

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 26

Środki powierzchniowo czynne.  
Otrzymywanie mydła.  
Oznaczanie liczby zmydlania.

Lublin

## 3.1. Środki powierzchniowo czynne. Otrzymywanie mydła

### 3.1.1. Środki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie

Środek powierzchniowo czynny jest to związek chemiczny, który po rozpuszczeniu lub zdyspergowaniu w cieczy ulega adsorpcji na granicy faz, zmieniając, nawet przy niskich stężeniach, międzyfazowe napięcie powierzchniowe. Częsteczka związku powierzchniowo czynnego ma co najmniej jedną grupę funkcyjną – hydrofilową – mogącą oddziaływać z cząsteczkami o charakterze polarnym (a to właśnie w większości przypadków zapewnia jego rozpuszczalność w wodzie), reszta cząsteczki ma charakter hydrofobowy.

Najpowszechniej wykorzystuje się je w przemyśle chemii gospodarczej do produkcji środków utrzymywania czystości, a więc – preparatów do prania, mycia i czyszczenia oraz środków służących do higieny osobistej. Środków powierzchniowo czynnych używa się także w wielu procesach przemysłowych jako środków flotacyjnych, pianotwórczych, emulgujących, dyspergujących, zwilżających, antyelektrostatycznych i innych.

Środkami piorącymi nazywamy środki ułatwiające usuwanie brudu z powierzchni ciał stałych na zasadzie procesów fizycznych (obniżanie napięcia powierzchniowego, dyspergowanie, emulgowanie) i częściowo – chemicznych (zobojętnianie, zmydlenie). Zalicza się do nich między innymi mydła i środki syntetyczne, tzw. detergenty (produkty kondensacji kwasów tłuszczowych), które w przeciwieństwie do mydeł nie są wrażliwe na twardą wodę i alkaliczny odczyn kąpielii piorących. Środki piorące zazwyczaj, poza właściwą substancją piorącą (na przykład mydło, detergent), zawierają jeszcze szereg dodatków, na przykład środki wybielające.

Wśród związków stosowanych w przemyśle chemii gospodarczej w ostatnich latach coraz większego znaczenia nabrały związki chemiczne wykazujące jednocześnie kilka pożądaných właściwości użytkowych, tzw. związki wielofunkcyjne, na przykład: myjąco-dezynfekujące, dezynfekująco-kompleksujące, myjąco-kompleksujące, wybielająco-dezynfekujące. Stosowanie nowoczesnych związków powierzchniowo czynnych przyczyniło się do znacznej poprawy jakości wyrobów chemii gospodarczej, przez co ulegają zmianie materiałochłonność, energochłonność oraz koszty ich wytwarzania.

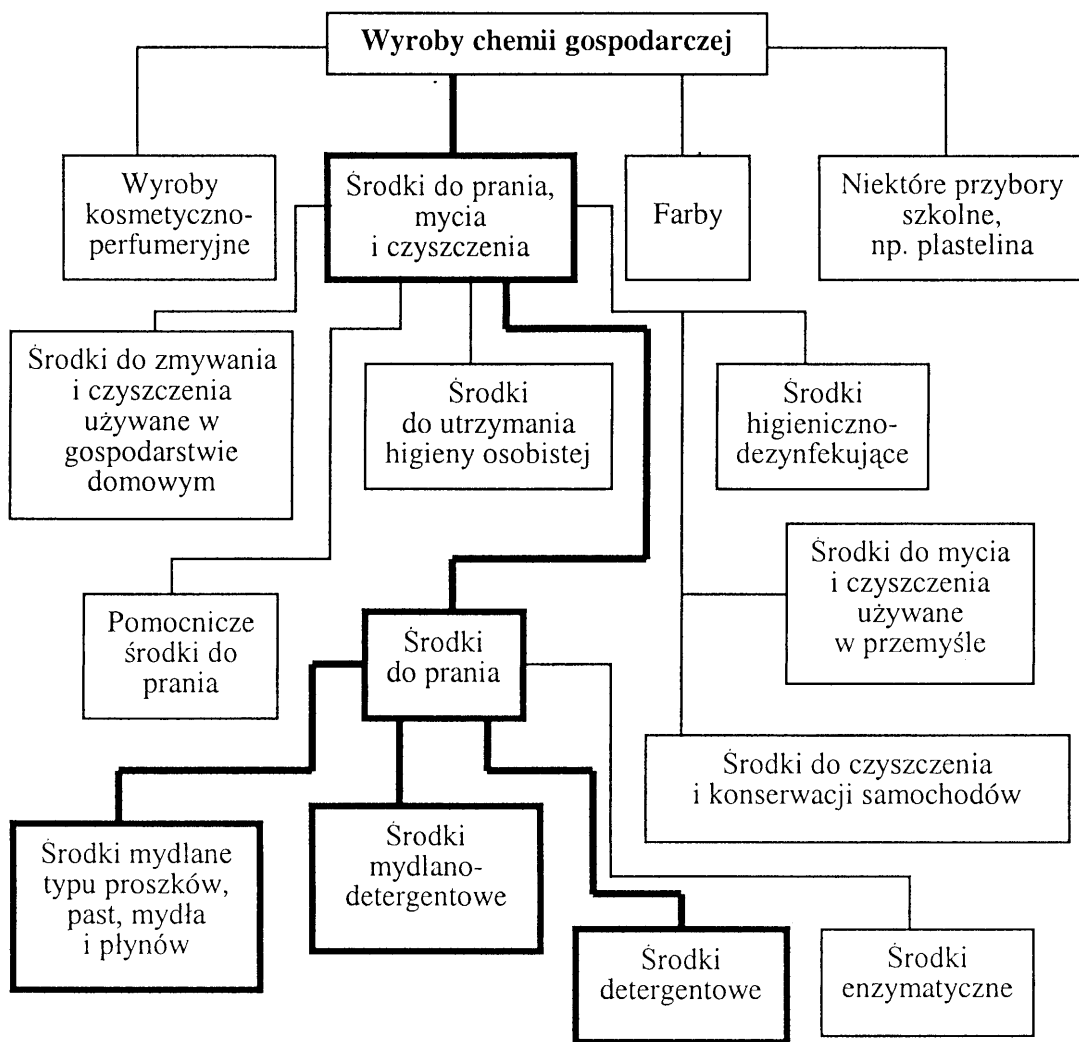
Wyroby chemii gospodarczej można podzielić na kilka grup – jedną z największych z nich stanowią środki do prania. Biorąc pod uwagę skład chemiczny, środki do prania dzieli się na:

- mydlane (proszki, mydła, pasty, płyny): są przeznaczone do ręcznego i mechanicznego prania bielizny dziecięcej oraz dla osób uczulonych;
- enzymatyczne: są używane do prania w temperaturach poniżej 60°C, na przykład włókien syntetycznych;
- mydlano-detergentowe: ich cechą charakterystyczną jest słaba zdolność pianotwórcza związana z obecnością mydła, są wykorzystywane do prania niezbyt silnie zabrudzonych wyrobów włókienniczych;
- detergentowe: są przeznaczone do prania wyrobów z włókien naturalnych, sztucznych, syntetycznych i mieszanych.

Do każdego rodzaju włókien oraz stosowanego sposobu prania powinny być odpowiednio dobrane: skład chemiczny środka piorącego, pH kąpielii piorącej, temperatura prania oraz stężenie środka piorącego. Na przykład, włókna białkowe (wełna, jedwab) nie są trwałe w roztworach silnie alkalicznych, a włókna celulozowe (bawełna, len) w roztworach silnie kwaśnych.

Ważną grupę stanowią również pomocnicze środki do prania, zwłaszcza z punktu widzenia efektywności usuwania zanieczyszczeń. Należą do nich: środki wybielające, antyelektrostatyczne, zmiękczające, odkażające i usztywniające. Bardzo popularny w Europie Zachodniej (również i w Polsce) stał się aktywator bielenia TAED (tetraacetyloetylenodiamina), w USA jego odpowiednikiem jest NOBS (nonanoilooksybenzenosulfonian). Działanie TEAD polega na reakcji ze związkami nadtlenowymi w temperaturze około 40°C, z wytworzeniem *in situ* kwasu nadoctowego, który jest dobrym – nie za silnym utleniaczem. Optymalne działanie systemów na bazie TAED występuje w zakresie temperatur 40-60°C przy pH 9,5-10. Opisano również grupę metaloorganicznych kompleksów manganu, które katalizują bielenie nadtlenkiem wodoru już w temperaturze 20°C.

Należy jednak pamiętać, że głównym czynnikiem usuwającym brud i plamy są surfaktanty (środki powierzchniowo czynne), wybielacze pomagają tylko w usuwaniu plam utleniających. Światowe tendencje w rozwoju produkcji środków powierzchniowo czynnych polegają na obniżeniu temperatury prania, nawet do 12-25°C, co daje możliwość łączenia tkanin o różnych gatunkach włókien, wykończeniach i kolorach, a przede wszystkim, pozwala na zaoszczędzenie energii elektrycznej.



