

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

SINTEZA PROZIRNOG PRIRODNOG SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

**BABIĆ LJUBICA
Matični broj: 1016**

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET SPLIT
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

SINTEZA PROZIRNOG PRIRODNOG SAPUNA

ZAVRŠNI RAD

BABIĆ LJUBICA
Matični broj: 1016

Split, rujan 2019.

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

**PREPARATION OF TRANSPARENT NATURAL
SOAP**

BACHELOR THESIS

**BABIĆ LJUBICA
Parent number: 1016**

Split, september 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018. godine

Mentor: prof.dr.sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

Pomoć pri izradi: Željka Šmith, dipl.ing

SINTEZA TRANSPARENTNOG PRIRODNOG SAPUNA

Babić Ljubica, 1016

Sažetak:

Sapun je organski spoj dobiven reakcijom saponifikacije. Saponifikacija predstavlja hidrolizu estera viših masnih kiselina koje, pod utjecajem alkalija izravno stvaraju soli viših masnih kiselina (sapun) te se izdvaja glicerol. Zbog brojnih svojstava kao što su emulgiranje, pjenjenje, dispergiranje i kvašenje pronalaze široku primjenu kao sredstva za osobnu higijenu i za pranje u kućanstvu. Iako je proces saponifikacije poznat još od davnina, danas se sve više teži proizvesti prirodne sapune bez upotrebe dodatnih kemikalija u svrhu očuvanja okoliša i općenito zdravlja čovjeka. U ovom radu cilj je bio proizvesti transparentni sapun uporabom prirodnih sirovina te ispitati njegova svojstva .

Ključne riječi: masti, saponifikacija, ulja

Rad sadrži: 40 stranica, 20 slika, 10 tablica, 18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 19. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta 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: Chemical Engineering

Scientific field: Chemical Engineering in Materials Development

Thesis subject was approved by Faculty Council of faculty of Chemistry and Engineering, session no. 19 (November 23th, 2018).

Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph.D.

Technical assistance: Željka Šmith, M.sc.

PREPARATION OF TRANSPARENT NATURAL SOAP

Babić Ljubica, 1016

Abstract:

Soap is an organic compound obtained by a saponification reaction. Saponification is the hydrolysis of higher fatty acid esters which, under the influence of alkalis, directly produce higher fatty acid salts (soap) and glycerol is separated. Due to numerous properties such as emulsifying, foaming, spraying and wetting, they are widely used for personal hygiene, washing and household products. Although the saponification process has been known since ancient times, today we are trying to produce natural soaps without use of additional chemicals for the purpose of preserving the environment and human health in general. In this bachelor thesis the aim was to produce transparent soap using natural raw materials and to examine its properties.

Keywords: fats and oils, saponification

Thesis contains: 40 pages, 20 pictures, 10 tables, 18 literary references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 19th 2019

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

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

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na stručnom vodstvu te razumijevanju i pomoći tijekom izrade završnog rada.

Posebna zahvala laboranticama Katici Jurić i Aniti Jenjić te dipl. ing. Željki Šmith na pomoći i savjetima pri izradi eksperimentalnog dijela završnog rada.

Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su me uvijek podupirali i vjerovali u moj uspjeh.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izraditi recepturu za sintezu transparentnog sapuna iz palminog, ricinusovog, kokosovog i maslinovog ulja.
2. Analizirati kvalitetu ulja određivanjem saponifikacijskog, kiselinskog i peroksidnog broja.
3. Izraditi kalkulator za računanje potrebne količine lužine pomoću programa Microsoft Excell.
4. Analizirati kvalitetu sapuna određivanjem ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina te moći pjenjenja.

SAŽETAK

Sapun je organski spoj dobiven reakcijom saponifikacije koja predstavlja hidrolizu estera viših masnih kiselina koje, pod utjecajem alkalija izravno stvaraju soli viših masnih kiselina (sapun) te se izdvaja glicerol. Zbog brojnih svojstava kao što su emulgiranje, pjenjenje, dispergiranje i kvašenje pronalaze široku upotrebu kao sredstva za osobnu higijenu i za pranje u kućanstvu. Iako je proces saponifikacije poznat još od davnina, danas se sve više teži proizvesti prirodne sapune bez upotrebe dodatnih kemikalija u svrhu očuvanja okoliša i općenito zdravlja čovjeka. U ovom radu cilj je bio proizvesti transparentni sapun uporabom prirodnih sirovina te ispitati njegova svojstva.

Ključne riječi: masti, saponifikacija, ulja

SUMMARY

Soap is an organic compound obtained by a saponification reaction. Saponification is the hydrolysis of higher fatty acid esters which, under the influence of alkali directly produce higher fatty acid salts (soap) and glycerol is separated. Due to numerous properties such as emulsifying, foaming, spraying and wetting, they are widely used for personal hygiene, washing and household products. Although the saponification process has been known since ancient times, today we are trying to produce natural soaps without use of additional chemicals for the purpose of preserving the environment and human health in general. In this bachelor thesis the aim was to produce transparent soap using natural raw materials and to examine its properties.

Keywords: fats and oils, saponification

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Površinski aktivne tvari.....	2
1.1.1. Vrste površinski aktivnih tvari	3
1.1.2. Djelovanje površinski aktivnih tvari	4
1.1.3. Sapuni i detergents.....	5
1.2. Povijest sapuna.....	6
1.3. Sirovine za proizvodnju sapuna	7
1.3.1. Palmino ulje	9
1.3.2. Ricinusovo ulje.....	9
1.3.3. Maslinovo ulje.....	9
1.3.4. Kokosovo ulje	10
1.4. Vrste sapuna.....	10
1.4.1. Prozirni sapun.....	11
1.5. Proizvodnja sapuna – saponifikacija.....	13
1.5.1. Metode pripreme sapuna	14
1.5.2. Industrijska proizvodnja sapuna.....	14
1.5.3. Dodaci sapunima	17
2. EKSPERIMENTALNI RAD	18
2.1. Materijali.....	18
2.2. Metoda rada.....	18
2.2.1. Analiza sirovina	18
2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja.....	18
2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja	19
2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja.....	20
2.2.2. Sinteza sapuna.....	21
2.2.3. Analiza produkta	23
2.2.3.1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija	23
2.2.3.2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih kiselina.....	26
2.2.3.2. Određivanje pH vrijednosti	27
2.2.3.3. Određivanje moći pjenjenja	28
3. REZULTATI I RASPRAVA	30

3.1.	Analiza sirovina	30
3.2.	Sinteza sapuna.....	31
3.3.	Analiza produkta.....	35
3.3.1.	Određivanje sadržaja ukupnih alkalija i masnih kiselina.....	35
3.3.2.	Određivanje pH vrijednosti.....	35
3.3.3.	Određivanje moći pjenjenja	36
4.	ZAKLJUČAK	37
5.	LITERATURA.....	38

UVOD

Početak prvog stoljeća nove ere, sapuni kakve danas poznajemo bili su nepoznanica. Ljudi su čistili odjeću grubim trljanjem o kamen u vodi, a kasnije je otkriveno da neke vrste lišća, korijena te orašasto i bobičasto voće stvaraju pjenu koja uklanja mrlje s odjeće.¹

Današnji sapuni su organski spojevi dobiveni reakcijom saponifikacije odnosno hidrolizom masti u vodi. Uz prisutnost alkalija, iz masti i ulja nastaju soli masnih kiselina tj. sapuni i nusprodukt glicerol. Zbog detergentnih svojstava (emulgiranje, smanjenje površinske napetosti, sposobnost pjenjena, ubrzavanje kvašenja površine) te stvaranja gel struktura primjenjuju se za pranje, geliranje i emulgiranje. Iako njihovu ulogu danas uvelike preuzimaju sintetički detergentski, sapuni su ipak nezamjenjivi u tekstilnoj industriji, za preradu kože, u proizvodnji polimernih materijala, u kozmetičkoj industriji, a također pronalaze primjenu i u svakodnevnom životu (osobna higijena, pranje rublja).²

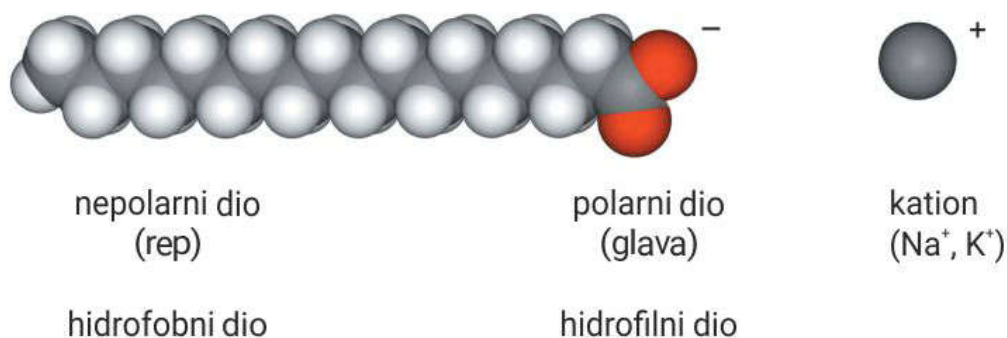
Za pripremu sapuna koriste se dva postupka: topli i hladni. Oba postupka zahtijevaju toplinu i miješanje kako bi se osiguralo da sva baza izreagira. Topli postupak zahtjeva više topline kako bi se reakcija ubrzala, stvarajući sapun koji se potom ulijeva u kalupe. Kod hladnog postupka potrebna je minimalna količina topline za potpuno otapanje masti te reakciju s bazom, a reakcija saponifikacije se dovršava nakon izlijevanja sapuna u kalup tijekom desetak dana.¹

U ovom završnom radu, pomoću tople metode proizveden je sapun koristeći prirodna ulja. Prirodni sapuni te općenito prirodna kozmetika, iako je nešto skuplja od industrijski proizvedene, danas pronalazi široku upotrebu diljem svijeta. Prirodni sapuni su puno bolji jer manje iritiraju kožu, imaju malo povišen pH što ih čini boljim čistačima, a uz to ne provode se testiranja na životinjama niti se pri proizvodnji koriste neke toksične kemikalije koje bi ostavile negativne posljedice na prirodu i okoliš.³

1. OPĆI DIO

1.1. Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari ili tenzidi su organski spojevi koji u vodi prisutni već u malim količinama jako smanjuju silu napetosti površine na granici faza. Sastoje se od dužeg ili kraćeg hidrofobnog (liefobnog) lanca i jedne ili više hidrofilnih (liefilnih) skupina koje na granici faza tvore monomolekularne slojeve u kojima se na površini sloja okrenutoj vodi (otapalu) nalaze hidrofilni dijelovi molekula. Hidrofobni dio najčešće je ravni ili razgranati ugljikovodični lanac, a može sadržavati dvostruke veze, heteroatome te alkil supstituirane ili nesupstituirane aromatske prstenove.^{1,2} Hidrofilni dio sadrži funkcijske skupine koje pokazuju visok afinitet prema vodi. Na slici 1 prikazana je disocirana molekula tenzida.



