Analiza svojstava sapuna proizvedenog iz biljnih ulja i industrijskog toaletnog sapuna

Plenča, Marijeta

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:699943

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

ANALIZA SVOJSTAVA SAPUNA PROIZVEDENIH IZ BILJNIH ULJA I INDUSTRIJSKOG TOALETNOG SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

MARIJETA PLENČA

Matični broj: 1206

Split, svibanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ANALIZA SVOJSTAVA SAPUNA PROIZVEDENIH IZ BILJNIH ULJA I INDUSTRIJSKOG TOALETNOG SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

MARIJETA PLENČA

Matični broj: 1206

Split, svibanj 2021.

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

ANALYSIS OF NATURAL SOAPS AND INDUSTRIAL TOILET SOAP

BACHELOR THESIS

MARIJETA PLENČA
Parent number: 1206

Split, May 2021

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijska tehnologija: smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada: Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 15. i 16. prosinca 2020. godine.
Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić
Pomoć pri izradi: Anita Jenjić i Katica Jurić

ANALIZA SVOJSTAVA SAPUNA PROIZVEDENIH IZ BILJNIH ULJA I INDUSTRIJSKOG TOALETNOG SAPUNA

Marijeta Plenča, (1206)

SAŽETAK: Sapuni su po kemijskom sastavu natrijeve ili kalijeve soli viših masnih kiselina. Dobivaju se procesima bazične hidrolize masti i ulja tj. procesima saponifikacije. Proces saponifikacije je ostao nepromijenjen godinama, no razvitkom svijesti o utjecaju štetnih tvari na zdravlje i ekologiju započela je težnja za što prirodnijim kozmetičkim i higijenskim preparatima. Cilj ovog završnog rada bio je analizirati svojstva sapuna proizvedenih iz biljnih ulja te njihova svojstva usporediti sa svojstvima industrijskog toaletnog sapuna. Sapuni su pripravljani postupkom na hladno. Korišteno je svježe maslinovo ulje, maslinovo ulje starosti dvije godine, kokosovo ulje, palmino ulje te natrijeva lužina i voda. Pripravljeni sapuni su kemijski analizirani i provedena je usporedba njihovih svojstava sa svojstvima industrijskog toaletnog sapuna.

Ključne riječi : sapun, saponifikacija, biljna ulja, analiza

Rad sadrži: 43 stranice, 23 slike, 16 tablica i 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić - član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član-mentor

Datum obrane: 28. Svibnja 2021.

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 Technology Split
Undergraduate study of Chemical technology: orientation Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6 held on December 15th and 16th 2020
Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor
Technical assistance: Anita Jenjić i Katica Jurić

ANALYSIS OF NATURAL SOAPS AND INDUSTRIAL TOILET SOAP

Marijeta Plenča, (1206)

Abstract: Chemically soaps are sodium or potassium salts of higher fatty acids. They are obtained by base catalyzed hydrolysis of fats and oils, i.e. processes of saponification. The process of saponification has remained unchanged for years, but with the development of awareness of the impact of harmfull substances on health and ecology, the aspiration for the more natural cosmetics and hygiene products began. The purpose of this bachelor thesis was to analyze the properties of soaps produced by the synthesis from vegetable oils and to compare them with the properties of industrial toilet soap. Soaps are prepared by the cold process. Fresh olive oil, two-year-old olive oil, coconut oil, palm oil, sodium hydroxide and water were used. The prepared soaps were chemically analyzed and the comparison of their properties with the properties of the industrial toilet soap was performed.

Keywords: soap, saponification, vegetable oils, analysis

Thesis contains: 43 pages, 23 figures, 16 tables i 22 references

Original in: Croatian

Defence committee:
1. Miće Jakić, PhD , assistant professsor – chair person
2. Ani Radonić, PhD, associate professsor – memeber
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor, supervisor

Defence date: May 28th 2021

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 mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od veljače do svibnja 2021. godine.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na stručnoj pomoći, prenesenom znanju, ukazanom povjerenju, strpljenju i razumijevanju pri izradi ovog završnog rada. Također se zahvaljujem laboranticama Aniti Jenjić i Katici Jurić, na pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojoj obitelji, koji su uvijek bili tu, uz mene i bili najveća podrška tijekom cijelog studija.

Na kraju hvala svim prijateljima, mojoj Josipi Š. i svim ostalim kolegama bez kojih ovo studentsko doba ne bi bilo ni upola ovoliko lijepo.

Fil 4,13

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Napraviti kemijsku analizu svježeg maslinovog ulja i maslinovog ulja starog dvije godine
2. Prirediti sapune iz svježeg i starog maslinovog ulja hladnim postupkom
3. Provesti analizu dobivenih sapuna te njihova svojstva usporediti s industrijskim toaletnim sapunom

SAŽETAK

Sapuni su po kemijskom sastavu natrijeve ili kalijeve soli viših masnih kiselina. Dobivaju se bazičnim procesima hidrolize masti i ulja tj. procesima saponifikacije. Proces saponifikacije je ostao nepromijenjen godinama, no razvitkom svijesti o utjecaju štetnih tvari na zdravlje i ekologiju započela je težnja za što prirodnijim kozmetičkim i higijenskim preparatima. Cilj ovog završnog rada bio je analizirati svojstva sapuna koji su proizvedeni sintezom
biljnih ulja te njihova svojstva usporediti sa svojstvima industrijskog toaletnog sapuna. Sapuni su pripravljani hladnim postupkom Korišteno je svježe maslinovo ulje, maslinovo ulje starosti dvije godine, kokosovo ulje, palmino ulje te natrijeva lužina i voda. Pripravljeni sapuni su kemijski analizirani i provedena je usporedba njihovih svojstava sa svojstvima industrijskog toaletnog sapuna.

Ključne riječi: sapun, saponifikacija, biljna ulja, analiza

SUMMARY

Soaps are chemically composed of the sodium or potassium salt of higher fatty acids. They are obtained by basic processes of hydrolysis of fats and oils, i.e. processes of saponification. The process of saponification has remained unchanged for years, but with the development of awareness of the impact of harmfull substances on health and ecology, the aspiration for the most natural cosmetics and hygiene products began. The purpose of this bachelor thesis was to analyze the properties of soaps produced by the synthesis of vegetable oils and to compare them with the properties of industrial toilet soap. Soaps are prepared by the cold process. Fresh olive oil, two-years-old olive oil, coconut oil, palm oil, sodium hydroxide and water were used. The prepared soaps were chemically analyzed and the comparison of their properties with the industrial toilet soap properties was performed.

Keywords: soap, saponification, vegetable oils, analysis

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Masti i ulja 2
1.1.1. Trigliceridi 2
1.1.2. Negliceridni sastojci ulja i masti 3
1.2. Vrste ulja 3
1.2.1. Maslinovo ulje 3
.2.2. Kokosovo ulje 4
1.2.3. Palmino ulje 5
1.3. Površinski aktivne tvari 6
1.3.1. Sapuni i deterdženti 9
1.3.2. Sposobnost pranja 11
1.4. Proces saponifikacije 12
1.4.1. Sirovine 13
1.4.2. Metode priprave sapuna 13
1.4.3. Industrijska proizvodnja sapuna 14
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. Materijali 16
2.2. Metoda rada 17
2.2.1. Analiza sirovina 17
2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja 17
2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja 18
2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja 19
2.2.2. Sinteza sapuna 20
2.2.3. Analiza produkta 21
2.2.3.1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija 21
2.2.3.2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih tvari 23
2.2.3.3. Određivanje pH vrijednosti 24
2.2.3.4. Određivanje moći pjenjenja 25
2.2.3.5. Određivanje kritične micelarne koncentracije mjerenjem vodljivosti 26
2.2.3.6. Određivanje sadržaja klorida 26
2.2.3.7. Određivanje sadržaja glicerola 28
3. REZULTATI 31
3.1. Analiza sirovina 31

3.2. Sinteza sapuna 31
3.3. Analiza sintetiziranih sapuna 32
3.4. Analiza komercijalnog sapuna 36
4. RASPRAVA 37
5. ZAKLJUČAK 40
6. LITERATURA 41

UVOD

Sapuni koje poznajemo danas bili su nepoznati prije 1. stoljeća naše ere. Odjeća se čistila abrazivnim trljanjem o kamenje u vodi. Kasnije je otkriveno da određene vrste biljnih lišća, bobica, korijenja, orašastih plodova i kora formiraju pjenu koja otapa i otklanja prljavštinu s odjeće. Ti prirodni materijali koji su formirali pjenu nazivali su se saponinima. Mnogi saponini sastojali su se od pentacikličkih triterpenskih karboksilnih kiselina poput ursolne kiseline, kemijski povezanih s molekulama šećera. Saponini, koji se smatraju pretečom sapuna, su ujedno i jedan od prvih izvora zagađenja s obzirom da su štetni za ribe. Problem zagađenja povezan s razvojem sapuna i deterdženata je dug i kontroverzan.[1]

Današnji sapuni su evoluirali tijekom stoljeća eksperimentiranjem sa sirovim smjesama alkalnih i masnih materijala. Tijekom srednjeg vijeka osobna higijena i higijena odjeće nije se smatrala bitnom. Oni koji su mogli priuštiti parfeme koristili su ih kako bi prikrivali tjelesni miris. Parfemi, kao i odjeća, bili su statusni simbol za bogate. Zanimanje za čistoću i higijenu razvilo se tijekom 18. stoljeća kad su se otkrile bolesti koje uzrokuju mikroorganizmi.

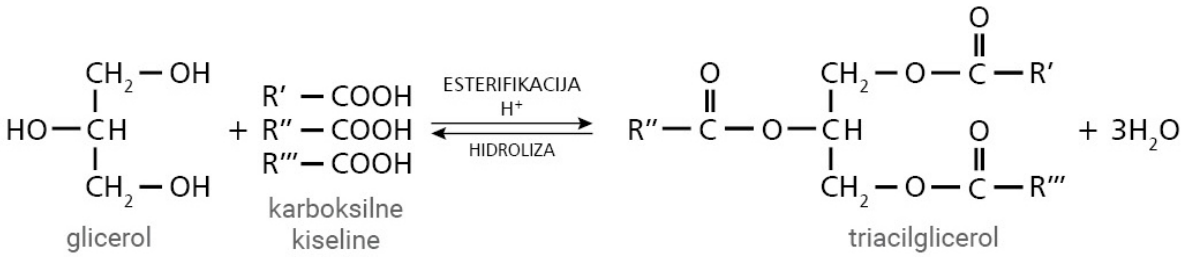
Procedura izrade sapuna uključuje bazičnu hidrolizu ili saponifikaciju biljnih ulja ili životinjske masti. Kemijski, masti i ulja nazivaju se trigliceridi ili triacilgliceroli. Oni sadrže estersku skupinu. Postupak priprave sapuna provodi se zagrijavanjem masnoća ili ulja uz dodatak alkalne otopine.[1]

Zadatak ovog završnog rada bio je sintetizirati sapun iz biljnih ulja, provesti kemijsku analizu dobivenih sapuna, provesti kemijsku analizu industrijskog toaletnog sapuna i usporediti dobivene vrijednosti.

