulja upotrebljava se u prehrani kao takvo, bez rafiniranja, dezodoriranja i druge obrade. Jedino se ulje doista loše kvalitete rafinira i miješa s boljim uljem. Prešanje ulja vrši se u dva ili više navrata, prvo prešanje daje najbolje ulje, dok svako daljnje prešanje daje ulje slabije kvalitete.[6] Ulje je unutar stanica ploda smješteno u vakuolama koje, kako se ulje nakuplja, mogu rasti pa čak i ispuniti cijelu stanicu. Količina ulja u stanici postepeno raste tijekom jeseni i zime (u toplijim krajevima) i ona dostiže svoj maksimum negdje između kraja studenog i siječnja. Vanjski znakovi zrenja ploda masline okarakteriziran su povećanjem veličine ploda, te promjenom boje njegove kožice. Boja kožice se isprva mijenja od zelene na

žutu, zatim na crvenkasto ljubičastu i na kraju u zagasito ljubičastu. Kada plod masline jednom dosegne određeni stupanj zrelosti, daljnje povećanje udjela ulja u njemu nije posljedica stvaranja ulja, već gubitka vode, odnosno od te točke stvarna količina ulja se zapravo smanjuje, a time i njegova kakvoća.[15]

Slika 7. Maslinovo ulje[16]

Ekstra djevičansko maslinovo ulje je ulje dobiveno iz ploda masline mehaničkim ili drugim fizičkim procesima pod uvjetima koji ne dovode do promjena u ulju. To su ulja koja su bila podvrgnuta samo procesima pranja, pretakanja, centrifugiranja ili filtriranja, uz isključivanje ulja dobivenih pomoću otopine ili pomoću aditiva koji imaju kemijske ili biokemijske reakcije, ili procese reesterifikacije, i bilo kakvo miješanje s uljem druge vrste. Prema kemijskoj analizi ovo ulje sadrži manje od 0,8% slobodnih masnih kiselina, (SMK), ima miris po plodu masline i ne smije imati negativnih svojstava.[6]

U odnosu na ostala biljna ulja, maslinovo ulje ima nizak jodni broj te ostaje tekuće i na niskim temperaturama, a osim toga stabilnije je prema oksidaciji od svih tekućih ulja. Ne pokazuje svojstvo sušivosti ni u maloj mjeri. Negliceridne komponente u maslinovom ulju (0,5 - 1,5%) sastoje se uglavnom od skvalena, sterola, tokoferola i drugih ugljikovodika i pigmenata.[6] Maslinovo nerafinirano ulje ne smije imati kiselinski broj viši od 20 na temperaturi od 20 °C. Peroksidni broj ne smije biti veći od 5, a sadržaj sapuna od 0,05% dok se sredstvo upotrijebljeno za rafiniranje ne smije pojaviti ni u tragovima. Ulje mora biti svijetle boje i neutralnog okusa.[17]

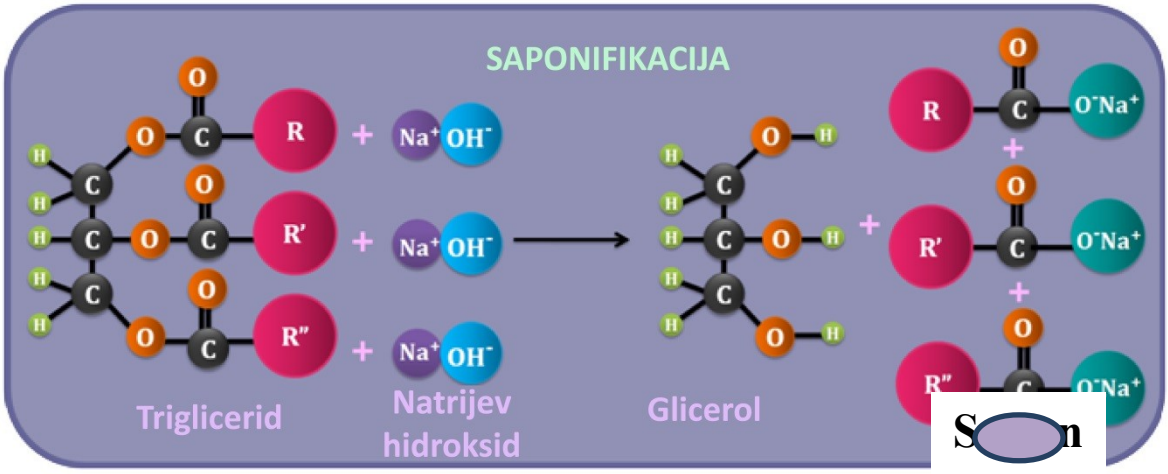
1.2.2.3. Dodaci sapunima

Antioksidansi pripadaju u skupinu najvažnijih dodataka sapunima koji sprječavaju oksidaciju masnih kiselina, što se naziva ranketljivost sapuna. To su najčešće titanov dioksid i cinkov oksid. Mogu se koristiti i spojevi koji apsorbiraju ultraljubičasto zračenje, a emitiraju vidljivo plavkasto svjetlo, koje onda prekriva žućkasti ton sapuna. Toaletni sapuni su kompleksniji jer se koriste u kozmetici, pa sadrže niz dodataka za ljepši izgled. Naravno, svaki dodatak definira i njihovu primjenu. Boje koje im se dodaju moraju biti stabilne u alkalnoj sredini. Dodaju im se i mirisi određenog intenziteta, biljni ekstrakti, sintetske površinski aktivne tvari za poboljšanje pjenjenja, odmašćivaći i sredstva za zaštitu kože (stabilizirane masne kiseline, lanolinski derivati) te sredstva za dezodoriranje (većinom bakteriostatici i baktericidi koji uništavaju uzročnike neugodnih mirisa)[10], (slika 8). Kada sami izrađujemo sapun, glicerin se zadržava u sapunu i to je prednost domaćeg sapuna. Takav sapun ima jako povoljan utjecaj na kožu, pogotovo onu problematičnu s ekcemima i psorijazom.[1]

Slika 8. Sapuni nastali dodatkom boje i ekstrakata[18]

1.2.3. Proizvodnja sapuna – proces saponifikacije

Sapuni nastaju procesom saponifikacije tj. reakcijom estera viših masnih kiselina i glicerola, utjecajem alkalija ili vode. Kad na masnoće djeluje lužina, izravno nastaju soli masnih kiselina (sapuni), a oslobađa se glicerol[3], (slika 9).



