

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Možnosti využití vyšších mastných kyselin, zejména pro epoxidaci

Kateřina Korelová

Bakalářská práce

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kateřina Korelová**
Osobní číslo: **C20115**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Možnosti využití vyšších mastných kyselin, zejména pro epoxidaci**
Téma práce anglicky: **Possibilities of using of higher fatty acids, especially for epoxidation**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši o vyšších mastných kyselinách, jejich výskytu, vlastnostech a využití nejen pro chemický průmysl.
2. Popište epoxidaci rostlinných olejů, esterů a zejména mastných kyselin (typ suroviny, podmínky reakce, způsob čištění ...) včetně možnosti analýz.
3. Připravte mastné kyseliny z různých olejů o různém složení.
4. Provedte epoxidaci připravených vyšších mastných kyselin a výsledky zhodnoťte.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

PROHLAŠENÍ AUTORA

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20. 7. 2023

Kateřina Korelová

PODĚKOVANÍ

Tímto bych chtěla poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za vstřícnost, ochotu a soustavnou pomoc při psaní této bakalářské práce. Děkuji také Ing. Davidu Kociánovi za pomoc s experimentální částí této bakalářské práce. Chtěla bych také poděkovat své rodině a přátelům za neustálou podporu při studiu.

ANOTACE

Práce se zabývá přípravou vyšších mastných kyselin řepkového, slunečnicového a lničkového oleje a zejména jejich epoxidací. V teoretické části jsou stručně popsány lipidy a detailněji jsou popsány vlastnosti, příprava a použití vyšších mastných kyselin. Také je popsáno průmyslové zpracování olejnin. Pozornost je zaměřena na přípravu epoxidů z přírodních zdrojů a jejich přípravu. V rámci experimentální práce byly připraveny směsi vyšších mastných kyselin z výše uvedených olejů a následně epoxidovány za stejných podmínek (60 °C, 300 ot/min). U vyšších mastných kyselin bylo stanoveno číslo kyselosti, které potvrdilo že byly úspěšně připraveny. U epoxidů bylo stanoveno jodové číslo, epoxidový index a viskozita. Připravené epoxidy vykazovaly nízký epoxidový index (cca 0,3-1,7 mol/kg) a za laboratorní byly teploty tuhé. Důvodem byla pravděpodobně následná reakce epoxidů za vzniku alkoholů, která byla podpořena kyselým prostředím.

KLÍČOVÁ SLOVA

Epoxidace, vyšší mastné kyseliny, rostlinné oleje

TITLE

Possibilities of using higher fatty acids, especially for epoxidation.

ANNOTATION

The work deals with the preparation of higher fatty acids of rapeseed, sunflower and linseed oils and especially their epoxidation. In the theoretical part, lipids are briefly described and the properties, preparation and use of higher fatty acids are described in more detail. The industrial processing of oilseeds is also described. Attention is focused on the preparation of epoxides from natural sources and their preparation. In experimental work, mixtures of higher fatty acids were prepared from the above oils and subsequently epoxidised under the same conditions (60 °C, 300 rpm). The acidity number of the higher fatty acids was determined and confirmed that they were successfully prepared. For the epoxides, the iodine value, epoxide index and viscosity were determined. The prepared epoxides showed low epoxide index (about 0.3-1.7 mol/kg) and were solid at laboratory temperatures. This was probably due to the subsequent reaction of the epoxides to form alcohols, which was promoted by the acidic environment.

KEYWORDS

Epoxidation, higher fatty acids, vegetable oils

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1: Přehled struktur acylglycerolů	10
Obr. 2: obecný vzorec fosfolipidů [5]	11
Obr. 3: Fosfolipidová dvojvrstva [6]	11
Obr. 4: Obecný příklad prostorové konfigurace kolem dvojně vazby	13
Obr. 5: Reakční mechanismus epoxidace konvekční metodou	20
Obr. 6: Přehled následných reakcí probíhají během epoxidace	21
Obr. 7: Mechanismus enzymatické epoxidace [20]	22
Obr. 8: Vliv teploty (reakční čas 2 hod, poměr HCOOH:H ₂ O ₂ , 1:1)	23
Obr. 9: Vliv reakčního času (teplota 45 °C, poměr HCOOH:H ₂ O ₂ 4:5) [31]	24
Obr. 10: závislost konverze na čase při použití anorganických kyselin [32]	25
Obr. 11: Stanovení čísla kyselosti	29
Obr. 12: Reakční mechanismus stanovení epoxidového indexu	29
Obr. 13: Ubbelohdeho viskozimetr [25]	31
Obr. 14: Vlevo je znázorněný roztok před neutralizací, vpravo po neutralizaci	32

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled vybraných nasycených mastných kyselin.....	13
Tab. 2: Přehled hlavních mononasycených mastných kyselin	14
Tab. 3: Přehled jednotlivých struktur mastných kyselin	15
Tab. 4: přehled vybraných polynenasycených mastných kyselin [13]	15
Tab. 5: Přehled vybraných rostlinných olejů a jejich procentuální zastoupení MK [15].....	17
Tab. 6: Navážky potřebné na zmýdelnění	27
Tab. 7: Potřebné navážky na epoxidaci	28
Tab. 8: Naměřené hodnoty čísla kyselosti.....	33
Tab. 9: Naměřené hodnoty jodového čísla	33
Tab. 10: Naměřené hodnoty epoxidového indexu.....	34
Tab. 11: Naměřené hodnoty kinematické viskozity	34

Obsah

1. Úvod	9
2. Teoretická část	10
2.1. Lipidy	10
2.1.1. Jednoduché lipidy.....	10
2.1.2. Složené lipidy.....	11
2.2. Mastné kyseliny.....	12
2.2.1. Nasycené mastné kyseliny.....	12
2.2.2. Nenasycené mastné kyseliny.....	13
2.2.3. Fyzikálně-chemické vlastnosti	16
2.2.4. Výskyt mastných kyselin.....	16
2.3. Rostlinné oleje.....	17
2.3.1. Zpracovávání olejnin.....	17
2.4. Epoxidace	20
2.4.1. Epoxidace konvekční metodou	23
2.4.2. Využití epoxidů	26
3. Experimentální část	27
3.1. Reakce	27
3.2. Analytické metody.....	28
4. Výsledky a diskuze	32
4.1. Příprava VMK.....	32
4.2. Epoxidace VMK.....	33
5. Závěr	35
6. Seznam použité literatury	36

1. Úvod

Oleje a tuky se obecně řadí mezi základní potraviny, vedle svého nutričního významu nachází uplatnění i jako chemická surovina nebo také jako palivo. Využívají se jako obnovitelný zdroj energie a jsou to látky ekologicky příznivé (nemají velký dopad na životní prostředí jako např. ropa). Průmysl využívá především oleje a tuky rostlinného původu z olejnatých semen a z dužin plodů. Tuky živočišného původu přicházejí do tukového průmyslu z masného, resp. mlékárenského průmyslu. Živočišné tuky se také získávají z kafilerního průmyslu. Tyto tuky se používají na výrobu bionafty. Z hlediska výživy jsou oleje důležitým zdrojem fosfolipidů, lipofilních vitaminů, energie, životně důležitých mastných kyselin (např. kyseliny linolové) a dalších fyziologicky aktivních látek [1].

Živočišné tuky jsou složeny zejména z mastných nasycených kyselin, obsahují také malé množství polynenasycených mastných kyselin (např. ryby a mořské oleje, obsahují omega-3 polynenasycené mastné kyseliny). Živočišné tuky se získávají zejména z chovného dobytka (krávy, prasata atd...) [1].

Zdrojem jedlých rostlinných tuků a olejů jsou olejnatá semena (např. řepka a slunečnice), luštěniny (např. arašídy a sója) nebo ořechy a plody některých druhů ovoce (olivy, avokádo). Všechny tyto plodiny obsahují značné množství oleje jako zásobní látky. V průmyslu se lisují rostlinné oleje z olejnatých semen a dužiny plodů před jejich dalším zpracováním. Lisování může probíhat za tepla nebo za studena. Technologické postupy, jako je dezodorizace, hydrogenace, frakcionace a esterifikace, mohou změnit vlastnosti olejů. Nejvíce zpracovávanou olejinou v ČR je řepka olejná a slunečnice roční. Hlavní složkou olejů jsou triacylglyceroly (TAG). TAG jsou součástí všech rostlinných olejů, přesto mezi nimi existují značné rozdíly. Každý olej má poněkud odlišné složení, liší se chutí a vhodností pro použití [1].

Epoxidy jsou používány v mnoha průmyslových odvětvích. V automobilovém průmyslu se používají jako složky nátěrových systémů pro ochranu karoserií před korozi. V leteckém průmyslu se používají pro výrobu kompozitních materiálů, jako jsou lamináty s uhlíkovými nebo skleněnými vlákny., pro výrobu lehkých a pevných dílů letadel. V oblasti stavebnictví se používají jako zpevňující složky lepidel a těsnících hmot. Dalším průmyslovým využitím epoxidů je výroba elektrických součástí jako jsou desky plošných zdrojů a také jako substráty pro montáž elektrických komponentů na desky plošných zdrojů [2].

2. Teoretická část

2.1. Lipidy

Lipidy se obecně definují jako látky, které jsou omezeně rozpustné ve vodě (jsou hydrofobní), ale dobře se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech (lipofilní). Je to skupina heterogenních látek, které můžeme nalézt v živých organismech, kde plní řadu funkcí, např: jsou součástí organických membrán, slouží jako hlavní zásobní forma uhlíku a energie, představují izolační bariéru a ochranný obal organismů a jsou to také důležité prekurzory dalších významných látek [3].