1. OPĆI DIO

1.1. Masti i ulja

Masti i ulja su po svom kemijskom sastavu smjese estera glicerola i masnih kiselina, odnosno glicerida. Naziv *ulje* koristi se za gliceride koji se nalaze u tekućem stanju pri standardnim uvjetima, a naziv *mast* za gliceride koji se pri standardnim uvjetima nalaze u čvrstom ili polučvrstom stanju. Gliceride dijelimo na mono-, di- i trigliceride.[2] Glicerol ili propan-1,2,3-triol je alkohol koji sadrži tri hidroksilne skupine. U procesu esterifikacije molekula glicerola veže tri molekule karboksilne kiseline te nastaju trigliceridi i tri molekule vode.



Slika 1. Nastajanje triglicerida[3]

Sirove masti i ulja, uz trigliceride, sadrže i negliceridne komponente u manjim količinama.

1.1.1. Trigliceridi

Trigliceridi mogu biti mješoviti ili jednostavni, ovisno o različitosti tri masne kiseline koje se nalaze u molekuli. U prirodnim uljima i mastima prevladavaju mješoviti trigliceridi.



Slika 2. Jednostavni i mješoviti trigliceridi[4]

Fizikalna svojstva masti i ulja ovise o omjeru pojedinih masnih kiselina.[2] Masne kiseline mogu biti zasićene i nezasićene. U mastima i prirodnim uljima od nezasićenih masnih kiselina nalaze se kiseline s jednom, dvije, tri ili više dvostrukih veza i kiseline s jednom trostrukom vezom. Također mogu biti prisutne i izo-kiseline, oksi-masne kiseline, cikličke i ketokiseline. Nezasićene masne kiseline su jako reaktivne i lako se oksidiraju pri utjecaju kisika iz zraka.

Posljedica tih lančanih reakcija nastajanja i raspadanja peroksida pod katalitičkim utjecajem svjetla, topline i spojeva koji stvaraju slobodne radikale je ranketljivost, tj. starenje ulja. Masne kiseline predstavljaju reaktivni dio molekule i iz tog razloga i imaju veliki utjecaj na njihova svojstva. One čine čak 95-96 % mase molekule glicerida. [5]

1.1.2. Negliceridni sastojci ulja i masti

U najvažnije negliceridne komponente ulja i masti spadaju:

- fosfolipidi - spojevi kod kojih je na jednoj hidroksilnoj skupini glicerola esterski vezana fosforna kiselina, koja je esterificirana alkoholom npr. kolinom ili etanolaminom. Najčešći su lecitin i kefalin.
- steroli - ciklički alkoholi složene strukture. U mastima životinjskog porijekla nalaze se zoosteroli (npr. kolesterol) a u mastima biljnog porijekla fitosteroli (npr. stigmasterol i sitosterol). Oni imaju važnu ulogu u sintezi hormona u živim organizmima, kao i vitamina D.
- ugljikovodici - smatra se da ovi spojevi loše utječu na stabilnost ulja tj. da su barem jednim dijelom nosioci specifične boje i mirisa. Najčešći predstavnici ugljikovodika su skvalen i gadusen.
- alifatski alkoholi - prisutni u mnogim uljima kao voskovi (esterski vezani s lignocerinskom i behenskom kiselinom) ili u slobodnom stanju
- vitamini - A, E i D te vitamin K koji je prisutan u nekim životinjskim uljima kao i u sojinom ulju
- mineralni sastojci - svi sadrže natrij i fosfor, kao i kalij, a mogu sadržavati i tragove mangana, željeza i bakra.
- Komponente koje daju boju uljima mogu biti prirodnog porijekla (npr. Klorofil, karotenoidi) ili produkti razgradnje ugljikohidrata i proteina koji nastaju tijekom postupaka oplemenjivanja ulja.
- nosioci mirisa i okusa - aldehidi, ketoni, esteri, alkoholi, slobodne masne kiseline prirodnog porijekla ili nastale tijekom tehnološkog procesa, ugljikovodici.[5]

1.2. Vrste ulja

1.2.1. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje (slika 3) spada u jedno od najstarijih i najvažnijih ulja na svijetu te ima vrlo široku primjenu. Većim dijelom se koristi u prehrani, a manji dio se koristi u kozmetici, za

pripravu sapuna, sulfoniranih i tekstilnih ulja. Produkt je prešanja ili mrvljenja plodova stabla masline. Dobiveno ulje je žutozelene boje i karakterističnog mirisa. Ulje slabije kvalitete miješa se s drugim uljima za različite svrhe. Njegova prisutnost u nekoj mješavini može se dokazati na osnovi sadržaja skvalena. Većinu kiselinskog dijela čini oleinska i palmitinska kiselina. Omjer kiselina znatno varira od uzorka do uzorka. Saponifikacijski brojevi kreću se od 188 do 196 mg KOH/1g ulja, jodni od 80 do 88. Od ostalih biljnih ulja razlikuje se po vrlo niskom jodnom broju i činjenici da ostaje tekuće pri niskim temperaturama, stabilnije je i prema oksidaciji od svih tekućih ulja zbog vrlo malog udjela linolne kiseline u svom sastavu.[2]

Pridaju mu se i ljekovita svojstva zbog velike količine protuupalnih spojeva i antioksidansa te velike količine nezasićenih masnih kiselina. Koristi se i kao sirovina u proizvodnji sapuna te najčešće pri izradi sapuna kućne radinosti. Kao sirovina za industrijsku proizvodnju koriste se samo ulja lošije kvalitete. Maslinovo ulje sapunima daje mekoću, hidratantna svojstva te može ostavljati kožu nahranjenom i masnom. Najčešće se kombinira s drugim uljima poput kokosovog jer sapuni od 100% maslinovog ulja imaju i kraći rok trajanja.[2]



Slika 3. Maslinovo ulje[6]

.2.2. Kokosovo ulje

Kokosovo ulje spada u ulja grupe laurinske kiseline. Dobiva se iz kopre (osušeno meso kokosova oraha, slika 4) koja sadrži 63-68 % ulja i 4-7 % vode, a proizvodi se prešanjem. Ima visok sadržaj niskomolekulnih masnih kiselina što je vidljivo po visokom saponifikacijskom broju te niskom indeksu loma. Saponifikacijski broj ima vrijednost između 250 i 264 mg KOH/1g ulja, a jodni 7,5-10,5. Oko 90% masnih kiselina u sastavu glicerida kokosovog ulja su zasićene. Tu spadaju laurinska, miristinska i palmitinska kiselina. Jedno od najznačajnijih fizikalnih svojstava kokosova ulja je da u krutom stanju ne mekša postupno s porastom temperature, već je prijelaz čvrsto-tekuće brz, u intervalu od samo nekoliko stupnjeva. Zbog svog uskog temperaturnog intervala plastičnih svojstava i nemogućnosti promjene fizikalnih

svojstava, korištenje kokosovog ulja u prehrambene svrhe je strogo ograničeno. Na tržištu se pojavljuje s višim sadržajem slobodnih masnih kiselina od ostalih biljnih ulja. Radi male nezasićenosti kokosovo ulje je vrlo otporno na razvoj ranketljivosti.[2]

Prema pravilniku FDA, kokosovo ulje najbolje kvalitete mora imati ispod 3%, a sirovije ulje do 5% masnih kiselina i ne smije imati Lovibondovu crvenu boju višu od 2 do 3 jedinice. Nažalost često se pojavljuju ulja s vrijednostima 10-20 pa čak i 50 jedinica, ali boja se lako uklanja uobičajenim postupcima čišćenja i dekoloracije, odnosno obezbojivanja. Kvalitetna kokosova ulja sadrži vrlo malo ili nimalo fosfatida, gumoznih i sluznih tvari i ostalih negliceridnih tvari koje se obično nalaze u biljnim uljima. Kokosovo ulje koristi se u prehrambenoj industriji i za dobivanje sapuna i deterdženata. Daje vrlo pjenušav, tvrd i u vodi lako topljiv sapun koji ima odlične sposobnosti uklanjanja mrlja, čišćenja i antibakterijskih svojstava. Nedostatak ovog ulja pri izradi sapuna je činjenica da ukoliko se nalazi u sapunu u prisutnosti višoj od 40% može djelovati isušujuće za kožu.[2]



Slika 4. Kokosov orah[7]

1.2.3. Palmino ulje

Palmino ulje proizvodi se iz uljne palme *Elaeis guineensis* (slika 5). Plod ove biljke koristi se za dobivanje dva različita ulja, ulje palminih koštica i palmino ulje iz mesnatog dijela ploda. U zemljama u kojima se proizvodi (Afrika, Indonezija, Brazil, Južna i Srednja Amerika) manji dio se koristi kao prehrambeni proizvod dok se veći dio izvozi u Veliku Britaniju i kontinentalnu Europu kao sirovina za proizvodnju miješanih masti, margarina i sapuna. Proces dobivanja samog ulja sastoji se od niza raznih metoda poput iskuhavanja ploda, prešanja i centrifugiranja.[2]

Ulje sadrži velike količine karotena koji mu daje narančastocrvenu boju, ali se može i dekolorirati do žute boje, procesom hidrogeniranja. Također se može i obraditi adsorbensima pri višim temperaturama, dezodoracijom, oksidacijom i drugim kemijskim metodama koje razaraju karotene. Glavne kiselinske komponente su oleinska i palmitinska kiselina. Zasićene i nezasićene masne kiseline prisutne su u jednakim količinama. Osim karotena, palmino ulje sadrži i prirodni glicerol i vitamin E. Saponifikacijski broj mu je između 195 i 205 mg KOH/1g ulja a jodni broj između 44 i 58.

Sam sastav ulja ovisi o geografskom podrijetlu ulja. Palmino ulje ima ugodan i karakterističan miris, stabilno je i ne suši se na zraku. Konzistencija i talište mu ovise o slobodnim masnim kiselinama, stoga se na tržištu ulja s manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina nazivaju mekana, a ona s višim sadržajem tvrda. Ima veliku sposobnost čišćenja, stoga se dodaje u sapune. Također, sapunima daje i tvrdoću. Prednosti su i pristupačna cijena te laka dostupnost.[2]



Slika 5. Palma *Elaeis guineensis* i palmino ulje[8]

1.3. 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.[5]

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.