Rysunek 3.1.1. Schemat przedstawiający wyroby chemii gospodarczej

### 3.1.2. Główne surowce do produkcji środków do mycia, prania i czyszczenia

Rodzaj surowców, ich jakość i ilość decyduje o postępie w chemii gospodarczej i produkcji nowoczesnych wyrobów tego przemysłu. Wśród nich 30 % to związki powierzchniowo czynne, 28 % to substancje kompleksujące jony wapnia i magnezu, tzw. sekwestranty oraz regulatory i bufony pH.

W chwili obecnej dąży się do większego wykorzystania odtwarzalnych surowców (głównie produktów chemicznego przetworzenia tłuszczów i polisacharydów) do wytwarzania środków powierzchniowo czynnych oraz maksymalnego wykorzystania produktów syntezy OXO. Kraje o dużych zasobach ropy naftowej i kraje najbardziej uprzemysłowione opierają produkcję wyrobów chemii gospodarczej na surowcach petrochemicznych uzyskiwanych z taniej (przez wiele lat) ropy naftowej, a także na węglu i gazie ziemnym. Podstawowymi surowcami petrochemicznymi do produkcji środków powierzchniowo czynnych są alkanany, etylen i benzen. Z etylenu, alkanów alkenów otrzymuje się kwasy tłuszczowe i alkohole tłuszczowe. Wyższe alkeny-1 można otrzymać przez kraming termiczny i katalityczny n-alkanów lub polimeryzację etylenu w procesie Zieglera. Alkeny syntetyczne wytwarza się także przez dehydrochlorowanie chloroalkanów.

Według oceny z końca XX wieku światowe zasoby ropy naftowej wystarczą na przynajmniej około 70 lat. Światowe zasoby węgla kamiennego i gazu ziemnego są jeszcze większe i dlatego dąży się do wykorzystania gazu syntezowego ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), otrzymywanego z metanu lub zgazowania węgla kamiennego, do syntezy podstawowych surowców (n-alkanów, etylenu, propylenu, benzenu, alkoholi), służących do produkcji środków powierzchniowo czynnych

Wyraźną tendencją jest także wykorzystanie naturalnych surowców odtwarzalnych pochodzenia rolniczego, do których zaliczamy:

- 1) tłuszcze zwierzęce, takie jak wysokowartościowe łoje i smalec, tłuszcze odpadowe (utylicacyjny, kosztny oraz inne odpady przemysłowe), tłuszcz zwierząt morskich;
- 2) oleje bogate w kwas laurynowy ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ), takie jak kokosowy, palmowy (tzw. czerwony);
- 3) różne oleje roślinne, a najczęściej odpady z przemysłu spożywczego, czyli tzw. kwasy porafinacyjne, oraz oleje o stosunkowo małej wartości spożywczej, na przykład olej rzepakowy wysokoerukowy (nie nadający się do spożycia) i inne o małej zawartości polienów;
- 4) polisacharydy (skrobia, celuloza).

W zależności od rodzaju surowców, ich jakości, metod i warunków syntezy uzyskuje się środki powierzchniowo czynne o różnych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych.

Warto również wspomnieć, że jako sekwestranty najczęściej stosowane są fosforany. Trójpolifosforan sodu tworzy z zawartymi w wodzie i brudzie jonami wapniowymi i magnezowymi rozpuszczalne w wodzie kompleksy w stechiometrycznym stosunku 1:1. Związane zostają także metale ciężkie, co przeciwdziała korozji elementów maszyn oraz niekorzystnemu wpływowi tych metali na barwniki pranych materiałów. Prócz zdolności sekwestrującej trójpolifosforan sodu ma dużą zdolność dyspergowania brudu pigmentowego, dzięki czemu zapobiega ponownemu osadzaniu się oderwanych cząstek brudu na pranych materiale. Zaś powstanie jednoimiennych ładunków na włóknie i na cząstkach brudu ułatwia ich odrywanie. Trójpolifosforan sodu jest także dobrym buforem w środowisku słabo zasadowym (pH 9-10).

Ogólnie znanym problemem przemysłu środków piorących jest niekorzystny wpływ fosforanów na środowisko naturalne. Z tych też przyczyn fosforany są powoli częściowo lub

całkowicie wycofywane z receptur. W Polsce, od 1 stycznia 1995 roku, obowiązuje obniżona zawartość fosforu (najwyżej 6 %) w proszkach do prania. Nie znaleziono jednak dotychczas idealnego zamiennika dla polifosforanów w środkach piorących, takiego który wykazywałby ich zalety, a nie miałby ich wad. Preferowanym i dominującym substytutem fosforanów są zeolity w połączeniu z co-wypełniaczami, takimi jak krzemiany i polikarboksylany.

### 3.1.3. Podział środków powierzchniowo czynnych

Biorąc pod uwagę dużą liczbę produkowanych na świecie różnorodnych substancji powierzchniowo czynnych, a także ich wielorakie zastosowanie można je sklasyfikować przyjmując następujące kryteria podziału:

- dysocjacja elektrolityczna,
- budowa chemiczna,
- główne funkcje użytkowe,
- właściwości fizykochemiczne,
- kierunki zastosowań,
- liczba pełnionych głównych funkcji użytkowych,
- rodzaj rozpuszczalnika, w którym substancja powierzchniowo czynna jest aktywna.

#### Podział substancji powierzchniowo czynnych ze względu na dysocjację elektrolityczną

Substancje powierzchniowo czynne dzieli się na: jonowe (anionowe, kationowe, amfolytyczne) i niejonowe.

##### 1) jonowe

- anionowe

Zawierają co najmniej jedną grupę funkcyjną i ulegają dysocjacji w roztworze wodnym z utworzeniem ujemnie naładowanych jonów, stanowiących o aktywności powierzchniowej. Najważniejszymi związkami w tej grupie są alkilobenzenosulfonian sodu, który wykazuje dobrą zdolność usuwania brudu z materiałów włókienniczych i twardych powierzchni, oraz siarczany alkoholi tłuszczowych, które odznaczają się dobrą rozpuszczalnością, odpornością na niskie temperatury i są dobrze znoszone przez skórę.

- kationowe

Zawierają co najmniej jedną grupę funkcyjną i ulegają dysocjacji w roztworze wodnym z utworzeniem dodatnio naładowanych jonów, stanowiących o aktywności powierzchniowej. Najważniejszymi związkami w tej grupie są pochodne amin tłuszczowych, które wykazują zdolność zwilżania, emulgowania, dyspergowania (głównie dzięki obecności takich grup, jak sulfonowa, siarczanowa, hydroksylowa). Również duże znaczenie ma ich substancywność (zdolność przechodzenia z roztworu na powierzchnię materiału), w wyniku czego związki te działają hydrofobizująco, zmiękczejaco i antystatycznie.

- amfolytyczne

Cząsteczki zawierają dwie grupy funkcyjne, które zależnie od rodzaju środowiska mogą ulegać jonizacji w roztworze wodnym, dając substancję powierzchniowo czynną o właściwościach anionowych lub kationowych. Są to właściwości analogiczne do właściwości substancji amfoterycznych. Najważniejszymi związkami w tej grupie są polipeptydy (produkty hydrolizy białek naturalnych), które stosuje się w włókienn-

nictwie jako środki pomocnicze, chroniące włókna zwierzęce podczas farbowania lub bielenia z użyciem nadtlenu.

## 2) niejonowe

Nie dysocjują w roztworach wodnych, a rozpuszczalność tych związków w wodzie jest wynikiem obecności w ich cząsteczkach grup funkcyjnych oddziałujących z cząsteczkami wody. Przewiduje się, że w przyszłości właśnie związki niejonowe będą miały największe znaczenie, ponieważ można je łatwo wprowadzić do płynów piorących, mają lepszą odporność na działanie jonów zawartych w wodzie twardej, lepiej piorą syntetyki i wyroby z włókien mieszanych, nadają się szczególnie do proszków skoncentrowanych oraz do prania w niższych temperaturach.

## Podział substancji powierzchniowo czynnych ze względu na budowę chemiczną

Pod względem budowy chemicznej substancje powierzchniowo czynne również dzielą się na grupy: anionowe, kationowe, amfolityczne i niejonowe.

### 1. Do substancji powierzchniowo czynnych anionowych zalicza się:

- środki anionowe karboksylowane: mydła potasowe, sodowe i aminowe,
- oleje i tłuszcze siarczanowane,
- produkty kondensacji kwasów tłuszczowych: estry siarkowe kwasów tłuszczowych – estryfikowanych niższymi alkoholami, jedno-wodorotlenowymi i wielo-wodorotlenowymi, amidy sulfonowane i siarczanowane,
- pochodne kwasów dwukarboksylowych (bursztynowego i ftalowego),
- alkilowe siarczany pierwszorzędowe i drugorzędowe,
- sulfoniany alkilowe i alkiloarylowe oraz sulfoniany z ropy naftowej,
- siarczanowane produkty polioksyetylenowane,
- środki anionowe z innych niż wodna grupy rozpuszczalnikowej.