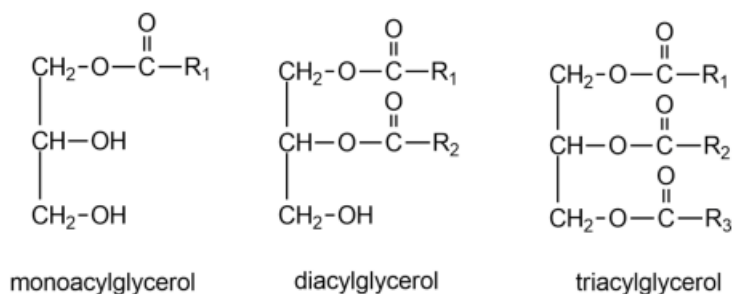
Podle složení molekul lipidů se dělí na jednoduché lipidy (acylglyceroly, vosky) a složené lipidy (fosfolipidy, glykolipidy).

2.1.1. Jednoduché lipidy

Jednoduché lipidy obsahují estery vyšších mastných kyselin a navázanou alkoholovou složku. Podle typu alkoholu se dělí jednoduché lipidy na acylglyceroly a vosky.

Acylglyceroly

Acylglyceroly jsou estery glycerolu a vyšších mastných kyselin. Nejvýznamnější skupinou jsou triacylglyceroly, které můžeme v největším zastoupení najít v rostlinných olejích a živočišných tucích. Mono – a diacylglyceroly se nacházejí pouze jako meziproducty metabolismu triacylglycerolu. Podle skupenství za standartních podmínek dělíme acylglyceroly na tuky (pevné; převažují nasycené mastné kyseliny) a oleje (kapalné; převažují nenasycené mastné kyseliny). V organismu mají acylglyceroly zásobní a ochrannou funkci (chrání před chladem) a také jsou bohatým zdrojem energie[3].



Obr. 1: Přehled struktur acylglycerolů

Vosky

Vosky se skládají z vyšších mastných kyselin a vyšších jednosytných alkoholů, které jsou také označovány jako tzv. voskové alkoholy. Nejběžnější mastnými kyselinami ve voskách je kyselina palmitová, laurová, myristová nebo stearová. Z alkoholů se vyskytuje především cetylalkohol, stearylalkohol, karnaubylalkohol, cerylalkohol a myricylalkohol [3].

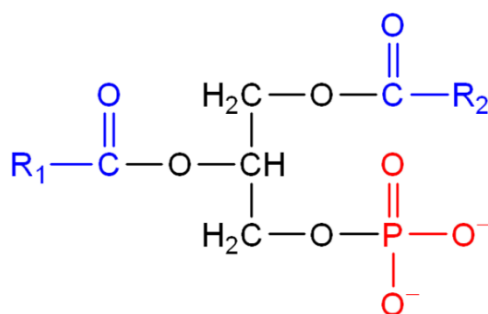
Vosky jsou přirozenou součástí rostlin i živočichů. Z živočišných vosků je významný včelí vosk, ze kterého jsou tvořeny medové plástve. Dalším příkladem živočišných vosků je například lanolin, který se nachází na povrchu ovčí vlny a používá se zejména v kosmetice. Z rostlinných vosků jsou důležité zejména ty, které tvoří ochrannou vrstvu na povrchu listů i plodů. Příkladem takového rostlinného vosku je karnaubský vosk, který je získáván z listů brazilské palmy [3][4].

2.1.2. Složené lipidy

Složené lipidy obsahují kromě základní struktury (hydrofobní) i složku polární (hydrofilní). Jelikož mají molekuly obě tyto složky, hovoří se o amfifilním charakteru.

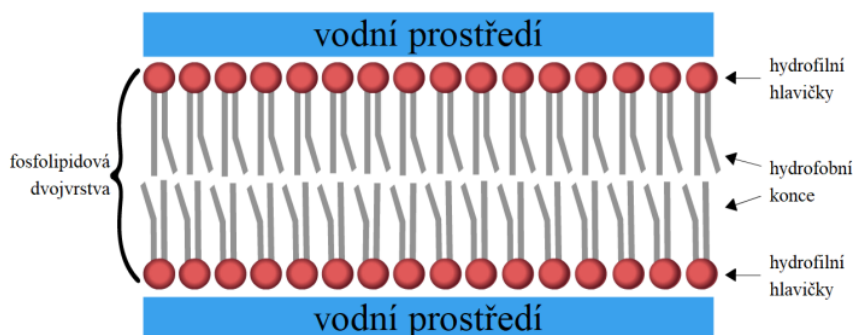
Fosfolipidy

Fosfolipidy se řadí mezi nejvýznamnější složky složených lipidů. Jedna hydroxylová skupina acylglycerolu je nahrazena fosfátovou skupinou (zbytkem kyseliny fosforečné), zatímco ostatní hydroxylové skupiny alkoholu jsou substituovány zbytkem vyšších mastných kyselin [3].



Obr. 2: obecný vzorec fosfolipidů [5]

Fosfoacylglyceroly: Fosfoacylglyceroly je typ fosfolipů tvořící biologické membrány. Jeden konec molekuly je nepolární (hydrofobní; MK) a druhý konec je polární (hydrofilní; glycerol, H₃PO₄ s příslušnou funkční skupinou). Uskupení molekuly se nazývá duální charakter. Ve vodním prostředí se polární konec fosfolipidů samovolně organizuje do tvaru tzv. lipidové dvojvrstvy [3].



Obr. 3: Fosfolipidová dvojvrstva [6]

Fosfosfingolipidy: jsou fosfátové estery ceramidu, derivátu sfingosinu, na kterém je přítomna amidová vazba na aminoskupinu MK zbytku. Významnou kategorií jsou sfingomyeliny, které se vyskytují například v neurologickém systému (zejména v myelinových pochvách)[3].

Glykolipidy

Od fosfolipidů se glykolipidy liší tím, že polární hlava glykolipidových molekul obsahuje molekulu sacharidu místo molekuly fosfátu. Jejich hlavní význam spočívá v účasti na buněčném rozpoznávání. Vznikají buď z glycerolu, nebo sfingosinu, stejně jako fosfolipidy [4].

Cerebrosidy: Cerebrosidy se podílejí na stavbě myelinových pochev a slouží jako prekurzory pro složitější glykosfingolipidy. Nejrozšířenější jsou galaktocerebrosidy, které se nacházejí v nervové tkáni, a glukocerebrosidy (v ostatních tkáních). Některé cerebrosidy izolované z mozku obsahují esterově vázaný zbytek kyseliny sírové (tzv. sulfatidy)[3].

Gangliosidy: Strukturu gangliosidů tvoří ceramid a přímý nebo rozvětvený oligosacharidový řetězec. Mají význam pro identifikaci buněk a nacházejí se především v šedé kůře mozkové [3].

2.2. Mastné kyseliny

Mastné kyseliny jsou označovány jako nejdůležitější složka lipidů a definují se jako karboxylové kyseliny s alifatickým uhlovodíkovým řetězcem. Přírodní tuky a oleje obsahují mastné kyseliny především ve formě esterů, přičemž se mohou vyskytovat i jako volné mastné kyseliny, které nejsou vázány. Protože často vznikají spojováním C_2 jednotek, je v nich obvykle sudý počet atomů uhlíku [7].

Mastné kyseliny se dělí na:

- a) Nasycené mastné kyseliny – neobsahují dvojně vazby
- b) Nenasycené mastné kyseliny – obsahují jednu nebo více dvojných vazeb

2.2.1. Nasycené mastné kyseliny

Mezi nasycenými mastnými kyselinami převažují nerozvětvené molekuly s rovným řetězcem a sudým počtem atomů uhlíku. Také se vyskytují pouze jednoduché vazby mezi atomy uhlíku [8].

Výhodou nasycených mastných kyselin je jejich stabilita neboli skutečnost, že výrazně odolává oxidaci, protože řetězec neobsahuje žádné reaktivní dvojně vazby. Tuky bohaté na nasycené mastné kyseliny jsou proto vhodné pro smažení a jiné druhy tepelné přípravy potravin. Dále také zvyšují hladinu LDL (nízkodenzitní) lipoproteinů a obsahují cholesterol, který má škodlivý vliv na kardiovaskulární systém.

Nízkomolekulární mastné kyseliny s krátkými řetězci kyseliny (<14:0) jsou složkami triglyceridů pouze v mléčném, kokosovém a palmovém tuku a oleji. Ve volné formě (jako VMK) nebo esterifikované s

nízkým molekulovými alkoholy se v přírodě vyskytují pouze v malém množství, zejména v potravinách rostlinného původu a v potravinách zpracovaných pomocí mikroorganismů, v nichž jsou aromatické látky [8].

Tab. 1: Přehled vybraných nasycených mastných kyselin

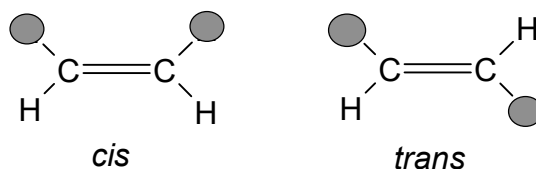
IUPAC název kyseliny	Zkrácený zápis*	Chemická struktura	Triviální název kyseliny	Výskyt
Butanová	4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Máselná	Mléčný tuk
Hexanová	6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Kapronová	Mléčný tuk
Oktanová	8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Kaprylová	Mléčný tuk
Dekanová	10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Kaprinová	Kokosový tuk
Dodekanová	12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Laurová	Kokosový tuk
Tetradekanová	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Myristová	Kokosový tuk
Hexadekanová	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmitová	Většina tuků
Oktadekanová	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stearová	Většina tuků
Eikosanová	20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Arachová	Většina tuků
Dokosanová	22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Behenová	Některé tuky
Tetrakosanová	24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Lignocerová	Sfingolipidy

*počet uhlíků: počet dvojných vazeb mezi uhlíky

2.2.2. Nenasycené mastné kyseliny

Nenasycené mastné kyseliny, které v lipidech převažují, obsahují ve svých acylových zbytcích jednu, nebo více allylových skupin. Nenasycené MK se klasifikují jako mononenasycené (monoenoové) nebo polynenasycené (polyenoové) v závislosti na množství dvojných vazeb v řetězci [8].