Slika 9. Proces saponifikacije[19]

U ovoj reakciji R je ugljikovodični lanac s 10 – 18 ugljikovih atoma. Kad se koristi natrijev hidroksid NaOH nastaje natrijev ili ‘'tvrdi’' sapun, a kad se koristi kalijev hidroksid KOH nastaje kalijev sapun. Kalijevi sapuni su mekši pa se nalaze uglavnom u tekućim sapunima i kremama za brijanje.[3] Bez katalizatora reakcija se odvija vrlo polagano. Saponifikacija je reverzibilna reakcija i katalizirana je hidronijevim (H_3O^+) i hidroksilnim (OH^-) ionima. Dodatak kiseline ubrzava reakciju, ali ravnotežu pomiče u maloj mjeri, dok dodatak dovoljne količine baze povećava brzinu i omogućava odigravanje reakcije do kraja zbog neutralizacije slobodne kiseline. Na fizikalna svojstva sapuna najviše utječe kemijski sastav masti. Tvrdoća sapuna uglavnom ovisi o nezasićenosti masti, a topljivost ovisi i o nezasićenosti i prosječnoj molekulskoj masi masti. Zato su sapuni od kokosovog ulja i ulja palminih koštica najtvrđi. Natrijev klorid u količini većoj od 0,7% daje sapunima tvrdoću. Sapuni su mekši ako sadrže više vode, od proizvoda jezgre sapuna ukalupljeni sapuni s 30-35% vode mekši su od mljevenih sapuna koji sadrže 12-15% vode. Čisti sapun koji se skrućuje brzo tvrđi je od sapuna koji se polakše hladi. Temperatura znatnije utječe na brzinu reakcije nego na ravnotežu. Reakcija hidrolize, kao i većina drugih reakcija, pokorava se kinetičkom pravilu: brzina reakcije približno se udvostručuje pri svakom povećanju temperature za 10 °C.[4] Kako

su ulja i masti netopljivi u vodi, tako se tijekom hidrolize stvaraju dvije kapljevite faze, a brzina reakcije ovisi o njihovoj dodirnoj površini. Što je dodirna površina veća, saponifikacija je brža. Dodatkom alkohola saponificirajućoj smjesi reakcija se znatno ubrzava. Naime, prvo dolazi do alkoholize (reakcija estera s alkoholom) koja je znatno brža reakcija u usporedbi s esterifikacijom i saponifikacijom. Zatim slijedi saponifikacija tako dobivenog nižeg estera. Za saponifikaciju uglavnom se koriste NaOH i natrijev karbonat (Na_2CO_3). Za dobivanje mekih i tekućih sapuna upotrebljava se KOH. U izuzetnim slučajevima koristi se amonijak ili organske baze.[4]

1.2.3.2. Metode priprave sapuna

Najčešće korištene metode priprave sapuna poznate su kao "topla" i "hladna" metoda. Zajedničko objema metodama je toplina i pažljiva cirkulaciju kako bi se osigurala potpuna reakcija baze i time nastanak sapuna. "Topla" metoda zahtjeva više topline zbog čega se sama reakcija ubrzava, stvarajući sapun koji se potom odlaže u kalupe i počinje sušiti. "Hladna" metoda zahtjeva minimalnu količinu energije kako bi se osiguralo potpuno otapanje masti u reakciji s bazom. Ujedno je jednostavnija, zahtjeva manje vremena za izradu i stvara kremastiji produkt. Nedostatak ovog procesa je da potpuni proces saponifikacije zahtjeva period od tjedan dana i duže. Ukoliko se sapun počne koristiti ranije, može izazvati osip na koži zbog visoke pH vrijednosti neproreagirane baze. Nedostatak sapuna je što nije koristan u vodama koje sadrže soli magnezija, kalcija i željeza. Katkad se u iste dodaju omekšavala vode kako bi uklonila nepoželjne ione pa bi time sapun bio koristan u svim medijima. Važna značajka sapuna jest i ta što su biorazgradivi. Mikroorganizmi mogu pretvoriti molekule iz sapuna u ugljikov dioksid i vodu i time ih ukloniti iz okoliša. Prije same priprave sapuna potrebno je odrediti broj saponifikacije korištenog ulja.[11] On predstavlja broj miligrama kalijevog hidroksida potrebnog za vezanje slobodne i kao ester ili anhidrid vezane kiseline u 1 g uzorka.[4] Iznimno je bitno određivanje pH vrijednosti nakon priprave sapuna i u periodu prije samog korištenja istog. Ta vrijednost se određuje pomoću pH-metra. Pojedini papiri za određivanje pH vrijednosti nisu uvijek pouzdani jer katkad samo uzorak na samom vrhu sapuna (koji može biti i onečišćen) reagira s molekulama vode i time ne daje prave vrijednosti.[3]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Uzorak za analizu fizikalno-kemijskih svojstava maslinovog ulja prikupljen je od privatne osobe na području Splitsko-dalmatinske županije. Uzorak maslinovog ulja dobiven je hladnim prešanjem maslina sorte oblica. Berba maslina obavljena je kada je prosjek zrelosti svih plodova na lokaciji odgovarao optimalnom, odnosno tijekom studenog 2017. godine. Tako dobiveno ulje nakon prerade čuvalo se u inox posudama na tamnom i hladnom mjestu. Uzorkovanje je provedeno u ožujku 2018. godine. Uzorak ulja do analize čuvan je u tamnoj staklenoj boci na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi što bi odgovaralo uvjetima čuvanja ulja u prosječnom domaćinstvu.

2.2. Analiza maslinovog ulja

Osnovni parametri kvalitete maslinovog ulja određeni su provedbom slijedećih analiza:

- ✓ određivanje jodnog broja,
- ✓ određivanje saponifikacijskog broja,
- ✓ određivanje peroksidnog broja,
- ✓ određivanje slobodnih masnih kiselina.

2.2.1. Određivanje jodnog broja

Jodni broj maslinovog ulja je mjera koja izražava količinu joda koju to ulje ili masna kiselina može vezati adicijom, odnosno može se smatrati mjerom njegova stupnja nezasićenosti. Prema definiciji, jodni broj izražava se kao grami (g) joda koje apsorbira 100 g uzorka ulja. Broj atoma halogena koje neka nezasićena masna kiselina može adirati ovisi o broju prisutnih dvostrukih veza, pri čemu veći jodni broj ukazuje na veći broj dvostrukih veza u uzorku. Adicijom nastaju halogenidi dotičnih masnih kiselina, a brzina njihova nastanka, između ostalog ovisi i o konstituciji nezasićenih masnih kiselina. Zasićene masne kiseline ne mogu adirati halogene.[20]

Cilj: Cilj metode je odrediti jodni broj maslinovog ulja. Povišena vrijednost jodnog broja maslinovog ulja ukazuje na njegovu osjetljivost prema oksidacijskom kvarenju uslijed većeg stupnja nezasićenosti (iznad 75-95).

Princip: Metoda za određivanje jodnog broja maslinovog ulja temelji se na tretiranju uzorka ulja otopinom halogena u suvišku, pri čemu se u konačnici neadirana količina halogena odredi titracijom s otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator.

Reagensi:

- otopina natrijevog tiosulfata koncentracije 0,1 M,
- otopina joda,
- otopina kalijevog jodida,
- otopina škroba.

Oprema:

- tikvica po Erlenmayeru s brušenim grlom i čepom od 250 mL,
- analitička vaga,
- trbušaste pipete volumena 15, 30 i 100 mL,
- bireta,
- propipeta.