Slika 1. Molekula tenzida

Zbog postojanja suprotih sila unutar iste molekule tenzida dolazi do pojave adsorpcije i agregacije (micelizacija), a još imaju i svojstva pjenjenja, emulgiranja, topljivosti, solubilizacije, kvašenja itd. Stvaraju koloidne otopine, a svoja svojstva mogu mijenjati na granici faza i u otopini. Kod primjene tenzida važan je odnos hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Ako prevladava hidrofilni dio tenzid je više topljiv u vodi, a manje u uljnoj otopini, a ako prevladava hidrofobni, tenzid je slabo topljiv u vodi.⁴

1.1.1. Vrste površinski aktivnih tvari

Prema električnom naboju hidrofilnog dijela molekule površinski aktivne tvari dijelimo na:^{2,5}

Anionske: Poznati još i kao alkalni alkanoati, najčešća su skupina. Negativan naboj potječe od karboksilne skupine. Proizvode se saponifikacijom iz životinjskih masti. Iako su zbog svoje funkcije i strukture najbolje objašnjene vrste površinski aktivnih tvari, uglavnom su zamjenjeni drugim materijalima u raznim proizvodima osobne njege. Funkcijske skupine hidrofilnog dijela su karboksilna ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$), sulfonska ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$), sulfatna ($-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$), esterificirana ortofosforna grupa ($-\text{OPO}_3^{2-}(\text{Na}^+)_2$).

Kationske: Temelje se na kvarternom dušiku, a najbrojniji su alkilamonijevi halidi i tetra-alkilamonij halidi. Neke amonijeve vrste ovih tenzida (dodecilamonijev bromid) mogu otpuštati protone pri čemu nastaju strukture slične neionskim tenzidima. Sadrže pozitivno nabijen dulji, aktivni dio te se u vodi adsorbiraju na negativno nabijene čestice. Najvažnije kationske funkcijske skupine su primarna, sekundarna, tercijarna i kvarterna amino skupina ($-\text{NH}_2\text{HCl}$, NHHCl , $\text{NHCl-N}^+\text{Cl}^-$) te piridinska ($[\text{C}_5\text{NH}_5]^+\text{Cl}^-$).

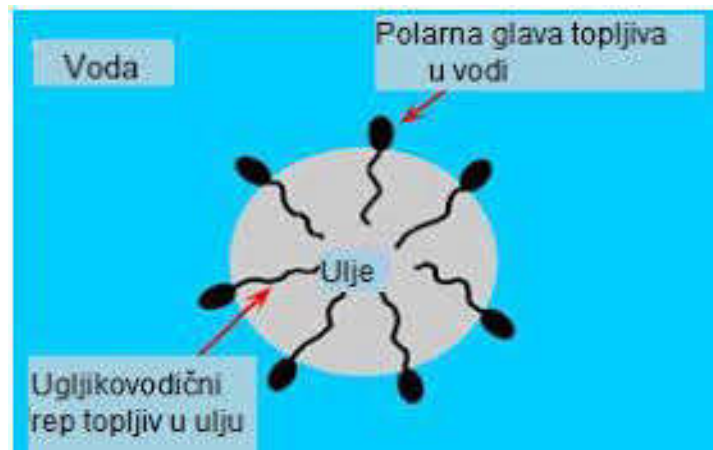
Amfoterne: Intramolekularnim prijenosom protona nastaje pravi amfoterni tenzid (kao alfa aminokiseline) koji se može dobiti i kombinacijom bilo koje anionske i kationske skupine, pri čemu nastaje amfoterna molekula koja mu daje svojstva. U vodenim otopinama ioniziraju na kation i anion, a u kiselim otopinama djeluju kationaktivno dok u alkalnoj otopini anionaktivno.

Neionske: Većini neionskih tenzida struktura je srodna strukturi kationskih ili anionskih, ali im je glavna skupina bez naboja. U vodenim otopinama su nedisocirani. Najrasprostranjeniji neionski tenzidi su oligomeri etilen oksida, a od funkcijskih skupina na hidrofilnom dijelu najčešće se nalaze eterska ($-\text{O}-$), hidroksilna ($-\text{OH}$), amidna ($-\text{CONH}-$), sulfonamidna ($-\text{SO}_2\text{NH}$), etilenska ($-\text{CH}=\text{CH}-$).

Neutralne: Nastaju reakcijom neutralizacije između stehiometrijske količine anionaktivne i kationaktivnih tvari, a vodena otopina reagira neutralno. Važni su u proizvodnji pomoćnih sredstava za obradu tekstila.

1.1.2. Djelovanje površinski aktivnih tvari

Upotreba sapuna i detergenata kao sredstava za pranje zasnovana je na njihovoj sposobnosti emulgiranja odnosno dispergiranja u vodi netopljivih tvari, pri čemu ih zadržavaju tvoreći suspenziju.⁸ Prethodno je spomenuto kako se molekula tenzida sastoji od hidrofobnog dijela, koji pokazuje afinitet prema molekulama netopljivim u vodi i hidrofilnog dijela, koji ima izražen afinitet prema vodi. Zbog postojanja razlike među krajevima iste molekule, oni će se koncentrirati na granicama različitih faza, odnosno vodenih i uljnih. U uljnim otapalima, hidrofobni dio molekule ili „kraj“ orijentira se prema otapalu (uljna faza), a hidrofilni dio ili polarna „grupa“ prema drugoj fazi. Čest je slučaj da otapalo sadrži vodu. Tada se polarne „grupe“ tenzida ugrađuju u fazu otapala a „kraj“ molekule orijentira se prema vani što je prikazano slikom 2.⁶



Slika 2. Molekula tenzida na granici dviju faza

U procesu pranja pozitivno djelovanje imaju i micelle, udružene molekule tenzida različitog oblika u vodenima otopinama koje se počinju stvarati kada se prijeđe kritična micelarna koncentracija (KMC). Kada pojedinačne molekule od podloge otrgnu nečistoću, micela je zarobi i sprječava njeno ponovno taloženje na podlogu. Struktura micela može biti normalna odnosno sferna ili obrnuta.⁴ Dakle, kada se tenzidi dodaju u vodu koja sadrži ulje (ili neki drugi materijal netopljiv u vodi), njihove molekule okružuju te kapljice ulja. Tada je ulje (nečistoća) otopljeno u alkilnim skupinama sapuna, a ionski kraj molekule omogućava miceli da se rasprši odnosno stvori emulziju koja se lako može isprati.⁸

1.1.3. Sapuni i detergents

Zbog raznolikosti derivata masti i ulja, u industriji je moguća primjena površinskih svojstava tekućina u kojima se ona otapaju. Ti derivati poznati su, prema glavnoj upotrebi, kao deterdženti, sredstva za kvašenje, sredstva za emulgiranje, sredstva za dispergiranje, sredstva za pjenjenje itd., a najvažnije površinski aktivno sredstvo je sapun.⁶ Sapun je organski spoj, dobiven reakcijom saponifikacije. Molekula sapuna sastoji se od dugog ugljikovodičnog lanca sa karboksilnom skupinom na jednom kraju. Karboksilna skupina vezana je ionskom vezom za neki metal, najčešće natrij ili kalij, te je taj ionski kraj topljiv u vodi dok je drugi kraj molekule odnosno ugljikovodični lanac nepolaran te se može otopiti u nepolarnim otapalima poput masti ili ulja.⁷ Detergents su površinski aktivne tvari koje imaju funkciju čišćenja zbog smanjenja površinske napetosti tekućine ali i drugih svojstava kao što su ubrzavanje kvašenja, emulgiranja i dispergiranja nečistoće. Detergents su tvari koje su po svojstvima slične sapunu, ali nisu sapuni, a osnovna razlika je da su u velikoj mjeri neosjetljivi prema tvrdoj vodi. Nadalje, najveći broj deterdženata nalazi se u praškastom ili tekućem stanju dok se sapuni najviše troše u komadnom obliku što je prikazano slikom 3. Sapuni sadrže gotovo isključivo samo površinski aktivnu tvar dok detergents koji se nalaze na tržištu mogu sadržavati brojne dodatke kao što su fosfati, sulfati, karbonati, silikati, perborati, optička bjelila, organski izmjenjivači iona itd. Uspješnost pranja sapunima uvjetovana je prisutnošću elektrolita u vodi, što je usko povezano s najvećim nedostatkom sapuna, zbog čega se danas sve više zamjenjuju deterdžentima.² Sapuni otopljeni u tvrdoj vodi stvaraju netopljive koagulate kalcijevih i magnezijevih sapuna što povećava njihovu potrošnju te uzrokuje teško uklanjanje sapuna s podloge i promjenu svojstava. Zbog toga neke tkanine mogu postati grube, mijenjati boju i gubiti sjaj. Kako bi se donekle riješio ovaj problem, u vodu se dodaju sredstva za mekšanje vode ili zaštitni koloidi za suspendiranje nečistoća.^{1,2}



Slika 3. Deterdžentu praškastom obliku i sapun u komadnom

Da bi se površinski aktivna tvar mogla koristiti kao sredstvo za pranje, ona mora mijenjati energetske odnose na graničnim površinama između čvrste podloge, nečistoće i kapljevine kako bi se nečistoća odvojila od podloge, a također mora sprječavati ponovno taloženje nečistoća na podlogu.²

1.2. Povijest sapuna

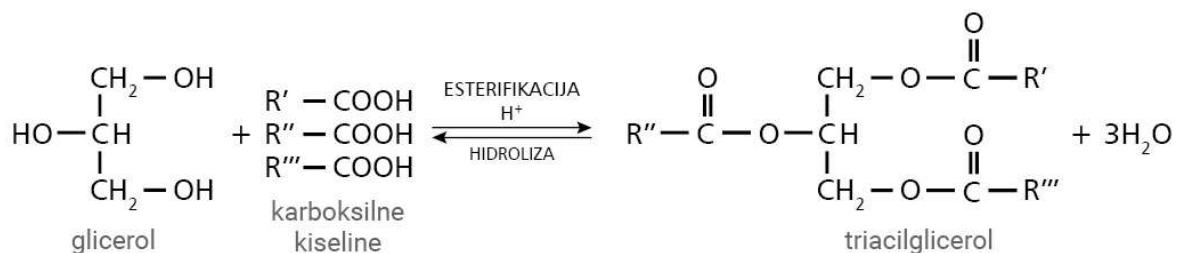
U pepelu biljaka pronađen je karbonatni ion (kao natrijev i kalijev karbonat) koji u reakciji s vodom stvara alkalnu otopinu čija su svojstva jednaka svojstvima deterdženata. Taj se alkalni pepeo koristio kao sredstvo za čišćenje prije 4000 godina, još od najranijih civilizacija, a danas se također primjenjuje u obliku natrijevog hidrogenkarbonata odnosno sode. Povećani interes za čistoćom pojavio se krajem osamnaestog stoljeća zbog otkrića bolesti uzrokovanih mikroorganizmima. Sapun se počeo koristiti tek sredinom devetnaestog stoljeća.⁹ Sapun je jedan od najstarijih poznatih kemijskih proizvoda. Korijen riječi sapun potječe od keltske riječi saipo. Iako se spominju na glinenim pločicama iz Sumera oko 2 500 p.n.e. prvi pisani zapis smatra se spis rimskog pisca Plinija Starijeg, koji 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.⁸