### 2. Do kationowych substancji powierzchniowo czynnych zalicza się:

- aminy,
- sole i zasady zawierające czwartorzędowy atom azotu,
- sole sulfoniowe,
- sole fosfoniowe.

### 3. Do substancji powierzchniowo czynnych amfolitycznych zalicza się:

- polipetydy,
- związki typu betain o właściwościach bakteriobójczych i antyelektrostatycznych,
- inne typy środków amfolitycznych.

### 4. Do niejonowych substancji powierzchniowo czynnych zalicza się:

- naturalne środki niejonowe – saponiny (rozpuszczalne glikozydy), które charakteryzują się dużą zdolnością emulgującą, działają jako koloidy ochronne,
- estry kwasów tłuszczowych z alkoholami jedno- i wielo-wodorotlenowymi
- produkty oksyetylenowane, które stanowią najważniejszą grupę środków niejonowych, gdyż charakteryzują się małą wartością krytycznego stężenia micelowania, co powoduje, że zużycie środków niejonowych zmniejsza się znacznie w stosunku do zużycia innych substancji powierzchniowo czynnych,
- produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z aminoalkoholami,
- inne typy środków niejonowych.

## **Podział substancji powierzchniowo czynnych ze względu na główne funkcje użytkowe**

- monofunkcyjne, dominuje tu cecha związana z aktywnością powierzchniową związku powierzchniowo czynnego,
- wielofunkcyjne, spełniają jednocześnie inną ważną funkcję z punktu widzenia właściwości użytkowych, należą do nich, między innymi, związki myjąco-odkażające, myjąco-odkażająco-antyelektrostatyczne.

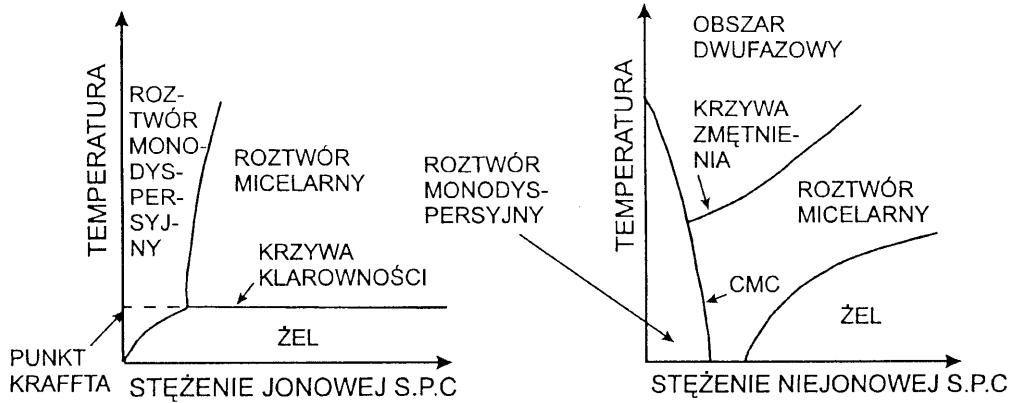
## **Podział substancji powierzchniowo czynnych pod względem ich właściwości fizykochemicznych i kierunków zastosowań**

- piorące, mające szerokie zastosowanie w gospodarstwie domowym, pralniach usługowych, zakładowych i szpitalnych,
- myjące, o szerokim zastosowaniu w gospodarstwie domowym (mycie naczyń, powierzchni), środki do utrzymania higieny osobistej (szampony, płyny do kąpieli),
- myjąco-czyszczące, stosowane do usuwania zabrudzeń wymagających większego nakładu energii (tarcia, szorowania),
- myjąco-odkażające i odkażające, stosowane, między innymi, w przemyśle spożywczym,
- flotacyjne i pianotwórcze, zastosowanie w górnictwie i przetwórstwie minerałów,
- emulgujące, wykorzystywane w przemyśle włókienniczym, skórzanym i futrzarskim, spożywczym, naftowym, kosmetycznym, w metalurgii i farmacji,
- dyspergujące, stosowane w przemyśle włókienniczym, garbarstwie oraz przy produkcji farb i lakierów,
- zwilżające, używane w przemyśle włókienniczym, skórzanym i futrzarskim i górnictwie,
- antyelektrostatyczne, stosowane głównie w przemyśle włókien sztucznych i syntetycznych.

### **3.1.4. Właściwości fizykochemiczne środków powierzchniowo czynnych i mechanizm prania**

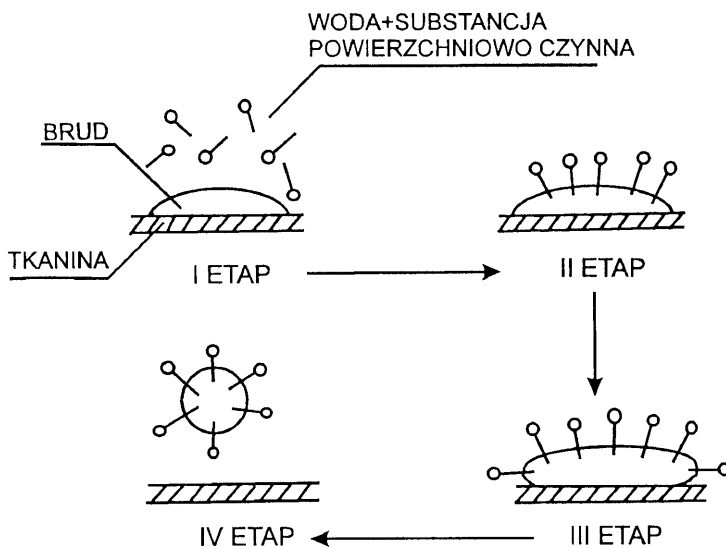
Charakterystyczną cechą budowy środków powierzchniowo czynnych jest znacznie większa długość cząsteczek niż ich przekrój poprzeczny. Zawierają one zazwyczaj dwa elementy strukturalne, umieszczone biegunowo po przeciwnych stronach cząsteczki – hydrofilową grupę polarną i hydrofobową grupę węglowodorową. Cząsteczki takie, wskutek zjawiska adsorpcji, gromadzą się na granicy faz i orientują prostopadle do powierzchni granicznej elementem hydrofilowym (przyciąganym przez wodę) ku fazie wodnej, a elementem hydrofobowym (odpychanym przez wodę) na zewnątrz, tworząc zorientowaną warstwę adsorpcyjną. Obok zjawiska adsorpcji w roztworze substancji powierzchniowo czynnej może zachodzić zjawisko micelowania. Gdy stężenie substancji powierzchniowo czynnej w roztworze jest małe, to mamy do czynienia z roztworem monodispersyjnym (substancja powierzchniowo czynna występuje w roztworze w postaci monomerów). Gdy zwiększamy stężenie, wówczas, powyżej pewnego stężenia (CMC – krytyczne stężenie micelowania), wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych, bardziej korzystnie energetycznie jest tworzenie przez cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej większych i bardziej uporządkowanych skupisk zwanych micelami. W miceli części hydrofobowe cząstek łączą się ze sobą, aby mieć jak najmniejszą powierzchnię styku z fazą wodną. W określonych temperaturach i stężeniach, asocjujące za pomocą sił Van der Waalsa

cząsteczki środków powierzchniowo czynnych, tworzą micelle o wymiarach koloidalnych (zol). Zjawisko powiększania się miceli koloidalnych (a więc zmniejszania się stopnia dyspersji), najczęściej na skutek zlepiania się (aglomeracji), nazywane jest koagulacją zoli. Dla środków powierzchniowo czynnych temperatura, w której środek powierzchniowo czynny staje się rozpuszczalny w wodzie w postaci przezroczystego i płynnego roztworu, nazywana jest punktem Kraffta. Stany środków powierzchniowo czynnych w wodzie i wykresy równowagowe, zależne od temperatury i stężenia, pokazuje rysunek 3.1.2.



Rysunek 3.1.2. Schematyczne wykresy fazowe układów: substancja powierzchniowo czynna (S.P.C.) / woda; CMC - krytyczne stężenie micelowania

Środki powierzchniowo czynne gromadzą się na powierzchni granicznej tylko wtedy, gdy towarzyszy temu zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody w kąpeli piorącej ułatwia zwilżanie powierzchni ciała stałego i przenikanie roztworu piorącego do nierówności powierzchni fazy stałej. Cząsteczki środka powierzchniowo czynnego gromadzą się wówczas na granicy faz roztwór – warstwa brudu, kierując część hydrofobową ku brudowi i część hydrofilową ku wodzie. Powoduje to zmniejszenie kąta zwilżania (kąta granicznego między warstwą brudu i podłoża) i kurczenie się warstewki brudu przyczepionej do włókna lub innej powierzchni. Warstewka brudu w postaci kropelki otoczonej cząsteczkami środka powierzchniowo czynnego może być już w tej postaci zemulgowana i następnie odprowadzana z kąpielą piorącą (rysunek 3.1.3).