Postupak:

U Erlenmayer tikvicu se odvaže 0,20-0,30 g maslinovog ulja pri čemu se odvagana masa uzorka zabilježi. Uzorku se doda 15 mL kloroforma te 30 mL otopine joda. Ukoliko se otopina nakon miješanja obezboji, potrebno je dodati još otopine joda. Količina dodanog joda mora biti tolika da je i nakon 2 sata uzorak intenzivno smeđe obojen. Pripravljena smjesa se ostavi 2 sata pri sobnoj temperaturi u tami da odstoji, što se smatra dovoljnim periodom da se reakcija adicije završi. Uzorku se potom doda 15 ml otopine kalijevog jodida i 100 mL destilirane vode, nakon čega se izlučeni jod titrira otopinom natrijevog tiosulfata uz škrob kao indikator. Paralelno s analizom uzorka radi se i slijepa proba (ponovljeni postupak bez dodatka uzorka ulja). Iz razlike utroška otopine natrijevog tiosulfata za slijepu probu i utroška za uzorak ulja izračuna se količina adiranog joda na odvaganu količinu ulja.[20]

Izražavanje rezultata:

Jodni broj maslinovog ulja računa se preko izraza (1):

$$\text{Jodni broj (g } I_2/100 \text{ g ulja)} = [\ (a - b) / m\ ] \times 1{,}269 \qquad (1)$$

gdje su:

a - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju slijepe probe (mL)

b - utrošak otopine natrijevog tiosulfata za titraciju uzorka (mL)

m - odvaga ulja (g).

2.2.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj je po definiciji količina tvari u uzorku koje oksidiraju kalij jodid u opisanim uvjetima, izražena u miliekvivalentima aktivnog kisika po kg. Može se izraziti i u miliekvivalentima aktivnog kisika po kg.[21] 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. Ipak, peroksidni broj se smatra indikatorom početne faze oksidacije ulja jer su nastali hidroperoksidi iznimno nestabilni te se vrlo brzo razgrađuju u tzv. sekundarne produkte oksidacije (nezasićene ketone, aldehide, kiseline, epokside i dr.).[22]

U tablici 1. su prikazane dozvoljene vrijednosti peroksidnog broja u uljima.

Tablica 1. Dozvoljene vrijednosti peroksidnog broja (P) u uljima[23]

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljena vrijednost peroksidnog broja (mmol O_2/kg)
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤10,0
Djevičansko maslinovo ulje	≤10,0
Maslinovo ulje lampante	-

Princip:

Uzorak ulja se otapa u mješavini octene kiseline i kloroforma/izooktana uz dodatak otopine kalij jodida. Oslobođeni jod titrira se standardiziranom otopinom natrij tiosulfata uz škrob kao indikator.[22]

Reagensi:

- kloroform,
- ledena octena kiselina,

• zasićena vodena otopina kalij jodida, svježe pripremljena i bez prisutnog joda i jodata,

•otopina natrij tiosulfata koncentracije 0,01 M (za pripravu 500 mL otopine potrebno je odvagati 1,2409 g natrij tiosulfata),

• otopina škroba koncentracije 10 g/L

Odvaže se 2 g škroba i pomiješa sa malo destilirane vode. Zatim se smjesi doda još 200 mL kipuće vode i 250 mg salicilne kiseline (kao konzervans) te se otopina prokuha. Ohlađena otopina postojana je tijekom 2-3 tjedna, a potrebno ju je čuvati u hladnjaku).

Oprema:

• Erlenmayerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL,

• bireta od 25 ili 50 mL.

Postupak:

U tikvicu se odvaže količina uzorka prema pretpostavljenom peroksidnom broju s točnošću od 0,001 g (tablica 2.). Uzorku se doda 10 mL kloroforma, 15 mL octene kiseline te 0,5 mL otopine kalij jodida. Tikvica se potom začepi, dobro protrese i ostavi točno 5 minuta u tami, nakon čega se doda 75 mL destilirane vode. Oslobođeni jod se uz miješanje titrira otopinom natrij tiosulfata, uz škrob kao indikator, sve do nestanka plave boje. Uz analizu uzorka potrebno je provesti i slijepu probu. Ukoliko utrošak otopine natrij tiosulfata premaši 0,05 mL potrebno je zamijeniti onečišćena otapala.[24] Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost.

Tablica 2. Količine ulja za analizu ovisno o očekivanom peroksidnom broju (P)[23]

Očekivani peroksidni broj (mmol O_2/kg)	Količina uzorka (g)
0-6	5,0-2,0
6-10	2,0-1,2
10-15	1,2-0,8
15-25	0,8-0,5
25-45	0,5-0,3

Izražavanje rezultata:

Peroksidni broj (P) računa se prema izrazu (2):

$$Peroksidni\,broj = \frac{(a-b)*c*f}{O} \qquad (2)$$

gdje je

a = utrošak 0,01 M $Na_2S_2O_3$ za uzorak (ml),

b = utrošak 0,01 M $Na_2S_2O_3$ za slijepu probu (ml),

c = koncentracija otopine $Na_2S_2O_3$ (M),

O = odvaga uzorka (g).

2.2.3. Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacija je proces razgradnje neutralnih masnoća na glicerol i masne kiseline djelovanjem lužine, dok je saponifikacijski broj mjera prosječne molekulske mase triacilglicerola u uzorku. Što je vrijednost saponifikacijskog broja niža to je viša prosječna molekulska težina triacilglicerola u uzorku. Saponifikacijski broj je obrnuto proporcionalan prosječnoj molekulskoj masi masnih kiselina ili duljini njihovog lanca.[20]

Princip određivanja:

Saponifikacijski broj je definiran kao količina kalijevog hidroksida (u mg) potrebna da se neutraliziraju slobodne kiseline i saponificiraju esteri prisutni u 1 g uzorka maslinovog ulja.[20]

Reagensi:

- Otopina kalijevog hidroksida, koncentracije (0,5 M): za pripravu 0,5 M otopine odvaže se 30 g kalijevog hidroksida i otopi u 10 mL vode, nakon čega se otopina razrijedi 95%-tnim etanolom do volumena od 500 mL. Nakon pripreme otopina treba odstajati 24 sata, nakon čega se dekantira i filtrira u tamnu bocu te je spremna za upotrebu.
- Otopina fenolftaleina: otopina se pripremi otapanjem 50 mg fenolftaleina u 5 mL etanola.
- Otopina klorovodične kiseline, koncentracije (0,5 M): otpipetira se 21,14 mL 36,5%-tne klorovodične kiseline u odmjernu tikvicu od 500 mL te se nadopuni destiliranom vodom do oznake.

Oprema:

- analitička vaga,
- tikvica po Erlenmayeru sa brušenim grlom i čepom od 250 mL,
- vodena kupelj ili kuhalo sa azbestnom mrežicom,
- povratno hladilo,
- bireta.

Postupak:

U Erlenmayer tikvicu se odvaže oko 2 g maslinovog ulja te se uzorku doda 25 mL alkoholne otopine kalijeva hidroksida. Tikvica se postavi u vodenu kupelj te se na nju postavi povratno hladilo. Postupak saponifikacije se odvija uz lagano ključanje reakcijske smjese tijekom 30 minuta uz povremeno protresanje. Po završetku saponifikacije smjesa je u potpunosti bistra. Pripravljenoj smjesi se doda par kapi fenolftaleina i dok je još vruća se titrira sa otopinom klorovodične kiseline. Isti postupak se radi i za slijepu probu (bez uzorka ulja) kako bi se odredila količina klorovodične kiseline potrebna za neutralizaciju 25 mL alkoholne otopine luţine. Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost.[20]

Izražavanje rezultata:

Saponifikacijski broj (SB) izračunava se prema izrazu (3):

$$\text{Saponifikacijski broj (SB) (mg KOH/1g)} = (a - b) \times f \times 28{,}052 / m \quad (3)$$

gdje je:

a-utrošak otopine klorovodične kiseline, HCl, za titraciju slijepe probe (mL),

b - utrošak otopine klorovodične kiseline, HCl, za titraciju uzorka (mL),

f - faktor klorovodične kiseline, HCl,

m - odvaga ulja (g) ,

28,052- mg KOH koje sadrži 1 mL otopine lužine, c(KOH) = 0,5 M.