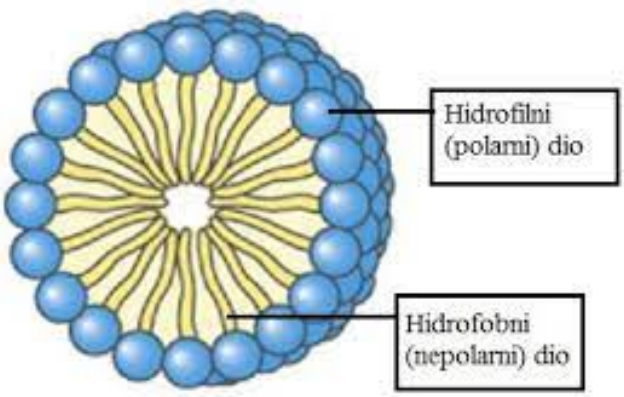
Najvažnije hidrofilne skupine su:

- 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:
  $-O-$ (eterska), $-OH$ (hidroksilna), $-COO-$ (esterificirana karboksilna),
  $-CONH-$ (amidna), $-SO_2NH-$ (sulfonamidna), $-CH=CH-$ (etilenska).[5]

Sve tvari koje imaju sposobnost površinskog djelovanja sastoje se iz velikih molekula koje sadrže široko razdvojene grupe različite prirode. To je karakteristika tvari, a njihovo se korisno djelovanje ističe u sasvim razrijeđenim otopinama. Ta mogućnost djelovanja kod niskih koncentracija uzrokovana je upravo sklonošću molekula da se koncentriraju u graničnom sloju dodira između otapala i nekog plina, krutine ili druge tekućine koje se ne miješaju. Na granicama otapala nastaje orijentacija molekula, tj. prema prirodi tvari koja stvara površinu. Ako je otapalo "uljevito", hidrofobni ugljikovodični lanac ili kraj molekule usmjerit će se prema drugoj fazi. Kako je česti slučaj da otapalo sadrži vodu, polarne grupe površinski 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 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. [2]

Kada se neki granični sloj dodira tek uspostavlja u prisutnosti površinski aktivne tvari, tada molekule površinski aktivne tvari ne moraju biti pravilno usmjerene prije djelovanja, ali moraju doći u međusloj iz susjednih dijelova tekućine. Kretanje i usmjeravanje za postizanje uvjeta ravnoteže zahtijeva dosta vremena. U praktičnim primjenama zbog toga mora biti razmotrena brzina djelovanja površinski aktivne tvari u odnosu na njihovu djelotvornost. Djelotvornost površinski aktivne tvari pod statičkim uvjetima pri postignutoj ravnoteži mora biti veća od dinamičkih uvjeta.

Tendencija površinskih aktivnih molekula ili iona da se kreću u granične slojeve dodira otopina i da ondje stvaraju neki usmjereni ili adsorbirani film rezultat je hidrofobnosti ugljikovodičnog lanca. Nespojivost traži isključenje tog dijela molekule iz sadržaja otopine. Pored adsorpcije u graničnim slojevima dodira te iste sile također stvaraju agregate koloidnih dimenzija u čitavom sadržaju otopine. Unutar tih agregata nalazi se ista orijentacija molekula ili iona kao na nekoj gruboj površini tekućine; tako će polarne grupe biti usmjerene prema okružujućoj vodi, dok su krajevi ugljikovodičnih lanaca usmjereni prema zajedničkom središtu gdje su doslovno otopljeni jedan u drugome. Stvaranje koloidnih micela u otopini jest takvo opće svojstvo površinski aktivnih tvari (slika 6). [2]



Slika 6. Formiranje micela[9]

Koloidnoj prirodi površinski aktivnih sredstava ne pridonose samo koloidne čestice koje sudjeluju u njihovom svojstvenom djelovanju. Također, mora postojati dinamička ravnoteža između orijentacije na graničnom sloju dodira slobodnih molekula ili iona i koloidnih agregata ili micela. Svi su tenzidi koloidi, ali svi koloidi nisu tenzidi.

Praktično djelovanje međupovršinske adsorpcije i orijentacije površinski aktivnih sredstava može biti izraženo u nekoliko različitih oblika. Na graničnom sloju dodira tekućina - plinovito tekući je film oslabljen tako da dosta lako puca pod mehaničkim utjecajem. U tom slučaju tenzid potpomaže pjenjenje i stvaranje pjene ili sapunice. [2]

Na površini dodira tekuće - kruto jedno slično oslabljenje tekućeg filma opaža se kada tekućina postaje manje vezana unutar sebe, a više prionuta prema krutoj površini. To omogućuje kvašenje krutine, koja, obrnuto, uzrokuje širenje tekućine preko površine krutine i penetriranje u sitne pore ili otvore. Ta pojava može biti obrnuta ako je kvašenje onemogućeno. U tom je slučaju tkanina tretirana na vodoodbojnost i niti su tkanine prevučene hidrofobnim materijalom i sprječavaju kvašenje tj. penetraciju vode u pore tkanine.

S industrijskog stajališta veoma je važno površinsko djelovanje koje je izraženo između dvije tekućine koje se ne miješaju, kao što su voda i ulje. U tom slučaju prisutnost usmjerenih površinski aktivnih molekula čini površine dodira takvima da se lako povećavaju, tako da nakon miješanja jedna faza može biti mnogo lakše razbijena u sitne kapi i dispergirana u drugu, stvarajući pri tom emulziju. Nakon što je stvorena emulzija, orijentacijom površinski aktivnih molekula na površini kapi stvara se zaštitni film, koji sprječava kapi da se spoje nakon doticaja jednih s drugima.[2]

1.3.1. Sapuni i deterdženti

Sapuni su kemijski spojevi koji nastaju neutralizacijom masnih kiselina alkalijama tj. soli masnih kiselina. Njihova deterdžentna svojstva sapuna (pjenjenje, emulgiranje, smanjenje površinske napetosti, ubrzanje kvašenja same površine) te stvaranje gelnih struktura omogućuje primjenu sapuna kao sredstava za pranje, geliranje i emulgiranje. Danas ulogu sapuna sve više preuzimaju sintetski deterdženti, ali sapuni se još uvijek koriste, kako u svakodnevnom životu, za osobnu higijenu, pranje rublja tako i u brojnim industrijskim procesima. U tekstilnoj industriji, služe za pranje i omekšivanje prirodnih vlakana, u preradi kože, proizvodnji polimernih materijala, kozmetičkoj industriji za emulgiranje, proizvodnji sredstava za podmazivanje, itd.

Sapun je jedan od najstarijih poznatih kemijskih proizvoda. Spominje se još na glinenim pločicama iz Sumera oko 2 500. godine pr. Kr., a niz zapisa u toku povijesti s različitih strana svijeta govori o rasprostranjenosti izradbe i trgovine sapunom. Korijen riječi sapun potječe od keltske riječi saipo, koja se javlja oko 600. godine. [11]



Slika 7. Komercijalni deterdžent[10]

Plinije Stariji, najstariji pisac koji govori o sapunu, 77. godine u 18. knjizi Naturalis historia opisuje postupak dobivanja sapuna iz vrelog kozjeg loja i drvnog pepela, te njegovu primjenu u njezi tijela i liječenju kožnih bolesti. U kasnijem razdoblju podaci o dobivanju i upotrebi sapuna vrlo su oskudni, sve do ranog srednjeg vijeka, kada je središte proizvodnje sapuna u Marseillesu, a zatim se proizvodnja širi u Bristol i London, a odatle i u druge razvijene europske gradove. Posebno je bio cijenjen, što je još i danas, marseilleski sapun, koji se proizvodio uglavnom od maslinova ulja, a njegov je proces proizvodnje bio strogo čuvana tajna. Iako je tradicija proizvodnje sapuna vrlo stara, stoljećima se temeljila isključivo na empirijskom znanju, a tek prije nekoliko desetljeća u tehnologiji sapuna počeli su se primjenjivati teorijski principi prirodnih znanosti. Sretna je okolnost za industriju sapuna bila što su svojstva sapuna kao koloida bila zanimljiva za znanstvena istraživanja, pa su na tim radovima formulirane zakonitosti utjecale i na razvoj tehnologije sapuna.[11]

Sapuni se ubrajaju u veliku skupinu površinski aktivnih tvari koje imaju sposobnost obavljanja funkcije čišćenja. Molekule deterdženata obično sadrže ugljikovodični lanac (R) od 10-18 ugljikovih atoma, koji završava nekom prikladnom hidrofilnom skupinom. U sintetskim deterdžentima hidrofilna je skupina najčešće sulfonatna, $-SO_3X$, u kojoj X obično predstavlja atom natrija. Sapunima se, smatraju one površinski aktivne tvari u kojima kao hidrofilna skupina služi karboksilna skupina, -COOX. To su soli masnih kiselina, RCOOX. [11]

1.3.2. Sposobnost pranja

Mehanizam pomoću kojeg sapun i drugi deterdženti čiste je složen. U većini nečistih površina nečistoće su vezane na površinu tankim filmom ulja ili maziva. Čišćenje takvih površina uključuje zamjenu toga tankog filma otopinom deterdženta koja se zatim ispire vodom.[2]

Površinski aktivno djelovanje sapuna (i drugih deterdženata) tj. sposobnost pranja, posljedica je hidrofilno-lipofilnog karaktera njegove molekule. Za razliku od hidrofilne karboksilne skupine (afinitet prema vodi), ugljikovodični dio molekule ima izraziti lipofilni (hidrofobni) karakter (afinitet prema ulju, mastima i sličnim u vodi netopljivim spojevima). Tako se na krajevima iste molekule pojavljuje afinitet prema spojevima potpuno različite prirode. To objašnjava činjenicu da se takve molekule koncentriraju na granicama različitih faza, najčešće na granici između vodene i uljne faze. Molekule se tada orijentiraju tako da hidrofobni dio uđe u uljnu fazu, a hidrofilni dio ostaje u vodi. Zbog toga sapuni već u malim koncentracijama u otopini znatno smanjuju napetost površine, odnosno sile koje djeluju na graničnim plohama među fazama. U graničnom sloju tekućina-zrak film je oslabljen i lako puca pod mehaničkim utjecajem, što omogućuje stvaranje pjene. Na granici između tekuće i čvrste faze zbog oslabljenog tekućeg filma poboljšano je kvašenje čvrste površine (npr. tkanine, kože), pa se nečistoća lakše odvaja od podloge. Hidrofobni dio molekule emulgira masnu nečistoću, a hidrofilni je zadržava dispergiranu u otopini, pa se nečistoće ne talože ponovno na očišćenu površinu.[11]

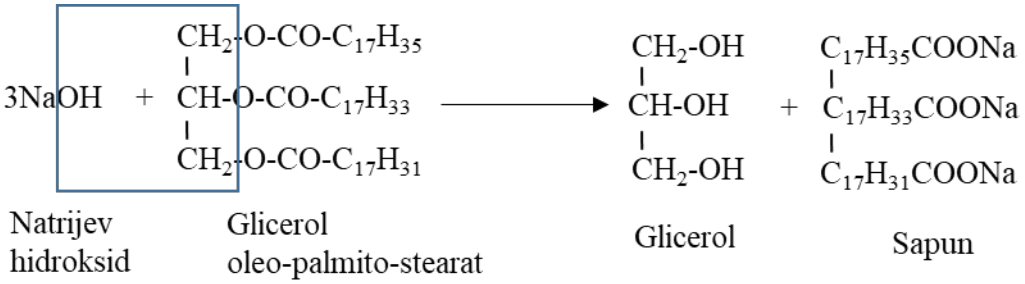
Sposobnost pranja sapuna povećava se do nekog maksimuma pri relativno niskim koncentracijama u otopini, a zatim ostaje nepromijenjena unatoč povećanju koncentracije. Ta pojava nastaje zbog toga što sapuni u određenim koncentracijama u otopini agregiranjem dugolančanih ionskih čestica stvaraju koloidne micele. Nakon što je postignuta kritična koncentracija za stvaranje micela, nema daljeg povećanja količine iona u otopini i sposobnost pranja više se ne povećava.[11]

Prisutnost elektrolita u vodi utječe na uspješnost pranja sapunima. S tim je u vezi i najveći nedostatak sapuna koji je uzrokovao njihovu postepenu zamjenu deterdžentima. Naime, sapuni otopljeni u tvrdoj vodi stvaraju netopljive koagulate kalcijevih i magnezijevih sapuna. Osim što je potrošnja sapuna zbog toga veća, oni se teško uklanjaju s podloge, a i mijenjaju njena svojstva. Tako, npr. tkanine postaju krute, gube sjaj i dobivaju sivkast ton. Taj se problem donekle rješava posebnim dodacima za mekšanje vode. Djelotvornost pranja sapunom može se

poboljšati i prisutnošću zaštitnih koloida za suspendiranje nečistoća, kao što je natrijeva sol karboksimetilceluloze.[11]

1.4. Proces saponifikacije

Sapuni nastaju razgradnjom masti i ulja, tj. estera više masnih kiselina i glicerola. Razgradnja se provodi pomoću alkalija. U prvom se postupku na masnoće djeluje lužinom (saponifikacija), pa izravno nastaju soli masnih kiselina (sapuni), a oslobađa se glicerol.