Prostorová konfigurace u přirozených látek bývá z pravidla *cis* a *trans*. Pokud leží oba substituenty na stejné straně dvojných vazby, sloučenina se označuje *cis*. Pokud však leží substituenty na opačných stranách dvojných vazby, sloučenina se označuje *trans* (Obr. 4)[9].



Obr. 4: Obecný příklad prostorové konfigurace kolem dvojných vazeb

Nenasycené kyseliny s jednou dvojnou vazbou

Mezi nejvýznamnější mononenasycené kyseliny patří kyselina olejová a palmitolejová (Tab. 2), které jsou hlavní oleje konzumované v potravě, a to jak z rostlinných, tak z živočišných zdrojů [10].

Kyselina olejová je ceněna pro svou odolnost vůči oxidaci a příznivý vliv na hladinu LDL lipoproteinů. Oleje s vysokým obsahem kyseliny olejové jsou vhodné pro tepelnou úpravu potravin, protože se u nich zpožďuje oxidační rozklad, tzv. žluknutí oleje [11].

Tab. 2: Přehled hlavních mononenasycených mastných kyselin

IUPAC název kyseliny	Zkrácený zápis *	Konfigurace dvojně vazby	Triviální název kyseliny
Dekenová	10:1(4)	cis	Obtusilová
Dekenová	10:1(9)	cis	Kaprolejová
Dodekenová	12:1(3)	cis	Linderová
Dodekenová	12:1(9)	cis	Laurolejová
Tetradekenová	14:1(4)	cis	Tsuzuová
Tetradekenová	14:1(9)	cis	Myristolejová
Hexadekenová	16:1(9)	cis	Palmitolejová
Hexadekenová	16:1(9)	trans	Palmitelaidová
Oktadekenoová	18:1(6)	cis	Petroselová
Oktadekenoová	18:1(6)	trans	Petroselaidová
Oktadekenoová	18:1(9)	cis	Olejová
Oktadekenoová	18:1(9)	trans	Elaidová
Oktadekenoová	18:1(11)	trans	Vakcenová

* Počet uhlíků: počet dvojných vazeb mezi atomy uhlíků (umístění dvojně vazby mezi uhlíky)

Nenasycené kyseliny s dvěma a více dvojnými vazbami

U polynenasycených mastných kyselin se první dvojná vazba může nacházet mezi třetím a čtvrtým uhlíkem od uhlíku ω (označení uhlíku na druhém konci od uhlíku v karboxylové skupině), pak se tyto mastné kyseliny se nazývají ω -3 mastné kyseliny. Pokud se první dvojná vazba nachází mezi šestým a sedmým atomem uhlíku, nazývají se tyto kyseliny ω -6 mastné kyseliny (Tab. 3). Dvojně vazby v polynenasycených mastných kyselinách jsou od sebe navzájem odděleny methylenovou skupinou [12].

Tab. 3: Přehled jednotlivých struktur mastných kyselin

Název kyseliny	Struktura molekuly	Zkrácený zápis, značí α
Stearová		18:0
Olejevá (ω -9)		18:1(9)
Linolová (ω -6)		18:2(9,12)
α -linoelová (ω -3)		18:3(9,12,15)

Kyselina lineolová je nejrozšířenější polyneenasycenou mastnou kyselinou řady ω -6. Polyneenasycené mastné kyseliny se často vyznačují nízkou oxidační stabilitou a velmi snadnou lipoperoxidací (oxidativní poškození VMK). Nadměrná konzumace polyneenasycených mastných kyselin snižuje zánět, zvyšuje vylučování krevních destiček (podpora trombotických jevů) a zužuje cévy [11].

Rybí olej obsahuje značné množství vysoce ceněných polyneenasycených mastných kyselin řady ω -3, jako například ikosa-5,8,11,14,17-pentanová kyselina (EPA) a dokosa-4,7,10,13,16,19-hexaenová kyselina (DHA). Zvýšená konzumace těchto kyselin chrání před kardiovaskulárními chorobami a doporučuje se pro těhotné a kojící matky [11].

Tab. 4: přehled vybraných polyneenasycených mastných kyselin [13]

UIPAC název kyseliny	Zkrácený vzorec	Konfigurace dvojných vazeb	Triviální název
oktadekadienová	18:2(9,12)	Cis, cis	Linolová
oktadekadienová	18:2(9,12)	Trans, trans	Linolelaidová
oktadekatrienová	18:3(9,12,15)	Všechny-cis	α -linolenová
Oktadekatrienová	18:3(9,11,13)	Cis, trans, trans	α -linolenová
Oktadekatetraenová	18:4(4,8,12,15)	Všechny-cis	Moroktová
eikosatetraenová	20:4(5,8,11,14)	Všechny-cis	Arachidonová
eikosapentaenová	20:5(5,8,11,14,17)	Všechny-cis	EPA
dokosahexaenová	22:6(4,7,10,13,16,19)	Všechny-cis	DHA

2.2.3. Fyzikálně-chemické vlastnosti

S rostoucí délkou řetězce roste i teplota tání mastných kyselin. Tyto vlastnosti mají i lipidy (v nichž mají MK klíčovou roli) a také složitější struktury (plazmatické membrány, lipoproteiny). Uhlíkový řetězec se za fyziologických podmínek ohýbá pod úhlem 60°, protože dvojně vazby v řetězci mají převážně cis-konfiguraci. Tyto vlastnosti řídí sterické uspořádání, které snižuje van der Waalsovy interakce a také bod tání [14].

Čím delší je řetězec, tím méně jsou MK rozpustné ve vodě. Při vyšších koncentracích MK (nad tzv. kritickou micelární koncentraci) tvoří micely, místo aby existovaly jako monomery ve zředěných roztocích. Hydrofobní alifatická část micel směřuje dovnitř, zatímco karboxylové skupiny jsou orientovány směrem k vodné fázi [14].

2.2.4. Výskyt mastných kyselin

V rostlinných a živočišných druzích jsou přítomna pouze stopová množství volných mastných kyselin, které vznikají rozkladem lipidů za katalytické činnosti hydroláz (enzymů). V homolipidech (sloučeniny MK a alkoholů) a heterolipidech (sloučeniny, které obsahují jak MK a alkoholy, tak také další kovalentně vázané sloučeniny, např. H_3PO_4) jsou primárně vázány jako estery nebo amidy. Některé mastné kyseliny např. kyselina palmitová a olejová, jsou často přítomny v lipidech všech přírodních materiálů včetně potravin. Jiné mastné kyseliny se vyskytují pouze v některých rodech, čeledích a řádech mikroorganismů [13].

Nasyčené MK jsou v hojném počtu obsaženy v živočišném tuku, hlavně vepřů a přežvýkavců. Pro mléčné tuky jsou typické nasyčené MK s kratším řetězcem, např: kyselina máselná.

Přírodní látky, jako jsou tuky a oleje, mají širokou škálu obsahu nenasycených MK od 10 % (např. v kokosovém oleji) až po více než 90 % všech mastných kyselin (např. v řepkovém oleji) (Tab. 5). Živočišné tuky mají obsah nenasycených MK výrazně nižší, často mezi 50-70% [13].

Tab. 5: Přehled vybraných rostlinných olejů a jejich procentuální zastoupení nejběžnějších MK [15]

Mastná kyselina		Zastoupení v %			
Název kyseliny	Zkrácený zápis	Řepkový olej	Slunečnicový olej	Lničkový olejj	Palmový olej
Palmitová	16:0	4	6	7	44
Stearová	18:0	1,5	4	3	4
Olejová	18:1	60	21	17	40
Linolová	18:2	20	68	20	10
Lineolová	18:3	11	0,1	27,6	0,2
Gadoleová	20:1	1,2	0,1	16	-*

* Není detekováno

2.3. Rostlinné oleje

Rostliny známé jako olejniny vytvářejí a uchovávají oleje a tuky v dostatečném množství pro komerční zpracování ve svých plodech, semenech nebo jiných orgánech.

Všechny domestikované rostliny mají oleje a tuky, ale někdy je jejich množství nedostatečné k tomu, aby je lidé mohli výhodně využít. Na druhou stranu existuje několik dalších rostlin, které kromě běžných olejin jsou pěstovány i pro jiný účel. Tyto olejniny se používají v kosmetice nebo v průmyslu jako paliva. Mezi tyto rostliny patří především sója, bavlna, konopí atd. Kromě toho většina ořechů (juvie, pistácie atd.) obsahuje značné množství těchto zásobních složek. Olej je také přítomen v klíčících dalších rostlin, např. v semenech tabáku a obilovin (pšenice, rýže a kukuřice).

Mnohé olejniny obsahují i další užitečné složky, jako jsou bílkoviny, alkaloidy, esenciální oleje a přírodní barviva. Plody a semena jsou koncentrovaným zdrojem různých živin jako jsou lipidy, sacharidy, cukry, bílkoviny, vitamíny a minerální látky. Některá olejnata semena se také pěstují za účelem výroby hnojiva nebo jako krmivo pro zvířata.

Rostlinné oleje se vyrábějí z různých rostlin, které se pěstují po celém světě. Mezi nevýznamnější zdroje rostlinných olejů patří sójové boby, arašídý, řepka a slunečnice z domácích druhů. Rostlinné tuky mají zásadní význam pro celou řadu lidských činností, včetně potravinářského průmyslu, strojírenství, lékařství, kosmetiky, atd [16].

2.3.1. Zpracovávání olejin

Zpracování rostlin záleží na typu olejniny. V ČR se nejvíce průmyslově zpracovávají olejná semena např: semena řepky nebo slunečnice. Zpravidla se volí následující technologický postup.

Sušení

Sušením se odstraňuje přebytečné množství vody, nebo se snižuje obsahu vody pod tzv. kritickou vlhkost. Pro zachování kvality je nutné sušit semena při nízkých teplotách po krátkou dobu. V důsledku sušení může dojít k denaturaci olejů. V závislosti na druhu semen se teplota sušení často nedostane přes 90 °C.