U kasnijem razdoblju podaci o dobivanju i upotrebi sapuna vrlo su oskudni, a prvi prošireni recept za izradu sapuna pronađen je u jednoj zbirci strogo čuvanih obrtničkih tajni iz 12. st.^{8,10} U ranom srednjem vijeku, središte proizvodnje sapuna je u Marseillesu, odakle se širi u Bristol i London, a potom i u druge razvijene europske gradove. Posebno je bio cijenjen marseilleski sapun, koji se proizvodio uglavnom od maslinova ulja, a njegov je proces proizvodnje bio strogo čuvana tajna.⁸ Sve do industrijske revolucije, izrada sapuna odvijala se u malim količinama, a dobiveni proizvod je bio grub. 1780. Jamen Keir je otvorio tvornicu sapuna, a prvi transparentni sapun proizveo je 1807. Andrew Pears.¹¹ Svijest o potrebi za sapunima razvila se tek krajem 19. stoljeća, kada se ljude počelo učiti da obrate više pažnje na svoje zdravlje i higijenu. Prvi sapuni, dobiveni primitivnim postupcima, bili su smeđe boje s ostacima lužine koja je iritirala kožu. Neki sapuni su u vodi ispuštali kapljice ulja zbog čega bi se zamastili prsti, a uz to imali su i neugodan miris. Daljnjim napretkom u proizvodnji sapuna, došlo je do velikih poboljšanja. Proizvođači su stavljali eterična ulja, sapuni su se proizvodili od kvalitetnijih sirovina koje su nabavljali iz udaljenih zemalja svijeta

čime je sapun postao omiljeni proizvod.¹⁰ 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. Unatoč raznim načinima proizvodnje sapuna osnovni postupak je reakcija ulja ili masti s lužinom pri čemu nastaje sapun.^{10,11}

1.3. Sirovine za proizvodnju sapuna

Osnovne sirovine za proizvodnju sapuna su masti i ulja biljnog i životinjskog podrijetla, netopljive u vodi. Te su sirovine pretežno esteri glicerola i masnih kiselina tzv. gliceridi. S obzirom da stupanj zasićenja masnih kiselina te duljina lanca direktno utječu na površinsku aktivnost i topljivost sapuna, vrlo je mali broj masnih kiselina koje su odgovarajuća sirovina za dobivanje sapuna.⁸ Trigliceridi su kondenzacijski proizvodi jedne molekule glicerola i triju molekula masnih kiselina, čijom reakcijom nastaju tri molekule vode te jedna molekula triglicerida. Ako su te tri masne kiseline jednake imamo jednostavni triglicerid, a ako su različite nastaju mješoviti trigliceridi.⁶



Masne kiseline mogu biti zasićene (obično u krutom stanju) i nezasićene (najčešće tekuće). Većina masnih kiselina sadrži 12, 14, 16 ili 18 ugljikovih atoma, a mogu sadržavati i veći ili manji broj koji je u pravilu uvijek paran.¹ Od nezasićenih masnih kiselina u prirodnim uljima i mastima nalaze se kiseline s jednom, dvije, tri ili više dvostrukih veza te kiseline s jednom trostrukom vezom. Vrlo su reaktivne, posebice one koje imaju konjugirane dvostruke veze te lako oksidiraju na zraku. Zbog lančanih reakcija nastajanja i raspada peroksida katalitičkim utjecajem svjetla, temperature i spojeva koji stvaraju slobodne radikale dolazi do starenja ulja. Također, pojavom autooksidacije mogu nastati polimerizacijski produkti što je osnova za korištenje ulja kao veziva u premazima i kao modifikatora alkidnih smola. Kao posljedica oksidacije, u strukturi prirodnih masti i ulja mogu se naći i masne kiseline posebne kemijske građe.²

Ako mast sadrži sasvim čiste zasićene masne kiseline, ona je bez boje, okusa i mirisa te joj je gustoća manja od gustoće vode. Otapaju se u benzinu, benzenu, eteru, tetraklorugljiku i raznim organskim otapalima.⁶ Osim triglicerida kao osnovne komponente u mastima i uljima, one mogu sadržavati i neke negliceridne komponente kao što su:^{2,8}

- * Fosfatidi: među njima najpoznatiji lecitini i kefalini koji se u biljnim uljima nalaze u razmjerno velikim količinama te diktiraju način njihove prerade. Smatraju se esterima glicerola, masnih kiselina i fosforne kiseline, a na jednoj hidroksilnoj skupini fosforne kiseline imaju vezan kolin odnosno etanolamin.
- * Steroli: ciklički alkoholi složene strukture, nalaze se u sirovim prirodnim mastima, i to zoosteroli u životinjskim mastima, fitosteroli u biljnim mastima te mikosteroli u mastima kvasaca i gljivica. Imaju važnu ulogu pri sintezi hormona živih organizama.
- * Ugljikovodici: prestavnici su skvalen i gadusen, nezasićeni spojevi pronađeni u ribljim uljima. Smatra se da nepovoljno utječu na stabilnost ulja.
- * Alifatski alkoholi: nalazimo ih u mnogim ribljim uljima u slobodnom stanju ili kao voskove.
- * Vitamini: A i D se nalaze u velikim koncentracijama u ribljim uljima, K je prisutan u sojinom ulju i nekim životinjskim uljima. U biljnim uljima se nalaze tokoferoli (vitamin E) koji imaju antioksidacijska svojstva.
- * Uz sve navedene komponente, masti i ulja još sadrže i komponente koje im daju boju (prirodne ili produkti razgradnje proteina i ugljikohidrata) te nosioce mirisa i okusa (aldehidi, ketoni, alkoholi, esteri, ugljikovodici te slobodne masne kiseline).

Od biljnih ulja u proizvodnji sapuna primjenjuju se ulja tropskih biljaka kao što su kokosovo, palmino ili ulje babasu palme. Karakterizira ih veliki sadržaj laurinske kiseline (40 do 50 %), a malo nezasićenih masnih kiselina. Stvaraju vrlo tvrde sapune, stabilne prema oksidaciji koji se lako otapaju u vodi i stvaraju obilnu nepostojanu pjenu. Goveđi loj i svinjska mast, najčešće korištene životinjske masti, imaju veliki udio viših zasićenih masnih kiselina sa 16 ili 18 C atoma. Dobiveni sapuni daju gustu, postojanu pjenu te imaju izrazito površinski aktivno djelovanje, ali su slabije topljivi u vodi.

Da bi se postigao najbolji odnos između velike topljivosti i lakog pjenjenja te stabilnosti pjene i dobrog učinka pranja, potrebno je primijeniti takvu smjesu masnoća koja sadrži optimalni omjer dugolančanih i kratkolančanih, zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Tako se najčešće primjenjuje smjesa od 80 do 85% govedeg loja s 15 do 20 % kokosovog ulja. U proizvodnji sapuna još se koriste i maslinovo, suncokretovo, pamukovo, sojino i laneno ulje te hidrogenirana ulja morskih životinja.⁸

1.3.1. Palmino ulje

Palmino ulje nastaje iz mesnatog ovoja ploda palme *Elaeis guineensis* koja raste u Africi i Indoneziji a plantažira se i u Brazilu te Americi. Primjenjuje se kao prehrambeni proizvod te za proizvodnju margarina i sapuna. Ulje se može dobiti raznim metodama poput iskuhavanja ploda, centrifugiranjem i prešanjem. Sadrži veliku količinu karotena koji mu daje narančastu boju, ali se hidrogenacijom postiže žuta boja. Ima ugodan karakterističan miris, stabilno je prema oksidaciji i ne suši na zraku. Talište i konzistencija ovise mu o sadržaju slobodnih masnih kiselina pa se na tržištu razlikuju „mekana“ ulja s malim sadržajem, odnosno „tvrda“ ulja s velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Udio zasićenih i nezasićenih masnih kiselina je podjednak.⁶

1.3.2. Ricinusovo ulje

Dobiva se iz sjemenja ricinusova stabla, a osnovna razlika od ostalih ulja je veliki udio hidroksi kiselina. U SAD-u su poznate dvije kvalitete ricinusova ulja: prva se dobiva prvim hladnim prešanjem sjemenja, potpuno je bezbojna i koristi se u medicinske svrhe. Druga kvaliteta dobiva se daljnim prešanjem ili ekstrakcijom otapalima, obojena je i primjenjuje se u industrijske svrhe. Otapa se u alkoholu, a netopljivo je u nepolarnim otapalima. Viskoznije je od ostalih ulja, a tali se pri temperaturi od 86 do 88 C. Sadrži svega 1 % zasićenih kiselina. Najviše se koristi kao osušeno ulje u proizvodnji boja i lakova.⁶

1.3.3. Maslinovo ulje

Mrvljenjem i prešanjem plodova stabla *Olea europea* dobiva se jedno od najvažnijih i najstarijih ulja na svijetu, a najširu upotrebu pronalazi upravo u mediteranskim zemljama. Gotovo se isključivo upotrebljava u jestive svrhe, za kuhanje i salatu dok se manja količina koristi se za izradu sapuna, tekstilnih i sulfoniranih ulja. Plod može

sadržavati 35-70 % ulja, žutozelene boje i karakterističnog mirisa. U prehrambene se svrhe primjenjuje bez prethodne obrade ili rafinacije osim ulja lošije kvalitete koja se obično miješaju s boljim uljima. Prvim prešanjem dobiva se djevičansko maslinovo ulje, a svaka daljna obrada daje ulje lošije kvalitete. Zadnjim prešanjem nastaje tzv. sulfurno ulje koje nije jestivo već se primjenjuje u industrijske svrhe i pripremu sapuna. Glavna kiselinska komponenta je oleinska kiselina, a glavna zasićena masna kiselina je palmitinska. Stabilnije je prema oksidaciji od ostalih tekućih ulja.⁶

1.3.4. Kokosovo ulje

Kokosovo ulje dobiva se iz osušenog mesa kokosovog oraha, kopre, koja sadrži 63 do 68 % ulja i 4 do 7 % vode. Ulje se dobiva prešanjem. Glavna razlika u odnosu na druga ulja je visoki sadržaj niskomolekulskih masnih kiselina, što se vidi iz visokog saponifikacijskog broja. Pri sobnoj temperaturi se skrutnjava, a tali na temperaturi od 24 do 27 °C. Koristi se za jelo i industrijske svrhe. Kokosovo ulje sadrži oko 90 % zasićenih masnih kiselina poput laurinske, miristinske i palmitinske. Prilikom hidrogeniranja pokazuje male promjene u talištu i konzistenciji. Zbog nemogućnosti promjene fizikalnih svojstava i uskog temperaturnog intervala plastičnih svojstava kokosovo ulje ima ograničenu primjenu u jestivim proizvodima.⁶

1.4. Vrste sapuna

- Sapun za pranje ruku i rublja proizvodi se od sapunske jezgre skrućivanjem u kalupu ili jezgru djelomično osušimo čime ona sadrži više vode, a manje masnih kiselina.
- Toaletni sapuni imaju najbolju kvalitetu, koriste se u kozmetičke svrhe pa su obično intezivno parfimirani, ugodnih boja i lijepih oblika. Dodaju im se razni dodaci za poboljšanje kvalitete ili za specijalne namjene. Najčešće se proizvode piliranjem ili kontinuiranom doradom sapunskih rezanaca. Među njih se ubraja i transparenti sapun.
- Polusintetski sapuni dobivaju se dodavanjem sintetskih površinski aktivnih tvari kako bi se poboljšalo djelovanje sapuna u tvrdoj i mekoj vodi. One dispergiraju nastale netopljive sapune i omogućuju površinski aktivno djelovanje.