2.2.4. Određivanje kiselinskog broja (slobodnih masnih kiselina)

Princip određivanja:

Slobodne masne kiseline u maslinovom ulju određuju se titracijom s otopinom kalijevog hidroksida. U tablici 3. su prikazane dozvoljene količine slobodnih masnih kiselina u uljiima iz katagorije djevičanskih maslinovih ulja.

Reagensi:

- Otopina kalijevog hidroksida, koncentracije (0,1 M ili 0,5 M): za pripravu 0,1 M otopine odvaže se 2,81 g kalij hidroksida i otopi u 500 mL etanola, dok se za pripravu 0,5 M otopine, odvaže pet puta veća količina soli, odnosno 14,03 g. Nakon pripreme otopina i pretakanja u boce od tamnog stakla, otopine trebaju odstajati prije upotrebe, a u konačnici moraju biti bezbojne ili blijedo žućkaste.
- Otopina fenolftaleina: otopina se pripremi otapanjem 50 mg fenolftaleina u 5 mL etanola.
- Smjesa dietiletera i etanola (1:1, V/V): otopina se priprema miješanjem jednakih volumena otapala, 250 mL 95%-tnog etanola i 250 mL dietil etera. Pripravljenu mješavinu je neposredno prije upotrebe potrebno neutralizirati s otopinom KOH uz dodatak 0,3 mL otopine fenolftaleina na 100 mL mješavine.

Oprema:

- analitička vaga,
- Erlenmayerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL,
- bireta od 10 mL.

Postupak:

Količina uzorka potrebna za analizu ovisi o pretpostavljenom udjelu slobodnih masnih kiselina u istom. Odabrana količina uzorka se odvaže u tikvicu volumena 250 mL te se istoj doda 50 mL prethodno neutralizirane smjese dietiletera i etanola te otopina fenolftaleina. Pripravljena smjesa se titrira 0,1 M otopinom KOH uz miješanje. Titracija se smatra završenom kada dođe do promjene boje indikatora odnosno pojave blijedo-ružičastog obojenja koje treba biti postojano nekoliko sekunda. Za svaki uzorak potrebno je provesti dva određivanja, a rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost ± standardna devijacija.[20]

Tablica 3. Dozvoljene količine slobodnih masnih kiselina (SMK) u uljima iz kategorije djevičanskih maslinovih ulja[23]

Kategorija djevičanskih maslinovih ulja	Maksimalno dozvoljen udio SMK (g/100 g ulja)
Ekstra djevičansko maslinovo ulje	≤ 0,8
Djevičansko maslinovo ulje	≤ 2,0
Maslinovo ulje lampante	≥ 2,0

Izražavanje rezultata:

Udio slobodnih masnih kiselina (SMK) u maslinovom ulju izračunava se kao postotak oleinske kiseline prema izrazu (4):

$$\text{Slobodne masne kiseline (SMK) (\%)} \; ¿ \frac{5{,}6104 * a * f}{O} \qquad (4)$$

gdje je:

a = utrošak 0,1 M KOH (ml),
f = faktor 0,1 M KOH,
O= odvaga uzorka (g),

5,6104 = broj miligrama KOH sadržanih u 1 ml 0,1 M alkoholne otopine.2.3. Metode priprave sapuna

U ovom radu korištene su sljedeće metode priprave sapuna:

- Metoda I - Klasična metoda dobivanja sapuna koristeći maslinovo ulje i natrijev hidroksid.[4]
- Metoda II - Dobivanje sapuna "na toplo" koristeći magnetsku miješalicu
- Metoda III - Dobivanje sapuna "na hladno" koristeći štapni mikser

2.3.1. Metoda I

U tablici 4. su prikazani reaktanti kao i pribor korišten za metodu priprave sapuna.

Tablica 4. Reaktanti i pribor korišteni u metodi I

Reaktanti	Pribor
Maslinovo ulje	električno ronilo
30% NaOH	kontaktni termometar
Metanol	termometar
	povratno hladilo
	lijevak za dokapavanje
	reakcijska posuda
	miješalo
	vodena kupka

<u>Proračun potrebne količine natrijeve lužine</u>

Najčešće se za saponifikaciju koristi 30%-tna NaOH. Količina potrebne alkalije računa se prema saponifikacijskom broju (BO) masnoće iz izraza (5):[4]

Čistog NaOH potrebno je:

$$(40 \times BO) / 56 = \text{ mg / 1 g masnoće ili g / 1 g masnoće} \qquad (5)$$

ili 30%-tne NaOH , izraz (6) :

$$Y^1 / 0{,}30 = \text{g / 1 g masnoće.} \qquad (6)$$

Molekulska masa KOH = 56,1 g/mol,

Molekulska masa NaOH = 40 g/mol.

ρ (gustoća NaOH) = 1,3279 g/cm^3

BO= 182 → čistog NaOH = 0,130 g/ 1 g masnoće

1 Vrijednost dobivena iz izraza (5)

30%-tna NaOH = 32,61 cm.[3]

Postupak rada: U reakcijsku posudu opskrbljenu miješalom, lijevkom za dokapavanje, termometrom i povratnim hladilom ulije se određena količina ulja (100 g), (slika 10) te uključi miješalo. Nakon toga uključi se grijanje termostatske kupelji i namjesti željena temperatura reakcije. Temperatura reakcije ograničena je količinom i temperaturom ključanja alkohola. Kad se ulje u posudi zagrije na 80 °C postupno se preko lijevka za dokapavanje dodaje određena količina lužine (izračunata prema saponifikacijskom broju masnoće, izraz (5)) i alkohola. Nakon što su dodani svi reaktanti, ako alkohol ne počne ključati kroz nekoliko minuta, potrebno je korigirati temperaturu kupelji. Reakciju treba voditi oko 120 minuta. Tada se reakcijskoj smjesi uz snažno miješanje postupno (kroz nekoliko minuta) dodaje 60 ml filtrirane otopine kuhinjske soli. Pri ovom postupku dolazi do raslojavanja reakcijske smjese u dvije faze. Gornji sloj sadrži sapun, nešto vode i male količine elektrolita, dok se podlužnica sastoji iz vode, alkohola, glicerina, kuhinjske soli, viška lužine i obojenih onečišćenja. Smjesa se zatim izlije iz reakcijske posude i filtrira preko Büchnerova lijevka. Dobiveni sapun ispere se dva puta po 10 ml ledenom vodom i osuši.[4]