Slika 8. Nastajanje sapuna[12]

Prema drugom se postupku masnoće prvo razgrađuju vodom (hidroliza) uz oslobađanje masnih kiselina i glicerola, a zatim se slobodne masne kiseline neutraliziraju natrijevim karbonatom (sodom).[11]

Reakcija saponifikacije je ireverzibilna, a kao katalizator koristi se hidroksilni (OH^-) ion. Na sam proces saponifikacije utječe i niz faktora kao što su temperatura, dodirna površina, alkoholiza te sama sirovina.[11]



Slika 9. Sapuni[13]

Temperatura više utječe na brzinu reakcije nego na ravnotežu. Što je temperatura viša, brzina reakcije se povećava. Ukoliko je potrebno reakciju odviti u što kraćem vremenu, bez obzira na

ravnotežno stanje, koristi se najviša praktički moguća temperatura. Tijekom hidrolize dolazi do stvaranja dviju kapljevitih faza, pa brzina reakcije ovisi o njihovoj dodirnoj površini. Saponifikacija će se odvijati brže, što je njihova dodirna površina veća. Povećanje dodirne površine dviju nemješljiih kapljevina postiže se emulgiranjem. Dodatak alkohola procesom alkoholize također ubrzava reakciju saponifikacije. [11]

1.4.1. Sirovine

Sirovine koje se koriste u procesu saponifikacije su masti i ulja, biljnog i životinjskog porijekla. Životinjske masti, najčešće goveđi loj i svinjska mast imaju visok udio viših zasićenih masnih kiselina. Oni stvaraju sapune koji imaju visoku moć pjenjenja no slabije su topljivi u vodi. Da bi se postigao najbolji odnos između velike topljivosti i lakog pjenjenja te stabilnosti pjene i dobrog učinka pranja, za proizvodnju sapuna mora se upotrijebiti smjesa masnoća s prikladnim omjerom dugolančanih i kratkolančanih, zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Sapuni dobiveni iz biljnih ulja su vrlo tvrdi, stabilni prema oksidaciji i lako topljivi u vodi. Daju obilnu, ali nepostojanu pjenu. Ulja koja se najčešće upotrebljavaju su ulja tropskih biljaka (kokosovo, bambusovo, palmino) jer sadrže mnogo laurinske kiseline (40-50%), a malo nezasićenih masnih kiselina. Najčešća kombinacija u proizvodnji toaletnih sapuna je smjesa goveđeg loja (80-85%) i kokosova ulja (15-20%), odnosno ulja palminih koštica. Za proizvodnju sapuna mogu služiti i druga ulja i masti kao što su maslinovo, suncokretovo, pamukovo, sojino i laneno ulje, zatim svinjska mast i hidrogenirana ulja morskih životinja.[11]

Agensi koji se koriste u procesu saponifikacije najčešće su natrijev hidroksid (NaOH) i natrijev karbonat (Na_2CO_3). Kod dobivanja mekih, tekućih sapuna koristi se kalijev hidroksid (KOH). U izuzetnim slučajevima amonijak ili organske baze. Povećanje koncentracije hidrolizirajućeg agensa trebalo bi ubrzavati reakciju. Međutim, u nekim slučajevima to vodi do stvaranja nepoželjnih sporednih produkata. Kao sirovine za dobivanje sapuna upotrebljavaju se slobodne masne kiseline ili prirodna ulja i masti lošije kakvoće (tehničke masnoće). Uz ove sirovine u manjoj mjeri troše se i neke prirodne smole, kao npr. kolofonij. Izbor masnoća i masnih kiselina zavisi od vrste sapuna koji se proizvodi kao i od željene kakvoće. Ulja s većim sadržajem nezasićenih masnih kiselina upotrebljavaju se za proizvodnju mekih sapuna. U tom slučaju temperatura saponifikacije može biti znatno niža.[5]

1.4.2. Metode priprave sapuna

Saponifikacija se provodi na hladno ili na toplo. Kod postupka na toplo miješaju se ulje i lužina te se smjesa zagrijava u vodenoj kupelji pri 80°C. Prilikom zagrijavanja, smjesa se

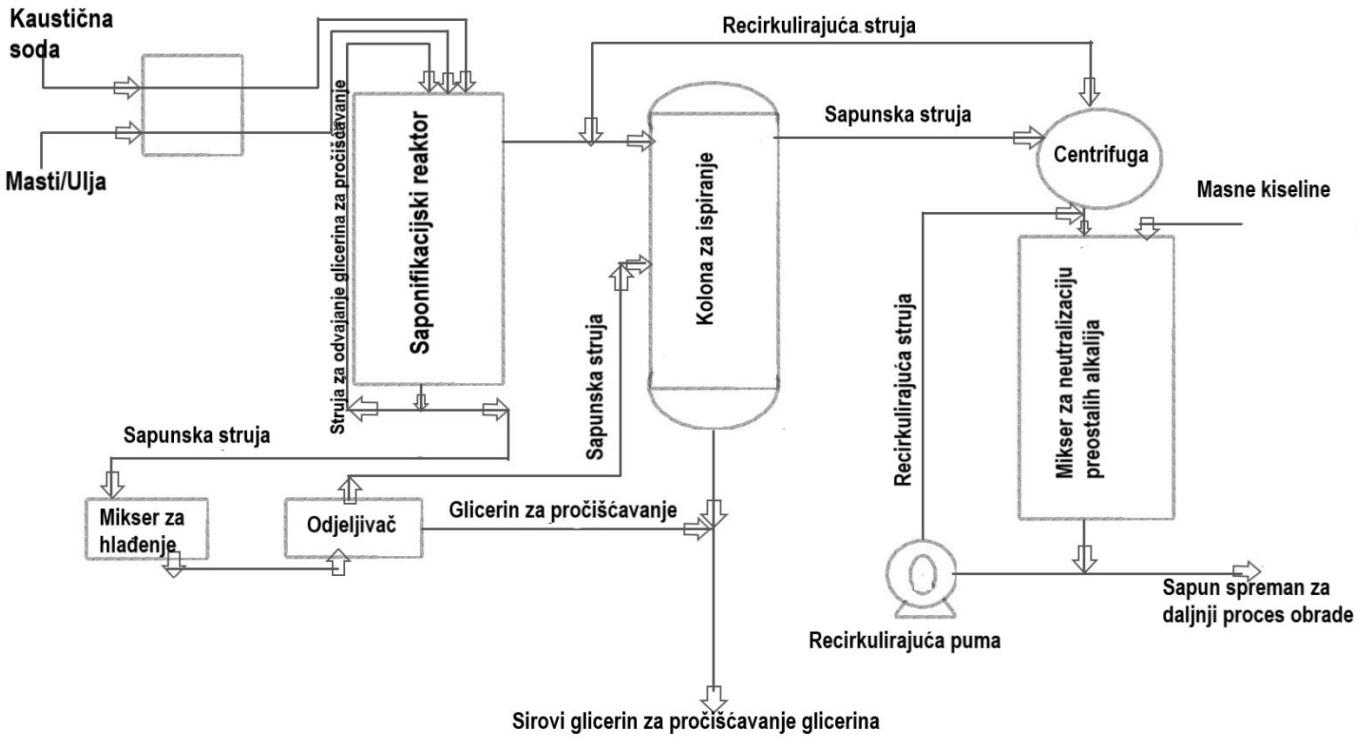
stalno miješa. Proces zagrijavanja i miješanja traje dva sata. Nakon toga slijedi isoljavanje pri čemu dolazi do dijeljenja smjese u dvije faze. Jedna faza, gornja, sadrži sapun, vodu i male količine elektrolita, a druga, donja faza sadrži vodu, alkohol, natrijev klorid, glicerol, višak lužine i obojena onečišćenja. Zatim slijedi filtracija i ispiranje sapuna. Sapun odlazi na sušenje i nakon sušenja spreman je za upotrebu. Preporučuje se korištenje masti u suvišku. Postupak saponifikacije na hladno ne koristi vanjski izvor topline. Miješa se, mehanički, lužina i ulja sve dok smjesa ne emulgira. Emulzija se izlijeva u kalup i odlazi na sušenje minimalno 4 tjedna nakon čega je završen proces saponifikacije. Hladnim postupkom dolazi do očuvanja svojstava baznih ulja zbog nižih temperatura. Sapuni dobiveni hladnim postupkom najčešće sadrže suvišak masti što dodatno njeguje kožu.

U toplom postupku saponifikacije, eterična ulja koja se koriste radi mirisa, dolijevaju se tek u gotov sapun kako ne bi došlo do reakcije s lužinom i gubitka mirisa dok se u hladnom postupku ona dodaju odmah.[2,5]

1.4.3. Industrijska proizvodnja sapuna

U industrijskoj proizvodnji sapuna odvijaju se procesi saponifikacije, uklanjanja glicerola, čišćenje sapuna i obrada sapuna (slika 10). Proces započinje u autoklavu, gdje se kontinuirano dovode masti i ulja i dodaje se otopina NaOH. Sve se odvija pri temperaturi od 120 °C i tlaku od 200 kPa. Proces traje kratko, oko 30 minuta. Nakon završetka saponifikacije, smjesa se kratko zadržava u autoklavu, a nakon toga odlazi u rashladnu miješalicu gdje dolazi do završetka procesa saponifikacije. Smjesa odlazi u separator u kojem se od sloja sapuna odvaja glicerol, sol (NaCl) i lužina (NaOH). Sloj sapuna se još jednom ispire u koloni za ispiranje, kako bi se uklonio glicerol i nečistoće, s otopinom lužine i soli. Lužina se odvaja centrifugom.

Dobiveni i pročišćeni sloj sapuna odlazi na sušenje te se raspršuje u sušilici kako bi se uklonio višak vlage. Nakon sušenja sapun je spreman za završnu obradu. U završnoj obradi sapunu se dodaju bojila, mirisi, reže se i priprema za pakiranje, a zatim i prodaju.[14]



Slika 10. Industrijski proces izrade sapuna[14]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Sirovine korištene za pripravu sapuna su maslinovo ulje domaće proizvodnje, starosti dvije godine, svježe maslinovo ulje domaće proizvodnje, kokosovo ulje (PrimaVita) i palmino ulje (Zvijezda).