- Meki (mazivi) sapuni su kalijeve soli tekućih masnoća, najčešće lanenog ulja i kalijeve lužine. Sadrže oko 40 % vode. Služe kao osnova za tekuće sapune za njegu tijela ili u farmaceutskoj industriji kao dodatak ljekovitim mastima.
- Sapuni i kreme za brijanje su smjese natrijevih i kalijevih sapuna dobiveni osapunjenjem ulja i stearinske kiseline. Ovisno o omjeru natrijevih i kalijevih sapuna, dobiva se kruti ili sapun u obliku kreme. Moraju se lako i brzo pjeniti, a nastala pjena mora biti stabilna i ne smije nadražiti kožu.
- Tekstilni sapuni kao što im sam naziv kaže, primjenjuju se u tekstilnoj industriji u svrhu oplemenjivanja i pranja prirodnih vlakana. Mogu biti tvrdi ili meki, alkalni ili neutralni, ovisno o vrsti vlakna.
- Metalni sapuni nastaju od masnih kiselina i zemnoalkalijskih i drugih metala poput aluminija ili bakra. Dobivaju se taloženjem iz vrućih otopina alkalijskih sapuna solima određenog metala, a potom se prekrystaliziraju u alkoholu kako bi se dobio čisti sapun. Netopljivi su u vodi, a topljivi u mineralnim uljima. Koriste se kao sredstva za impregnaciju, u proizvodnji sredstava za podmazivanje i ličenje te u industriji polimernih materijala.⁸

1.4.1. Prozirni sapun

Prozirni odnosno transparenti sapuni ne smatraju se prirodnima jer su proizvedeni s naftnim proizvodima kao što su propilenglikol, natrijev lauril eter sulfat (detergent) i trietanolamin. Međutim, postoji tržište koje se bazira na potpuno prirodnim otopljenim prozirnim sapunima za koje je potrebno razumijevanje industrijskog postupka proizvodnje prozirnog sapuna kao i pronalaženje modifikacije ovih postupaka za dobivanje prirodnog sapuna. Industrijska definicija prozirnog sapuna je da sapun mora biti toliko proziran da se kroz komad debljine oko 0,64 cm može pročitati font Times New Roman veličine 14. Nadalje takav sapun mora nakon višestruke uporabe zadržati svoju prozirnost i površinski sjaj.^{12,13} Kako bi se uopće dobio prozirni sapun, provedena su ispitivanja i razni postupci proizvodnje. Sapuni dobiveni hladnim procesom sintetizirali su se iz kokosovog i ricinusovog ulja uz dodatak mješavina lužine, dakle saponifikacijom pri čemu nastaje glicerol. Ovi sapuni su neprozirni, a razlog tome je struktura kristala masnih kiselina. Kad su kristali potpuno formirani, oni su anizotropni te ne dopuštaju prolazak svjetlu. Za izradu prozirnog sapuna potrebno je pažljivo

odrediti ili iz prakse poznavati međusobne omjere korištenih sirovina i kemikalija, jer jednom dobiveni sapun nije moguće preraditi. Proizvode se postupkom laganog kuhanja uz stalno miješanje te otvrdnjavanje prozirnog sapuna koje ne traje više od nekoliko sati. Dobiveni sapuni su izotropni, dakle u potpunosti ravnomjerno propuštaju svjetlost. U proizvodnji komercijalnog prozirnog sapuna dodaju se tvari zvane usporivači, koje sprječavaju stvaranje kristala kao što su ricinusovo ulje, etanol, glicerol i šećer. Te tvari održavaju prozirnost sapuna djelujući kao moćna otapala ili usporavajući kristalizaciju pri izradi sapuna. Dodaci poput naftnih derivata također usporavaju rast kristala, ali prema industrijskim standardima, svaki sapun proizveden uporabom naftnih derivata ne smatra se prirodnim sapunom.¹² Primjer sastava industrijskog prozirnog sapuna¹³ prikazan je u tablici 1.

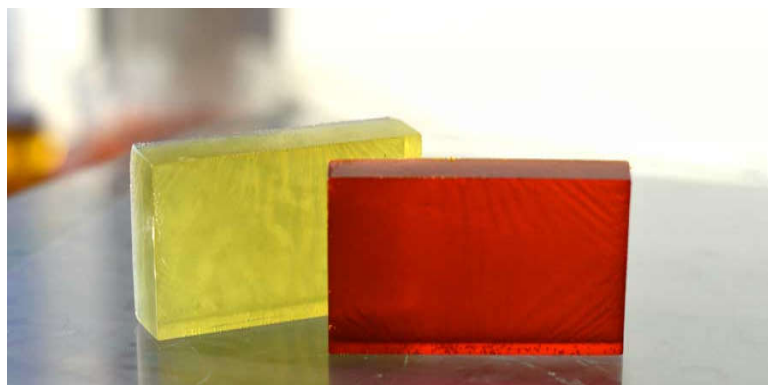
Tablica 1. Sastav industrijskog transparentnog sapuna

SASTOJCI	MASENI %
Neodekanska kiselina*	16,434
Stearinska kiselina	19,955
Miristinska kiselina	9,978
Laurinska kiselina	2,935
Natrijev hidrogensulfid (25% otopina)	0,047
Trietanolamin	37,563
Natrijev hidroksid	6,456
Voda	6,456
Versenex 80**	0,176

*Neodekanska kiselina je naziv za smjesu trialkiloctenih kiselina bruto formule $C_{10}H_{20}O$

** Versenex 80 je komercijalni naziv za pentanatrijevu sol dietilentriamin-pentaoctene kiseline

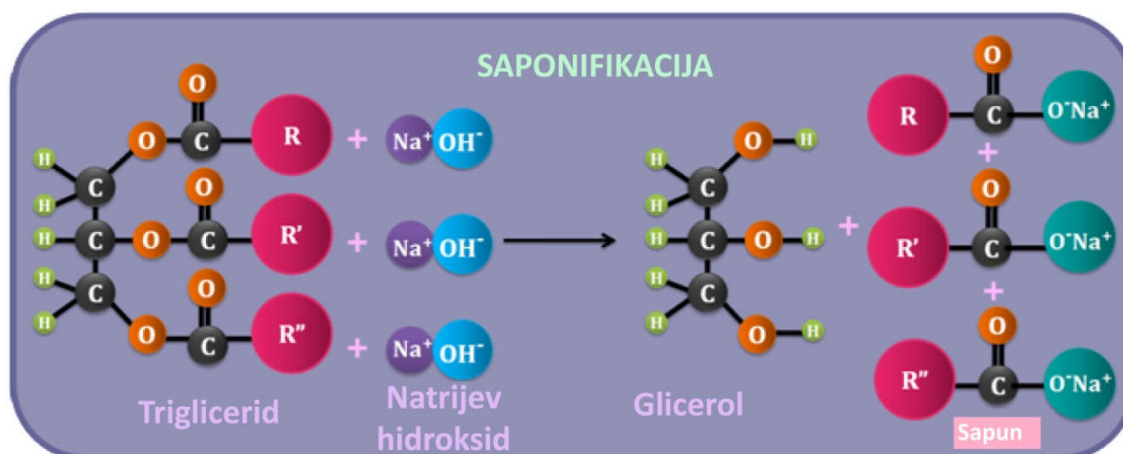
Natrijev hidrogensulfid se, zajedno sa svim kiselinama zagrije na oko 80°C uz miješanje dok se ne formira homogena rastaljena masa. U tu se masu polako doda otopina natrijevog hidroksida, trietanolamina, versenexa 80 i vode. Smjesa se miješa dok se ne postigne homogenost i neutralizacija kiselina, a potom se prelije u kalupe i ostavi hladiti. Dobiveni sapuni su prozirni, sjajne površine te zadržavaju svoju prozirnost unatoč brojnoj uporabi (slika 4).¹³



Slika 4. Prozirni sapuni

1.5. Proizvodnja sapuna – saponifikacija

Sapuni nastaju reakcijom saponifikacije. Kao što je već navedeno, saponifikacija je reakcija estera viših masnih kiselina u vodi koje, kada na njih djeluje alkalije, stvaraju sapun te se izdvaja glicerol.⁹



Slika 5. Saponifikacija

R je ugljikovodični lanac s 10 do 18 ugljikovih atoma. Alkalije za proizvodnju sapuna ne smiju sadržavati teške metale u količini većoj od propisane, jer oni smanjuju otpornost sapuna prema oksidaciji. Najčešće se primjenjuje natrijev hidroksid, pri čemu nastaje „tvrđi“ natrijev sapun, a ako želimo „mekše“ sapune koristimo kalijev hidroksid.⁸ Reakcija saponifikacije je reverzibilna reakcija koja se, bez prisustva katalizatora, odvija veoma polagano. Temperatura znatno utječe na brzinu reakcije te se pokorava kinetičkom pravilu: brzina reakcije približno se udvostručuje pri svakom povećanju temperature za 10° C. Za reakciju koju je potrebno u što kraćem vremenu

voditi do kraja potrebno je primijeniti najvišu praktički moguću temperaturu, bez obzira na njezin utjecaj na ravnotežu. Brzina saponifikacije je veća, što je i veća dodirna površina između masti i ulja i vode. Brzinu reakcije moguće je ubrzati dodatkom alkohola jer se time odvija reakcija alkoholize između estera i alkohola.

1.5.1. Metode priprave sapuna

Dvije glavne metode priprave sapuna su „topla“ i „hladna“. Za obje metode potreban je izvor topline te je potrebno postići reakciju cijele lužine. Hladni postupak zahtijeva malu količinu topline, dovoljnu da se postigne otapanje masti i reakcija s bazom. Kod toplog postupka potrebne su puno više temperature kako bi se ubrzala reakcija saponifikacije tj. ona mora biti dovršena do trenutka kada se sapun izlijeva u kalupe. Hladni postupak je jednostavniji, zahtijeva manji utrošak energije i vremena, ali da bi saponifikacija bila gotova potrebno je dva dana do tjedan ili više. U slučaju da se sapun upotrijebi prije nego je saponifikacija završena, može doći do iritacije ili oštećenja kože zbog previsoke vrijednosti pH. Iz tog je razloga važno pratiti pH tokom dozrijevanja sapuna, najčešće 2 do 3 tjedna. Najtočnija metoda je određivanje pomoću pH metra. pH papiri nisu pouzdani u vodenim otopinama sapuna jer površinski aktivne tvari mogu reagirati s vodom.¹

1.5.2. Industrijska proizvodnja sapuna

Osnovni koraci u industrijskoj proizvodnji sapuna uključuju saponifikaciju, uklanjanje glicerola, čišćenje sapuna i završnu obradu.