Rysunek 3.1.3. Odrywanie brudu przez roztwór środka piorącego



Na etapie badań wytwarzania i stosowania środków powierzchniowo czynnych wspólnym celem chemików jest poszukiwanie zależności między strukturą tych związków a makroskopowymi właściwościami substancji i ich roztworów, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu praktycznego. Korelacje między niektórymi właściwościami użytkowymi a wielkościami fizykochemicznymi przedstawia tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1. Zależności między właściwościami fizykochemicznymi a użytkowymi środków powierzchniowo czynnych

| Wielkość fizykochemiczna                                                                                                                      | Wpływ na właściwości użytkowe                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Napięcie powierzchniowe (ciecz/gaz)<br>Napięcie międzyfazowe (ciecz/ciecz)<br>Kąt zwilżania (ciecz/ciało stałe)<br>Potencjał $\xi$<br>Lepkość | Pienienie, zwilżanie<br>Pranie, emulgowanie<br>Mycie powierzchni twardych<br>Pranie, flotacja<br>Żelowanie, zagęszczanie |

### 3.1.5. Mydło i jego rodzaje

Mydło, będące alkaliczną solą kwasów tłuszczowych zawierających 12-18 atomów węgla w łańcuchu, jest najtańszym środkiem powierzchniowo czynnym. Produkty zbliżone do mydła wytwarzano już w najdawniejszych czasach i służyły one nie tylko do usuwania brudu, lecz także do celów kosmetycznych i leczniczych. Jednak dopiero w XIX wieku zaczęto poważniej zajmować się możliwością zastąpienia mydła lepszymi produktami, otrzymywanymi na drodze syntetycznej.

Nazwa mydło, jak już wcześniej wspomniano, obejmuje przede wszystkim sole sodowe i potasowe wyższych kwasów tłuszczowych. Mydłami również nazywane są sole kwasów żywniczych i naftenowych, a także inne sole powyższych kwasów, jak na przykład: amonowe, wapniowe, glinowe i inne.

Zaletami mydeł są: zdolność prania włókien celulozowych, łatwość wypłukiwania, zdolność dyspergowania, trwałość piany, słabe działanie odtłuszczające w stosunku do skóry. Do ich wad należy zaliczyć: małą odporność na działanie kwasów, dużą zasadowość hydrolytyczną oraz wrażliwość na obecność w wodzie soli metali ciężkich i alkalicznych, głównie wapnia i magnezu.

Właściwości piorące i czyszczące mydła zależą od budowy chemicznej i od sumy związanych z nią właściwości fizykochemicznych. Właściwość pienienia roztworów środków piorących nie ma zasadniczego wpływu na ich wartość piorącą. Ułatwia jedynie odprowadzenie brudu z kąpieli piorącej na powierzchnię i wskazuje na wyczerpywanie się środka pieniącego w kąpieli.

Mydła w wodnych roztworach ulegają hydrolizie, dodatek 40 % alkoholu zapobiega jej. Mydła otrzymane ze stałych kwasów tłuszczowych rozpuszczają się klarownie w gorącej wodzie, a z ciekłych – również i w zimnej. Mydła wapniowe, cynkowe, glinowe nie rozpuszczają się w wodzie, lecz rozpuszczają się w olejach, a otrzymane z nienasyconych kwasów również w rozpuszczalnikach, takich jak eter czy benzyna.

Liczne gatunki mydeł znajdują rozległe zastosowanie w użytku domowym oraz w przemyśle. Gatunek mydła zależy od użytych surowców, sposobu ich przerobu oraz od dodatku obcych składników. Zależnie od roztworu zasady stosowanej do zmydlania (w pewnej mierze także od użytego tłuszczu lub oleju) można podzielić mydła na: **twarde – sodowe** i **miękkie – potasowe** (są też gatunki zawierające jednocześnie sód i potas).

Odpowiednio do sposobu wytwarzania mydła dzieli się na: mydła klejowe, rdzeniowe (ziarniste) i półrdzeniowe.

**Mydła klejowe** otrzymuje się przez gotowanie tłuszczu z ługiem bądź przez mieszanie „na zimno”. Zawierają one glicerynę, wodę, nadmiar ługu, zanieczyszczenia, szkło wodne i rzadziej dodawane środki obciążające, na przykład skrobię, a nawet glinę. Masa ta po ostygnięciu twardnieje. Jako surowiec podstawowy stosuje się, tak zwany tłuszcz „klejowy” (olej kokosowy lub z ziaren palmowych), co pozwala na wytwarzanie mydeł klejowych, zawierających bardzo duże ilości wody i środków obciążających. Skład twardego mydła klejowego waha się w szerokich granicach, od zawierających powyżej 60 % kwasów tłuszczowych do słabych jakościowo, zawierających kilkanaście procent kwasów tłuszczowych, duże ilości żywicy, wody i środków obciążających. Do mydeł klejowych należą także miękkie, maziste mydła potasowe. Otrzymuje się je z olejów roślinnych, zwykle z oleju lnianego lub sojowego, czasami z tranu. Oleje te zmydla się przez gotowanie z wodorotlenkiem potasu. W celu osiągnięcia odpowiedniej konsystencji dodaje się węglanu potasu. Zawartość kwasów tłuszczowych wynosi więcej niż 40 %, natomiast kwasów żywicznych i obciążeń mydła te nie powinny zawierać wcale. Zaletą tych mydeł jest ich łatwa rozpuszczalność w zimnej wodzie.

**Mydła rdzeniowe** otrzymuje się przez oddzielenie właściwego mydła od gliceryny, nadmiaru ługu i zanieczyszczeń za pomocą wysalania (wytrącania) z roztworu z użyciem soli (zwykle chlorku sodu). Przyrządza się je za pomocą zmydlenia ługiem tłuszczów obojętnych lub kwasów tłuszczowych. Mydło rdzeniowe o zapachu naturalnym powinno pnieć się jak maziste. Zawartość kwasów tłuszczowych powinna być nie mniejsza niż 63 %, natomiast środków obciążających, takich jak szkło wodne, boraks, glina, nie powinno zawierać wcale.

**Mydła półrdzeniowe** otrzymuje się w ten sposób, że podczas zmydlenia dodaje się taką ilość elektrolitu, która na gorąco nie wystarcza do wysolenia, lecz podczas stygnięcia zaczyna się częściowe wysalanie. Zgęstniała masa nie może już się rozwarstwić i obie fazy mydła rdzeniowego i klejowego pozostają zmieszane ze sobą, tworząc gotowy wyrób o wyglądzie „marmurowym”. Jako elektrolit wysalający stosuje się szkło wodne, sodę lub chlorek sodu. Mydła te zawierają więc pewne ilości substancji obciążających.

Warto jeszcze wspomnieć o **mydle toaletowym**, które przyrządza się różnymi sposobami z najlepszych surowców (tłuszcz zwierzęcy i olej kokosowy). Nie powinny one zawierać wolnego ługu, nie zmydłonego tłuszczu i większych ilości chlorku sodu. Dodatkowo zawierają one zwykle barwniki, środki zapachowe, glicerynę, lanolinę, przezroczyste mydła zawierają spirytus lub cukier. W mydłach medycznych spotyka się środki odkażające i lecznicze.

Dla oceny jakości mydła istnieją specjalne metody oznaczania jego zdolności do prania, tworzenia piany, szkodliwego działania na włókna, wydajności, zachowania się podczas przechowywania. Na przykład niepożądana jest obecność niezmydłonego tłuszczu, a także wolnych kwasów tłuszczowych, wpływających na pojawianie się zjełczałego zapachu mydła. Dużą uwagę zwraca się również na obecność i ilość szkodliwego wodorotlenku sodu oraz środków obciążających.

Przykładowe rodzaje mydeł, ich skład, właściwości oraz surowce tłuszczowe przedstawiono w tabelach 3.1.2. i 3.1.3.

Tabela 3.1.2. Grupy surowców tłuszczowych stosowanych w produkcji mydeł

| Grupa                                              | Tłuszcze i oleje                                                                               |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I – kwasu laurynowego                              | kokosowy, palmowy                                                                              |
| II – pochodzenia zwierzęcego                       | łój kostny, smalec utylizacyjny                                                                |
| III – kwasu olejowego i linolowego                 | bawełniany, konopny, makowy, oliwkowy, arachidowy, z orzeszków ziemnych, sojowy, słonecznikowy |
| IV – kwasu erukowego                               | gorczyczne, rzepakowe, nepikowe                                                                |
| V – kwasu linolenowego                             | Lniany                                                                                         |
| VI – tłuszcze pochodzące z ryb i zwierząt morskich | oleje, tran                                                                                    |
| VII – hydroksykwasów                               | Rycynowy                                                                                       |
| VIII – kwasów utwardzanych                         | tran, tłuszcze zwierzęce                                                                       |

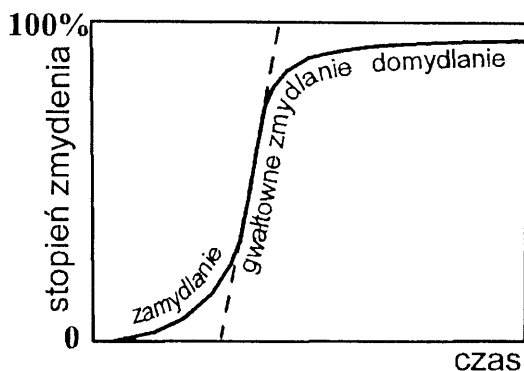
### 3.1.6. Produkcja mydła

Do produkcji mydeł stosuje się wolne kwasy tłuszczowe oraz kwasy porafinacyjne olejów jadalnych i kwasy syntetyczne. Ze względu na swoisty zapach syntetycznych kwasów stosuje się je w ilości nie przekraczającej 25 % osnowy mydła. W zależności od rodzaju mydła poza osnową (sumą składników tłuszczowych) mydła zawierają również:

- substancje zastępujące surowiec tłuszczowy, na przykład kwasy żywiczne w postaci kalafonii i oleju talowego, kwasy naftenowe oraz pochodne cyklopentanu,
- surowce pomocnicze, jak na przykład skrobia, tyloza (ester metylowy celulozy), sole sodowe kwasów ligninosulfonowych (otrzymywane z odpadowych ługów siarczynowych),
- wypełniacze, na przykład cukier, gliceryna, alkohol, lanolina,
- kompozycje zapachowe, barwniki,
- środki antyseptyczne.