Čištění a odslupkování semen a plodů

Před další úpravou je nutné semena vyčistit od anorganických (zemina, písek) a organických nečistot (slupky, zbytky stonků, prach atd.). Vzhledem k tomu, že mnohé slupky jsou kvůli obsahu celulózy nestravitelné, provádí se loupání, aby se zvýšila produkce oleje a tím i krmná hodnota tzv. zbytků.

Drcení a mletí semen

Drcení a mletí se provádí za účelem poškození rostlinné tkáně, čímž se poškodí buněčné stěny a usnadní se izolace oleje. Tyto postupy zvětšují povrch materiálu, který je pro extrakci klíčový. Velikost částic při drcení je větší než velikost částic vytvořených při mletí. Pokud je surovina správně rozdrcena a rozemleta, neměl by z ní olej volně vytékat.

Klimatizace olejin

Úprava olejnatých semen zahrnuje regulaci teploty a vlhkosti (na 6 až 9 hmotnostních %), aby byla rozemletá surovina připravena k dalšímu zpracování. V závislosti na druhu suroviny se rozemletá hmota zahřívá na teplotu 80 až 110 °C. Zahřátí dužiny způsobí, že se olej stane méně viskózním, což usnadní jeho uvolňování z buněk. Rovněž dochází ke koagulaci bílkovin a slizovitých materiálů, rozpadu buněk a inaktivaci mikroorganismů a lipolytických enzymů.

Izolace olejů

Jedním se základní metodou izolace olejů je lisování olejů. Podle výše tlaku se rozděluje lisování na vysokotlaké a nízkotlaké. Podle použité teploty při lisování se oleje dělí na tzv. panenské (za studena) a normální (za tepla). Oleje lisované za normální teploty postrádají, oproti olejů lisovaných za studena, důležité aromatické a nutriční složky. Po lisování se používá extrakce. Cílem extrakce je odstranit co nejvíce oleje ze surovin s nízkým obsahem oleje nebo z výtažků semen s vysokým obsahem oleje, přičemž cílem je snížit obsah zbytkového oleje ve zbytcích na méně než 1 % hm. Extrakční benzín nebo nověji n-hexan se v průmyslové výrobě prosadil jako organické rozpouštědlo.

Aby se buňky co nejvíce rozbily a poskytly co největší extrakční plochu, materiál se po předlisování rozdrťí a flokuje na flokulační stolici. Při použití n-hexanu se teplota extrakce pohybuje od 45 do

55 °C. Při použití hexanu jako extrakčního činidla je poté olej nepoužitelná pro konzumaci, a lze je použít pouze pro technologické procesy.

Rafinace surových olejů

Cílem rafinace je ze surových olejů odstranit celý komplex přísad, které ovlivňují organoleptické vlastnosti, trvanlivost a snášenlivost s potravinami. Prvním krokem je odstranění hrubých znečišťujících látek (šterk, kal), často pomocí sítí a suspendovaných částic, běžně pomocí kalolisů nebo deskových odstředivek pro filtraci.

Po rafinaci získáváme rafinovaný rostlinný olej a řadu souvisejících sloučenin, které jsou pak důležitými surovinami pro kosmetický, potravinářský a chemický průmysl [17].

Technologický postup rafinace olejů zahrnuje tyto operace:

- Hydratace
- Odkyselení
- Bělení
- Deodorace

Hydratací se odstraňují z olejů všechny původní látky, které jsou v olejích suspendovány v nerozpustné formě, a z původně rozpustných látek ty, které za přítomnosti vody jsou rozpustné, popř. při zvýšené teplotě mohou koagulovat. Hydratace se provádí kombinací zahřátého oleje s 0,1% roztokem kyseliny fosforečné nebo s vodou. Vzniká tak "hydratační kal", který se následně odstředí.

Druhý technologický stupeň rafinace olejů, odkyselení, lze pokládat za nejdůležitější operaci, zvláště z ekonomického hlediska. Surové oleje obsahují množství volných mastných kyselin, které je potřeba z oleje odstranit, poněvadž negativně ovlivňují jejich chuť a vůni. Různá množství roztoku hydroxidu sodného reagují při různých teplotách s volnými mastnými kyselinami v oleji za vzniku sodných mýdel, která se od oleje oddělují ve formě mýdlových vloček. Po usazení v oleji se mýdlové vločky použijí k výrobě mýdla.

Bělením se z olejů odstraňují přírodní barviva a barevné látky vzniklé během předchozí výroby. Nejrozšířenější jsou α - a β - karoten, xantofyl, chlorofyl a gossypol. Nejvíce používaný způsob bělení je založen na využití adsorpce.

Deodorací se odstraňují látky, které mají negativní vliv na vůni a chuť oleje. Odstranění těchto nežádoucích, převážně těkavých látek se provádí destilací vodní parou za vakua [30].

2.4. Epoxidace

Epoxidace zahrnuje „odstranění“ dvojné vazby mezi dvěma uhlíky prostřednictvím atomu kyslíku, čímž vzniká epoxidová funkční skupina, tříatomový kruh složený ze dvou atomů uhlíku a atomu kyslíku. Tato funkční skupina se také označuje jako oxiranová skupina. Epoxidace je zpravidla katalyzována [18].

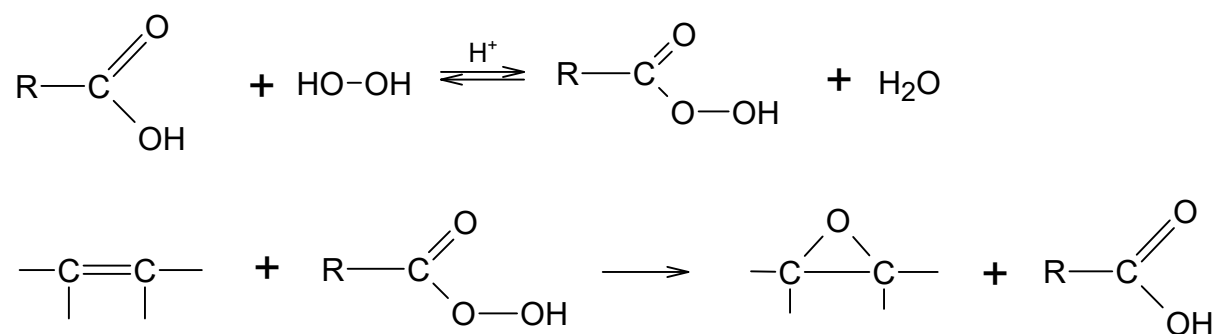
Katalýza je jev, kdy látka účinkuje na jiné látky, aniž by sama prošla změnou. Tzn. že napomáhá chemickému procesu v jiných látkách jeho urychlením. Hlavními formami katalýzy jsou katalýza homogenní, heterogenní a enzymatická. Homogenní katalýza je katalýza, při níž se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako reaktanty. Další forma je heterogenní katalýza, při níž se katalyzátor nachází v jiné fázi než reagující systém. Třetí je enzymová katalýza, při níž reakce katalyzují enzymy. Jedná se o organické molekuly a tvoří skutečné roztoky [19].

Podle typu použitého katalyzátoru se epoxidové reakce rozdělují na:

- Epoxidace konvekční metodou
- Epoxidace pomocí kyselých iontově-výměnných pryskyřic
- Epoxidace pomocí kovového katalyzátoru
- Epoxidace pomocí enzymu

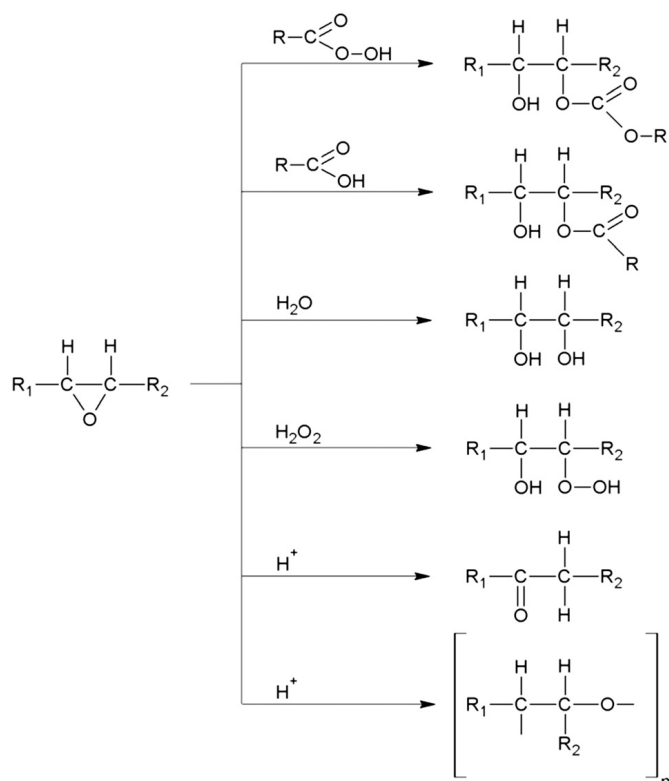
Epoxidace konvekční metodou

Jedná se o nejčastější metodu epoxidace. Tyto epoxidace se často provádějí *in situ* za použití koncentrovaného peroxidu vodíku a karboxylové kyseliny (mravenčí nebo octové), která působí jako katalyzátor. Jako „podpůrné“ katalyzátory se používají velmi silné anorganické kyseliny jako např.: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . V přítomnosti H^+ karboxylová kyselina zpočátku reaguje s peroxidem vodíku za vzniku peroxokyseliny. Olej a peroxykyselina se poté spojí za vzniku oxiranového kruhu na dvojně vazbě uhlíkatého řetězce. Karboxylové kyseliny jako katalyzátory zůstávají po reakci nezměněny, z peroxidu vodíku vzniká voda a cyklus se opakuje (Obr. 5)[18].



