

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Otrzymywanie kosmetycznych mydeł sodowych

Opracowanie: dr Karol Kacprzak, Wydział Chemii UAM

Mydła i detergenty należą do substancji powierzchniowo czynnych, których szczególną właściwością jest obniżanie napięcia powierzchniowego wody [1]. Jej konsekwencją jest usuwanie cząsteczek związków lipofilowych (tłuszczów z powierzchni skóry, tkanin i innych materiałów). Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych są zbudowane z części hydrofilowej, zawierającej grupy amoniowe, hydroksylowe, karboksylowe, sulfonowe lub fosforanowe oraz z części hydrofobowej, zwykle stanowiącej łańcuch alifatyczny lub alkiloaromatyczny, zawierający najczęściej od 10 do 18 atomów węgla (Rys. 1).



Część hydrofilowa

Nadająca rozpuszczalność w wodzie
Nie miesza się z tłuszczami

Grupy hydrofilowe:

-COO⁻
-OH
-(CH₂CH₂-O)_n⁻
-NR₃⁺
-SO₃⁻
-N→O

Cześć hydrofobowa

Nadająca rozpuszczalność w tłuszczach
Nie miesza się z wodą

Grupy hydrofobowe:

Łańcuchy węglowe -(CH₂)_n⁻,
n = 8-18
Pierścienie aromatyczne

Rys. 1

Mydła są solami kwasów tłuszczowych o ogólnym wzorze CH₃(CH₂)_nCOO⁻M⁺, gdzie:

n = 10 (kwas laurynowy)
n = 12 (kwas mirystynowy)
n = 14 (kwas palmitynowy)
n = 16 (kwas stearynowy)
n = 18 (kwas arachidowy)
M⁺ = kation nieorganiczny lub organiczny

Ponadto, w skład mydeł mogą wchodzić sole takich nienasyconych kwasów karboksylowych, jak oleinowy, linolowy lub linolenowy. W praktyce do produkcji mydeł nie stosuje się czystych kwasów tłuszczowych, ale naturalne oleje lub tłuszcze bądź ich mieszaniny, czyli trójglicerydy kwasów tłuszczowych, z których w procesie hydrolizy alkalicznej powstają bezpośrednio sole odpowiednich kwasów tłuszczowych. Skład i właściwości mydeł są zatem determinowane składem surowców zastosowanych do ich produkcji. Kationami w solach kwasów tłuszczowych są zwykle Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Zn⁺², Al⁺³, a także kationy amoniowe, np. HN⁺(CH₂CH₂OH)₃. Mydła rozpuszczalne (sodowe, potasowe) stosuje się jako detergenty, natomiast nierozpuszczalne mydła glinowe, magnezowe i cynkowe są składnikami pudrów kosmetycznych. Wadą mydeł jako detergentów jest ich wytrącanie w wodzie twardej, co narzuca konieczność zwiększonego ich zużycia bądź zastosowania środków zmiękczających wodę (kompleksujących kationy wapnia i magnezu). Współczesne mydła zawierają także szereg dodatków uszlachetniających (związki zmiękczające wodę, detergenty syntetyczne,

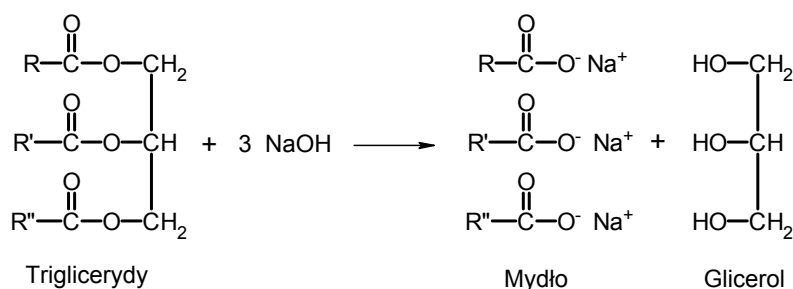
Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

substancje natłuszczające, witaminy itp.), kompozycję zapachową oraz konserwanty. Popularne mydła w płynie z punktu widzenia chemicznego w ogóle nie są mydłami gdyż zawierają wyłącznie anionowe i niejonowe (rzadziej kationowe) związki powierzchniowo czynne o innej niż sole kwasów tłuszczowych budowie.