Kontinuirani proces saponifikacije započinje u autoklavu, gdje se na temperaturi od 120°C i tlaku od 200 kPa kontinuirano dovodi mješavina ulja i masti s odgovarajućom količinom otopine NaOH. Proces saponifikacije je jako brz, oko 30 minuta ili manje. Po završetku saponifikacije, smjesa se kratko zadrži u autoklavu, a potom se odvodi u rashladnu miješalicu gdje se saponifikacija završava. Proces se nastavlja u statičkom separatoru, gdje se od sloja sapuna odvajaju lužina (NaOH), glicerol i sol (NaCl). S obzirom da sloj sapuna još uvijek sadrži glicerol, odvodi se u kolonu za ispiranje gdje se ispire otopinom lužine i soli s ciljem uklanjanja nečistoća. Otopina lužine i soli dodaje se na vrh kolone dok se sloj sapuna dodaje s dna. Konačno odvajanje lužine odvija se

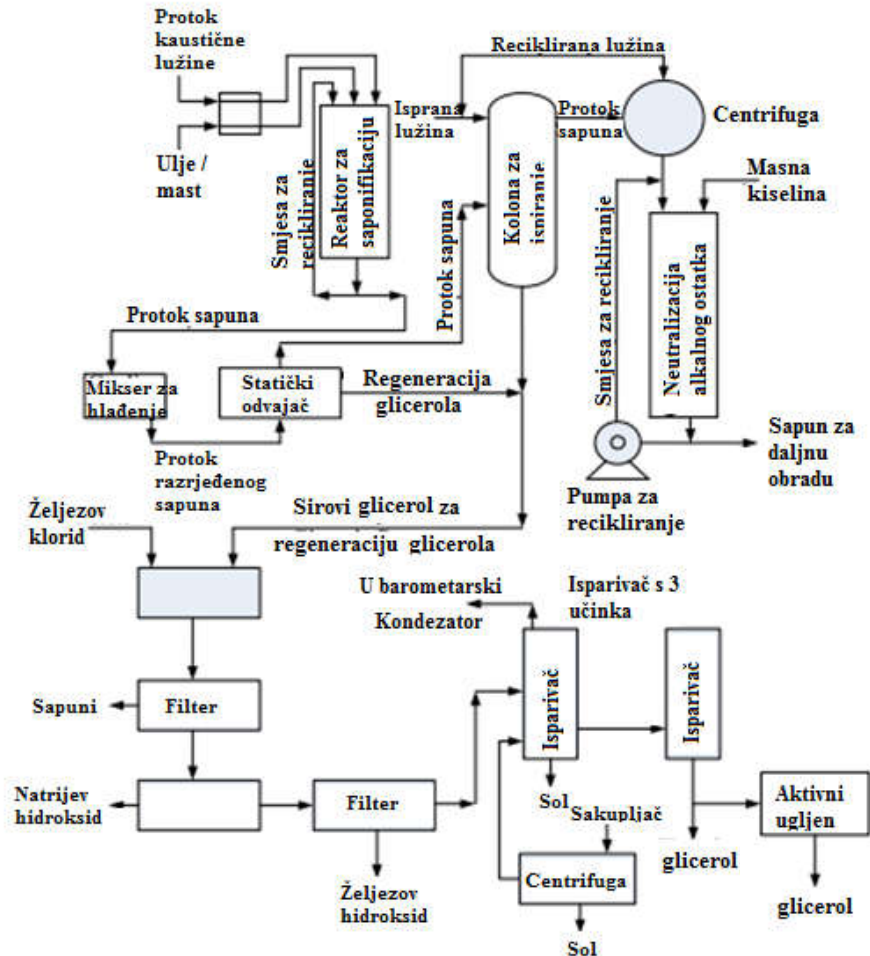
putem centrifuge. Dobiveni sapun stavlja se u prethodno zagrijani spremnik te se raspršuje u sušilici za sušenje gdje se uklanja višak vlage. Osušeni sapun se odvaja prolaskom pare u ciklonu te se stavlja na vijčane rezance, a ekstrudirani sapun se reže na male rezance. Takvi se sapuni skladište u silose, a prije pakiranja odvođe se na završnu obradu. Također se prije pakiranja, sapunima dodaju razni dodaci poput boje ili mirisa te se skladište i odvođe do potrošača. Na slici 6 prikazani su gotovi upakirani proizvodi spremni za distribuciju.



Slika 6. Otpremanje gotovih proizvoda

Iako je osnovni proizvod ovog procesa sapun, nusprodukt saponifikacije je glicerol. Od ukupne količine nastalog sapuna 10 % se odnosi na glicerol. Glicerol je vrlo važan proizvod koji se odvođa na pročišćavanje kako bi proces saponifikacije bio što ekonomičniji. Iz statičkog separatora izlazi slatka voda u kojoj se nalazi glicerol koji se obrađuje za proizvodnju čistog glicerola. Prvi korak je predobrada dodatkom željezovog klorida, kojim se topljivi sapun istaloži te se filtracijom odvaja od lužine. Kiseli filtrat nakon uklanjanja sapuna sadrži višak željezovog klorida te se tretira otopinom NaOH pri čemu nastaje precipitat željezovog hidroksida. Nakon uklanjanja sapuna, dobiveni filtrat se šalje u odjeljak za isparavanje. U prvom isparivaču s višestrukim učinkom razrijeđeni glicerol koncentrira se na 52 % pri čemu se izdvaja sol. Glicerol se uvodi u centrifugu te u drugi isparivač gdje se postiže koncentracija glicerola od 84 %. To se naziva sirovi glicerol koji se rafinira u destilacijskoj koloni pri temperaturi 140 °C i tlaku 755 mmHg. Ta kolona sadrži i tri kondenzatora u seriji od kojih se dobivaju različite frakcije glicerola koje se obrađuju aktivnim ugljem dok se ne dobije konačan

proizvod. Glicerol ima široku primjenu što proces pročišćavanja glicerola čini veoma važnim. Neke od važnijih industrijskih primjena uključuju proizvodnju alkidnih smola i fleksibilnog poliuretana, a osim toga važan je sastojak u kozmetici i u ljepilima, ali i u sapunima. Na slici 7 prikazana je shema industrijske proizvodnje sapuna uz postupak izdvajanja i pročišćavanja glicerola.¹⁴



Slika 7. Shema industrijske proizvodnje sapuna uz pročišćavanje glicerola

1.5.3. Dodaci sapunima

Zbog moguće ranjetljivosti odnosno oksidacije masnih kiselina, sapunima se dodaju antioksidansi poput natrijevog silikata ili natrijevog hiposulfita. Mogu se dodavati i titanov dioksid i cinkov oksid koji izbjeljuju sapune, a u posljednje vrijeme sapuni sadrže i optička sredstva, sredstva koja apsorbiraju UV zračenje i emitiraju plavkasto svjetlo, sve u svrhu prekrivanja žućkastog tona sapuna. Također, ovisno o vrsti sapuna, u njima se mogu nalaziti i drugi dodaci. Toaletni sapun kao kozmetički proizvod sadrži razne dodatke koji mu daju bolji izgled, blage ili intenzivne mirise, odmašćivače i sredstva za zaštitu kože, biljne ekstrakte te posebno važna sredstva za dezodoriranje koji svojim baktericidnim djelovanjem sprječavaju neugodne mirise.² Sapuni za pranje mogu sadržavati pored nekih od navedenih dodataka i elektrolite, konzervanse ili druge agense, a svi moraju biti vidljivo navedeni na deklaraciji. U proizvodnji prirodnih sapuna glicerol se ne izdvaja već ostaje u sapunu, što predstavlja veliku prednost jer glicerol ima povoljan utjecaj na kožu, naročito problematičnu.⁷



Slika 8. Sapuni dobiveni dodatkom različitih bojila

2. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Materijali

Za izradu sapuna korištena su četiri različita ulja: palmino, ricinusovo, maslinovo i kokosovo ulje (slika 9). Za sintezu sapuna još su korišteni 96 %-tni etanol, granule natrijevog hidroksida, glicerol, saharoza i med.



Slika 9. a) Maslinovo ulje, b) kokosovo ulje, c) palmino ulje i d) ricinusovo ulje

2.2. Metoda rada

2.2.1. Analiza sirovina

2.2.1.1. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj ili broj neutralizacije predstavlja broj miligrama kalijeveg hidroksida potrebnog za neutralizaciju 1 g ispitivanog uzorka, odnosno slobodnih masnih kiselina prisutnih u 1 g uzorka.²

Reagensi:

- neutralizirani etilni alkohol
- 0,1 mol dm⁻³ alkoholna otopina KOH
- fenolftalein

- **Pribor i posuđe:**
- Čaša od 250 mL
- Bireta od 50 mL
- Erlenmeyerova tikvica
- Tehnička vaga

Postupak rada: U čašu od 250 mL izvavano je 10 g uzorka te dodano 50 mL prethodno neutraliziranog etilnog alkohola. Nakon što se miješanjem uzorak otopio u alkoholu, titriran je s $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ alkoholnom otopinom KOH poznatog faktora uz indikator fenolftalein do pojave ružičastog obojenja koje mora biti postojano. Izvršena su dva paralelna mjerenja. Neutralizacija etilnog alkohola obavljena je s $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ alkoholnom KOH uz fenolftalein, također do pojave ružičastog obojenja.²

Proračun:

$$\text{Kiselinski broj} = \frac{5,6104 \cdot a \cdot f}{o} \quad \text{mg KOH/ 1g}$$

gdje je:

a = utrošak $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KOH/ mL

O = odvaga uzorka / g

f = faktor $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KOH

5,6104 je broj mg KOH sadržanih u 1 mL $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ alkoholne otopine

2.2.1.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj masti ili ulja predstavlja količinu reaktivnog kisika u masti ili ulju, a može se izraziti kao milimolovi peroksida ili milimolovi kisika na 1 kg masti.²

Reagensi:

- Ledena octena kiselina
- Kloroform
- Zasićena otopina KI
- $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 1%-tna otopina joda

Posuđe i pribor:

- Tehnička vaga
- Bireta
- Erlenmeyerova tikvica sa čepom

Postupak: Na tehničkoj vagi izvagano je 5 grama uzorka, otopljeno u 50 mL smjese ledene octene kiseline i kloroforma (3:2) te je smjesi dodano 1 mL zasićene otopine KI koja se priprema svježa tako što se 13 g KI otopi u 10 mL vode. Nakon 1 minute, smjesi je dodano 100 mL vode te je titrirana s $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz indikator škrob do nestanka sive boje. Paralelno je napravljena slijepa proba te dva određivanja.