Slika 11. Palmino ulje (lijevo) i kokosovo ulje (desno)[15,16]



Slika 12. Korištena ulja
(s lijeva na desno; svježe maslinovo ulje, staro maslinovo ulje, palmino ulje, kokosovo ulje)

Korištene su granule natrijevog hidroksida (Gram-Mol d.o.o.) koje otopljene u vodi daju natrijevu lužinu.

2.2. Metoda rada

2.2.1. Analiza sirovina

U kemijskoj analizi sirovina za svaku sirovinu određen je:

- ❑ Kiselinski broj
- ❑ Saponifikacijski broj
- ❑ Peroksidni broj

2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja

Pod kiselinskim brojem podrazumijeva se broj miligrama kalijevog hidroksida potrebnog za neutralizaciju 1 g ispitivanog uzorka, odnosno slobodnih masnih kiselina prisutnih u 1 g uzorka. Određivanje se vrši titracijom uzorka s kalijevom hidroksidnom otopinom.[5]

Reagensi:

- o alkoholna otopina kalijevog hidroksida, koncentracije 0,1 mol dm^{-3}
- o fenolftalein

Pribor:

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

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

Izračun:

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

a - utrošak 0,1 mol dm^{-3} KOH / mL

f - faktor 0,1 mol dm^{-3} KOH

O - odvaga uzorka / g

5,6104 - broj miligrama KOH sadržanih u 1 mL 0,1 mol dm^{-3} alkoholne otopine[5]

2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj mjerilo je sadržaja reaktivnog kisika u masti, a izražava se u milimolima peroksida ili milimolima kisika na 1000 g masti. [5]

Reagensi:

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

Pribor:

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

Postupak: Provedena je slijepa proba bez uzorka. U Erlenmeyerovu tikvicu izvagano je 5 g uzorka ulja i otopljeno u 50 mL smjese ledene octene kiseline i kloroforma (3:2). Otopini je zatim dodano 1 mL zasićene otopine KI (13 g KI u 10 mL vode). Nakon 1 minute dodano je 100 mL vode uz škrob kao indikator. Otopina je titrirana s 0,1 mol dm^{-3} otopinom $Na_2S_2O_3$ uz snažno mućkanje do obezbojenja.[5]

Izračun:

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

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

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

c - koncentracija otopine $Na_2S_2O_3$ / mol dm^{-3}

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

O - odvaga uzorka / g

2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj (SB) 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.[5]

Reagensi:

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

Pribor:

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

Postupak: U Erlenmeyerovu tikvicu izvagano je 2 g uzorka ulja i zatim dodano 25 mL alkoholne otopine 0,5 mol dm^{-3} KOH. Saponifikacija je izvršena kuhanjem uz povratno hladilo oko pola sata. Zagrijavanje se vrši oprezno na vodenoj kupelji ili preko mrežice na kuhalu tako da reakcijska smjesa polagano ključa. Nakon završetka saponifikacije smjesa postane potpuno bistra. Zatim je otopini dodano par kapi fenolftaleina i na vruće je titriran višak lužine s 0,5 mol dm^{-3} kloridnom kiselinom do nestanka crvenog obojenja. Vršena su dva paralelna određivanja i slijepa proba. Slijepa proba je napravljena uz iste uvjete da bi se ustanovio utrošak 0,5 mol dm^{-3} HCl za 25 mL dodane alkoholne otopine KOH.[5]

Izračun:

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

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

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

f - faktor 0,5 mol dm^{-3} HCl

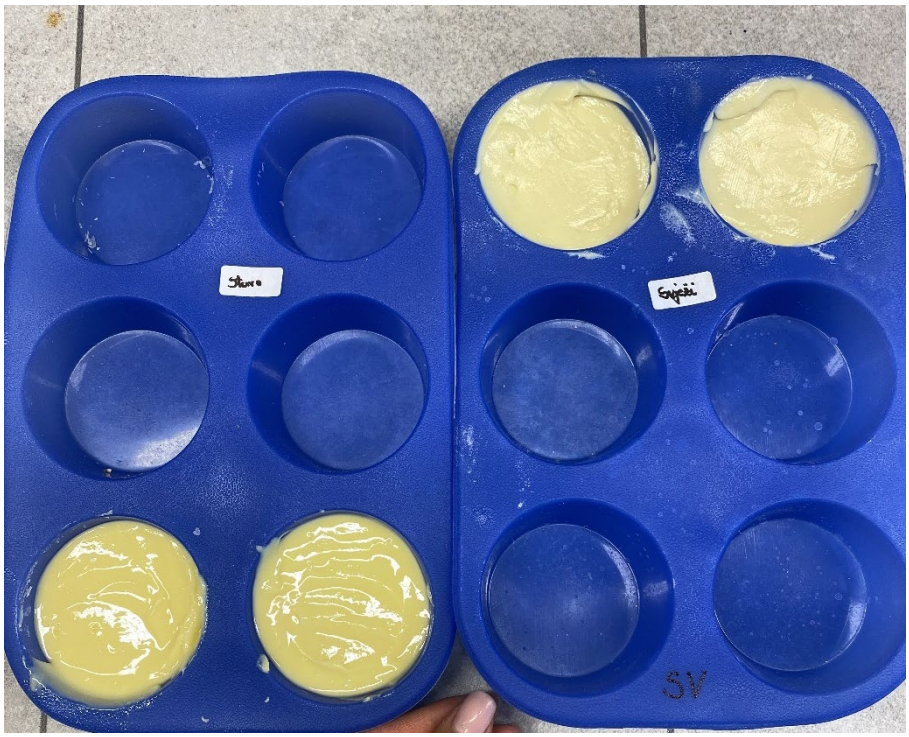
O - odvaga uzorka / g

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

2.2.2. Sinteza sapuna

Napravljena su dva sapuna različitih udjela ulja u smjesi. Saponifikacija se odvijala na hladno, bez zagrijavanja. Kokosovo i palmino ulje otopljeno je blagim zagrijavanjem, radi lakšeg vaganja, jer se pri sobnoj temperaturi nalaze u čvrstom stanju. Svako ulje izvagano je na analitičkoj vagi. Izvagana je i potrebna količina natrijeva hidroksida kao i količina vode u kojoj se granule natrijeva hidroksida otapaju. Prilikom miješanja vode i natrijevog hidroksida, došlo je do oslobađanja određene količine topline jer je reakcija egzotermna stoga se smjesa otapala i istovremeno miješala nad hladnom vodenom kupelji.

Ulja su pomiješana u plastičnoj posudi te su nakratko izmiješana štapnim mikserom do ujednačene smjese. Nakon što se postigla ujednačenost, polagano je dodana natrijeva lužina uz neprestano miješanje štapnim mikserom. Nakon dodavanja natrijeve lužine, smjesa je miješana brzo, oko 7 minuta, sve do pojave "tragova" na površini. Nakon toga, izlivena je u kalupe i ostavljena na proces sušenja i sazrijevanja sapuna na tri tjedna.



Slika 13. Kalupi s izlivenom sapunskom smjesom

2.2.3. Analiza produkta

Pri analizi sapuna određeno je:

- ❑ Sadržaj ukupnih alkalija i sadržaj ukupnih masnih tvari
- ❑ pH vrijednost
- ❑ Moć pjenjenja
- ❑ Sadržaj klorida
- ❑ Sadržaj glicerola

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. [17]

Reagensi:

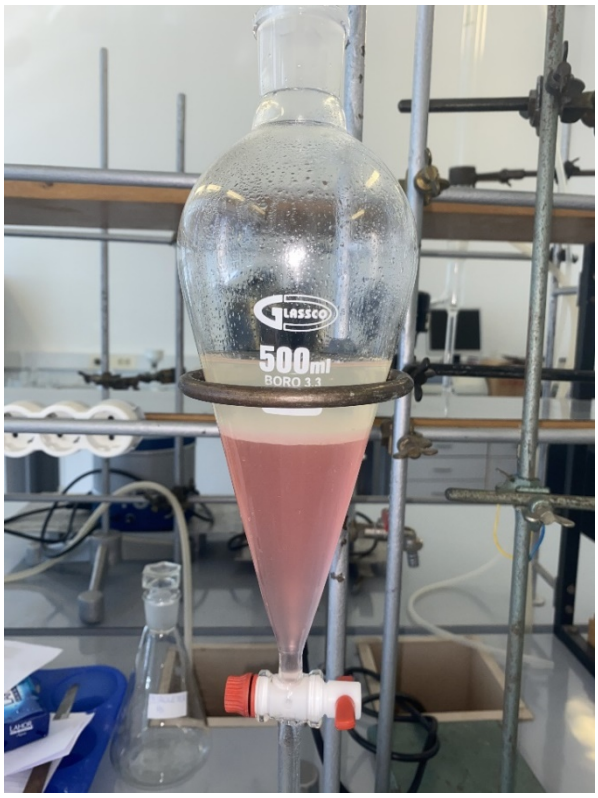
- o petroleter
- o etanol
- o sumporna kiselina
- o otopina natrijevog hidroksida
- o metiloranž

Aparatura:

- o Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom i čepom od 250 mL
- o čaša od 250 mL
- o lijevak za odjeljivanje od 500 mL
- o menzura
- o analitička vaga
- o 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 14). 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 indikator. Rezultat je izražen kao maseni postotak natrijevog hidroksida jer se radi o natrijevim sapunima.[17]



Slika 14. Lijevak za odijeljivanje s petroleterskom fazom i vodenom fazom

Izračun:

Ukupni sadržaj alkalija izražen je kao maseni postotak i to kao natrijev hidroksid za natrijeve sapune:

$$\%\, alkalija = 0{,}040 \cdot (V_0 T_0 - V_1 T_1) \cdot \frac{100}{m}$$

m - masa ispitnog uzorka /g

V_0- volumen standardne otopine H_2SO_4 / mL

V_1 - volumen standardne otopine NaOH / mL

T_0 - točan molalitet standardne volumetrijske otopine H_2SO_4 / mol dm^{-3}

T_1 - točan molalitet standardne volumetrijske otopine NaOH / mol dm^{-3}

2.2.3.2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih tvari

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.[17]

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: Odijeljene 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. 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 15).[17]



Slika 15. Kalijev sapun raspoređen po stijenkama tikvice

Izračun:

$$sadržaj\ ukupne\ masne\ tvari = [m_1 - (V \cdot c \cdot 0{,}038)] \cdot \frac{100}{m_0}$$

m_1 - masa osušenog kalijevog sapuna / g

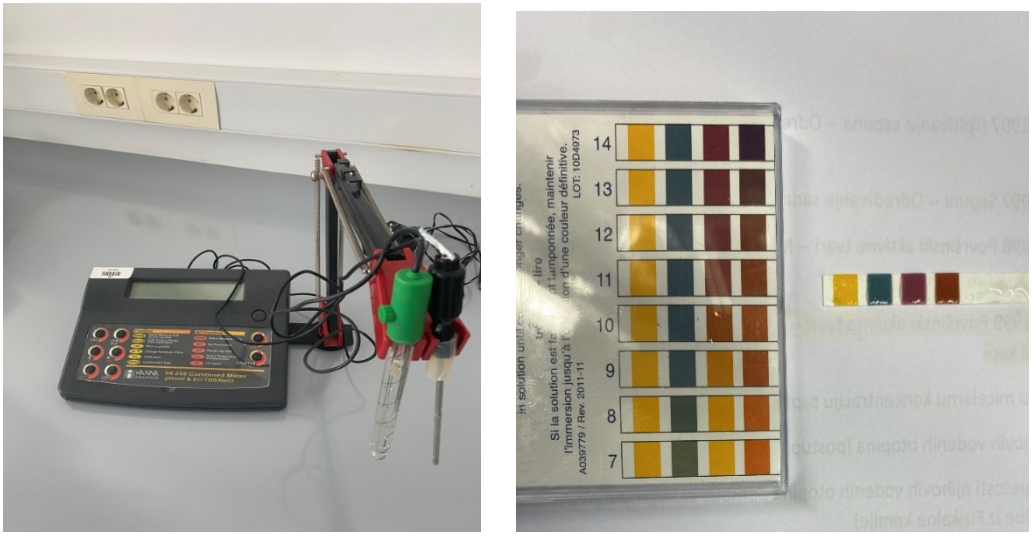
V - volumen standardne volumetrijske etanolne otopine KOH / mL

c - koncetracija standardne volumetrijske etanolne otopine KOH / mol dm^{-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” (slika 16). [5]