Do podstawowych surowców nieorganicznych do produkcji mydła zaliczamy: wodorotlenek sodu lub potasu, węglan sodu kalcynowany i krystaliczny oraz chlorek sodu.

Proces zmydlania tłuszczu, zwany warzeniem mydła, początkowo przebiega powoli. Po zmydleniu 20 % tłuszczu następuje okres gwałtownej reakcji. Okres końcowy, domydlenia



Rysunek 3.1.4. Wykres przebiegu procesu warzenia mydła

pozostałych 5 % tłuszczu, przebiega opornie i wymaga długotrwałego gotowania. Początkowy, powolny przebieg procesu tłumaczy się małą powierzchnią styku tłuszczu z ługiem, czyli dwóch ciekłych faz nie mieszających się ze sobą. W miarę hydrolitycznego rozczepienia obojętnego tłuszczu powstaje mydło, które odgrywa rolę czynnika emulgującego tłuszcz w fazie wodnej, wskutek czego zwiększa się powierzchnia zetknięcia obu faz i szybkość zmydlania wzrasta. Przebieg procesu warzenia mydła przedstawia rysunek 3.1.4

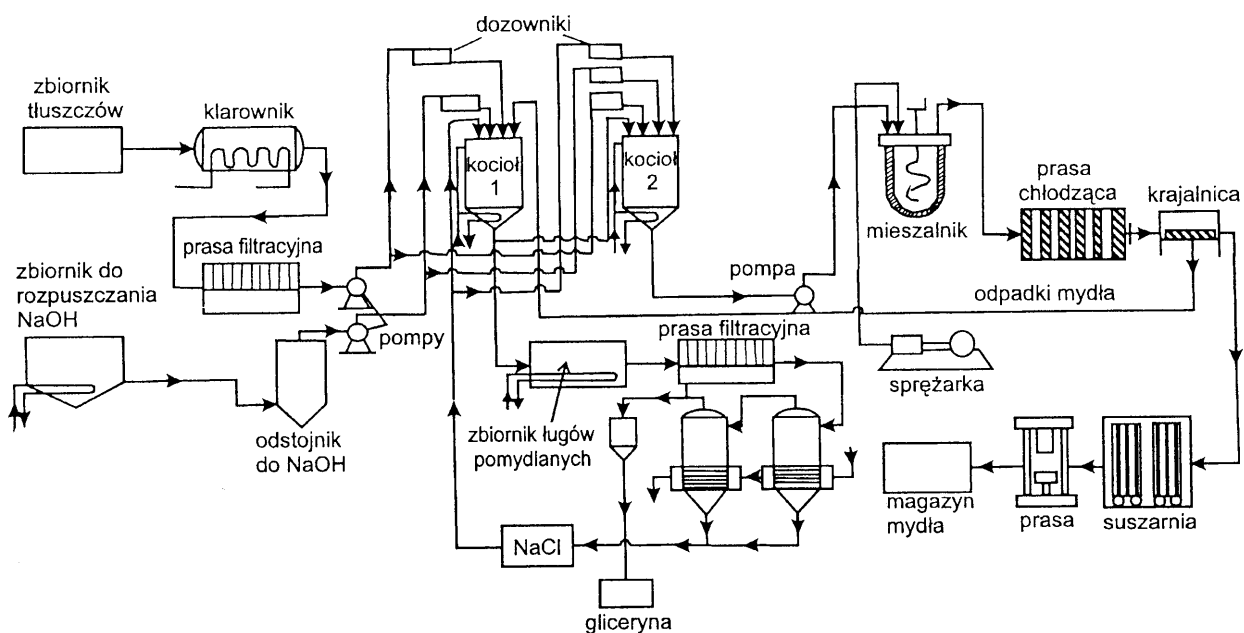
Tabela 3.1.3. Rodzaje mydeł, ich skład, właściwości oraz podstawowe surowce

| Rodzaj mydła                                           | Charakterystyka mydła                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Wygląd i konsystencja                                                                 | Surowce podstawowe                                                                                                |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| rdzeniowe (gospodarcze i I gat.)                       | 63% zmydlonych kwasów tłuszczowych. Zawartość kwasów żywiczych w stosunku do kwasów tłuszczowych 10-15%. 2% substancji niezmydlonych. Alkalia związane: 6% (Na <sub>2</sub> O). Alkalia niezwiązane: 0,2% (NaOH). Środki obciążające i wypełniające: NaCl. Woda i substancje lotne w 105°C: 34%.                             | jasnożółte, twarde, suche, nielepkie, zapach łagodny, bez nalotu                      | tłuszcze: grupy II i utwardzone z dodatkiem tłuszczu grupy I; kalafonia, NaOH                                     |
| rdzeniowo-żywiczne (gospodarcze II gat.)               | 63% zmydlonych kwasów tłuszczowych. Zawartość kwasów żywiczych w stosunku do kwasów tłuszczowych 25%. 2% substancji niezmydlonych. Alkalia związane: 6% (Na <sub>2</sub> O). Alkalia niezwiązane: 0,5% (NaOH). Środki obciążające i wypełniające: NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Woda i subst. lotne w 105°C: 34%. | jw.                                                                                   | jw.                                                                                                               |
| marsylskie właściwe                                    | 60 – 68 % zmydlonych kwasów tłuszczowych.<br>Zawartość wody i substancji lotnych w 105°C: 16-25%.                                                                                                                                                                                                                            | jasnozielone lub marmurkowane, twarde, kruche                                         | olej oliwkowy, NaOH                                                                                               |
| klejowe (gospodarcze)                                  | 10 – 60 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Zawartość kwasów żywiczych w stosunku do kwasów tłuszczowych 15-20%. 2% substancji niezmydlonych. Alkalia związane: 7% (Na <sub>2</sub> O). Alkalia niezwiązane: 0,5% (NaOH). Środki obciążające i wypełniające: szkło wodne, boraks, sól. Woda i substancje lotne w 105°C: 40%    | jak rdzeniowe                                                                         | tłuszcze grupy II lub utwardzone z dodatkiem tłuszczu grupy I, kalafonia, NaOH                                    |
| półrdzeniowe marmurkowane (mieszane rdzeniowo-klejowe) | 46 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Zawartość kwasów żywiczych w stosunku do kwasów tłuszczowych 15%. 2% substancji niezmydlonych. Alkalia związane: 5% (Na <sub>2</sub> O). Środki obciążające i wypełniające: szkło wodne, węglany, sól. Woda i substancje lotne w 105°C: 35%.                                            | jak rdzeniowe ze smugami (barwionymi)                                                 | jw.                                                                                                               |
| marynarskie (klejowe)                                  | 50 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Alkalia niezwiązane: 0,5% (NaOH). Środki obciążające i wypełniające: szkło wodne, węglany, sól. Woda i substancje lotne w 105°C: 55%.                                                                                                                                                   | jasne, zapach łagodny, twarde                                                         | olej kokosowy, NaOH                                                                                               |
| Toaletowe (zwykłe)                                     | 75 – 83 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. 3 - 10% środków przetłuszczających. Alkalia związane: 9% (Na <sub>2</sub> O). Alkalia niezwiązane: 0,04% (NaOH). Woda i substancje lotne w 105°C: 8%.                                                                                                                              | Bezbarwne, jasne barwione, jednolite bez uwarstwień i pęknięć, przyjemny zapach       | najwyższe gatunki tłuszczów grupy II, utwardzanych i grupy I. NaOH lub NaOH + KOH, barwniki, kompozycja zapachowa |
| toaletowe (plywające)                                  | 63 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Alkalia związane: 8% (Na <sub>2</sub> O). Alkalia niezwiązane: 0,04% (NaOH). Woda i substancje lotne w 105°C: 28%.                                                                                                                                                                      | jw., ciężar właściwy 0,922                                                            | jw.                                                                                                               |
| toaletowe (przezroczyste)                              | osnowa tłuszczowa z dodatkami: oleju rycynowego i cukru, lub oleju rycynowego, cukru i gliceryny, lub alkoholu i gliceryny                                                                                                                                                                                                   | jasne, twarde, zapach łagodny nie ulegający zmianom, szybko powstająca i obfita piana | jw.,<br>NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O                                                |
| toaletowe do golenia potasowo-sodowe                   | 68 – 74 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Alkalia związane: 9% (Na <sub>2</sub> O). Woda i substancje lotne w 105°C: 8%.                                                                                                                                                                                                     |                                                                                       | najwyższe gatunki łożu, olein kokosu, NaOH i KOH, kompozycja zapachowa                                            |