Obr. 5: Reakční mechanismus epoxidace konvekční metodou

Proces epoxidace probíhá při teplotách mezi 30-75°C , přičemž při vyšších teplotách dochází k následným/bočným reakcím, což je hlavní nevýhodou této metody (nízká selektivita). Jedním typem následných reakcí je otevírání oxiranového kruhu interakcí mezi peroxokyselinou a silnou anorganickou kyselinou (Obr. 6). Dalším je katalytická izomerace oxiranového kruhu za vzniku keto a di-keto derivátů. Pro zabránění těchto bočných reakcí je nutné optimalizovat reakční podmínky (teplota, čas množství reaktantů) a výslednou směs zneutralizovat [18][20].



Obr. 6: Přehled následných reakcí probíhají během epoxidace

Epoxidace pomocí kyselých iontově výměnných pryskyřic

Kyselá iontově-měničová pryskyřice (ang. Acidic Ion Exchange Resin, AIER) je nerozpustný, malý, nažloutlý organický polymerní katalyzátor ve tvaru kuličky. Peroxid vodíku reaguje s karboxylovou kyselinou (HCOOH/CH₃COOH) za vzniku peroxokyseliny, která poté reaguje s katalyzátorem a vstupuje do jeho pórů. Když se AIER naplní, triacylglycerol nemůže vstoupit do struktury katalyzátoru. Tímto dochází k menšímu rozkladu oxiranu [18][20].

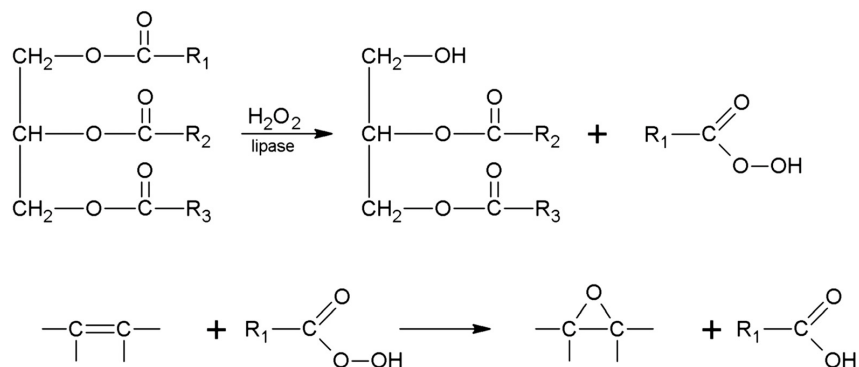
Epoxidace pomocí kovového katalyzátoru

Polyoxometaláty (POM) jsou třídou aniontových metalo-oxidových klastů založených na příměsích atomů molybdenu, wolframu nebo vanadu. POM slouží jako prekurzory vysoce účinných katalyzátorů pro ekologicky šetrnou dvoufázovou epoxidaci s H₂O₂ [20].

Například při epoxidaci kyseliny olejové ve Venturello-Ishiiho dvoufázovém systému (fosfát/wolframát) s H₂O₂ byl zaznamenán výtěžek 89 % při konverzi 95 % na epoxid. Vedlejšími produkty bylo asi 1 % diolu a 5 % produktů s vyšší molekulovou hmotností. Dále Schuchard a jeho tým popsali epoxidaci nenasycených mastných kyselin pomocí různých hliníkových katalyzátorů a bezvodého nebo vodného peroxidu vodíku. Nejefektivnější byl sol-gelový aluminát s 95% výtěžkem a 97% selektivitou na epoxid [21].

Epoxidace pomocí enzymu

Reakční směs při enzymatické epoxidaci je třífázový systém a skládá se z vodné fáze obsahující H₂O₂, organické fáze obsahující rozpouštědlo, rostlinný olej a katalyzátor[20]. Při enzymatické epoxidaci bylo nejvyšších výtěžků a selektivity transformace na epoxidované rostlinné oleje dosaženo v přítomnosti lipázy B z *Candida antarctica*. Ačkoliv bylo zjištěno, že i jiné enzymy jsou schopny katalyzovat epoxidace, např. oxygenasy s diironovým centrem, lipoxygenasy, peroxygenasy, jsou méně účinné. Hlavním problémem enzymatické epoxidace ve velkém měřítku je deaktivace drahého enzymu lipasy B. Deaktivace je účinná zejména při zvýšených koncentracích peroxidu vodíku, při příliš vysokých teplotách a v přítomnosti alkoholů, zejména ethanolu [29].



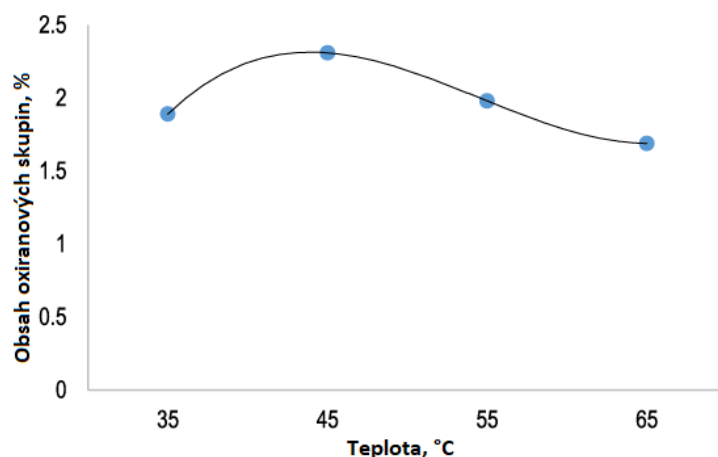
Obr. 7: Mechanismus enzymatické epoxidace [20]

2.4.1. Epoxidace konvekční metodou

Epoxidace pomocí konvekční metody je v průmyslu nejčastěji používanou metodou, ale je stále předmětem výzkumu. Během posledních let byla v odborné literatuře popsána řada homogenně a heterogenně katalyzovaných epoxidací s různými oxidanty ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCOOH}$) s cílem studovat a vyhnout se nevýhodám tohoto procesu, jako je nebezpečná manipulace s kyselinami ve velkém měřítku nebo nízká selektivita epoxidů v důsledku vzniku nežádoucích vedlejších produktů v kyselém prostředí.

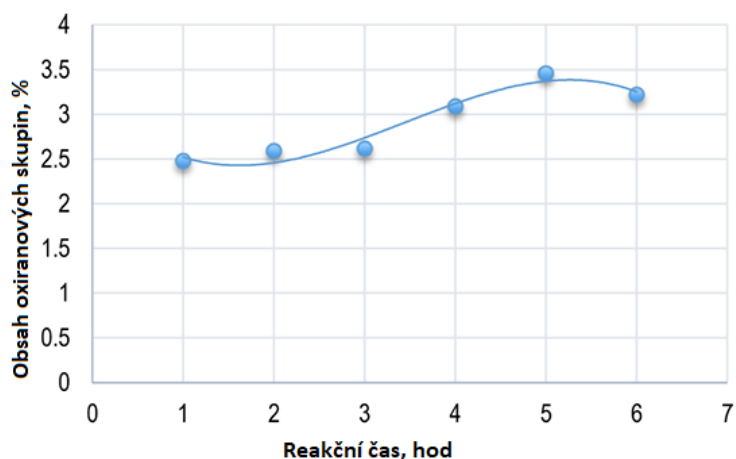
K epoxidace dochází často za různých reakčních podmínek. Nejčastějším používaným oxidačním činidlem je kombinace kyseliny mravenčí nebo octové a peroxidu vodíku. Rozsah reakčních teplot se pohybuje mezi 30 – 70 °C, někdy i výše. Epoxidace, která je homogenně katalyzována, využívá silné minerální kyseliny H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 a HNO_3 . Dalším klíčovým faktorem je délka trvání reakce [33].

V práci [31] byla popsána epoxidace katenpagového oleje. K oleji bylo přidáno odpovídající množství kyseliny mravenčí, po kapkách peroxidu vodíku a kyselina sírová jako katalyzátor. Do reakční směsi se vložilo mechanické míchadlo. Po skončení reakce byla reakční směs převedena do dělicí nálevky a byl přidán 5 % NaHCO_3 a 5 % NaCl . Produkt byl obsažen v organické fázi a déle byl testován. Autoři práce se zaměřovali na optimalizaci podmínek teploty, při které reakce běžela a také doby probíhání reakce.



Obr. 8: Vliv teploty (reakční čas 2 hod, poměr $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}_2$, 1:1)

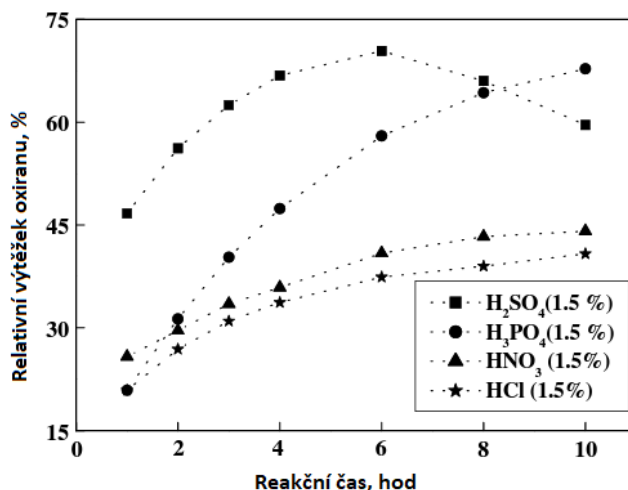
Reakční teplota je jedním z důležitých faktorů procesu epoxidace. Teplota ovlivňuje množství kyslíku vázaného nenasycenými vazbami v mastných kyselinách za vzniku epoxidových skupin. V této studii byla optimalizace reakční teploty provedena změnou reakční teploty na 35, 45, 55 a 65 °C. Obr. 8 z výše uvedeného vyplývá, že procento oxiranových skupin roste, dokud reakční teplota nedosáhne 45 °C, a s rostoucí reakční teplotou klesá.