Slika 10. Aparatura potrebna za pripravu sapuna koristeći metodu I

2.3.2. Metoda II

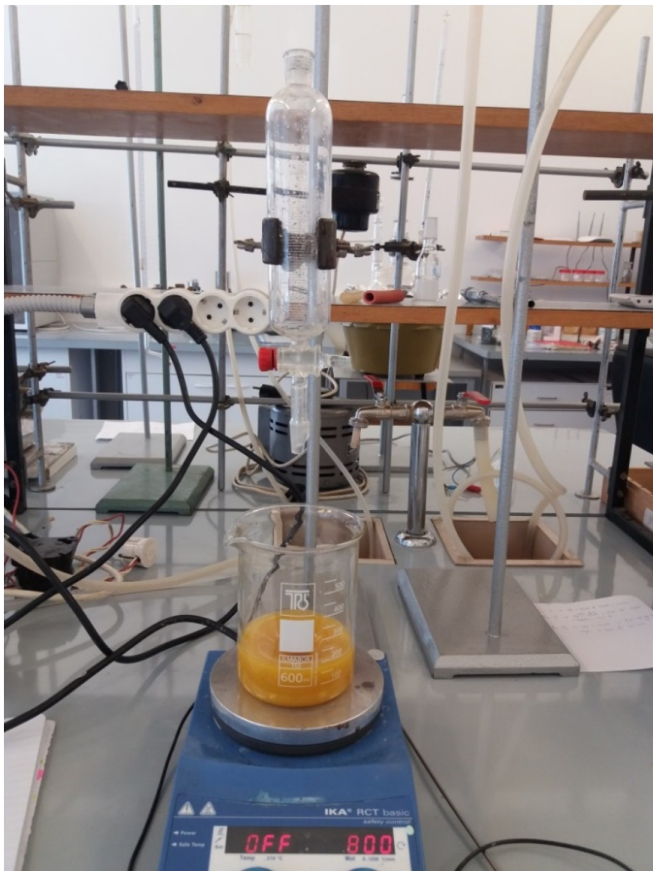
U tablici 5. su prikazani reaktanti kao i pribor korišten za metodu II priprave sapuna.

Tablica 5. Reaktanti i pribor korišteni za metodu II

Reaktanti	Pribor
100 g maslinovog ulja	čaša
30% NaOH	magnetska miješalica
28 mL destilirane H_2O	termometar

Postupak rada:

U reakcijsku posudu ulije se 100 g maslinovog ulja, 13 g otopine natrijevog hidroksida (30%-tna NaOH) i 28 mL destilirane vode. Temperaturu je potrebno podesiti na 50 °C prateći na termometru. Magnetsku miješalicu potrebno je uključiti na samome početku i podesiti brzinu okretaja na 800. Tijekom vremena provođenja reakcije okretaji se povećavaju ovisno o željenoj gustoći produkta. Na samom kraju procesa, koji je prikazan na slici 11, smjesa se prenosi u kalup i odnosi na hlađenje i sušenje.



Slika 11. Priprema sapuna koristeći metodu II

2.3.3. Metoda III

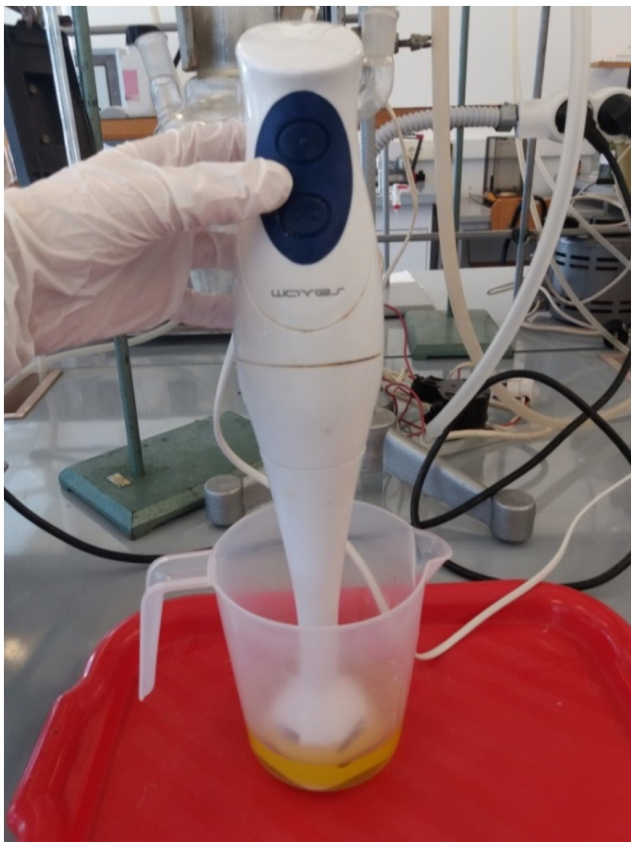
U tablici 6. su prikazani reaktanti kao i pribor korišten za metodu priprave sapuna.

Tablica 6. Reaktanti i pribor korišteni za metodu III

Reaktanti	Pribor
Maslinovo ulje	reakcijska posuda
30% NaOH	štapni mikser
	stakleni štapić

Postupak rada :

U reakcijsku posudu se ulije 100 g maslinovog ulja te 13 g vodene otopine 30%-tna NaOH. Dobivena smjesa obrađuje se štapnim mikserom 10-15 minuta ovisno o željenoj strukturi smjese, a potom se prenosi u kalupe i odnosi na sušenje, slika 12.



Slika 12. Priprema sapuna koristeći metodu III

2.4. Analiza sapuna

Ovom metodom istovremeno se određuje sadržaj ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina u sapunima, isključivši miješane produkte. Ovaj postupak određivanja ukupnih alkalija nije primjenjiv na obojene sapune ako boja interferira s krajnjom točkom metiloranža. Ukupne alkalije su zbroj alkalnih baza (alkalne baze vezane s masnim i terpenskim kiselinama u sapun, slobodni alkalni metalni hidroksidi, karbonati ili silikati) koje se mogu titrirati u uvjetima ispitivanja. Rezultat se izražava kao maseni postotak, bilo NaOH bilo KOH, ovisno o tome radi li se o natrijevim ili kalijevim sapunima. Ukupna masna tvar je masna tvar netopljiva u vodi dobivena razgradnjom sapuna s mineralnom kiselinom pod određenim uvjetima. Ovaj naziv uključuje masne kiseline te nesaponificiranu tvar, gliceride i bilo koju terpensku kiselinu sadržanu u sapunu. Princip postupka je sljedeći: razgradnja sapuna pomoću poznatog volumena standardne mineralne kiseline, ekstrakcija i odjeljivanje oslobođene masne tvari s lakim petroleterom. U vodenoj fazi odredi se ukupni sadržaj alkalija titracijom viška kiseline sa standardnom volumetrijskom otopinom NaOH. Petroleterski ekstrakt nakon isparivanja lakog petroletera, otopi se u etanolu i masne kiseline neutraliziraju sa standardnom otopinom KOH. Etanol se odvoji isparavanjem a dobiveni sapun izvaže da se odredi sadržaj ukupne masne tvari.[4] U tablici 7. su prikazani reaktanti kao i pribor korišteni pri analizi sapuna.