Sztuka warzenia mydła znana była człowiekowi od czasów prehistorycznych. O ile surowce tłuszczowe czy oleje były już dostępne, w roli zasad do zmydlenia stosowano wywary ze spoielonych surowców roślinnych (np. popiół drewna bukowego, niektórych alg zawierających dużo tlenu potasu i sodu). Jednakże, dopiero opracowanie przemysłowej technologii produkcji sody (pierwszy proces przemysłowy opracowany przez Leblanca w 1791)* usprawniło znacznie proces zmydlenia. Do początków XX wieku mydło produkowane było w lokalnych mydlarniach, według tzw. procesu zimnego. Polega on na niecałkowitym zmydleniu (hydroлизie) tłuszczów w lekko podwyższonej temperaturze (40-60°C), gdzie wydzielonej gliceryny nie oddziela się, a wytworzone mydło wylewa do form i pozostawia, aby „dojrzało” (w tym czasie następuje całkowite zmydlenie). Mydła takie są stosunkowo miękkie. Według tej technologii produkowane były i są znane mydła „marsylskie”. Warto zaznaczyć, że od dłuższego czasu tradycyjne mydlarstwo przeżywa renesans, a popularność mydeł miękkich widać po liczbie specjalistycznych sklepów je oferujących oraz serwisach informacyjnych na ich temat. Współcześnie największa ilość mydła produkowana jest inną metodą, w tzw. procesie gorącym. Zmydlenie prowadzi się w wyższej temperaturze (70-90°C) do końca, a następnie wydzielone mydło oddziela od roztworu gliceryny przez wysolenie za pomocą roztworu NaCl. Po wysuszeniu, mydło w postaci płatków formuje się w kostki za pomocą pras, dodając niezbędne składniki dodatkowe. Takie mydła nazywane są twardymi (lub wysalnymi) [2].

Otrzymywanie mydeł

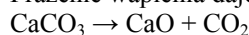
Mydło otrzymuje się przez alkaliczną hydroлизę tłuszczów, które zawierają trójglicerydy, czyli estry glicerolu z kwasami tłuszczowymi (schemat 1).



Schemat 1

* W 1861 r. E. Solvay opracował nowoczesną technologię produkcji sody z łatwo dostępnego NaCl, wapienia i amoniaku. Proces ten można zilustrować następującymi równaniami reakcji:

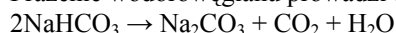
Prażenie wapienia daje CO₂ i CaO (wapno palone):



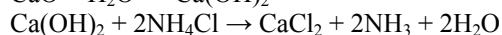
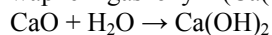
W reakcji stężonego roztworu NaCl z amoniakiem i CO₂ w specjalnej konstrukcji reaktorze wieżowym tworzy się i wytrąca wodorowęglan sodu:



Prażenie wodorowęglanu prowadzi do powstania węglanu sodu (Na₂CO₃), wody i CO₂:



Z kolei amoniak jest regenerowany w reakcji powstającego w reakcji głównej chlorku amonu (NH₄Cl) z wapnem gaszonym (Ca(OH)₂):



Proces Solvaya wyróżnia szereg zalet: amoniak jest w ciągłym obiegu, zużywane są jedynie sól kamienna i wapień, a jedynym produktem odpadowym (dość uciążliwym) jest CaCl₂. Jego zalety sprawiły, że jest do dziś podstawową technologią produkcji sody (w Polsce np. w Zakładach Sodowych w Janikowie).