Slika 16. S lijeva na desno, pH metar i pH papir 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. Zatim je očitana pH vrijednost. Vrijednosti su određivane svako dva do tri dana u vremenskom intervalu od 22 dana.[5]

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 17.). Vršila su se tri mjerenja u vremenskim intervalima od 30 sekunda, 3 min i 5 min. Mjerenja su ponovljena dva puta i kao rezultat je uzeta njihova aritmetička sredina.[18]



Slika 17. 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 1cm^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 mol dm^{-3}. Svakoj otopini je pomoću konduktometra izmjeren otpor. Rezultati su prikazani tablično i grafički. Iz grafičkog prikaza određena je kritična micelarna koncentracija svakog sapuna.

2.2.3.6. Određivanje sadržaja klorida

Određivanje sadržaja klorida vrši se prema normi HRN ISO 457:1997 Sapuni -- Određivanje sadržaja klorida -- Titrimetrijska metoda.[19]

To je metoda koja se koristi za određivanje sadržaja klorida u komercijalnim sapunima, isključujući složene proizvode. Ova je metoda primjenjiva na sapune sa sadržajem klorida, izraženim kao natrijev klorid, jednakim ili većim od 0,1% (m/m).

Reagensi:

- dušična kiselina
- amonijev željezov (III) sulfat
- amonijev tiocijanat c(NH_4SCN)=0,1 mol/L
- srebrov nitrat c($AgNO_3$)=0,1 mol/L

Aparatura:

- čaša
- odmjerna tikvica od 200 mL
- vruća vodena kupelj

Postupak: Izvagati 5 g uzorka u čašu. Otopiti izvagani uzorak u 50 mL vruće vode. Prebaciti otopinu u odmjernu tikvicu, ispirući s malom količinom vode. Dodati 5 mL dušične kiseline i nakon toga odmah dodati 25 mL srebrovog nitrata. Staviti tikvicu u vodenu kupelj dok se masne kiseline potpuno ne razdvoje i dok se srebrov klorid ne oformi u masu. Ohladiti na sobnu temperaturu i nadopuniti do oznake destiliranom vodom. Promućkati i filtrirati preko filter papira. Baciti prvih 10 mL, a uhvatiti zadnjih 110 mL filtrata. Prebaciti 100 mL filtrata pipetom u Erlenmeyerovu tikvicu, dodati 2-3 mL amonijevog željezovog (III) sulfata i titrirati s amonijevim tiocijanatom uz stalno miješanje do pojave stalnog crvenkasto-smeđeg obojenja.[19]

Izračun:

$$0{,}0585 \cdot (25 \cdot c_1 - 2 \cdot Vc_2) \cdot \frac{100}{m}$$

m – masa uzorka za ispitivanje

V – volumen NH_4SCN, utrošen za ispitivanje

c_1 - koncentracija $AgNO_3$

c_2 - koncentracija NH_4SCN

2.2.3.7. Određivanje sadržaja glicerola

Glicerol je najjednostavniji trovalentni alkohol koji esterski vezan s masnim kiselinama tvori gliceride, od kojih se sastoje prirodne masti i ulja, a nalazi se i u fosfatidima. Nastaje saponifikacijom masti i ulja i sporedni je proizvod u proizvodnji sapuna.[20]

Sadržaj glicerola određen je sukladno normi „HRN ISO 1066:1997 Ispitivanje sapuna -- Određivanje sadržaja glicerina -- Titrimetrijska metoda“.

Reagensi:

- destilirana voda
- petroleter
- etan-1,2-diol
- sumporna hidroksid, 2 mol dm^{-3}
- natrijev hidroksid, 0,05 mol dm^{-3}
- natrijev hidroksid kiselina, 7 mol dm^{-3}
- natrijev
- 0,125 mol dm^{-3}
- natrijev perjodat

Aparatura:

- čaša
- lijevak za odijeljivanje
- odmjerna tikvica od 250 mL
- bireta
- odmjerna tikvica od 500 mL
- pipeta od 50 mL
- magnetsko miješalo
- pH metar

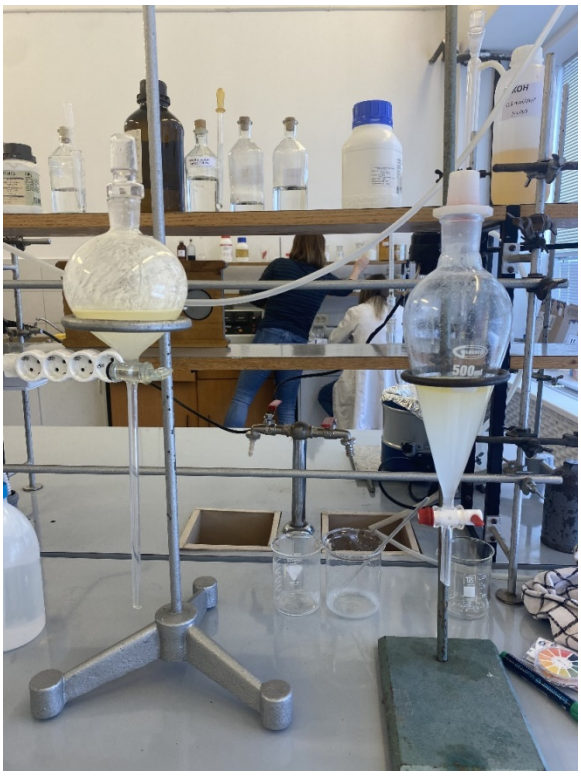
Postupak:

Izvagati uzorak od 10 g u čašu od 250 mL. Provesti slijepu probu.

Slijepa proba provodi se pod istim uvjetima kao i ispitivanje, bez dodavanja sapuna, sa 100 mL vode. Prilagoditi pH na 8,1 (+/- 0,1). Do krajnje titracije pH treba biti oko 6,5.

Razgradnja sapuna:

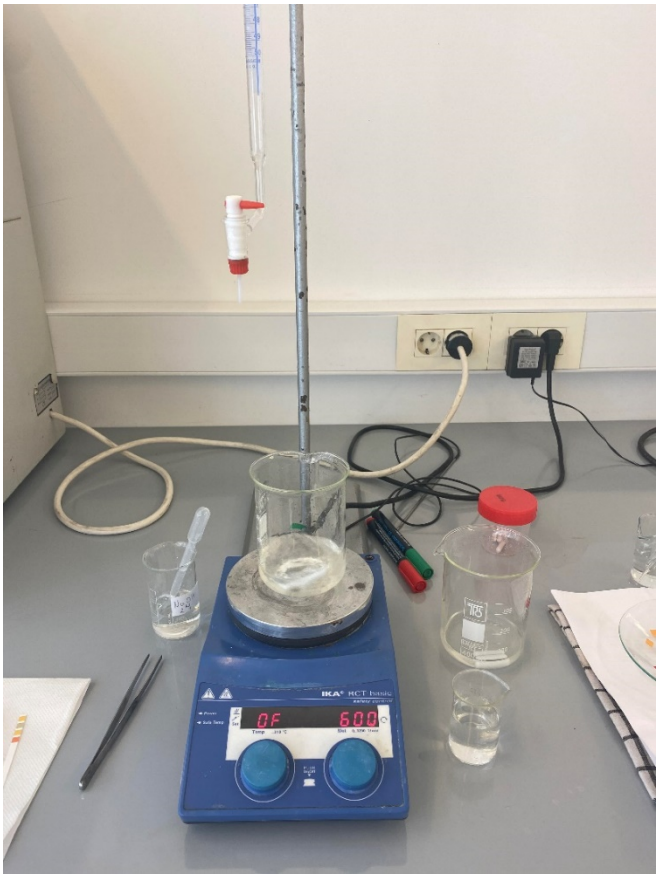
Otopiti uzorak u 100 mL vruće vode. Kad je otopljen, prebaciti u lijevak za odijeljivanje. Isprati čašu s malo destilirane vode. Dodati oko 10 mL sumporne kiseline, promiješati i ostaviti da se ohladi. Nakon hlađenja dodati 100 mL petroletera, promućkati i ostaviti da se odvoje slojevi (slika 18). Petroleterski sloj isprati dva puta, svaki put s 50 mL destilirane vode (sačuvati destiliranu vodu), a vodeni sloj prebaciti u drugi ljevak za odijeljivanje te ga ponovno ekstrahirati s 50 mL petroletera. Nakon što se ponovno odvoje, vodeni sloj još jednom prebaciti u treći ljevak za odijeljivanje i još jednom ga ekstrahirati s 50 mL petroletera. Vodeni sloj ispustiti u odmjernu tikvicu od 250 mL. U tu odmjernu tikvicu dodati i 100 mL destilirane vode pomoću koje je ispran petroleterski sloj te sve zajedno izmiješati i nadopuniti destiliranom vodom do oznake.



Slika 18. Eterski i vodeni sloj otopljenih sapuna

Od tako pripravljene otopine uzeti alikvotni dio od 50 mL za ispitivanje. U čašu od 500 mL dodati alikvot uzorka. Prokuhati otopinu, polako, 5 minuta kako bi se oslobodio CO_2 i petroleter koji je možda prisutan. Ohladiti poklopljeno te prebaciti uzorak u čašu od 600 mL. Ako je volumen tekućine u čaši premalen da bi se dopustilo adekvatno upravljanje, dodati određenu količinu destilirane vode. Spojiti magnetsko miješalo. Ako je pH vrijednost niža od 3 umetnuti staklenu elektrodu i uključiti miješalo. Dodavati, kap po kap, 2 M natrijevu lužinu do pH 3. Tada dodavati, kap po kap, 0,05 M natrijevu lužinu sve do pH vrijednosti 8,1. Pipetirati 50 mL natrijevog perjodata u otopinu. Izmiješati pomoću magnetskog miješala,

poklopiti stakalcem i ostaviti 30 minuta na sobnoj temperaturi i tamnom mjestu. Nakon 30 minuta dodati 10 mL etan-1,2-diola i dobro promiješati. Opet poklopiti i ostaviti u istim uvjetima 20 minuta. Tada titrirati koristeći pH metar sa 0,125 M NaOH do pH 8,1 (slika 19). Zabilježiti korišteni volumen.[21]



Slika 19. Titriranje do određene pH vrijednosti

Izračun:

Ukupni sadržaj glicerola, izražen je kao maseni postotak prema formuli:

$$0{,}0921 \cdot (V1 - V2) \cdot T \cdot \frac{250}{V_0} \cdot \frac{100}{m} = \frac{2302 \cdot T \cdot (V_1 - V_2)}{V_0 \cdot m}$$

V_0 - volumen alikvotnog dijela za ispitivanje

V_1 - volumen NaOH 0,125 M utrošen za ispitivanje

V_2 - volumen NaOH 0,125 M utrošen za slijepu probu

m - masa uzorka za ispitivanje

3. REZULTATI

3.1. Analiza sirovina

Uljima korištenima za proces izrade sapuna određen je kiselinski, peroksidni i saponifikacijski broj i rezultati su prikazani u tablicama 1-3.