Obr. 9: Vliv reakčního času (teplota 45 °C, poměr HCOOH:H₂O₂ 4:5) [31]

Vliv reakční teploty, jak je znázorněno na Obr. 9, ukazuje, že s rostoucí dobou roste procento oxiranových skupin. Čím delší je reakční doba, tím větší je možnost, aby se molekuly reaktantů vzájemně srazily. Tato mezimolekulová srážka způsobuje, že přeměna dvojných vazeb v oleji se zvyšuje.

V práci [32] byla provedena epoxidace bavlníkového oleje. K oleji bylo přidáno odpovídající množství karboxylové kyseliny (CH₃COOH/HCOOH) a kapalná anorganická kyselina (H₂SO₄/HNO₃/H₃PO₄/HCl) jako katalyzátor. Reakční směla byla míchána 30 minut. Poté byl k reakční směsi po kapkách přidáván peroxid vodíku a reakce pokračovala požadovanou dobu. Vzorky byly odebírány přerušovaně s ohledem, přičemž dokončení přidavku peroxidu vodíku bylo požadováno za nulový čas. Autoři práce se zaměřovali na optimalizaci podmínek vlivu teploty, vlivu délky reakce, účinku kyseliny octové nebo kyseliny mravenčí a vlivu anorganických kyselin jako katalyzátorů.



Obr. 10: závislost konverze na čase při použití anorganických kyselin [32]

Na Obr. 10 jsou porovnány hodnoty konverze za použití různých anorganických kyselin jako katalyzátor. Je patrné že konverze oxiranu při použití HCl i HNO₃ byly výrazně menší než konverze získané s H₂SO₄ a H₃PO₄ a to při jakémkoli konkrétním čase. Proto použití HCl a HNO₃ nebyly pro epoxidaci příliš účinné. V případě H₃PO₄ se hodnota oxiranu postupně zvyšovala v rámci časového limitu a po 10 hodinách bylo dosaženo 67,5% konverze oxiranu. V případě H₂SO₄ se hodnota oxiranu nejprve zvýšila a dosáhla maxima 70,4 % po 6 hodinách, poté s časem klesala.

Někteří autoři pro zvýšení výtěžku prodlužovali dobu reakce (Tab. 6). Molární poměry mezi vstupními složkami není jednotný ve všech pracích např. molární poměr mezi dvojnou vazbou a peroxidem vodíku se pohybuje od 1:1,1 až do 1:2. Na to molární poměr mezi dvojnou vazbou a kyselinou mravenčí (v jednom případě kyselinou octovou) se pohybuje od 1:0,5 do 1:1. Koncentrace peroxidu vodíku od 30 do 59 %. Tyto dvě studie se zabývají kinetikou epoxidačních reakcí a vlivem teploty na konečný výtěžek epoxidace.

Tab. 6: Srovnání epoxidací různých olejů

Druh oleje	Molární poměr C=C:H ₂ O ₂ : HCOOH	Hmotnostní % H ₂ O ₂	Teplota [°C]/doba reakce [hod.]	Výtěžek	Zdroj
Sójový olej	1:1,1:0,5	35	60/11,5	47,9	[26]
Sójový olej	1: 2: 0,5	59	40/11,5	83,5	[26]
Lněný olej	1: 1,5: 1 (CH ₃ COOH)	30	75/13	94,2	[27]

Další studie se zabývala optimalizováním podmínek epoxidace lničkového oleje. Epoxidace se prováděla pomocí kyseliny mravenčí a peroxidu vodíku. Byl studován vliv poměru katalyzátoru, reakční doby a teploty. Optimálního obsahu epoxidu (7,52 hmotnostních % s konverzí 76,3%) bylo dosaženo při přebytku peroxidu vodíku a molárního poměru kyseliny mravenčí menší než 1 po dobu 5 hodin, při

50 °C (Tab. 7). Autoři také zjistili, že účinnost epoxidace je výrazně ovlivněna složením, strukturou a distribucí vyšších mastných kyselin. Epoxidy získané z lničkového oleje vykazovaly vyšší přilnavost a mají potenciální průmyslové využití v oblasti lepidel, nátěrů a pryskyřic [28].

Tab. 7: Optimalizovaná epoxidace lničkového a sójového oleje [28]

Druh oleje	Molární poměr H ₂ O ₂ / dvojných vazeb	Molární poměr HCOOH/ dvojných vazeb	Teplota [°C]	Reakční doba [hod]	Konverze [%]
Lničkový olej	1,7	0,88	50	10	72,5
	1,7	0,66	50	5	76,34
Sójový olej	1,7	0,88	50	10	76,2
	1,5	0,66	50	5	80,2

2.4.2. Využití epoxidů

Epoxidy lze použít jako výchozí látky pro syntézu různých sloučenin, včetně alkoholů, glykolů, maziv, změkčovadel a stabilizátorů polymerů, protože oxiranová skupina je relativně reaktivní. Bylo prokázáno, že aditiva a změkčovadla pro polymerní PVC (polyvinylchlorid) vyrobeny z rostlinných olejů zlepšují vlastnosti jako je odolnost vůči teplu a světlu. Epoxidy lze také využít jako suroviny pro komerční zboží včetně agrochemikálií, kosmetiky léčiv a potravin. Využívají se také při výrobě povrchově aktivních látek, antikoročních prostředků a reaktivních ředidel barev [20].

3. Experimentální část

Jako výchozí látky byly použity řepkový, slunečnicový a lničkový olej. Oleje byly nejprve pomocí zmýdelnění a následného okyselení převedeny na směs volných mastných kyselin a poté epoxidací na epoxidy příslušných mastných kyselin.

3.1. Reakce

Zmýdelnění

Reakce probíhala v Erlenmeyerově baňce o objemu 1000ml. Nejprve bylo naváženo potřebné množství výchozích látek (Tab. 8). Hydroxid sodný byl nejdříve rozpuštěn ve vodě a poté smíchán s naváženým množstvím oleje. Pomocí magnetického míchadla byla reakční směs míchána. Reakce probíhala po dobu 2 hodin při 60°C. Produktem byly pevné, ve vodě nerozpustné částice (koaguláty) o průměru 0,5-2 cm.

Tab. 8: Navážky výchozích potřebné na zmýdelnění

	m_{olej} [g]	m_{KOH} [g]	m_{voda} [g]
Řepkový olej	100	220	132
Slunečnicový olej	150	190	116
Lničkový olej	150	194	116

Po dvou hodinách byla směs zneutralizována pomocí kyseliny fosforečné a pH bylo měřeno pomocí pH-metru. Byly patrné dva titrační skoky pH, jeden při zneutralizování nezreagovaného KOH a druhý při přeměně mýdel vyšších mastných kyselin na volné vyšší mastné kyseliny. Směs byla upravena na konečné pH 3. Vzniklé pevné částice se za intenzivního míchání rozpustily přes noc. Poté byl roztok převeden do dělicí nálevky, kde se od sebe oddělila organická a vodná fáze. Vodná fáze byla následně odpuštěna a organická fáze, tj. směs MK, byla po neutralizaci vodou na neutrální pH použita k epoxidaci.

Epoxidace

Epoxidace probíhala ve skleněném reaktoru. Jako první bylo naváženo potřebné množství výchozích látek (Tab. 9). Výchozími látkami byly připravené volné mastné kyseliny, peroxid vodíku a kyselina mravenčí. Nejprve byla do reaktoru převedena volná mastná kyselina spolu s kyselinou mravenčí. Pomocí děličky byl do roztoku po kapkách přidáván peroxid vodíku. Peroxid vodíku byl přidáván pomalu aby se co nejvíce zabránilo bočním reakcím a kontrolovala se teplota reakce. Po přidání celého objemu H_2O_2 byla reakční směs zahřata na 60 °C a byla míchána rychlostí 300 otáček za minutu po dobu 3 hodin.

Tab. 9: Potřebné navážky na epoxidaci a reakční podmínky

	m_{VMK} [g]	m_{HCOOH} [g]	$m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [g]	Reakční podmínky		
				Teplota [°C]	Čas [min]	RPM [ot/min]
Řepkový olej	60,11	6	49,6	60	180	300
Slunečnicový olej	120,53	11,9	98,6			
Lničkový olej	114,5	14,7	114,8			

Po uplynutí tří hodin byla reakce ukončena a vzniklý roztok byl přelit do dělicí nálevky, kde se směs rozdělila na organickou a vodní fázi. Vodní fáze byla vypuštěna a k organické fázi se přidal roztok 4,5 % Na_2CO_3 + 0,5 % NaCl pro neutralizaci nezreagované kyseliny mravenčí. Dělicí nálevkou bylo následně třepáno do ustálení uvolňování CO_2 a směs poté byla rozdělena na organickou a vodou fázi. Vzniklé epoxidy byly poté přelity do odsávací baňky a k roztoku se přidalo malé množství methanolu za účelem snížení obsahu vody. Methanol s vodou byly oddestilovány za sníženého tlaku a zvýšené teploty (70 °C, 2 kPa).

3.2. Analytické metody

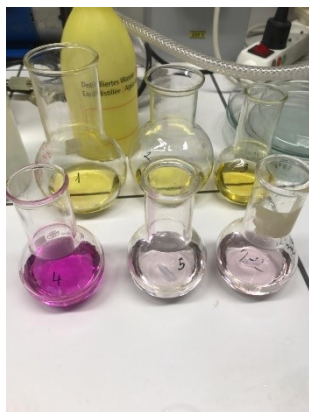
K charakterizaci volných mastných kyselin bylo využito číslo kyselosti, které určuje množství KOH potřebného k neutralizaci 1 g vzorku. K charakteristice epoxidů byl použit epoxidový index, který vyjadřuje počet molů oxiranových skupin na jednotku hmotnosti, a jodové číslo, udávající počet dvojných vazeb v daném množství vzorku. U epoxidů byla stanovena viskozita.