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Ponieważ tłuszcze, w zależności od pochodzenia, różnią się składem kwasów tłuszczowych, mydła otrzymane z różnych tłuszczów będą różniły się składem i właściwościami chemicznymi. Odpowiednią ilość NaOH (w formie stężonego roztworu – czyli ługu) do reakcji zmydlania oblicza się znając ilość tłuszczów i olejów oraz ich liczbę kwasową. Dostępne są tablice (i elektroniczne kalkulatory *on-line*) umożliwiające obliczenie niezbędnej ilości zasady dla większości popularnych olejów i tłuszczów. W praktyce mydlarskiej stosuje się niewielki nadmiar tłuszczów (5-10%) w stosunku do NaOH aby nie pozostawić nie zobojętnionej zasady oraz wykorzystać natłuszczające działanie lipidów.

Część eksperymentalna

Uwaga! podczas pracy z gorącym i stężonym roztworem ługu (NaOH) wymagane są okulary ochronne i rękawice. Rozpuszczanie ługu prowadzić pod wyciągiem (proces egzotermiczny)

Tradycyjna procedura otrzymywania mydeł „z dojrzewaniem” – pokaz [3]

W kolbie stożkowej przygotowuje się roztwór ługu sodowego, w ilości podanej w wybranej recepturze (1). Roztwór pozostawia się do ostygnięcia do temperatury około 50°C. Następnie, w naczyniu ze stali nierdzewnej (2), zanurzonym w łaźni wodnej, umieszcza się tłuszcze stałe w ilości podanej w recepturze. Mieszając, ogrzewa się delikatnie tłuszcze do stopienia, a następnie dodaje oleje. Mieszaninę ogrzewa się do uzyskania temperatury 45°C (3), po czym przy dobrym mieszaniu (4) wlewa się ciekłym strumieniem roztwór ciepłego ługu sodowego. Energicznie mieszając utrzymuje się temperaturę 45°C, obserwując konsystencję mieszaniny. Mieszanie kontynuuje się aż do uzyskania przez mieszaninę konsystencji budyniu (5). Wówczas, przy dobrym mieszaniu, dodaje się wszystkie dodatki uszlachetniające i zapachowe, a mieszaninę wylewa do wyłożonej papierem pergaminowym formy. Formę szczelnie przykrywa się i umieszcza w suszarce o temperaturze 30-40°C, na minimum 24 godziny (6,7). Po wysuszeniu odwija się formę i sprawdza twardość produktu. Jeśli powierzchnia mydła jest miękka, pozostawia się odkrytą formę na kolejne 24 godziny. Następnie formę rozkręca się, a blok mydlany kroi w kostki ostrym, uprzednio suchym nożem. Pocięte kostki mydła wymagają 3-6 tygodni leżakowania w temperaturze pokojowej (8).

Uwagi

- (1) Do naczynia zawierającego odpowiednią ilość wody, umieszczonego w łaźni z zimną wodą, dodaje się powoli odważoną ilość stałego NaOH (*Uwaga! nie odwrotnie*). Roztwór miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia zasady. Po wsypaniu całej zawartości NaOH, temperatura mieszaniny rośnie do około 70°C, roztwór chłodzi się do temperatury około 45°C. Jeżeli ług ostygnie za bardzo, należy podgrzać go do temperatury 45°C, wkładając naczynie do gorącej łaźni wodnej.
- (2) Można użyć emaliowanego garnka.
- (3) Przy łączeniu fazy wodnej i olejowej ważne jest, aby obie fazy miały tę samą lub bardzo zbliżoną temperaturę (ok. 45°C). Faza wodna może być nieco zimniejsza. Jeśli wymaga tego sytuacja, należy poczekać do ostygnięcia składników do wymaganej temperatury lub podgrzać je, korzystając z łaźni wodnej.
- (4) Można użyć drewnianej łyżki lub blendera (miksera) z końcówką ze stali nierdzewnej, lub tworzywa sztucznego. W tym wypadku należy ustawić regulację obrotów na najwolniejszy tryb pracy.
- (5) Czas gęstnienia zależy od receptury; przy mieszaniu ręcznym wynosi zwykle około 60-90 minut. Użycie blendera pozwala na jego znaczące skrócenie (10-20 min). Konsystencję sprawdza się, wylewając niewielką ilość mieszaniny na płytkę szklaną – jeżeli mieszanina krzepnie od razu, proces zmydlania jest wystarczająco zaawansowany. Konsystencję można także sprawdzić „pisząc” po powierzchni mieszaniny. Polewana z góry mieszanina powinna zostawiać trwałe, przez kilka sekund, ślady na powierzchni mieszaniny.
- (6) W tym stadium zmydlania mydło przechodzi przez transparentną fazę żelową.
- (7) W okresie wstępnego suszenia mogą pojawić się „wykwity” węglanu sodu na powierzchni mydła, można je usunąć mechanicznie poprzez odkrojenie wierzchniej warstwy lub zmyć gąbką zwilżoną wodą.
- (8) Długi czas leżakowania podwyższa twardość i zwiększa łagodność mydła dla skóry (obniża się jego pH).



Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Receptury mydeł

Zwykłe mydło

| | Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|--------|----------|-----------------|--------------------------|
| | | % | Składniki |
| | 225 | 100 | smalcu lub łoju wołowego |
| Razem: | 225 | 100 | |

Ług:

Woda destylowana: 175 mL

Wodorotlenek sodu: 31,0 g

Uwagi:

Temperatura zmydlania 45-50°C, czas gęstnienia ok. 45 min.

Dojrzewanie: 3 tygodnie

Mydło oliwa-karite

(Receptura na pięć 110 gramowych kostek mydła, dopasowana do formy FORM ECOspa 5)

| | Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|--------|----------|-----------------|----------------------------|
| | | % | Składniki |
| | 200 | 55 | oliwa z oliwek |
| | 60 | 15 | olej kokosowy z kopry |
| | 60 | 15 | olej palmowy (z nasion) |
| | 60 | 15 | nierafinowane masło karite |
| Razem: | 400 | 100 | |

Ług: (obliczony dla 5% nadmiaru tłuszczu)

Woda destylowana: 152 g

Wodorotlenek sodu: 55,5 g

Mydło peelingujące kawa-kakao

(Receptura na pięć 110 gramowych kostek mydła, dopasowana do formy FORM ECOspa 5)

| | Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|--------|----------|-----------------|----------------------------|
| | | % | Składniki |
| | 240 | 60 | oliwa z oliwek |
| | 100 | 25 | olej kokosowy z kopry |
| | 20 | 5 | olej palmowy (z nasion) |
| | 20 | 5 | olej ryżowy |
| | 20 | 5 | nierafinowane masło karite |
| Razem: | 400 | 100 | |

Ług: (obliczony dla 6% nadmiaru tłuszczu)

Woda destylowana: 152 g

Wodorotlenek sodu: 55,9 g

Dodatkowe składniki (dodane bezpośrednio przed przelaniem masy do formy)

Kakao naturalne: 1 łyżka

Zmielona kawa: 2 łyżki



Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Mydło czekoladowe

(Receptura na pięć 110 gramowych kostek, dopasowana do formy FORM ECOspa 5)

| Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|----------|-----------------|-----------------------------|
| | % | Składniki |
| 200 | 50 | oliwa z oliwek |
| 100 | 25 | olej kokosowy z kopry |
| 80 | 20 | nierafinowane masło kakaowe |
| 20 | 5 | olej ryżowy |
| Razem: | 400 | 100 |

Ług (obliczony dla 5% nadmiaru tłuszczu)
Woda destylowana: 152 g
Wodorotlenek sodu: 56 g

Mydło sojowo-słonecznikowe

| Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|----------|-----------------|--------------------|
| | % | Składniki |
| 170 | 43 | olej słonecznikowy |
| 170 | 43 | olej sojowy |
| 60 | 14 | olej rycynowy |
| Razem: | 400 | 100 |

Ług (obliczony dla 5% nadmiaru tłuszczu)
Woda destylowana: 140 g
Wodorotlenek sodu: 51 g

Mydło kakaowo-ziółowe

(receptura na 12 kostek)

| Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|----------|-----------------|---------------|
| | % | Składniki |
| 225 | 50 | masło kakaowe |
| 140 | 30 | olej palmowy |
| 85 | 20 | olej rycynowy |
| Razem: | 450 | 100 |