Tablica 1. Kiselinski broja ulja

Vrsta ulja	1. mjerenje	2. mjerenje	Kiselinski broj/mg KOH/1g ulja
Maslinovo ulje svježe	0,61	0,65	0,63
Maslinovo ulje staro	2,47	2,58	2,52
Kokosovo ulje	0,06	0,11	0,08
Palmino ulje	0,11	0,11	0,11

Tablica 2. Peroksidni broja ulja

Vrsta ulja	1. mjerenje	2. mjerenje	PB/mekv	PB mmol O_2/kg
Maslinovo ulje svježe	2,66	2,64	2,65	1,33
Maslinovo ulje staro	4,19	4,14	4,17	2,09
Kokosovo ulje	0,63	0,65	0,64	0,32
Palmino ulje	0,95	0,99	0,97	0,49

Tablica 3. Saponifikacijski broja ulja

Vrsta ulja	1. mjerenje	2. mjerenje	Saponifikacijski broj
Maslinovo ulje svježe	184,82	184,89	184,86
Maslinovo ulje staro	187,96	187,55	187,75
Kokosovo ulje	246,34	271,56	258,95
Palmino ulje	197,90	218,12	208,01

3.2. Sinteza sapuna

U tablicama 4 i 5 prikazane su potrebne količine kemikalija za sintezu sapuna. Izrađena su dva sapuna. Sapun 1 iz svježeg maslinovog ulja i sapun 2 iz maslinovog ulja starog dvije godine.

Tablica 4. Sapun 1 - Svježe maslinovo ulje

Vrsta ulja	m(ulja)/g	SB	g(NaOH)/g ulja	w(NaOH)/g
Maslinovo ulje svježe	60	184-196	0,135	7,70
Kokosovo ulje	20	176-186	0,184	3,50
Palmino ulje	20	190-205	0,141	2,68
Ukupna masa ulja:	100g	**Ukupna masa NaOH: 13,37 g**		
		Ukupna masa H_2O/g: 27,74 g		

Tablica 5. Sapun 2 – Staro maslinovo ulje

Vrsta ulja	m(ulja)/g	SB	g(NaOH)/g ulja	w(NaOH)/g
Maslinovo ulje staro	60	184-196	0,135	7,70
Kokosovo ulje	20	176-186	0,184	3,50
Palmino ulje	20	190-205	0,141	2,68
Ukupna masa ulja:	100g	**Ukupna masa NaOH: 13,37 g**		
		Ukupna masa H_2O/g: 27,74 g		

3.3. Analiza sintetiziranih sapuna

Dobivenim sapunima određen je sadržaj ukupnih alkalija, sadržaj ukupnih masnih kiselina, pH vrijednost, moć pjenjenja, električna vodljivost pomoću koje je određena kritična micelarna koncentracija, sadržaj klorida i sadržaj glicerola (tablice 6-14).

Tablica 6. Sadržaj ukupnih alkalija i sadržaj ukupnih masnih kiselina u dobivenim sapunima

	Alkalije %	Ukupne masne tvari %
Sapun 1	3,91	80,12
Sapun 2	4,05	76,90

Tablica 7. pH vrijednost dobivenih sapuna pomoću pH papira

	1.dan	7. dan	11. dan	14. dan	22. dan
Sapun 1	11	10,5	10	9	9
Sapun 2	11	10,5	10	9	9

Tablica 8. pH vrijednost dobivenih sapuna određena pomoću pH metra

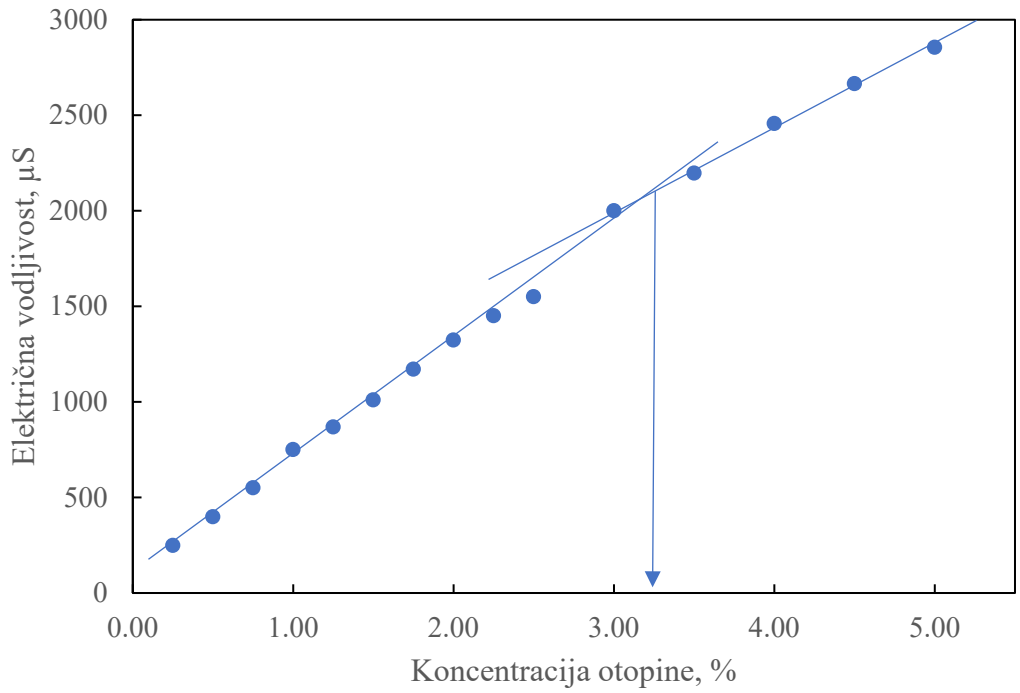
	1.dan	7. dan	11. dan	14. dan	22. dan
Sapun 1	10,47	10,16	10,02	9,82	9,72
Sapun 2	10,40	10,15	9,93	9,73	9,55

Tablica 9. Moć pjenjenja dobivenih sapuna

Vrijeme	**30 sec**	**3 min**	**5 min**	**8 min**
	Volumen pjene / mL			
Sapun 1	70	60	50	50
Sapun 2	75	55	45	45

Tablica 10. Električna vodljivost vodene otopine sapuna 1 - svježe maslinovo ulje

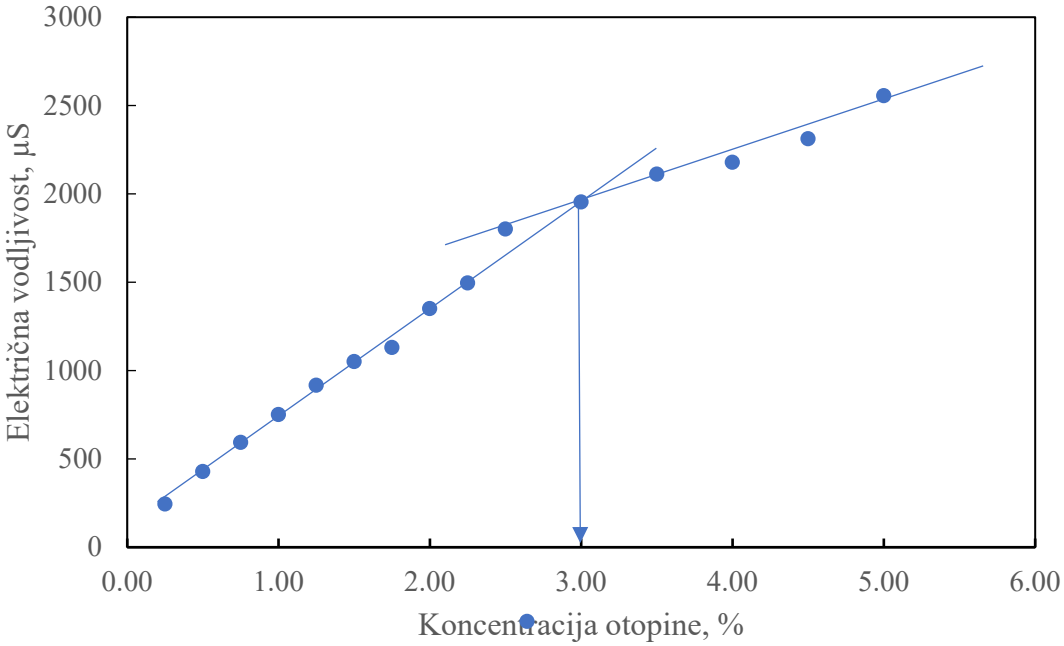
Koncentracija / %	**Električna vodljivost / µS**
0,25	244
0,50	428
0,75	593
1,00	750
1,25	916
1,50	1050
1,75	1130
2,00	1350
2,25	1495
2,50	1800
3,00	1953
3,50	2111
4,00	2178
4,50	2311
5,00	2555



Slika 20. Ovisnost električne vodljivosti otopine sapuna 1 o koncentraciji otopine

Tablica 11. Električna vodljivost vodene otopine sapuna 2 - staro maslinovo ulje

Koncentracija/%	Električna vodljivost / µS
0,25	248,5
0,50	398
0,75	550
1,00	750
1,25	868
1,50	1010
1,75	1171
2,00	1323
2,25	1450
2,50	1550
3,00	2000
3,50	2197
4,00	2456
4,50	2665
5,00	2855



Slika 21. Ovisnost električne vodljivosti otopine sapuna 2 o koncentraciji otopine

Tablica 12. Kritična micelarna koncentracija

	Kritična micelarna koncentracija, %
Sapun 1	3,20
Sapun 2	3,00

Tablica 13. Sadržaj klorida

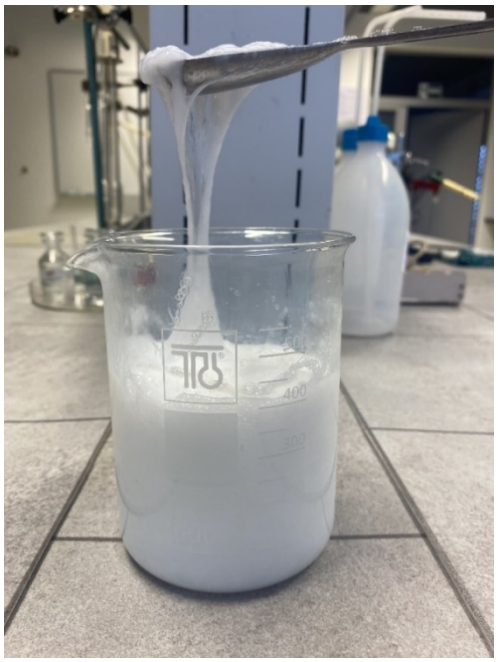
	% klorida
Sapun 1	0,23
Sapun 2	0,70

Tablica 14. Sadržaj glicerola

	% glicerola
Sapun 1	10,59
Sapun 2	7,69

3.4. Analiza komercijalnog sapuna

Komercijalnom sapunu određen je sadržaj ukupnih alkalija, sadržaj ukupnih masnih kiselina, sadržaj glicerola, sadržaj klorida i moć pjenjenja (tablica 15 i 16). Električnu vodljivost, zbog raznih aditiva koja se nalaze u komercijalnom sapunu, nije bilo moguće odrediti (slika 22). Prilikom otapanja sapuna te snižavanja temperature na sobnu temperaturu, sapun je prelazio u vrlo gustu otopinu koju je bilo nemoguće ispitati.