Proračun:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(a-b) \cdot c \cdot f}{O} \cdot 1000 \text{ mekv O}_2 / \text{1kg}$$

gdje je:

a = utrošak $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za uzorak / mL

b = utrošak $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za slijepu probu / mL

c = koncentracija otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mol dm^{-3}

f = faktor $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

O = odvaga uzorka / g

2.2.1.3. Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj ili broj osapunjenja je broj miligrama kalijevog hidroksida koji je potreban za vezanje slobodne i kao ester i anhidrid vezane kiseline u 1 g uzorka.²

Reagensi:

- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ alkoholna otopina KOH
- $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ kloridna ili sumporna kiselina
- Fenolftalein

Posuđe i pribor:

- Tehnička vaga
- Erlenmayerova tikvica od 250 mL
- Povratno hladilo

- Vodena kupelj ili kuhalo s mrežicom
- Bireta

Postupak:

U Erlenmeyerovu tikvicu izvagano je 2 g uzorka. Uzorku je dodano 25 mL $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ alkoholne otopine KOH. Saponifikacija je provedena kuhanjem uz povratno hladilo oko pola sata u vodenoj kupelji, pazeći da smjesa polagano ključa. Po završetku saponifikacije smjesa je bistra. Potom je otopini dodano nekoliko kapi fenolftaleina i na vruće titriran višak lužine sa $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ kloridnom kiselinom do nestanka crvenog obojenja. Uz iste uvjete napravljena je slijepa proba te paralelno dva određivanja.

Proračun:

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

gdje je:

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

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

O = odvaga uzorka / g

f = faktor $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl

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

2.2.2. Sinteza sapuna

Ulja korištena u sintezi sapuna navedena su u tablici 2.

Tablica 2. Omjeri ulja korištenih u sintezi sapuna

Ulje / %	Maslinovo	Ricinusovo	Palmino	Kokosovo
Sapun 1	50	30	20	0
Sapun 2	50	30	20	0
Sapun 3	20	30	50	0
Sapun 4	20	30	0	50

Sapunu 1, 3 i 4 dodavana je 35 % otopina šećera u obrocima, dok je sapunu 2 dodan med. Za sintezu sapuna korištena je NaOH u granulama koje su otapane u vodi, 96 % etanol i glicerol.

U programu Microsoft Excel napravljen je tablični kalkulator koji omogućava da se za različite vrste ulja, na osnovu njihovog saponifikacijskog broja i količine izračuna količina lužine i vode potrebnih za saponifikaciju. Kalkulator je prikazan tablicom 3.

Tablica 3. Primjer tabličnog kalkulatora za izračunavanje potrebne količine NaOH

SAPUN br.1				
<i>Vrsta ulja</i>	<i>masa ulja/g</i>	<i>SB</i>	<i>g NaOH/ 1 g ulja</i>	<i>masa NaOH</i>
Palmino	57	206,80	0,148	8,38
Ricinsovo	35	185,12	0,132	4,69
Maslinovo	23	193,35	0,138	3,14
	$m_{uk}(ulja)=115$		$m_{uk}(NaOH)=$	16,21
			$m_{uk}(H_2O)=$	32,37
SAPUN br.4				
<i>Vrsta ulja</i>	<i>masa ulja/g</i>	<i>SB</i>	<i>g NaOH/ 1 g ulja</i>	<i>masa NaOH</i>
Kokosovo	57	255,70	0,183	10,41
Ricinusovo	35	185,12	0,132	4,69
Maslinovo	23	193,35	0,138	3,18
	$m_{uk}(ulja)=115$		$m_{uk}(NaOH)=$	18,26
			$m_{uk}(H_2O)=$	36,43

Posuđe i pribor:

- Električno ronilo
- Kontaktni termometar
- Termometar
- Povratno hladilo
- Lijevak za dokapavanje
- Reakcijska posuda
- Miješalo
- Vodena kupelj



Slika 10. Aparatura za sintezu sapuna

Sinteze sapuna provedena je prema sljedećem osnovnom postupku:

U reakcijsku posudu s miješalom, lijevkom za dokapavanje, termometrom i povratnim hladilom (slika 10.) dodana je potrebna količina ulja. Potom je uključeno miješanje i grijanje termostatske kupelji tako da je namještena željena temperatura, ograničena količinom i temperaturom vrenja alkohola. Kada se ulje zagrijalo na potrebnu temperaturu, preko lijevka za dokapavanje dodana je potrebna količina lužine (određena prema saponifikacijskom broju masti ili ulja) te alkohol i glicerol. Nakon dodatka svih reaktanata alkohol je počeo ključati. Ako ne ključa potrebno je korigirati temperaturu. Vrijeme reakcije određeno je prema analizi dobivenog sapuna (3 – 4 sata). U dobiveni sapun dodavane su otopine šećera i meda. Reakcijski uvjeti su modificirani za svaki sapun dok se nisu pronašli optimalni uvjeti za sintezu transparentnog sapuna.

2.2.3. Analiza produkta

2.2.3.1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija

Ukupne alkalije su zbroj alkalnih baza (alkalne baze vezane s masnim i terpenskim kiselinama u sapun, slobodni alkalni metalni hidroksidi, karbonati i silikati) koje se mogu titrirati u uvjetima ispitivanja. Rezultat se izražava kao maseni postotak, bilo natrijevog hidroksida (NaOH) bilo kalijevog hidroksida (KOH), zavisno od toga radi li se o natrijevim ili kalijevim sapunima.²

Reagensi:

- Vruća destilirana voda
- Metiloranž
- Sumporna kiselina $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
- Petroleter
- Natrijev hidroksid $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

Posude i pribor:

- Analitička vaga
- Čaša od 250 mL
- Erlenmeyerova tikvica od 250 mL
- Lijevak za odjeljivanje od 500 mL

- Bireta
- Kuhalo

Postupak: Oko 5 g uzorka sapuna odvagano je na analitičkoj vagi u čaši te otopljeno u 100 mL vruće destilirane vode. Otopina je prebačena u Erlenmeyerovu tikvicu, a čaša isprana s malim količinama vruće destilirane vode, te je i taj dio dodan u tikvicu. Otopini je potom dodano nekoliko kapi metiloranža te je titrirana sulfatnom kiselinom do promjene boje metiloranža u intenzivnu rozu (slika 11), a potom je dodano još 5 mL suviška kiseline. Zabilježen je dodani volumen kiseline. Sadržaj Erlenmeyerove tikvice prebačen je u lijevak za odjeljivanje te ohlađen na oko 25°C. Sadržaju lijevka dodano je 100 mL petroletera, lijevak je začepljen i oprezno okrenut pri čemu je čep pritisnut. Pipac lijevka za odjeljivanje otvoren je postupno da se izjednači tlak. Postupak se ponavlja sve dok se vodeni sloj nije u potpunosti izbristrio. Svakim ponavljanjem ovog postupka lijevak za odjeljivanje je ostavljen da stoji 5 min (slika 12).



Slika 11. Promjena boje metiloranža i izlučivanje masnoća



Slika 12. Odvajanje faza

Vodeni sloj ispušten je u drugi lijevak za odjeljivanje i ekstrahiran s 50 mL lakog petroletera. Postupak je ponovljen dva puta, vodeni sloj sakupljen u koničnu tikvicu, a tri petroleterska ekstrakta u lijevak za odjeljivanje. Nakon svakog ispiranja ekstrakt je ostavljen u lijevku za odjeljivanje najmanje 5 minuta dok se nije dobila jasna razdjelna

linija između slojeva. Smjesa kiselina u vodenom sloju titrirana je s otopinom natrijeva hidroksida uz indikator metiloranž do promjene boje u žutu (slika 13).



Slika 13. Titracija alkalija u vodenom sloju

Proračun:

Ukupni sadržaj alkalija izražen je kao maseni postotak i to:

- * Kao natrijev hidroksid (NaOH) za natrijeve sapune

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

- * Kao kalijev hidroksid (KOH) za kalijeve sapune

$$\% \text{ alkalija} = 0,056 \cdot (V_0 c_0 - V_1 c_1) \cdot \frac{100}{m}$$

gdje je:

m – masa ispitivanog uzorka /g

V_0 – volumen standardne otopine H_2SO_4 / mL

V_1 – volumen standardne otopine NaOH / mL

c_0 – koncentracija standardne volumetrijske otopine H_2SO_4 / mol dm^{-3}

c_1 – koncentracija standardne volumetrijske otopine NaOH / mol dm^{-3}

2.2.3.2. Određivanje sadržaja ukupnih masnih kiselina

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.

Reagensi:

- Laki petroleter
- Neutralizirani etilni alkohol
- Etanolna otopina KOH $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
- Fenolftalein
- Aceton

Posuđe i pribor:

- Bireta
- Tikvica ravnog dna
- Vodena kupelj
- Sušionik
- Analitička vaga
- Eksikator

Postupak: PetroleTERSKE frakcije dobivene prethodnim postupkom (slika 14) prebačene su u izvaganu tikvicu sa ravnim dnom uz prethodno filtriranje kroz suhi filter papir prethodno izvagan. Lijevak za odjeljivanje ispran je s dvije ili tri male porcije lakog petroletera kao i filter papir. Isprani dio je filtriran i sakupljen u tikvicu. Potom je petroleter gotovo u potpunosti isparen na vodenoj kupelji uz mjere opreza i uz protok hladnog suhog dušika ili zraka. Ostatak je otopljen u 20 mL neutraliziranog etanola, dodano je par kapi fenolftaleina i titrirano s etanolnom otopinom KOH do stalne ružičaste boje (slika 15.). Nakon što je postignuta stalna ružičasta boja, etanolna otopina je isparena na vodenoj kupelji. Kada je isparavanje skoro gotovo, tikvica je okrenuta na način da se kalijev sapun u tankom sloju rasporedio po strani i dnu posude. Kalijev sapun se sušio u tikvici dodatkom acetona i isparavanjem acetona na vodenoj kupelji (uz slabu struju hladnog suhog dušika ili zraka). Tada se tikvica zagrijavala do konstantne mase u sušioniku pri $103 \pm 2^\circ \text{C}$, tj. dok razlika u masi nakon zagrijavanja

dodatnih 15 minuta ne prelazi 3 mg. Po završetku sušenja sapun se ohladio u eksikatoru te je izvagan.²



Slika 14. Lake petroleterske frakcije



Slika 15. Titracija s KOH

Proračun:

Sadržaj ukupne masne tvari izražen je kao maseni postotak:

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

gdje je:

m_0 – masa ispitivanog uzorka / g

m_1 – masa osušenog kalijevog sapuna / g

V – volumen standardne volumetrijske etanolne otopine KOH upotrebene za neutralizaciju / mL

c – koncentracija standardne volumetrijske etanolne otopine KOH / mol dm⁻³

Kod obje metode, kao konačan rezultat uzima se aritmetička sredina dvaju paralelnih određivanja. Pri tom se rezultati dvaju paralelnih određivanja ne smiju razlikovati više od 0,25 od vrijednosti masenog postotka nađenog za ukupne alkalije, izraženo kao natrijev ili kalijev sapun odnosno, od vrijednosti masenog postotka nađenog za ukupne masne tvari.²

2.2.3.2. Određivanje pH vrijednosti

Određivanje pH sapuna može se vršiti pomoću pH papira ili pH metra.

Postupak: Uzorak sapuna (oko 1g) otopljen je u 40 mL destilirane vode te zagrijan kako bi se sapun otopio. Otopina je ohlađena na sobnu temperaturu te je pH papir uronjen. Na slici 16 prikazan je korišteni pH papir marke „Macherey – Nagel“ i pH metar. Potom je u isti taj uzorak uronjena sonda pH metra. Sonda je ostavljena nekoliko minuta u otopini dok se vrijednost nije ustalila.