Tabela 3.1.3. Rodzaje mydeł, ich skład, właściwości oraz podstawowe surowce, c.d.

| Rodzaj mydła                   | Charakterystyka mydła                                                                                                                                                                                                     | Wygląd i konsystencja                                                                                                        | Surowce podstawowe                                                                      |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| toaletowe,<br>pasty do golemia | 6 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Środki obciążające i wypełniające: gliceryna i inne. Woda i substancje lotne w 105°C: 70%.                                                                                            | bezbabarwe, konsystencja mazista                                                                                             | kwas stearynowy, gliceryna, boraks, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| toaletowe (płynne)             | Alkalia niezwiązane: 0,05% (KOH).<br>Środki obciążające i wypełniające: NaCl                                                                                                                                              | klarowny roztwór 20%-owy mydła potasowego lub potasowo-sodowego, tłuszczów roślinnych. Zapach łagodny, szybka i obfita piana |                                                                                         |
| maziste szare                  | 40% zmydlonych kwasów tłuszczowych. Alkalia związane: 5% ( $\text{K}_2\text{O}$ ).<br>Alkalia niezwiązane: 1% (KOH). Środki obciążające i wypełniające: węglany. Woda i substancje lotne w 105°C: 55%.                    | żółte do jasnobrunatnego, zielonawo jednolite                                                                                | tłuszcze grupy III i V, KOH, szkło wodne potasowe                                       |
| maziste szare (wypełnione)     | 38 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Zawartość kwasów żywicznych w stosunku do kwasów tłuszczowych 10%. Środki obciążające i wypełniające: szkło wodne potasowe, krochmal.                                                | gęstomaziste, przezroczyste, zapach nie odrażający                                                                           | tłuszcze grupy VI, rzadko stosowane z powodu zapachu                                    |
| włókiennicze maziste           | 44 % zmydlonych kwasów tłuszczowych. Alkalia związane: 8,3% ( $\text{K}_2\text{O}$ ).<br>Alkalia niezwiązane: 0,5% (KOH).<br>Woda i substancje lotne w 105°C: 47,2% (gliceryna).                                          | najwyższy gatunek dla odtuszczania wełny                                                                                     | olej oliwkowy                                                                           |
| twarde                         | 60-64% zmydlonych kwasów tłuszczowych. 0,4% substancji niezmydlonych. Alkalia związane: 7,1-7,8% ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Woda i substancje lotne w 105°C: 25-30%.                                                      | bezbabarwe do jasnobrunatnej, twarde, bez nalotu, obfity pieniąż                                                             | oleina                                                                                  |
| lecnicze                       | Normy toaletowych z dodatkiem środków leczniczych lub dezynfekcyjnych                                                                                                                                                     |                                                                                                                              |                                                                                         |
| medyczne                       | Normy rdzeniowych przygotowywane według specjalnej receptury                                                                                                                                                              |                                                                                                                              |                                                                                         |
| heksalinowe twarde             | rdzeniowe – sodowe z zawartością 10 – 20% cykloheksanolu                                                                                                                                                                  |                                                                                                                              |                                                                                         |
| heksalinowe maziste            | 6 cz. cykloheksanolu, 5 cz. oleiny, 2 cz. KOH 50%, 4 cz. wody, $\text{NH}_4\text{OH}$                                                                                                                                     |                                                                                                                              |                                                                                         |
| naftenowe                      | 51 % kw. naftenowych, alkalia całkowite 14% (NaOH),<br>alkalia związane 9%, alkalia wolne 2%;<br>27 % kw. naftenowych, alkalia całkowite 18% (NaOH),<br>alkalia niezmydlone 4,5%<br>Woda i substancje lotne w 105°C: 48%. | zapach terpenowy, odporne na obecność wapnia, bardzo dobre właściwości piorące                                               |                                                                                         |
|                                |                                                                                                                                                                                                                           | maziste, zapach odrażający                                                                                                   |                                                                                         |

Przy odpowiednim stężeniu ługu w masie zmydlanie przebiega bez tworzenia się jasnych, nieprzezroczystych grudek ścisłego mydła. Po dodaniu około 20 % całkowitej ilości ługu następuje charakterystyczna zmiana w wyglądzie masy. Początkowo matowa, o jasnej barwie, emulsja ciemnieje i staje się przezroczysta. Następuje związanie (sklejenie) masy. Stężenie dopływającego ługu można zwiększyć i jego ilość kontrolować na podstawie wyglądu masy mydlanej. Każdorazowy dodatek ługu wywołuje miejscowe rozjaśnienia i szybko zanikające rozsalenie masy. Nadmierny dopływ ługu może spowodować przedwczesne rozsolenie się całej masy, a jednocześnie – gwałtowne wydzielenie się ciepła reakcji, odprowadzanego przez parę wodną, powoduje podnoszenie się masy i może doprowadzić nawet do wyrzucenia zawartości z naczynia. Niedomiar ługu powoduje powstanie ciemnych grud zgęstniałego mydła, zawierających nie zmydlony tłuszcz, albo równomierne gęstnienie całości masy. W okresie gwałtownego zmydlania proces wykazuje prawie stałą szybkość, po czym przechodzi w długotrwały okres domydlania. Przyczyną powolnego domydlania jest zmniejszenie się stężeń reagujących składników i duża lepkość ośrodka. Zmydlanie tłuszczu jest zakończone, gdy w zawartości naczynia znajduje się około 50 % kwasów tłuszczowych i około 0,2–0,3 % wolnego ługu. W tym momencie można przystąpić do wysalania, czyli produkcji mydła rdzeniowego poprzez dodatek do wrzącej masy mydlanej stężonego roztworu NaCl lub stałego NaCl zwilżonego wodą. Schemat wytwarzania mydła rdzeniowego przedstawia rysunek 3.1.5.

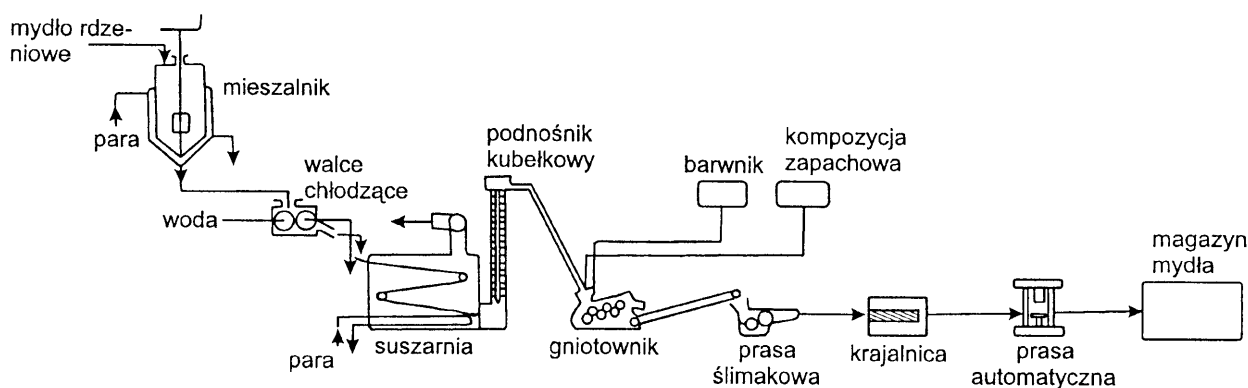


Rysunek 3.1.5. Schemat wytwarzania mydła rdzeniowego

Na rysunku 3.1.6 przedstawiony został schemat produkcji mydeł toaletowych. Sposób postępowania, do momentu otrzymania mydła rdzeniowego (podstawowego), nie różni się od podanego wcześniej. Do osnowy mydlanej dobiera się surowce o jak najwyższej jakości i dąży się do tego, aby mydło podstawowe zawierało możliwie najmniejszą zawartość ługu.

### 3.1.7. Biodegradacja środków powierzchniowo czynnych

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 9.09.1998r. (Dz.U. Nr 122, poz. 801) o detergentach ustala, że stopień biodegradacji substancji powierzchniowo czynnych wchodzących w skład środków do prania i mycia musi wynosić co najmniej 80 %. Stopień biodegradacji określa się za pomocą próby laboratoryjnej, stosując osad czynny w warunkach zbliżonych



Rysunek 3.1.6. Schemat wytwarzania mydła toaletowego

do warunków występujących w praktyce oczyszczania ścieków. Przewidzianymi przez ustawę testami określa się między innymi biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) i chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). BZT jest „miarą” zużycia tlenu na utlenianie zanieczyszczeń w wodzie i ściekach przy udziale mikroorganizmów, a ChZT – w reakcji chemicznego utleniania.