Ług:
Woda destylowana: 250 mL
Mleko 2%: 250 mL
Wodorotlenek sodu: 60,0 g

Dodatkowe składniki (dodane bezpośrednio przed przelaniem masy do formy)

2 woreczki herbaty rumiankowej
1 woreczek herbaty jaśminowej*

* wysypuje się wydobyte z woreczka zioła

Uwagi:

Temperatura zmydlania 50°C, po dobrym wymieszaniu przez ok. 5-10 min (mikser) mieszaninę rozlewa się do formy (nie obserwuje się gęstnienia)

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Mydło oliwkowe z woskiem pszczelim

| | Masa (g) | Faza tłuszczowa | |
|--------|----------|-----------------|----------------|
| | | % | Składniki |
| | 225 | 88 | oliwa z oliwek |
| | 15 | 6 | wosk pszczeli |
| | 15 | 6 | olej palmowy |
| Razem: | 255 | 100 | |

Ług:

Woda destylowana: 120 mL

Wodorotlenek sodu: 29,8 g

Uwagi:

Temperatura zmydlania 60-65°C, szybkie gęstnienie zmydlanej mieszaniny (10-20 min), wysychanie w formie 48 godz.

Otrzymywanie twardych mydeł wysalanych [4]

W kolbie Erlenmayera o pojemności 250 mL umieścić handlowy tłuszcz, np. margarynę (9 g) oraz etanol (30 ml) i składniki ogrzać do rozpuszczenia. W oddzielnej kolbie Erlenmayera o pojemności 250 mL rozpuścić NaOH (9 g) w wodzie (30 mL). Wlać roztwór tłuszczu w etanolu do roztworu NaOH (*uwaga! roztwór NaOH ma działanie silnie żrące*), mieszać magnetycznie, łagodnie ogrzewając przez 30 minut.

W zlewce o pojemności 400 mL rozpuścić NaCl (40 g) w wodzie (150 mL). Roztwór należy oziębic w łaźni lodowej i mieszając magnetycznie wlać do niego alkaliczny roztwór otrzymany przez zmydlenie tłuszczu. Roztwór mieszać przez 1-2 minuty, po czym pozostawić do uzyskania osadu mydła łatwego do odsączenia. Osad należy zebrać za pomocą łopatki, umieścić na kawałku tkaniny lnianej i wycisnąć. Do mydła dodać składniki uszlachetniające i dokładnie rozetrzeć. Następnie przenosi się mydło do formy i silnie sprasowuje. Po 2-3 dniach schnięcia, w ciepłym miejscu, otrzymuje się mydło gotowe do użycia.

Badanie właściwości mydeł

Jedną z cech mydeł jest tworzenie piany. Otrzymany osad mydła (ok. 0,4-0,5 g) należy rozpuścić w wodzie destylowanej (50 mL) i rozlać do trzech kolb z korkami. Roztwory wytrząsać przez 10 sekund do utworzenia piany. Następnie do pierwszej kolby dodać 5% roztwór $MgSO_4$ (1-2 mL) i ponownie wytrząsać, do drugiej 5% roztworu $CaCl_2$ (1-2 mL), a trzecią zachować jako odnośnik. Należy porównać wyniki prób i podać ich wyjaśnienie.

W podobny sposób można przetestować reaktywność mydła wobec innych soli metali np. Al, Zn, Fe itp.

Literatura

- [1] R. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław 1999.
- [2] *Soaps and Detergents: A Theoretical and Practical Review* L. Spitz (red.) American Oil Chemists' Society, 1996.
- [3] Receptury mydeł pochodzą z następujących źródeł:
<http://www.soapcrafters.com/recipes.htm>
<http://www.eaudrey.com/>
<http://www.ecospa.pl>
- [4] S. Sękowski, *Ciekawe doświadczenia*, cz. 2, WSiP, Warszawa, 1985.
- [5] K. Kacprzak, K. Gawrońska, *Chemia kosmetyczna. Ćwiczenia Laboratoryjne*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2008.