Slika 16. Lijevo: Ph papir marke „Macherey – Nagel“, desno: pH metar

2.2.3.3. Određivanje moći pjenjenja

Prema standardnoj metodi određivanja ISO 696, moć pjenjenja se karakterizira volumenom pjene koja se dobije pod specifičnim eksperimentalnim uvjetima. Smanjenje ovog volumena pjene za vrijeme 5 minuta nakon njenog stvaranja također je važno.

Otopina uzorka je svježe pripremljena: uzorak je otopljen u malo destilirane vode, prebačen u tikvicu koja je potom nadopunjena do oznake destiliranom vodom zagrijanom na 50 ± 2 ° C. Paziti da prilikom otapanja ne dođe do stvaranja pjene. Temperatura otopine održavana je na 50 ± 2 ° C. Starost otopine ne smije biti manje od 30 minuta odnosno veća od 2 sata.

Posuđe i pribor:

- Kuhalo
- Volumetrijska tikvica
- Lijevak za odjeljivanje
- Menzura od 0,5 L

- Čaša
- Menzura od 50 mL

Postupak:

Postavljena je aparatura (slika 17). Veliki cilindar (vodena kupelj) je preko mrežice postavljen na kuhalo i napunjen vodom temperature podešene na $50 \pm 2^\circ \text{C}$. U menzuru od 0,5 L dodano je 50 mL prethodno pripremljene otopine uzorka pazeći da se ne stvara pjena na površini. Menzura je uronjena u vodenu kupelj i pričvršćena na stalak. Iznad menzure postavljen je lijevak za odjeljivanje tako da se donji kraj mjerne cijevi nalazi 450 mm iznad nivoa otopine. U lijevak za odjeljivanje dodano je 75 mL otopine, a potom još 250 mL otopine čija temperatura mora biti održavana na temperaturi kupelji. U lijevku za odjeljivanje ne smije biti pjene. Započinje prvo mjerenje tako što je istodobno otvoren pipac te je započelo mjerenje vremena potrebno da otopina isteče do oznake. Zabilježeno vrijeme je zapisano, očitani su volumeni pjene i otopine 30 sekundi, 3 minute i 5 minuta nakon što je zaustavljeno istjecanje otopine. Rezultati se iskazuju u mL pjene stvorene nakon 30 sekunda, 3 minute i 5 minuta.



Slika 17. Aparatura za određivanje moći pjenjenja

3. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom završnom radu provedena je reakcija saponifikacije koristeći četiri različita ulja u svrhu dobivanja transparentnog sapuna. Transparentni sapun je onaj sapun toliko proziran da se kroz komad debljine oko 0,64 cm može pročitati font Times New Roman veličine 14. U reakciji saponifikacije korišteno je palmينو, ricinusovo, maslinovo i kokosovo ulje.

3.1. Analiza sirovina

Da bi se mogla uopće provesti reakcije saponifikacije iz pojedinih ulja, potrebno je prethodno ocijeniti njihovu kakvoću određivanjem kiselinskog, saponifikacijskog i peroksidnog broja. U tablicama 4 - 6 prikazani su dobiveni rezultati analize ulja, a svaki rezultat predstavlja aritmetičku sredinu dvaju paralelna određivanja.

Tablica 4. Rezultati analize određivanja kiselinskog broja

NAZIV ULJA	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost KB mg KOH/ 1g
Palmino ulje	1,29	1,15	1,22
Kokosovo ulje	0,17	0,22	0,20
Maslinovo ulje	0,44	0,44	0,44
Ricinusovo ulje	0,79	0,76	0,78

Tablica 5. Rezultati analize određivanja peroksidnog broja

NAZIV ULJA	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost PB mmol O ₂ /kg
Palmino ulje	4,1	4,2	4,2
Kokosovo ulje	2,3	2,2	2,3
Maslinovo ulje	3,2	3,2	3,2
Ricinusovo ulje	2,1	1,9	2,0

Tablica 6. Rezultati određivanja saponifikacijskog broja

NAZIV ULJA	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost SB mg KOH/ 1g
Palmino ulje	206,8	206,8	206,8
Kokosovo ulje	258,8	253,2	256,0
Maslinovo ulje	191,5	195,6	193,6
Ricinusovo ulje	181,6	188,6	185,1

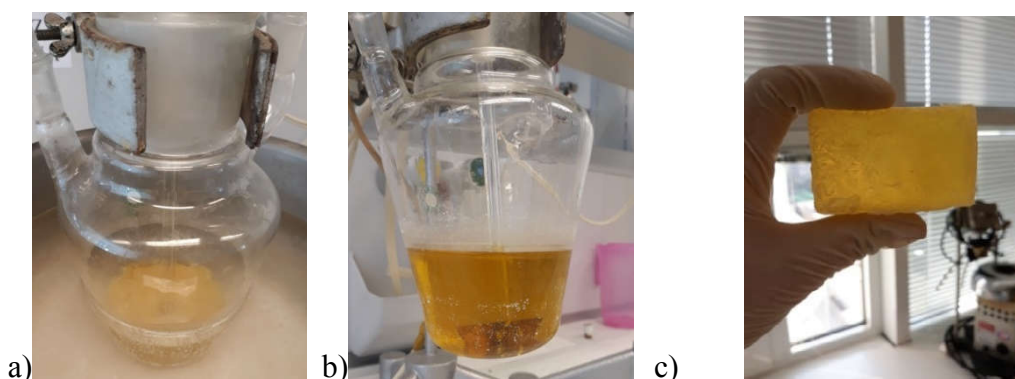
Najveći kiselinski broj ima palmino ulje što ukazuje da ono sadrži i najveći udio slobodnih masnih kiselina, dok je kod kokosovog ulja ta vrijednost najniža. Peroksidni broj je pokazatelj primarne oksidacije koja dovodi do nastanka hidroperoksida te je najveći opet kod palminog ulja, slijedi ga maslinovo, dok kokosovo i ricinusovo ulje imaju približne jednake vrijednosti peroksidnog broja. Poznato je da kokosovo ulje sadrži visok udio niskomolekulskih masnih kiselina što se vidi iz visoke vrijednosti saponifikacijskog broja u odnosu na druga ulja koja imaju znatno niže vrijednosti. Dobivene vrijednosti analize sirovine sukladne su onima koje pronalazimo u literaturi što je pokazatelj da ulja nisu izgubila na kvaliteti te su prikladna za uporabu bilo da se radi o konzumaciji ili o uporabi u druge svrhe (sinteza sapuna).

3.2. Sinteza sapuna

Osim navedenih sirovina, u sintezi sapuna još se koristila i NaOH u granulama, koja se otapala u vodi, 96 % etanol i glicerol. Sve provedene saponifikacije odvijale su se pri temperaturi 60° C dok je trajanje reakcije različito. Ispitivan je i utjecaj dodatka otopine šećera odnosno meda na transparentnost sapuna.

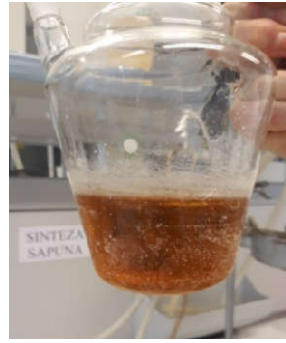
Za sintezu prvog sapuna uzeto je 50 % maslinovog ulja, 30 % ricinusovog i 20 % palminog ulja. Nakon što su se ulja zagrijala započelo je dodavanje lužine tako što je lužina dokapavana preko lijevka za dokapavanje kroz pola sata. Zatim su se kroz sljedećih pola sata dokapavali redom glicerol pa alkohol. Ukupno je dodano 50 mL etanola, i 11 g glicerola. U početku se, dodatkom male količine alkohola, smjesa se stisnula te poprimila blijedožutu boju i kremasti sjaj, ali daljnim miješanjem i dodavanjem alkohola poprimila je boju meda te se skrutnuti dio rastopio. Nakon dokapavanja cijele količine alkohola, smjesa se miješala još pola sata kako bi ishlapio

alkohol, pri čemu su manji otvori na reaktoru bili otvoreni. Potom je dodana prethodno pripremljena i zagrijana otopina šećera (28 g u 15 mL vode) kap po kap kroz sljedećih pola sata. Smjesa je bila gusta i blago zamućena, još uvijek boje meda. Napravljena je prva proba na satno staklo: mala količina smjese se kapne na satno staklo. U početku je prozirna ali već nakon par minuta na zraku smjesa se zamutila. Kuhanje se nastavilo još sat vremena. Nakon završenog kuhanja napravljena je nova proba na satno staklo. Stajanjem na zraku novonastala smjesa odnosno dobiveni sapun ostao je proziran. Sapun je prebačen u kalupe i ostavljen da se suši na sobnoj temperaturi. Dobiveni sapun je proziran, boje meda. Sušenjem sapuna tokom 2 tjedna prozirnost je nestala, sapun je posvijetlio do žute boje i ostao zamućen. Također, nakon dva tjedna sušenja sapun je idalje ostao mekan, a vanjski dio se stvrdnuo. Na slici 18 prikazan je redosljed promjena u boji i konzistenciji koje su se odvijale tokom sinteze sapuna.



Slika 18. a) – početak dokapavanja alkohola, b) – smjesa dobivena završetkom saponifikacije, c) – sapun nakon dva tjedna sušenja

Koristeći istu recepturu, iste količine kemikalija te iste procesne uvjete, izrađen je još jedan sapun kako bi se ispitalo utjecaj meda na prozirnost sapuna. Otopina meda pripremljena je otapanjem 28 g meda u 14 mL vode. Razlika između sapuna 1 i sapuna 2 je samo u boji što je prikazano slikom 19.



Slika 19. Usporedba dvaju sapuna iste recepture; lijevo sapun s otopinom šećera, desno sapun s otopinom meda

Nakon dva tjedna sušenja, sapuni su bili žute boje, sapun 2 tamnije od sapuna 1. Oba sapuna su u potpunosti izgubila prozirnost.

Treći sapun sadržavao je istu količinu ricinusovog ulja, ali su omjeri maslinovog i palminog ulja zamijenjeni. Sapuni od maslinovog ulja su hidratantni ali su mekani, dok palmينو ulje povećava tvrdoću sapuna. Nakon što su se ulja zagrijala, preko lijevka za dokapavanje dodana je lužina. Dodatkom lužine smjesa je ostavljena tri sata na miješanje kako bi se proces saponifikacije u potpunosti dovršio. Nakon pola sata od početka saponifikacije smjesa se stisnula, pa je dodano 10 mL alkohola radi lakšeg miješanja. Smjesa je poprimila kremastu bijelu boju te joj je nakon 30 min dodano još 15 mL alkohola i 11 g glicerola. Miješanje se nastavilo još dva sata. Po završetku saponifikacije (3 sata) dobivena smjesa je u potpunosti bijele boje, nalik na gustu mekanu pjenu. Preko lijevka za dokapavanje, kroz sljedećih pola sata dodano je još 25 mL alkohola te prva otopina šećera (8 g u 15 mL vode). Došlo je do promjene boje iz bijele u žutu, nastala pjena se počela otapati ali se počeo stvarati tvrdi sapun. Tikvica se zatvorila kako alkohol ne bi ishlapio te je sapun ostavljen na kuhanje pola sata kako bi se otopio. Veći dio sapuna se otopio (tekućina žute boje, blago prozirna) ali je dio ostao krut (bijele boje) pa je smjesa ostavljena na dodatno miješanje pri čemu je nastala mala količina pjene na površini. Nastali sapun nije imao zadovoljavajuću prozirnost pa je dodana nova količina alkohola (45 mL) i druga otopina šećera, tikvica se zatvorila te se miješanje nastavilo još pola sata. Dobiveni sapun je proziran, žute boje. Napravljena je proba na satno staklo te je sapun ostao proziran sušenjem na zraku. Prebačen je u ohlađene kalupe. Nakon 24 sata, sapun je izvađen iz kalupa. Zadržao je svoju prozirnost te se stvrdnuo u potpunosti. Na slici 20 prikazan je dobiveni transparentni sapun.