Oprócz podatności na biodegradację dużą uwagę przywiązuje się do toksyczności środków powierzchniowo czynnych w stosunku do ryb. Wiadomo, że ryby nie znoszą zmniejszenia napięcia powierzchniowego wody poniżej  $5 \cdot 10^{-2}$  N/m – poniżej tej wartości pęcznieje i rozpada się nabłonek oddechowy skrzel, co powoduje śmierć ryb. Natomiast nawet znaczne ilości detergentów nie powodują uszkodzenia żołądka i przewodu pokarmowego ryb.

Na środowisko naturalne wpływają także fosforany (szczególnie trójpolifosforan sodowy) zawarte w środkach piorących. Fosforany sprzyjają eutrofizacji wód stojących i wolno płynących, powodując nadmierny przyrost wodorostów i zmniejszając zawartość tlenu w wodzie oraz wpływając na życie innych organizmów wodnych. Zagadnienie szkodliwości fosforanów w środkach piorących nie zostało jednak jednoznacznie wyjaśnione. Istnieją opinie, że należy raczej usuwać fosforany ze ścieków, niż eliminować je ze środków piorących. Znane są wyniki badań, w których równie szkodliwe dla środowiska naturalnego okazały się środki piorące bezfosforanowe, gdyż stwierdzono, że na eutrofizację wpływają także inne, oprócz fosforanów, czynniki.

### 3.1.8. Opis ćwiczenia

#### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie w podstawowe zagadnienia związane z produkcją mydła. Praktyczne otrzymywanie mydła oraz oznaczanie liczby zmydlania wyjściowych surowców umożliwiają ocenę trudności występujących w czasie produkcji, a jednocześnie uświadamiają niezbędną kontrolę analityczną w procesie produkcyjnym.

#### Zadania

1. Otrzymać mydło klejowe z tłuszczu roślinnego lub zwierzęcego i kalafonii o zadanej recepturą zawartości wody i stosunku surowców ulegających zmydlaniu.
2. Oznaczyć liczbę zmydlania *LZ* (patrz rozdział 5.6) i obliczyć niedomiary NaOH użytego w pierwszej fazie procesu oraz dokończyć warzenie mydła z faktycznie potrzebną ilością wodorotlenku sodu.

3. Wyznaczyć masę mydła i obliczyć procentowy uzysk otrzymanego mydła (obciążonego wodą) względem surowców zmydlanych.

### Sprzęt i odczynniki

Sprzęt: waga techniczna, łaźnia piaskowa, zlewka o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, kolba stożkowa 100 cm<sup>3</sup>, cylinder miarowy o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, szkiełko zegarkowe, łopatką drewniana, foremki.

Odczynniki: tłuszcz roślinny lub zwierzęcy, kalafonia, NaOH (pastylki), woda destylowana.

### Wykonanie ćwiczenia

Do zlewki o pojemności 500 cm<sup>3</sup> umieszczonej w łaźni piaskowej odmierzyć 350 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i rozpocząć ogrzewanie (warstwa piasku pod dnem zlewki powinna mieć grubość około 1cm, a zlewka powinna być obsypana piaskiem do wysokości poziomu wody). Następnie odważyć, na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g, 100 g tłuszczu zwierzęcego lub roślinnego oraz rozdrobnić kalafonię na proszek i odważyć, również na wadze technicznej z tą samą dokładnością, porcję 12 g. Tłuszcz i kalafonię przenieść do zlewki z wodą.

Przygotować porcję NaOH potrzebnego, w przybliżeniu, do zmydlenia tłuszczu i kalafonii. Przyjmując, że liczba zmydlenia LZ użytej kalafonii wynosi 165, odpowiada to 120 g NaOH/1 kg kalafonii, natomiast dla tłuszczu przyjmując wstępnie mniejszą niż spodziewana liczbę zmydlenia LZ = 170, a liczbie tej odpowiada 120 g NaOH/1 kg tłuszczu.

$$\begin{array}{l} \text{Stąd: } 0,012 \text{ kg kalafonii} \cdot 120 \text{ g NaOH/kg kalafonii} = 1,5 \text{ g NaOH} \\ \quad 0,100 \text{ kg tłuszczu} \cdot 120 \text{ g NaOH/kg tłuszczu} = 12,0 \text{ g NaOH} \end{array}$$

łącznie 13,5 g NaOH

Rozpuścić 13,5 g NaOH, odważonego na wadze technicznej, w 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej odmierzonej do kolby stożkowej.

Po roztopieniu tłuszczu rozpocząć zmydlenie surowców. Przygotowany roztwór NaOH należy dodawać w porcjach (od 4 do 6), utrzymując zlewkę z reagentami w stanie umiarkowanego wrzenia. Podczas zmydlenia zawartość zlewki należy mieszać drewnianą łopatką. Zmydlenie surowców kontynuuje się od 3 do 4 godzin.

Równoległe z warzeniem mydła, ale przed dodaniem ostatniej porcji roztworu NaOH, należy oznaczyć rzeczywistą liczbę zmydlenia tłuszczu (według opisu w rozdziale 5.6) i na jej podstawie obliczyć ilość NaOH faktycznie potrzebną do zmydlenia wprowadzonego tłuszczu. Wyliczoną dodatkową ilość NaOH odważyć i rozpuścić w już wcześniej przygotowanym roztworze NaOH do zmydlenia.

Warzenie mydła uważa się za zakończone, gdy całkowita ilość wprowadzonego NaOH przereaguje z użytymi surowcami i w czasie mieszania mydło spływa z łopatki w postaci cienkiej przezroczystej tafli. Po zmydleniu mydło przelać do formy. Następnego dnia lub później wydobyć zestalone mydło z formy i oznaczyć jego masę. Obliczyć wydajność przeprowadzonego procesu.

### Literatura

1. Malinowski S., Ślebodziński T., Urbański T., *Technologia chemiczna organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1958.



2. Anastasiu S., Jelescu E., *Środki powierzchniowo czynne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
3. Profic J., Planeta B., Plichowski B., Szmitgal E., *Środki powierzchniowo czynne - technologia i zastosowanie*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1959.
4. Kłopotek A., Działa G., Własiuk D., Bolińska A., Mazurkiewicz J., *Przemysł Chemiczny*, 63 (1984) 569.
5. Kłopotek A., Kikolski P., Działa G., Własiuk D., *Przemysł Chemiczny*, 63 (1984) 627.
6. Stache H., *Przemysł Chemiczny*, 63 (1984) 630.
7. Kłopotek A., Kłopotek B., *Przemysł Chemiczny*, 69 (1990) 149.
8. Różycka D., Stechman M., *Chemik*, 48 (1995) 74.

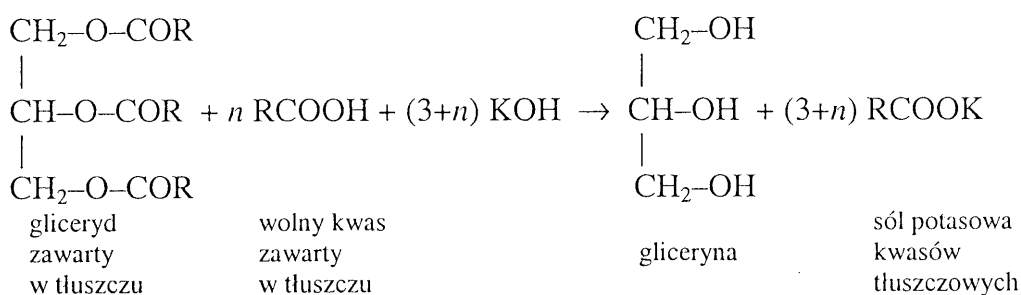
## 5.6. Oznaczanie liczby zmydlenia

### 5.6.1. Definicja liczby zmydlenia

Przeprowadzenie pełnej analizy tłuszczów w celu określenia ich składu jest bardzo kłopotliwe i długotrwałe. Toteż aby odróżnić jeden tłuszcz od drugiego, zazwyczaj oznacza się kilka liczbowych cech charakteryzujących jego właściwości fizyczne i chemiczne. Do najbardziej charakterystycznych zalicza się liczbę zmydlenia. Liczba zmydlenia stanowi także podstawę do obliczenia ilości środków zmydlających (wodorotlenku sodu lub potasu), potrzebnych do zmydlenia danej masy tłuszczu w procesie produkcyjnym, na przykład mydła.

**Liczba zmydlenia LZ** - jest to liczba miligramów wodorotlenku potasu, potrzebnego do zmydlenia 1g badanego tłuszczu oraz zobojętnienia zawartych w nim wolnych kwasów tłuszczowych.

Zmydlenie przebiega według następującej reakcji:



W tabeli 5.6.1 podano wielkości LZ charakterystyczne dla różnych tłuszczów i olejów.