Tablica 7. Reaktanti i pribor korišteni za analizu sapuna

Reaktanti	Pribor
Aceton	Čaša od 250 mL
Laki petroleter	Lijevak za odjeljivanje od 250 mL
Etanol 95%	Vodena kupka
Sulfatna kiselina 1 M	Sušionik
Natrijev hidroksid 1 M	
Kalijev hidroksid 1 M	
Metiloranž	
Fenolftalein	

Postupak :

Oko 5 g uzorka sapuna izvagati u čašu i otopiti u oko 100 ml vruće destilirane vode. Dodati nekoliko kapi otopine metiloranža i tada, iz birete, dodati uz snažno miješanje lijevka za odjeljivanje 25 mL 1 M sulfatnu kiselinu do promjene boje metiloranža i k tome još dodati višak sulfatne kiseline od oko 5 ml. Ohladiti sadržaj lijevka za odjeljivanje na oko 25 ºC i dodati 100 ml lakog petroletera. Otvoriti pipac lijevka za odjeljivanje postupno da se izjednači tlak, tada zatvoriti, oprezno potresti i ponovno izjednačiti tlak. Ponoviti potresanje dok vodeni sloj ne postane bistar i tada lijevak za odjeljivanje ostaviti stajati. Vodeni sloj ispustiti u drugi lijevak za odjeljivanje i ekstrahirati s 50 ml lakog petroletera. Ponoviti postupak, sakupiti vodeni sloj u koničnu tikvicu i sjediniti tri laka petroleterska ekstrakta u prvi lijevak za odjeljivanje.

Određivanje sadržaja ukupnih alkalija: Smjesu kiselina u vodenom sloju titrirati otopinom NaOH uz upotrebu metiloranža kao indikatora.

Određivanje sadržaja ukupnih masnih kiselina: Pažljivo prebaciti ispranu petroletersku frakciju u izvaganu tikvicu ravnog dna, uz filtriranje ako je potrebno kroz suhi filter papir (izvagati filtar papir i izračunati netopivo). Isprati lijevak za odjeljivanje s dvije ili tri male porcije lakog petroletera i filtrirati isprano u tikvicu. Ispariti gotovo potpuno petroleter na vodenoj kupci uz sve potrebne mjere opreze i uz spori protok hladnog suhog dušika ili zraka. Ostatak otopiti u 20 ml neutraliziranog etanola (neutralizacija s KOH do slabo ružičaste boje), dodati nekoliko kapi fenolftaleinske otopine i titrirati s etanolnom otopinom KOH do stalne ružičaste boje. Ispariti etanolnu otopinu na vodenoj kupelji. Kada je isparavanje skoro gotovo okrenuti tikvicu na način da se rasporedi kalijev sapun u tankom sloju po stranama i dnu posude. Kalijev sapun suši se u tikvici dodatkom acetona i isparavanjem acetona na vodenoj kupelji pod slabom strujom hladnog suhog dušika ili zraka. Tada se tikvica zagrijava do konstantne mase u sušioniku pri 103 ± 2 °C. Ohladiti u eksikatoru i izvagati. [4]

Određivanje pH vrijednosti vrši se uz pomoć pH papira . Uzorak se otapa u 20 mL destilirane vode i po potrebi zagrijava dok se sapun u potpunosti ne otopi. pH vrijednost koristeći pH papire marke " Macherey – Nagel " (slika 13)

Slika 13. Određivanje pH vrijednosti uzoraka sapuna pomoću pH papira marke Macherey – Nagel[25]

Izračunavanje:

Ukupni sadržaj alkalija izražen je kao maseni postotak i to:

kao NaOH za natrijeve sapune

$$\% \text{ alkalija } 0{,}040 \times (V_o T_o - V_1 T_1) \times 100 / m \qquad (6)$$

i kao KOH za kalijeve sapune

$$\% \text{ alkalija } 0{,}056 \times (VoTo - V_1 T_1) \times 100 / m \qquad (7)$$

gdje je:

m - masa ispitivanog uzorka (g),

Vo - volumen standardne otopine H_2SO_4 (ml),

V_1 - volumen standardne otopine NaOH (ml),

To - točan molalitet standardne volumetrijske otopine H_2SO_4

T_1 - točan molalitet standardne volumetrijske otopine NaOH.

Ukupan sadržaj alkalija može također biti izražen u molovima po gramu pomoću formule:

$$\text{Ukupan sadržaj alkalija :} \quad \frac{V_o T_0 - V_1 T_1}{m} \tag{8}$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Rezultati analize sirovine

Kako bi se dobio uvid u kakvoću sirovine provedena je analiza kojom su određeni jodni broj, broj osapunjenja, peroksidni broj i kiselinski broj za maslinovo ulje. Rezultati analiza maslinovog ulje dani su u tablici 8. Dobivene vrijednosti navedene su kao srednja vrijednost dvaju paralelnih mjerenja.

Tablica 8. Srednje vrijednosti dvaju mjerenja fizikalno-kemijskih karakteristika maslinovog ulja

Naziv	Vrijednost	Oznaka	Jedinica mjere
Jodni broj	86	JB	g I_2 / 100g
Broj osapunjenja	182	BO	mg KOH / 1 g
Peroksidni broj	2,0	PB	mmol O_2/kg
Kiselinski broj	0,36	KB	mg KOH / 1 g

Povišena vrijednost JB maslinovog ulja ukazuje na njegovu osjetljivost prema oksidacijskom kvarenju uslijed većeg stupnja nezasićenosti (iznad 75-95). Analizom uzorka maslinovog ulja je utvrđeno da vrijednost jodnog broja u analiziranom uzorku

iznosi 86 g I_2/100 g, što pokazuje da uzorak neznatno prelazi vrijednosti kategorije djevičanskog maslinovog ulja.[20]

SB predstavlja mg KOH potrebne za osapunjenje 1 g ulja i masti. Ulja i masti koja sadrže niže molekularne masne kiseline imaju veći saponifikacijski broj i obrnuto.[20] Dobivena vrijednost saponifikacijskog broja ispitivanog uzorka maslinovog ulja iznosi 182 mg KOH/1 g, što je unutar granica propisanih Pravilnikom (NN 7/09) za kategoriju ekstra djevičansko maslinovo ulje.[23]

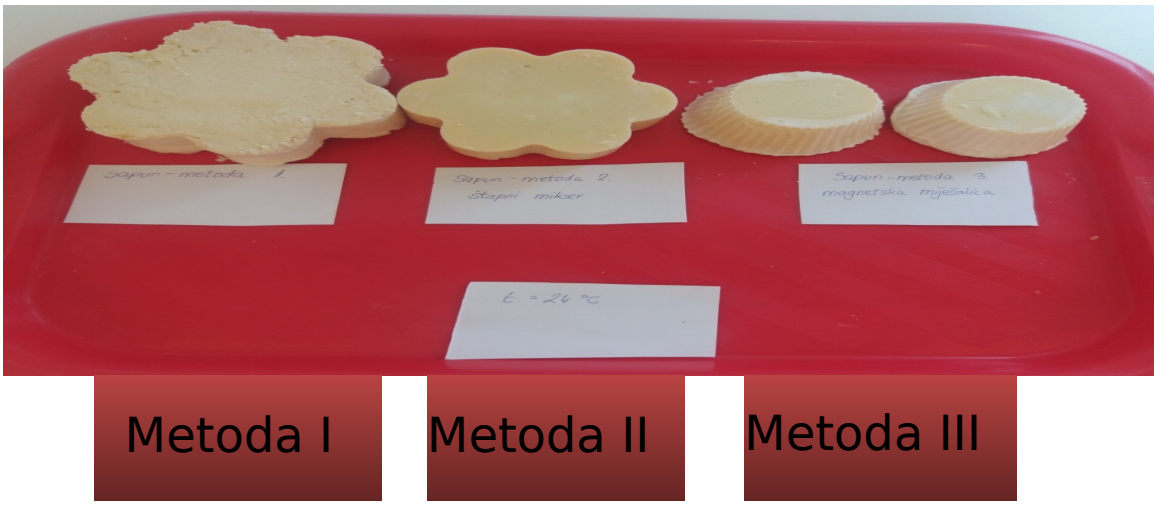
Peroksidni broj je pokazatelj primarne oksidacije u ulju koja dovodi do nastanka već spomenutih peroksida i hidroperoksida masnih kiselina, koji nemaju specifičan okus i miris. Vjerojatnost raspada hidroperoksida povećana je za vrijeme skladištenja. Ovaj proces je moguće odgoditi za kraće vrijeme, jednu ili dvije godine, u visoko kvalitetnim maslinovim uljima bogatima antioksidansima. No, jednom kada je peroksid prisutan, užeglost je neizbježna. Rafiniranje je onda jedini način da se oni uklone. Iz dobivenih vrijednosti peroksidnog broja za analizirani uzorak može se zaključiti da su uvjeti proizvodnje ulja bili blagi i da nisu narušili antioksidacijsko djelovanje bioaktivnih komponenti koje su očuvale prvenstveno višestruko nezasićene masne kiseline od oksidacijskog kvarenja.[22]