Stanovení čísla kyselosti (ČK)

Číslo kyselosti vyjadřuje obsah volných mastných kyselin v oleji. Je to množství KOH (v mg) potřebné k neutralizaci kyselin v 1 g oleji [22]. Do titrační baňky bylo naváženo cca 0,2 g vzorku VMK. Poté bylo přidáno 30 ml elektrolytu (ethanol+toulen; 1:1) a také 3 kapky indikátoru fenolftaleinu. Roztok byl titrován roztokem hydroxidu draselného rozpuštěného v ethanolu (0,1 mol/l KOH), z čírého roztoku do fialového zbarvení (Obr. 11). Číslo kyselosti poté bylo spočítáno z následující rovnice.

$$\text{ČK} = \frac{m_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{m_{\text{oleje}}}$$

Kde m_{KOH} je hmotnost hydroxidu [g], c_{KOH} je koncentrace hydroxidu [mol/l], V_{KOH} je spotřeba hydroxidu při titraci [ml] a m_{oleje} je navážka oleje [g].

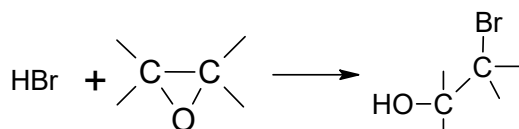
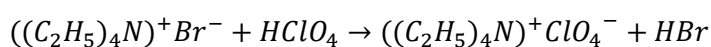


Obr. 11: Stanovení čísla kyselosti

Stanovení epoxidového indexu (EI)

Sledování koncentrace oxiranových skupin může pomoci určit, zda a jak úspěšně proběhla (do jaké míry) epoxidace. Ke stanovení obsahu oxiranových skupin lze použít titrační analýzu a existují i další metody, jak zjistit kolik oxiranových skupin je přítomno.

Experimentálně se stanovení provádí pomocí přímé titrace 0,1 M kyselinou chloristou. Probíhá podle reakce:



Obr. 12: Reakční mechanismus stanovení epoxidového indexu

Nejdříve se spojí kvartérní amoniová sůl (tetraethylamoniumbromid) a kyselina chloristá za vzniku kyselého bromovodíku, který poté reaguje s epoxidovou skupinou a dochází k rozbití oxiranové vazby a naváže se brom [23]. Ke vzorku se přidá purpurová violeť a prvním přebytkem odměrného roztoku se změní barva z fialové do modrozelené. Současně se provádí slepý vzorek (blank).

Množství 0,3 g epoxidu bylo naváženo do titrační baňky. Poté se přidalo 25 ml chloroformu, 1g kvartérní amoniové soli (tetraethylamonium bromid) a 3 kapky indikátoru purpurová violeť. Roztok se titroval kyselinou chloristou (0,1mol/l) z fialové do modré barvy.

Epoxidový index byl poté stanoven dle rovnice.

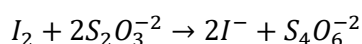
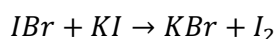
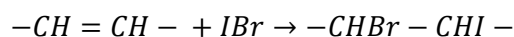
$$EI = \frac{(V_{vz} - V_{sl}) \cdot c_{HClO_4} \cdot 0,1}{m_{vz}}$$

Kde V_{vz} spotřeba odměrného vzorku při titraci vzorku [ml], V_{sl} je spotřeba odměrného vzorku při titraci slepého vzorku [ml], c_{HClO_4} je koncentrace kyseliny [mol/l] a m_{vz} je hmotnost vzorku [g] [24].

Stanovení jodového čísla (JČ)

Jodovým číslem se vyjadřuje množství dvojných vazeb mezi atomy uhlíků v nenasycených organických sloučeninách a udává se v gramech jodu ve 100g vzorku. Stanovení je možné provádět pomocí Hanušovy nebo Wijsovy metody s jodometrickou titrací. Ke dvojným vazbám v oleji se nejprve pomocí adice přidá bromid jodný. Bromid jodný se přidává v nadbytku, který se následně přemění na ekvivalentní množství jodu reakcí s jodidem draselným. Vzniklý jod je následně titrován thiosíranem. Ze získané spotřeby je možné určit množství jodu a dopočítat jodové číslo [23].

Mechanismus Hanušovy metody



Do titrační baňky bylo naváženo předem odhadnuté zjištěné množství. Odhad byl prováděn pomocí Ramanova spektrometru, kde byl stanoven předběžný počet dvojných vazeb. Poté k naváženému množství olejů/epoxidů bylo přidáno 5ml chloroformu a 12,5ml Hanušova roztoku. Roztok byl promíchán a byl vložen na 60 minut do tmy. Po této době bylo přidáno 7,5-8 ml 10% roztoku jodidu draselného a 25ml destilované vody. Roztok se titroval thiosíranem draselným (0,1 mol/l). Bylo přidáno cca 3ml škrobového mazu. Roztok byl titrován do odbarvení. Jodové číslo se vypočítalo pomocí následujícího vztahu.

$$JČ = \frac{c_{S_2O_3^{2-}} \cdot (V_{sl} - V_{vz}) \cdot 12,69}{m_{vz}}$$

Kde $c_{S_2O_3^{2-}}$ je koncentrace odměrného roztoku [mol/l], V_{sl} spotřeba na slepý vzorek [ml], V_{vz} spotřeba na vzorek [ml] a m_{vz} je navážka vzorku [g].

Stanovení viskozity

Stanovení viskozity bylo provedeno pomocí Ubbelohdeho viskozimetru (Obr. 13). Tento typ viskozimetru má tvar U trubice s přesně definovaným objemem. Měří se čas, za který kapalina proteče vyznačeným úsekem a po vynásobení času konstantou viskozimetru je spočtena kinematická viskozita.



Obr. 13: Ubbelohdeho viskozimetr [25]

4. Výsledky a diskuze

Oleje se nejdříve pomocí procesu zmýdelnění převedly na mýdla, která se zneutralizovala H_3PO_4 na konečnou hodnotu pH 3. Poté se připravené VMK epoxidovaly na epoxidy příslušných mastných kyselin.

4.1. Příprava VMK

První pokus o zmýdelnění řepkového oleje byl proveden pomocí magnetického míchadla a bylo naváženo stechiometrické množství KOH (vůči oleji). Po uplynutí hodiny až dvě, při kterých probíhá reakce se směs zneutralizovala pomocí kyseliny fosforečné a pH se kontrolovalo pomocí pH metru. Kyselina fosforečná se použila kvůli vzniku fosforečnanu draselného, který je omezeně rozpustný ve vodě a po promytí jej lze použít jako hnojivo. Když bylo dosaženo pH reakční směsi 3, stanovilo se číslo kyselosti.



Obr. 14: Vlevo je znázorněný roztok před neutralizací, vpravo po neutralizaci

Hodnota ČK při prvním pokusu byla změřena 68,9 mg KOH/g (Tab. 10), což mohlo být způsobeno nedostatečným mícháním směsi. Při dalším pokusu zmýdelnění řepkového oleje se proto použilo větší míchadlo pro intenzivnější míchání a celý proces se opakoval. Hodnota ČK byla bohužel mnohem menší než v předchozím případě (jen 19,1 mg KOH/g).

Třetí pokus o zmýdelnění byl proveden pomocí většího míchadla a bylo použito desetkrát větší množství KOH než bylo množství stechiometrické. Po překyselení směsi (pH 3) se v roztoku vytvořila emulze VMK, které bylo za potřeby rozpustit. Proto se roztok nechal přes noc míchat a emulze zhomogenizovala. Tento pokus už byl úspěšný a ČK vyšlo 205 mg KOH/g (estery mívají hodnoty čísla kyselosti okolo 3 mg KOH/g, volné mastné kyseliny poté okolo 200 mg KOH/g), tj. veškeré mýdla byla převedeny na mastné kyseliny, protože maximální číslo kyselosti z řepkového oleje je přibližně 200 mg KOH/g. Tento postup se byl opakován i u slunečnicového a lničkového oleje.

Tab. 10: Naměřené hodnoty čísla kyselosti po zmýdelnění a okyselení

	ČK [mg KOH/g]
Řepkový olej 1	68,9
Řepkový olej 2	19,1
Řepkový olej 3	205
Slunečnicový olej	211,8
Lničkový olej	226

4.2. Epoxidace VMK

Připravené vyšší mastné kyseliny byly použity na epoxidaci. Postup přípravy epoxidů byl u typů stejný, lišili se jen navážky jednotlivých olejů.

Jodové číslo

V tabulce jsou výsledky před a po epoxidaci (Tab. 11). Stanovením jodového čísla se stanovuje počet dvojných vazeb. Hodnoty IČ VMK jsou vyšší než hodnoty po epoxidaci, protože obsahují nezreagované dvojně vazby a odpovídají rozmezí tabelovaných hodnot (řepkový olej 94-106 g I₂/100 g oleje, slunečnicový olej 110-143 g I₂/100 g oleje, lničkový olej 130-160 g I₂/100 g oleje). U epoxidů je JČ nižší z důvodu zániku dvojných skupin a vzniku epoxidů, nebo případně jiných produktů bočních reakcí.

Tab. 11: Naměřené hodnoty jodového čísla před a po epoxidaci

Typ suroviny	JČ [g I ₂ /100 g oleje]	
	Před	Po
Řepkový olej	106,3	20,5
Slunečnicový olej	125,4	31,6
Lničkový olej	145,9	21,9

Epoxidový index

U epoxidů se měřila úspěšnost epoxidace pomocí epoxidového indexu, který udává obsah oxiranových skupin. Podle výsledků v tabulce (Tab. 12) lze soudit, že se epoxidace příliš nepovedla, jelikož hodnoty epoxidového indexu jsou malé. Z toho vyplývá, že v epoxidech zůstalo příliš velké množství dvojných vazeb, které nebyly epoxidovány nebo mohlo dojít ke vzniku alkoholů v důsledku simultánně probíhajících reakcí (Obr. 6).