Slika 22. Otopina komercijalnog sapuna pri sobnoj temperaturi

Tablica 15. Sadržaj prisutnih alkalija, masnih tvari, klorida i glicerola u komercijalnom sapunu

Komercijalni sapun	%
Alkalije	4,60
Ukupne masne tvari	79,92
Sadržaj klorida	0,93
Sadržaj glicerola	3,78

Tablica 16. Moć pjenjenja komercijalnog sapuna

Vrijeme	30sec	3 min	5 min	8 min
	Volumen pjene / mL			
Komercijalni sapun	60	55	50	50

4. RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je analizirati svojstva sapuna koji su proizvedeni iz biljnih ulja hladnim postupkom, koji je uobičajen kod izrade sapuna u kućnoj radinosti. Također, namjera je bila ispitati može li se maslinovo ulje, staro dvije godine koje više nije prikladno za konzumaciju, iskoristiti za proizvodnju sapuna. Pored maslinovog ulja, za pripravu sapuna upotrebljeno je još i kokosovo ulje te palmino ulje.



Slika 23. Dobiveni sapun

Kako bi se dobio uvid u svojstva upotrijebljenih sirovina provedena je kemijska analiza te su eksperimentalno određeni kiselinski, peroksidni i saponifikacijski brojevi za sva ulja, a rezultati su prikazani u tablicama 1, 2 i 3. Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost dvaju paralelnih mjerenja. Najvišu vrijednost kiselinskog i peroksidnog broja ima staro maslinovo ulje, 2,52 mg KOH/g ulja, odnosno 2,09 mmol O_2/kg ulja. Svježe maslinovo ulje, kokosovo ulje i palmino ulje 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 kokosovo i palmino ulje imaju nešto nižu vrijednost od 1, a nijedno ulje ne premašuje vrijednost od 10 mmol O_2/kg stoga su sva korištena ulja dobre kvalitete.

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. U tablici 3 prikazani su rezultati određivanja saponifikacijskih brojeva. Eksperimentalno dobiveni podatci odgovaraju normama propisanim Pravilnikom o jestivim uljima i mastima.[22]

Pripravljena su dva sapuna, istih omjera ulja. U prvom sapunu korišteno je svježe maslinovo ulje domaće proizvodnje, dok je za izradu drugog sapuna korišteno maslinovo ulje starosti dvije godine. Za oba sapuna utrošeno je 60 % maslinovog ulja, 20 % kokosovog ulja i 20 % palminog ulja. Sapun 1 koji je pripravljen od svježeg maslinovog ulja ima malo svjetliju boju od sapuna 2, pripravljenog od starog maslinovog ulja. Sapun 1 malo se brže otapa te je mekši na dodir. Sapun pripravljen od starog maslinovog ulja ima blagu primjesu zelene boje i intenzivniji miris od sapuna 1.

Sintetizirani sapuni eksperimentalno su ispitani određivanjem sadržaja alkalija i ukupnih masnih tvari, pH vrijednosti, moći pjenjenja, određivanjem ukupnog sadržaja klorida i određivanjem ukupnog sadržaja glicerola. Dobivene vrijednosti uspoređene su s eksperimentalno dobivenim vrijednostima komercijalnog toaletnog sapuna. Sadržaj ukupnih alkalija kod sintetiziranih sapuna približno je isti, oko 4,00 % (tablica 6), dok je kod komercijalnog sapuna vrijednost nešto viša i iznosi 4,60 % (tablica 15). Sadržaj ukupnih masnih tvari za sapun 1 iznosi 80,12 %, za sapun 2 ta je vrijednost slična (76,90 %) kao i za komercijalni sapun (79,92 %).

pH vrijednost određivana je u vremenskom periodu od dvadeset dva dana. Sapun je prikladan za uporabu ako je pH vrijednost manja od 10.[5] Ispitivanja su provedena pomoću pH metra i indikatorskog papira te su rezultati uspoređeni. Iz podataka u tablicama 7 i 8 vidljivo je da se sapun može upotrebljavati nakon dva tjedna.

Moć pjenjenja određena je prema normi HRN ISO 696:1998 Površinski aktivne tvari -- Mjerenje moći pjenjenja – Modificirana Ross-Miles metoda. Sapun 1 pripravljen od svježeg maslinovog ulja, ima veću moć pjenjenja od sapuna pripravljenog sa starim maslinovim uljem (Tablica 9). Vrijednosti su slične i za komercijalni sapun (Tablica 16).

Površinski aktivne tvari imaju sposobnost organiziranja u micele. Stvaranje micela započinje pri vrlo niskim koncentracijama, a koncentracija pri kojoj počinje njihovo nastajanje naziva se

kritična micelarna koncentracija (CMC). CMC u ovom radu je određena mjerenjem vodljivosti otopine pomoću konduktometra. Rezultati su prikazani u tablicama 10 i 11 te grafički na slikama 20 i 21. Utvrđeno je da kritična micelarna koncentracija za sapun 1 ima nešto višu vrijednost (3,20 %) u odnosu na sapun 2 (3,00 %). Električnu vodljivost kod komercijalnog sapuna ovom metodom nije bilo moguće odrediti, jer je pri sobnoj temperaturi otopine bila vrlo viskozna već pri niskim koncentracijama (slika 22). Pretpostavka je da su razlog tome različiti aditivi koji se dodaju sapunu u industrijskoj proizvodnji.

Provedena je i analiza ukupnog sadržaja klorida, prema normi HRN ISO 457:1997 , iz koje se vidi da komercijalni sapun ima veći sadržaj klorida (0,93 %, tablica 15) u odnosu na sapune pripravljene samo iz biljnih ulja, sapun 1 (0,23 %) i sapun 2 (0,70 %) (tablica 13).

Udio glicerola određen je prema normi HRN ISO 1066:1997. Sapun 1 ima najviši sadržaj glicerola (10,59 %), sapun 2 (7,68 %) dok komercijalni sapun ima mnogo niži udio (3,77 %) (tablica 15). Rezultati su u skladu s očekivanima budući da se kod industrijske proizvodnje sapuna glicerol izdvaja u postupku isoljavanja sapuna, dok kod hladnog postupka ostaje u sapunu.

5. ZAKLJUČAK

- Proces dobivanja sapuna procesom saponifikacije proveo se postupkom na hladno pri čemu su korištena četiri ulja: svježe maslinovo ulje domaće proizvodnje, maslinovo ulje starosti dvije godine, kokosovo ulje i palmino ulje. Svim uljima je određen kiselinski, peroksidni i saponifikacijski broj, koji su pokazali da su sva ulja visoke kvalitete.
- pH vrijednost sapuna pokazala je da je potrebno dva tjedna kako bi sapuni bili spremni za upotrebu.
- Sintetiziranim sapunima određen je sadržaja alkalija i ukupnih masnih tvari, pH vrijednosti, moći pjenjenja, kritična micelarna koncentracija, ukupni sadržaja klorida i sadržaja glicerola. Dobivene vrijednosti uspoređene su s eksperimentalno dobivenim vrijednostima komercijalnog toaletnog sapuna.
- Sapun 1, koji sadrži 60 % svježeg maslinovog ulja imao je najniži postotak alkalija i najviši postotak masnih tvari, najbolju moć pjenjenja, najviši udio glicerola i najnižu vrijednost klorida.

6. LITERATURA

1. D. L. Pavia, G. S. Kriz, G. M. Lampman, A Microscale Approach to Organic Laboratory Techniques, 6th Edition, 2018, str. 223-227

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

3.URL:https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m04/j04/index.html (22.04.2021)

4. URL: https://analizakrvi.files.wordpress.com/2015/03/prosti-i-mesoviti-tgl.jpg (24.04.2021)

5. Tehnološki procesi organske industrije, interna skripta za vježbe, IV. Ulja i masti i površinski aktivne tvari, Kemijsko-tehnološki fakultet, str. 1-38.

6. URL:https://ordinacija.vecernji.hr/repository/images/_variations/9/3/9343b5335ddf49df6d654d96cb695e3a-hero.jpg?v=2 (16.04.2021)

7.URL:https://atma.hr/wp-content/uploads/2018/04/food-3062139_1280-696x398.jpg (16.04.2021)

8.URL:https://www.krenizdravo.hr/wp-content/uploads/2017/11/palmino-ulje.jpg (17.04.2021)

9.URL:https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSURDYH4mMW7nDHCjRGQ5CD3vRHS_Sa0JMJHoKLwLQozQQ-5gw (14.04.2021)

10.URL:https://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/kemikalije-u-deterdzentima (25.04.2021)

11. D. Marijanović, Sapuni u: Tehnička enciklopedija, Svezak 11., JLZ Miroslav Krleža, Zagreb, 1988, str. 701- 710. (13.04.2021.)

12.URL: https://www.znanje.org/knjige/animacije/i27anim/07iv07anim/07iv0703anim/07iv0703anim.htm (22.04.2021)

13.URL:https://www.xxzmagazin.com/public/ck/uploads/images/2020/05/1140xauto/soap.jpg (26.04.2021)

14.URL:https://edurev.in/studytube/Introduction-to-Soap-And-Detergent--Soap-Making-An/209bbd5f-ebd2-4214-bdc4-58e0068c8e5a_t (13.05.2021)

15. URL: https://img.cdn-cnj.si/img/250/250/hB/hBTqvFqVxzhG (15.04.2021)

16.URL:https://www.fitness.com.hr/images/uploads/4075/Nutrigold-Kokosovo-ulje-bez-mirisa-1000-ml_s.jpg (02.05.2021)

17. HRN ISO 685:1998 Ispitivanje sapuna -- Određivanje sadržaja ukupnih alkalija i sadržaja ukupnih masnih tvari
18. HRN ISO 696:1998 Površinski aktivne tvari -- Mjerenje moći pjenjenja -- Modificirana Ross-Miles metoda
19. HRN ISO 457:1997 Sapuni -- Određivanje sadržaja klorida -- Titrimetrijska metoda
20. URL: https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=22276 (13.04.2021)
21. HRN ISO 1066:1997 Ispitivanje sapuna -- Određivanje sadržaja glicerina -- Titrimetrijska metoda
22. Pravilnik o jestivim uljima i mastima, Narodne novine 11/19. (16.04.2021.)