Slika 20. Dobiveni transparentni sapun nakon 24 sata sušenja

Kod sinteze četvrtog sapuna omjeri ulja su ostali isti ali je palmino ulje zamijenjeno kokosovim uljem koje također daje sapunu tvrdoću. Već nakon pari kapi dodane lužine, počeo se stvarati sapun koji je iz žute boje poprimio kremastu bijelu te se dijelom stvrdnuo (nastale su male kuglice sapuna). Daljnim dokapavanjem lužine kuglice su se počele otapati, boja sapuna je ostala bijela. Smjesa je potom ostavljena na miješanje 2 sata uz održavanje temperature na 60°C . Nakon dva sata miješanja, preko lijevka za dokapavanje dodano je 25 mL alkohola te sva količina glicerola. Sapun je poprimio žutu boju te se ponovno dijelom stisnuo. Uz daljnje miješanje sapun se u potpunosti otopio, zadržao je žutu boju i kremastu strukturu. Dodatkom novih 25 mL alkohola te otopine šećera nastala je mala količina pjene na površini koja se otopila, sapun je poprimio tamniju žutu boju te je dobio blagu prozirnost. Napravljena je proba na satno staklo, ali se sapun odmah na zraku zamutio. Potom je dodano još 50 mL alkohola i otopina šećera kroz pola sata, te je sapun ostavljen na miješanje dodatnih pola sata po završetku dokapavanja alkohola i šećera. Napravljena je nova proba na satno staklo, sapun je ostao proziran te je prebačen u ohlađene kalupe. Daljnim sušenjem sapuna kroz nekoliko dana, površina sapuna se stisnula ali je sapun iznutra ostao premekan, gotovo tekuć te ga nije bilo moguće izvaditi iz kalupa. Budući da je sapun broj 3 jedini zadržao tražena svojstva, prozirnost i zadovoljavajuću tvrdoću daljnja analiza provedena je samo na ovom sapunu

3.3. Analiza produkta

Određivane su ukupne alkalije i ukupne masne kiseline¹⁷, moć pjenjenja¹⁸ te je praćena pH vrijednost tokom dva tjedna dozrijevanja sapuna.

3.3.1. Određivanje sadržaja ukupnih alkalija i masnih kiselina

Vrijednosti ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina prikazani su usporedno s rezultatima dobivenim za komercijalni sapun u tablicama 7 i 8. Iz podataka je vidljivo da transparentni sapun ima nešto niže vrijednosti u odnosu na komercijalni sapun.

Tablica 7. Usporedba rezultata analize sadržaja ukupnih alkalija

Vrsta sapuna	V(H ₂ SO ₄) / mL	V(NaOH) / mL	Udio alkalija / %
Transparentni	11,4	5,1	5,0
Komercijalni	13,5	6,9	5,3

Tablica 8. Usporedba rezultata analize sadržaja masnih kiselina

Vrsta sapuna	Masa sapuna nakon sušenja / g	V(KOH) / mL	Masna tvar / g
Transparentni	4,8	10,3	88,8
Komercijalni	5,3	15,1	94,3

3.3.2. Određivanje pH vrijednosti

U tablici 9 prikazane su vrijednosti pH sapuna mjerenje tokom dva tjedna dozrijevanja sapuna, a za određivanje su korištene dvije prethodno navedene metode. Iz prikazanih rezultata vidi se da je pH vrijednost opadala tokom dozrijevanja, te da je nakon dva tjedna sapun prikladan za upotrebu. Vrijednosti određene pH-metrom više su u odnosu na one određene indikatorskim papirom.

Tablica 9. Promjene vrijednosti pH tokom dozrijevanja sapuna

	Vrijeme određivanja					
	1.dan	2. dan	4. dan	7.dan	12.dan	15.dan
pH papir	10,00	10,00	9,50	9,50	9,50	9,00
pH metar	11,30	10,36	10,25	10,12	10,05	9,85

3.3.3. Određivanje moći pjenjenja

Moć pjenjenja sapuna određena je mjerenjem volumena pjene koja nastane pod određenim uvjetima eksperimenta, a podatci su prikazani u tablici 10 kao usporedba s rezultatima dobivenim za komercijalni sapun. Mjerenja su ponovljena dva puta i kao rezultat je uzeta njihova aritmetička sredina.

Tablica 10. Rezultati određivanja moći pjenjenja dobivenog sapuna i komercijalnog

	t₁ = 21,5 s		t₂ = 22,0 s	
	V(otopina)/mL	V(pjena) /mL	V(otopina) /mL	V(pjena) / mL
Dobiveni sapun				
30 sekundi	245,0	345,0	255,0	365,0
3 minute	260,0	305,0	268,0	345,0
5 minuti	265,0	285,0	280,0	340,0
	t₁ = 15,0		t₂ = 13,5	
Komercijalni sapun	V(otopina)/mL	V(pjena) /mL	V(otopina) /mL	V(pjena) / mL
30 sekundi	270,0	350,0	272,5	340,0
3 minute	270,5	355,0	275,0	330,0
5 minuti	275,0	325,0	280,0	325,0

4. ZAKLJUČAK

Pri sintezi transparentnog sapuna korištena su četiri različita ulja: kokosovo, maslinovo, palmino i ricinusovo ulje. Na temelju vrijednosti kiselinskog i peroksidnog broja zaključeno je da su sva ulja svježija i visoke kvalitete.

Saponifikacijom smjese ulja koja je sadržavala 50 % palminog ulja, 30 % ricinusovog ulja i 20 % maslinovog ulja dobio se sapun zadovoljavajućih svojstava. Proces je trajao 4 sata pri temperaturi 60°C, a tijekom procesa potrebno je otapati sapun dodavanjem etanola u obrocima (ukupno 95 mL). Kristalizacija sapuna spriječena je dodavanjem otopine šećera u obrocima 2 puta po 8 grama.

Nakon dva tjedna sušenja sapun je bio prikladan za upotrebu.

Ispitivanjem svojstava gotovog sapuna utvrđeno je da je sintetizirani sapun usporediv s komercijalnim sapunom.

5. LITERATURA

1. *D. L. Pavia, G. S. Kriz, G. M. Lampman, R. G. Engel*, A Microscale to Organic Laboratory Techniques, Cengage Learning, (2016) str. 213-233
2. Tehnološki procesi organske industrije, Interna skripta za vježbe, Kemijsko tehnološki fakultet, IV. Ulja i masti i površinski aktivne, str. 11-13.
3. URL: <https://www.edensgarden.com/blogs/news/10-great-reasons-to-switch-to-natural-bar-soap>(20.05.2019)
4. *S. Papić* „Tenzidi“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, (http://slidegur.com/doc/1544750/tenzidi_1---fakultet-kemijskogin%C5%BEenjerstva-i-tehnologije) (06.04.2019)
5. *K. Robert Lange*, Surfactants, A Practical Handbook, Hanser, Munich 1999. str. 1.-18.
6. *D. Swern*, Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Zagreb : Znanje, 1972, str. 1-302
7. *D. A. Katz*, The. The science of soaps and detergents (<http://www.chymist.com/Soap%20and%20detergent.pdf>) (12.03.2019.)
8. *D. Marijanović*, Sapuni, Tehnička enciklopedija, Svezak 11., JLZ Miroslav Krleža, Zagreb, 1988., str. 707-710
9. *K. R. Janardhanan*, Soaps and detergents (<https://www.scribd.com/document/190051488/Soaps-and-Detergents>) (16.03.2019.)
10. URL: <https://wol.jw.org/hr/wol/d/r19/lp-c/102005564> (20.05.2019)
11. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Soap#History>
12. *K. Saxton, B. Crosby, K. Dunn*, Formulionof Transparent Melt and Pour Soap Without Petroleum Derivates, Department of Chemistry, Hampden-Sydney College, Journal of Science (2013) Vol. II (16.03.2019.)
<https://pdfs.semanticscholar.org/33b2/a4b57e3cd78aabdb74231a0624be483e958c.pdf>
13. *J. J. O'Neill, J. A. Komor, T. E. Babcock, R. J. Edmundson, E. G. Shay*, Transparent Saop Composition, Avon Product Inc., Suffern, New York, 1971., str. 3, 214, 793

14. URL: https://www.scribd.com/document/286162922/Introduction-to-Soap-and-Detergents-Soap-Making-and-Recovery-of-Glycerine?fbclid=IwAR1yuzReaohrSqqgS9iOfHbxLDdMP6ne1v4-X8Gi2XcJaONqLBnp2UO_OQ (23.04.2019)
15. URL: <https://prirodna.hr/ph-prirodnih-sapuna> (25.05.2019.)
16. Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/2012
17. HRN EN ISO 685:1998 – Analiza sapuna –Analiza sadržaja ukupnih alkalija i ukupnih masnih kiselina
18. HRN EN ISO 696:1998- Površinski aktivne tvari - Mjerenje moći pjenjenja - Modificirana Ross-Miles metoda

Izvori slika:

Slika 1.

<https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j05/index.html>

Slika 2.

https://www.google.hr/search?q=tenzidi+u+uljnoj+vodenoj+otopini&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiM5tyN5aDgAhXGzKQKHxrfBMkQ_AUIDygC&biw=1366&bih=576#imgdii=7IA39RF4uMlzxM:&imgcr=Q9AvDcilSYzs9M.

Slika 3.

<https://www.jatrgovac.com/2011/04/deterdzeni-za-pranje-rublja-dominantni-prasak/>
<https://www.haber.ba/zanimljivosti/svastara/376886-obicni-sapun-zanemarujemo-ga-a-kupujemo-skupa-sredstva-ovih-8-problema-moze-rijesiti-obicni-sapun>

Slika 4.

<https://prirodna.hr/osnovni-recept-prozirnog-sapuna>

Slika 5.

<https://www.kremica.si/kako-nastane-milo-ali-vse-o-saponifikaciji/>

Slika 6.

<http://hr.n1info.com/Biznis/a284180/Saponia-2017.-zavrsila-s-11-posto-vecom-neto-dobiti.html>

Slika 7.

https://www.scribd.com/document/286162922/Introduction-to-Soap-and-Detergents-Soap-Making-and-Recovery-of-Glycerine?fbclid=IwAR1yuzReaohrSqqgS9iOfHbxLDdMP6ne1v4-X8Gi2XcJaONqLBnp2UO_OQ

Slika 8.

<http://www.zeda.ba/safija-patkovic-sapuni-od-prirodnih-sastojaka/index.html>