Tab. 12: Naměřené hodnoty epoxidového indexu

Druh epoxidů	EI [mol/kg]
Řepkový olej	1,1
Slunečnicový olej	1,69
Lničkový olej	0,23

Viskozita

U epoxidů se stanovovala také viskozita. Směsi epoxidů byly za laboratorní teploty tuhé, zatímco směsi VMK byly tekuté, tj. epoxidací se viskozita zvýšila, což bylo očekáváno. Proto se viskozita byla měřena za rozdílných teplot, v závislosti na typu oleje, za kterého jsou VMK připraveny. Vysoká viskozita mohla být způsobena i vznikem alkoholů z epoxidů následnou reakcí.

Tab. 13: Naměřené hodnoty kinematické viskozity

	Teplota [°C]	Viskozita [mm ² /s]
Řepkový olej	70	239,7
Slunečnicový olej	50	41,2
Lničkový olej	40	1824,9

5. Závěr

Cílem práce bylo provést epoxidaci vyšších mastných kyselin získaných z různých olejů, které byly připraveny zmýdlněním olejů a okyselením mýdel olejů.

Teoretická část se zabývá stručně problematikou lipidů. Dále jsou popsány mastné kyseliny, jejich rozdělení, popis nasycených a nenasycených mastných kyselin a jejich výskyt. U vybraných olejů je uvedeno složení vyšších mastných kyselin. V další části jsou popsány rostlinné oleje a jejich výskyt. Na konci teoretické části je popsán proces epoxidace, rozdělení podle typu použitého katalyzátoru a stručný popis mechanismu reakcí.

V rámci experimentální práce byly připraveny mýdla z olejů řepkového, slunečnicového a lničkového oleje. Mýdla byla neutralizována kyselinou fosforečnou za vzniku směsi vyšších mastných kyselin a následně byla provedena epoxidace. Také byly popsány analytické metody: číslo kyselosti, jodové číslo, epoxidový index a stanovení viskozity u epoxidů.

U stanovení čísla kyselosti vyšli nejlépe hodnoty lničkového oleje, protože se optimalizoval proces zmýdlnění a většina výchozích látek zareagovala na volné mastné kyseliny. U stanovení jodového čísla je viditelný pokles před a po epoxidaci. Z toho vyplývá, že se epoxidací snížil obsah dvojných vazeb ve vzorku oleje. Nejmenší hodnota jodového čísla vycházela u epoxidů řepkového oleje 20,5 g I₂/100 g oleje. Nejvyšší hodnotu dosáhly epoxidy slunečnicového oleje 31,6 g I₂/100 g oleje. Rozdíl hodnot je způsobený rozdílným složením mastných kyselin v oleji. Stanovením epoxidového indexu se kontrolovala úspěšnost epoxidace, tedy množství oxiranových skupin ve vzorku. Nejvyšší hodnotu epoxidového indexu vykazovaly epoxidy slunečnicového oleje, protože obsahuje nejvíce kyseliny olejové, která je méně reaktivní. Obecně hodnoty epoxidového indexu vyšly nízké, může být způsobené vznikem alkoholů místo epoxidů. Tento fakt podporuje i stanovení viskozity, kde viskozita vyšla vysoká, např.: viskozita lničkového oleje měla hodnotu 1825 m²/s. Při epoxidaci za zvolených podmínek vznikaly převážně alkoholy než epoxidy.

6. Seznam použité literatury

- [1] KADLEC, Pavel. *Technologie potravin II*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-510-2.
- [2] JIN, Fan-Long, a Soo-Jin PARK. *Synthesis and application of epoxy resins: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015, 29(1), 1-11.
- [3] ŠTĚPÁNOVÁ, Šárka. *Obecná Biochemie*. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020. ISBN 978-80-7560-342-5
- [4] BŘÍŽĎALA, Jan. *LIPIDY*. Dostupné také z: <http://e-chembook.eu/cz/biochemie/Lipidy.pdf>
- [5] Obecný vzorec fosfolipidů. In: Elektronická učebnice-ELUC [online]. 2015 [cit. 2023-06-16]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2491>
- [6] Fosfolipidová dvojvrstva. In: Studiumbiochemie.cz [online]. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 2020 [cit. 2023-03-30]. Dostupné z: http://www.studiumbiochemie.cz/materialy/meziobor/lipidy/studijni_text_lipidy.pdf
- [7] AMBROŽOVÁ, Jarmila. *Stanovení lipidů a mastných kyselin v řasách*. Zlín, 2011. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [8] BELITZ, Hans-Dieter, Werner GROSCH a Peter SCHIEBERLE. *Food chemistry*. 4th, rev. and extended ed. Berlin: Springer, 2009. ISBN 978-3-540-69933-0.
- [9] Organická chemie. *Názvosloví a obecné principy*. 5. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7560-124-7.
- [10] Sanders, T. 2015. *Functional Dietary Lipids: Formulation, Consumer Issues and Innovation for Health*. Woodhead Publishers.
- [11] DRABINA, Pavel. *Bioorganická chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020. ISBN 978-80-7560-316-6.
- [12] RUSTAN, Arild C.; DREVON, Christian A. *Fatty acids: structures and properties*. e LS, 2001.
- [13] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin*. Tábor: OSSIS, 1999. ISBN 80-902-3913-7.
- [14] TVRZICKÁ, E., B. STAŇKOVÁ, M. VECKA a A. ŽÁK. *Mastné kyseliny 1. Výskyt a biologický význam*. Časopis lékařův českých. 2009, 148(1), 16-24.
- [15] : Hájek, M.; Hájek, T.; Kocián, D.; Frolich, K.; Peller, A. *Epoxidation of Methyl Esters as Valuable Biomolecules: Monitoring of Reaction*. Molecules 2023, 28, 2819. <https://doi.org/10.3390/molecules28062819>
- [16] MAROUNEK, Milan, Pavel BŘEZINA a Jan ŠIMŮNEK. *Fyziologie a hygiena výživy*. Vyškov: VVŠ PV Vyškov, 2000. ISBN 80-723-1057-7.
- [17] KADLEC, Pavel, Karel MELZUCH a Michal VOLDŘICH. *Co byste měli vědět o výrobě potravin?: technologie potravin*. 1. Ostrava: Key Publishing, 2009. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-051-4
- [18] TAYDE, Saurabh, M. PATNAIK, S. L. BHAGT a V. C. RENGE. *EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW*. Technical journals online.com. 2011, II(IV). ISSN 0976-3945
- [19] Schaschke, Carl. 2014. *Dictionary of Chemical Engineering - catalysis*. Oxford University Press. Retrieved from: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00TW5673/dictionary-chemical-engineering/catalysis>

- [20] DANOV, S. M., O. A. KAZATSEV, A. L. ESIPOVICH, A. S. BELOUSOV, A. E. ROGOZHIN a E. A. KANAKOV. *Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective*. The Royal Society of Chemistry. 2017, 2017(7), 3659-3675.
- [21] KÖCKRITZ, Angela a Andreas MARTIN. *Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils*. European Journal of Lipid Science and Technology [online]. 2008, 110(9), 812-824 [cit. 2023-07-02]. ISSN 1438-7697. Dostupné z: doi:10.1002/ejlt.200800042
- [22] *Lipidy*. VŠCHT [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/Lipidy2.pdf>
- [23] TVRZICKÁ, E., B. STAŇKOVÁ, M. VECKA a A. ŽÁK. *Mastné kyseliny 1. Výskyt a biologický význam*. Časopis lékařův českých. 2009, 148(1), 16-24.
- [24] STRAKOVÁ, Anna. *Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů – vyšších mastných kyselin a jejich esterů*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [25] Ubbelohdeho viskozimetr. In: *Fisher scientific* [online]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.cz/produkty/viskozimetr-ubbelohde-0a-5-3mm2-s-sklo>
- [26] CAMPANELLA, Alejandrina, Carina FONTANINI a Miguel A. BALTANÁS. *High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ*. Chemical Engineering Journal [online]. 2008, 144(3), 466-475 [cit. 2023-07-07]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2008.07.016
- [27] JANKOVIĆ, Milovan R., Olga M. GOVEDARICA a Snežana V. SINADINOVIĆ-FIŠER. *The epoxidation of linseed oil with in situ formed peracetic acid: A model with included influence of the oil fatty acid composition*. Industrial Crops and Products [online]. 2020, 143 [cit. 2023-07-07]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2019.111881
- [28] KIM, Namhoon, Yonghui LI a Xiuzhi Susan SUN. *Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties*. Industrial Crops and Products [online]. 2015, 64, 1-8 [cit. 2023-07-07]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2014.10.025
- [29] Milchert, E.; Malarczyk, K.; Kłos, M. *Technological Aspects of Chemoenzymatic Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Acid Esters and Vegetable Oils: A Review*. Molecules 2015, 20, 21481-21493. <https://doi.org/10.3390/molecules201219778>
- [30] POKORNÝ, Jan a Ludmila DUBSKÁ. *Technologie tuků*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986
- [31] GUNAWAN, Erin Ryantin, Dedy SUHENDRA, Petryana ARIMANDA, Dina ASNAWATI a MURNIATI. *Epoxidation of Terminalia catappa L. Seed oil: Optimization reaction*. South African Journal of Chemical Engineering . 2023, 43, 128-134 [cit. 2023-07-07]. ISSN 10269185. Dostupné z: doi:10.1016/j.sajce.2022.10.011
- [32] DINDA, Srikanta, Anand V. PATWARDHAN, Vaibhav V. GOUD a Narayan C. PRADHAN. *Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*. Bioresource Technology [online]. 2008, 99(9), 3737-3744 [cit. 2023-07-18]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2007.07.015
- [33] Miroslav Douda. *Epoxidace esterů a jejich využití pro další aplikace*. Pardubice, 2022. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Martin Hájek, Ph.D.