ıa dogovorno se izražava kao kiselost, tj. masa u gramima
aženih kao oleinska kiselina na 100 grama ulja. Povišene
masnih kiselina bitno utječu na smanjenje kvalitete ulja i
odne masne kiseline nastaju enzimskom ili kemijskom
licerida i kao takve imaju prooksidacijski učinak i brže
rojatno zato što slobodna karboksilna skupina katalizira
la razgradnjom hidroperoksida.[21] Povišene vrijednosti slobodnih masnih kiselina u ulju ponajviše su rezultat hidrolize triglicerida tijekom ranog procesa proizvodnje, od branja do prešanja, dok su voda i biljni enzimi još uvijek u kontaktu s uljem.[22] Analizom uzorka maslinovog ulja je utvrđeno da vrijednost kiselinskog broja u analiziranom uzorku iznosi oko 0,360 mg KOH / 1 g, što pokazuje da uzorak odgovara kategoriji djevičanskog maslinovog ulja.[23]

Temeljem rezultata analize sirovine može se zaključiti kako je uzorak maslinovog ulja iznimno kvalitetan, odnosno pripada kategoriji djevičanskog maslinovog ulja i kao takav predstavlja odličan polazni materijal za sintezu sapuna.

3.2 Rezultati analize sapuna

Procesom saponifikacije dobiveni su sapuni prikazani na slici 14. Zajedničko svim metodama jest sirovina, maslinovo ulje i dodatak 30%-tne otopine NaOH. Ono što dobivene sapune razlikuje jedne od drugih su reakcijski uvjeti.



Slika 14. Sapuni dobiveni korištenjem tri različite metode

Metoda I provedena je u reaktoru s miješalicom pri temperaturi od 80 °C i dodatkom metanola u vremenu od dva sata. Metodu II obilježava procesna temperatura od 50 °C i vrijeme trajanja od jednog sata. Sadržaj smjese se konstantno miješao pri brzini okretaja podešenih na 800. Sirovina nije prethodno zagrijavana do početka samog procesa. Metoda III ujedno je i najbrža metoda za dobivanje sapuna koja je provedena uz pomoć štapnog miksera miješanjem sirovina maslinovog ulja i natrijevog hidroksida na sobnoj temperaturi oko deset do petnaest minuta. Navedeno vrijeme nije uvijek jednako, ovisi o željenoj gustoći dobivenog proizvoda. Dobiveni sapuni potom su izlijevani u kalupe gdje su se sušili narednih 30 dana. Pripravljeni su istoga dana i pri tom su se konzistencije svakog od njih razlikovale. Prilikom lijevanja u kalupe, sapun dobiven metodom III bio je rjeđi u odnosu na ostala dva sapuna i period sušenja trajao je nešto dulje od ostalih. Metoda I dala je sapun koji je bio prilično krut prilikom lijevanja u kalupe, dok je metodom II postignut sapun najpoželjnije gustoće i time je ova metoda najoptimalnija uslijed lakoće izvedbe samog procesa i opreme.

Važno je još istaknuti da je i vrijeme izvedbe (jedan sat) u metodi II bilo optimalno u odnosu na metodu I, pri čemu je dobiven produkt nešto bolje kvalitete što ovu metodu

još jednom izdvaja kao najprikladniju za izradu sapuna obzirom na dobre kvalitete dobivenog produkta i lakoću samog procesa proizvodnje.

3.2.1 Sadržaj ukupnih alkalija

Sadržaj ukupnih alkalija	Vrijednost nakon saponifikacije	Vrijednost 30 dana nakon saponifikacije	Jedinica mjere
Metoda I-NaOH	0,4	0,3	mas. %
Metoda I-KOH	0,6	0,4	
Metoda II-NaOH	0,7	0,6	mas. %
Metoda II-KOH	1,0	0,9	
Metoda III-NaOH	2,0	1,8	mas. %
Metoda III-KOH	2,8	2,5	

U tablici 9 su prikazane srednje vrijednosti sadržaja ukupnih alkalija ispitivanih sapuna.

Tablica 9. Srednje vrijednosti sadržaja ukupnih alkalija ispitivanih sapuna

Uspoređujući vrijednosti sadržaja alkalija dobivenih sapuna sintetiziranih pomoću tri različite metode, može se zaključiti da se sadržaj alkalija neznatno smanjio u svim sapunima. Prvom metodom dobiven je produkt uz najvišu reakcijsku temperaturu i vrijeme trajanja procesa čime je veći udio alkalija proreagirao i samim time zaostao u najmanjoj mjeri u odnosu na ostale dvije metode koje su se provodile znatno kraće, uz niže reakcijske temperature. Razlika u vrijednostima dobivenim metodama II i III prisutna je zbog vremenske razlike vođenja procesa (Metoda II – 1 sat i Metoda III – 10-15 minuta) i temperature (Metoda II- 50 °C i Metoda III – sobna temperatura). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je metodom I dobiven najbolji sapun obzirom na sadržaj ukupnih alkalija budući da je procesno vrijeme od dva sata utjecalo na reakciju velikog dijela alkalija iz sapuna i time je njihov sadržaj najmanji u odnosu na preostale dvije metode. Najmanje pogodna metoda temeljem dobivenih podataka je

metoda III upravo zbog procesnog vremena koje je bilo prekratko da bi alkalije izreagirale pa je i posljedično tome njihov sadržaj najviši.

3.2.3 pH vrijednosti sapuna

pH vrijednost sapuna određena je pomoću pH papira otapanjem uzorka u 20 mL destilirane vode. Time su dobiveni slijedeći rezultati prikazani u tablici 10.