Tabela 5.6.1. Wielkości LZ niektórych olejów i tłuszczów

| Rodzaj tłuszczu lub oleju       | Gęstość [kg/dm <sup>3</sup> ] | Liczba zmydlenia [mg/g] |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Olej lniany                     | 0,931 – 0,936                 | 187 – 197               |
| Olej sojowy                     | 0,922 – 0,934                 | 188 – 195               |
| Olej rzepakowy                  | 0,910 – 0,917                 | 167 – 179               |
| Tran wielorybi                  | 0,914 – 0,931                 | 170 – 202               |
| Masło krowie                    | 0,926 – 0,944                 | 218 – 245               |
| Smalec wieprzowy                | 0,914 – 0,922                 | 193 – 200               |
| Margaryna z tłuszczu kokosowego | 0,928 – 0,940                 | 246 – 271               |

Mimo iż liczba zmydlenia jest zdefiniowana jako ilość miligramów KOH na jeden gram tłuszczu, w skali technicznej i przemysłowej stosuje się jednostki pochodne, ale liczbowo równe jednostkom wynikającym z definicji LZ. I tak, w zależności od skali procesu z jakimi mamy do czynienia, można się spotkać z następującymi jednostkami liczby zmydlenia:

- analityka – mg KOH/1g tłuszczu
- laboratorium – g KOH/1kg tłuszczu
- przemysł – kg KOH/1t tłuszczu.

## 5.6.2. Opis ćwiczenia

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest oznaczenie liczby zmydlenia, której wartość jest niezbędna do obliczenia ilości wodorotlenku sodu potrzebnej przy produkcji mydła (patrz rozdział 3.1).

### Zadania

1. Wyznaczyć liczbę zmydlenia tłuszczu.
2. Obliczyć ilość KOH i NaOH potrzebną do otrzymania mydła ze 100 g tłuszczu.

### Sprzęt i odczynniki

Sprzęt: waga analityczna, kolby stożkowe 150–200 cm<sup>3</sup> z zamknięciem na szlif, chłodnica zwrotna wodna, elektryczny płaszcz grzejny, pipeta 25 cm<sup>3</sup>, biureta 50 cm<sup>3</sup>, autotransformator.

Odczynniki: tłuszcz roślinny lub zwierzęcy, 0,5M alkoholowy roztwór KOH, 0,5M roztwór HCl, roztwór fenoloftaleiny, porcelanka.

### Wykonanie ćwiczenia

1. Na wadze analitycznej odważyć w kolbie stożkowej (nie zanieczyszczając szlifu) około 1,8–2,0 g tłuszczu z dokładnością do 0,001g i dodać 25cm<sup>3</sup> 0,5M alkoholowego roztworu KOH.
2. W celu równomiernego wrzenia dodać do kolby kilka okruszyn porcelanki.
3. Kolbę z tłuszczem połączyć ze zwrotną chłodnicą wodną i umieścić w elektrycznym płaszczu grzejnym.
4. Płaszcz grzejny włączyć do sieci elektrycznej poprzez autotransformator (nastawa na autotransformatorze około 100V) i ogrzewać zawartość kolby 30 minut od momentu wrzenia.
5. Po zmydleniu tłuszczu i ochłodzeniu zawartości kolby nadmiar KOH odmiareczkować 0,5M roztworem HCl wobec fenoloftaleiny .
6. Przygotować drugą taką samą kolbę do wykonania ślepej próby. Odmierzyć do niej pipetą 25 cm<sup>3</sup> alkoholowego roztworu KOH, wrzucić porcelanki i dalej traktować tak samo jak kolbę z tłuszczem (wykonać punkty 3, 4, 5)
7. Liczbę zmydlenia obliczyć ze wzoru (jego wyprowadzenie podano w rozdziale 5.6.3):

$$LZ = \frac{28,052 \cdot (a - b)}{c}$$

gdzie:  $a$  – objętość 0,5M roztworu HCl zużyta na ślepa próbę [cm<sup>3</sup>],

$b$  – objętość 0,5M roztworu HCl zużyta na miareczkowanie nadmiaru KOH po zmydleniu tłuszczu [cm<sup>3</sup>],

$c$  – odważka tłuszczu [gramy].

### Obliczanie ilości wodorotlenku potasowego lub sodowego potrzebnego do zmydlenia określonej ilości tłuszczu

W przypadku otrzymywania mydła potasowego, ilość KOH potrzebną do zmydlenia przewidzianej ilości tłuszczu oblicza się z wyrażenia:

$$m_{g,KOH} = m_{kg,tl.} \cdot LZ_{g\ KOH/kg\ tl.} \quad [g\ KOH]$$

gdzie:  $m_{g,KOH}$  – obliczona masa KOH [gramy],  
 $m_{kg,t.}$  – masa tłuszczu [kg],  
 $LZ_{g\ KOH/kg\ t.}$  – liczba zmydlenia [g KOH/kg tłuszczu].

W przypadku otrzymywania mydła sodowego początkowo, według powyższego wzoru, wyznacza się ilość wodorotlenku potasowego  $m_{g,KOH}$ , a następnie przelicza się go na wodorotlenek sodu korzystając z proporcji:

$$\frac{m_{g,KOH}}{M_{KOH}} = \frac{m_{g,NaOH}}{M_{NaOH}}$$

gdzie:  $m_{g,KOH}$  – obliczona masa KOH [gramy],  
 $m_{g,NaOH}$  – poszukiwana masa NaOH [gramy],  
 $M_{NaOH}$  – masa molowa NaOH [g/mol],  
 $M_{KOH}$  – masa molowa KOH [g/mol].

Przekształcając i podstawiając wartości mas molowych otrzymujemy wzór pozwalający obliczyć potrzebną ilość wodorotlenku sodowego:

$$m_{g,NaOH} = m_{g,KOH} \cdot \frac{M_{NaOH}}{M_{KOH}} \quad [g]$$

$$m_{g,NaOH} = m_{g,KOH} \cdot \frac{40,005}{56,104} = m_{g,KOH} \cdot 0,71305 \quad [g]$$

$$m_{g,NaOH} = m_{kg,t.} \cdot LZ_{g,KOH/kg,t.} \cdot 0,71305 \quad [g]$$

### 5.6.3. Wyprowadzenie wzoru do obliczania liczby zmydlenia

Podczas oznaczania liczby zmydlenia  $LZ$  ilość moli KOH wprowadzona w alkoholowym roztworze do ślepej próby i do próbki z badanym tłuszczem jest taka sama, gdyż równą ilość roztworu odmierzamy tą samą pipetą (może być nie kalibrowana, na przykład 24,5 cm<sup>3</sup>). Tę ilość moli  $n_{a,KOH}$  wyznacza się miareczkując ślepą próbę kwasem solnym o znanej molowości, w tym przypadku konkretnie 0,5M. Wynosi ona:

$$n_{a,KOH} = \frac{0,5 \cdot a}{1000} \quad [\text{ilość moli KOH}]$$

gdzie: 0,5 – molowość roztworu HCl,  
 $a$  – objętość roztworu HCl w cm<sup>3</sup> użyta na miareczkowanie ślepej próby.

Miareczkowanie tym kwasem próbki z tłuszczem po jego zmydleniu pozwala wyznaczyć nadmiar wprowadzonego KOH. Wyrażony w ilości moli  $n_{b,KOH}$  nadmiar ten wynosi:

$$n_{b,KOH} = \frac{0,5 \cdot b}{1000} \quad [\text{ilość moli KOH}]$$

gdzie:  $b$  – objętość kwasu użyta na zmiareczkowanie zmydłonego tłuszczu.

Pozostała część KOH została użyta przez kwasy tłuszczowe zmydłonej próbki. Ilość tę  $n_{KOH}$  wyznacza wyrażenie:

$$n_{KOH} = n_{a,KOH} - n_{b,KOH} = \frac{0,5 \cdot (a - b)}{1000}$$

Masa KOH użyta na zmydlenie próbki  $m_{KOH}$  wynosi zatem:

$$m_{KOH} = n_{KOH} \cdot M_{KOH} = \frac{0,5 \cdot (a-b)}{1000} \cdot 56,104 \quad [\text{g}]$$

gdzie:  $M_{KOH}$  – jest masą 1 mola KOH = 56,104 g

Ponieważ (z definicji) liczbę zmydlenia podaje się jako masę KOH (w miligramach) potrzebną na zmiareczkowanie 1 g tłuszczu zatem do obliczenia liczby zmydlenia wykorzystujemy wyrażenie:

$$LZ = \frac{m_{KOH} \cdot 1000}{c} = \frac{0,5 \cdot (a-b) \cdot 56,104}{1000} \cdot \frac{1000}{c}$$

które po skróceniu przyjmuje postać :

$$LZ = \frac{28,052 \cdot (a-b)}{c} \quad [\text{mg KOH} / \text{1g tłuszczu}].$$

## Literatura

1. Łada Z., Różycki C., *Pracownia chemii analitycznej – analiza techniczna i instrumentalna*, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1990.
2. Klepaczko-Filipiak B., Łoin J., *Pracownia chemiczna – analiza techniczna*, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1994.
3. Akst M., Dmowska W., Minczewski J., Struszyński M., *Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym*, tom 6, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1958.
4. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1957.