Tablica 10. pH vrijednosti sapuna

Metode	pH nakon saponifikacije	pH četiri tjedna nakon saponifikacije
Metoda I	9,5	9
Metoda II	10	9,5
Metoda III	10,5	10

Ručno rađeni sapuni su lužnati. Nema načina da se kod prirodnih sapuna dobije neutralna pH vrijednost. Normalna pH vrijednost prirodnih sapuna je između 8 i 10. Osnovna odlika sapuna je upravo lužnatost koja je potrebna da bi sapun dobro očistio prljavštinu i masnoću. Što je sapun manje lužnat, to slabije čisti. Procesom saponifikacije nastaje sol masnih kiselina (sapun) i trovalentni alkohol glicerol. Ova kombinacija tvari u vodenoj otopini mora dati lužnatu pH vrijednost, odnosno onu višu od 7 kakav je slučaj i kod sapuna dobivenih pomoću tri navedene metode. Uklanjanje glicerina čini industrijski sapun tvrđim, dok su ručno rađeni sapuni mekši.[26] Budući da se metoda I provodila kroz najduži vremenski period (dva sata) time je u sapunu zaostao i manji sadržaj alkalija u odnosu na ostale dvije metode stoga je i pH vrijednost niža nego u sapunima dobivenim metodama II i III. Ostale dvije metode provodile su se kraće zbog čega je u sapunima zaostao veći sadržaj alkalija i time su oni lužnatiji od sapuna dobivenog metodom I. Općenito, pH vrijednosti sapuna nisu se znatno promijenile niti nakon četiri tjedna što je u skladu s promjenom vrijednosti sadržaja ukupnih alkalija, koja je također neznatna nakon četiri tjedna. Iako su one vrlo slične i

neznatno se razlikuju, može se zaključiti da je za daljnju uporabu najprikladniji sapun dobiven metodom II.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara može se zaključiti slijedeće:

- ✓ Polazna sirovina, odnosno maslinovo ulje odgovara kategoriji djevičanskog maslinovog ulja što je odličan polazni materijal za proces saponifikacije.
- ✓ Na temelju dobivenih podataka može se zaključiti da je metoda I najpogodnija za izradu sapuna s najmanjim sadržajem alkalija obzirom na procesno vrijeme koje uvelike omogućuje njihovu reakciju i što manje zaostajanje u sapunima.
- ✓ Osvrćući se na pH vrijednosti svakog sapuna, može se zaključiti da se metodom II dobivaju sapuni najprikladniji za njihovu daljnju upotrebu obzirom na njihovu lužnatost.
- ✓ U konačnici, obzirom na lakoću priprave, uvjete rada i kvalitetu konačnog proizvoda najbolji sapun dobiven je metodom II koja ne zahtjeva predugo procesno vrijeme, a daje produkt jako dobre kvalitete za daljnju uporabu, omogućuje dostatnu reakciju alkalija i njihovo što manje zaostajanje i poželjne

pH vrijednosti te konzistencije pogodne za daljnju uporabu, lijevanje u kalupe i sušenje.

5. LITERATURA

1. URL:http://www.chymist.com/Soap%20and%20detergent.pdf, D. A. Katz, The. The science of soaps and detergents (3.12.2017).
2. N. Tasić, Flora mediterana sa osvrtom na maslinu, Specijalistički rad, Fakultet za mediteranske poslovne studije, Tivat, 2015
3. K. R. Janardhanan, Soaps and detergents (3.12.2017.)
4. Tehnološki procesi organske industrije, Interna skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, skupina autora, IV. Ulja i masti i površinski aktivne,11-13.
5. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Surfactant.jpg, :. (4.1.2018.)
6. D. Swern, Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Zagreb : an., 1972, p. 302.
7. URL: https://www.google.hr/search?q=deterd%C5%BEenti&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjVs6f79pbbAhVFYVAKHWBAB6cQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1280&bih=869#imgrc=WrqEQysyx08zhM:.(16.2.2018.)
8. URL: https://kucica.net/2017/02/20/tecni-deterdzent-za-ves-izaziva-opekotine-kod-djece/ (3.3.2018.)
9. URL: https://epruveta.files.wordpress.com/2014/05/sapuni.jpg. (15.3.2018.)
10. D. Marijanović, Sapuni, Tehnička enciklopedija, Svezak 11., JLZ Miroslav Krleža, Zagreb, 1988., str. 707-710
11. URL: https://www.google.hr/search?biw=1280&bih=869&tbm=isch&sa=1&ei=atECW4LONIjksAfdrrG4CA&q=sapuni+&oq=sapuni+&gs_l=img.3..35i39k1l2j0l8.1749.1749.0.2049.1.1.0.0.0.0.8

8.88.1.1.0....0...1c.1.64.img..0.1.88....0.BL8_d3nrBAU#imgdii=tS1svXR7_p5SdM:&imgrc=yzSCMPbp. (21.3.2018.)

12. URL: https://www.google.hr/search?biw=1280&bih=869&tbm=isch&sa=1&ei=a9ICW6nyIOOU6ATal5D4Aw&q=primjena+sapuna&oq=primjena+sapuna&gs_l=img.3...41597.44045.0.44177.16.16.0.0.0.0.143.1621.4j10.14.0....0...1c.1.64.img..2.10.1201.0..0j35i39k1j0i67k1j0i24k1j0i10i24k1.(22.3.2018.)
13. D. L. Pavia,G. M. Lampman,G. S. Kriz,R. G. Engel, A Microscale approach to Organic Laboratory Techniques
14. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Trigliceridi. (29.3.2018.)
15. K. Kiritsakis, L. Elizabeth, J. Ruben, W. Walter, Olive Oil From the Tree to the Table. s.l. : Second Edition (August 1, 1998). ISBN: 0917678427
16. URL:https://narod.hr/zdravlje/ekstra-djevicansko-maslinovo-ulje-cuva-pamcenje-sprjecava-alzheimerovu-bolest. (1.4.2018.)
17. Lj. Milatović, Poznavanje životnih namirnica, Masti i ulja, Zagreb, 1962.
18. URL: https://www.google.hr/search?biw=1280&bih=869&tbm=isch&sa=1&ei=atECW4LONIjksAfdrrG4CA&q=sapuni+&oq=sapuni+&gs_l=img.3..35i39k1l2j0l8.1749.1749.0.2049.1.1.0.0.0.0.88.88.1.1.0....0...1c.1.64.img..0.1.88....0.BL8_d3nrBAU#imgdii=tS1svXR7_p5SdM:&imgrc=yzSCMPbp.(15.4.2018.)
19. URL:https://www.kremica.si/kako-nastane-milo-ali-vse-o-saponifikaciji/. (12.5.2018.)
20. I. Generalić Mekinić, M. Grga. Skripta za vježbe iz kolegija — Prerada maslina, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015. (22.5.2018.)
21. O. Koprivnjak, Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. s.l. : MID d.o.o., Poreč,.
22. V. M. Paradiso and co. autors. , Effects of free fatty acids on the oxidative processes in purified olive oil, Food Res Inter, 43 (2010.) 1389-1394.
23. Narodne novine, 2009. Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina, NN 7/09.
24. G. Lerkerer, P. Capella, La conservazione delle sostanze grasse, Manuale degli oli e dei grassi, Edizioni Tecniche Nuove, Milano, Italia, 1997, 91- 95.
25. URL: https://www.google.hr/search?q=ph+paper+714&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjAoPL2xZT

cAhXB_SwKHQP4DW4Q_AUICigB&biw=1280&bih=918#imgrc=3SnkRfhdlolWuM: (22.5.2018.)

26. URL: http://prirodna.hr/ph-prirodnih-sapuna (1.7.2018.)