

Ελαϊκό οξύ

ΕΞΕΤΑΣΗ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΛΑΔΙΩΝ

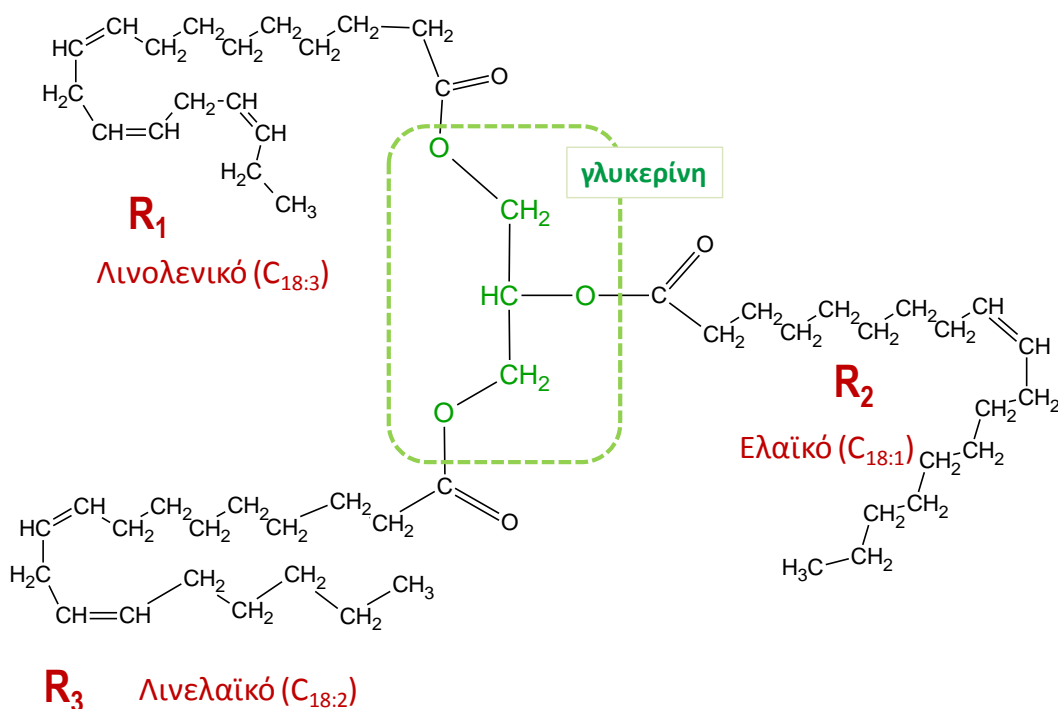
διάρκεια 2 ώρες

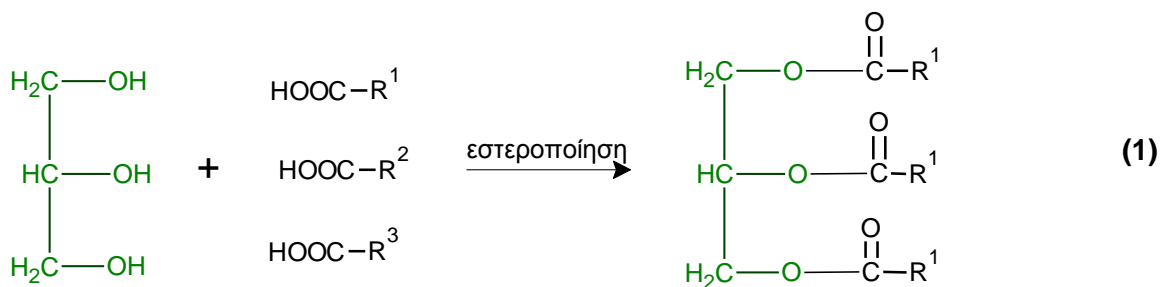
Στόχοι της άσκησης: Η εξοικείωση με τη χημική σύσταση των λιπαρών υλών. Η κατανόηση της όξινης υδρόλυσης ως παράγοντα φθοράς των λιπαρών υλών. Ο συσχετισμός της φθοράς λόγω όξινης υδρόλυσης στην ποιότητα και την ορθή χρήση ενός ελαιώδους συνδετικού μέσου. Η χρήση κλασικών μεθόδων οξεοβασικής ογκομέτρησης στον προσδιορισμό της φθοράς λόγω όξινης υδρόλυσης.

1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Τα λίπη είναι μια από τρεις μεγάλες κατηγορίες ενώσεων με βιολογικό και διατροφικό ενδιαφέρον. Επειδή οι τρεις αυτές κατηγορίες χημικών ενώσεων βρίσκονταν σε άμεση πρόσβαση στο περιβάλλον του ανθρώπου, χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη έκταση και ως παραδοσιακά υλικά στην τέχνη. Η συνηθέστερη παρουσία των λαδιών στην τέχνη αφορά τη χρήση τους ως **συνδετικά υλικά** στα χρωματικά στρώματα.

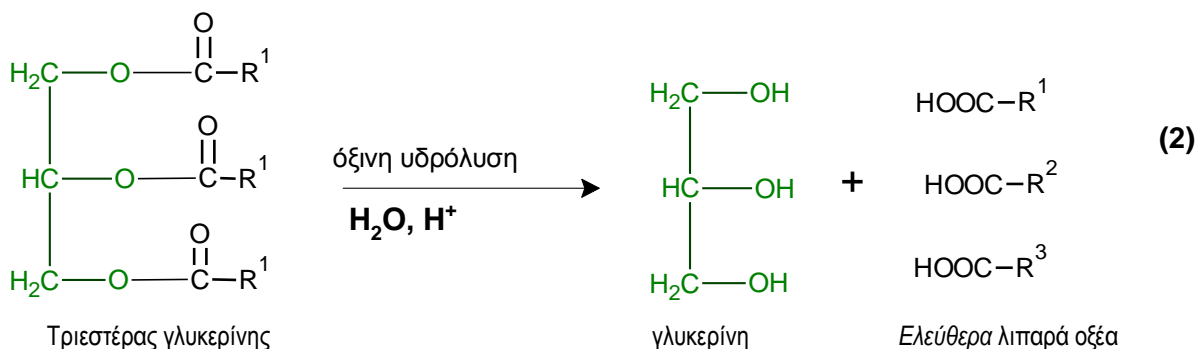
Οι λιπαρές ύλες από χημική άποψη είναι **τριστέρες της γλυκερίνης** (ή όπως αλλιώς λέγονται, **τριγλυκερίδια**), δηλαδή εστέρες λιπαρών οξέων και στις τρεις θέσεις (ή υδροξύλια) της γλυκερίνης. Ανάλογα με το είδος των λιπαρών οξέων (κορεσμένα, ή ακόρεστα), οι λιπαρές ύλες μπορούν να είναι είτε ζωικής είτε φυτικής προέλευσης. Παρακάτω φαίνεται ο συντακτικός τύπος ενός τριγλυκεριδίου με τα **ακόρεστα** λιπαρά οξέα: ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό τα οποία έχουν 1, 2 και 3 (*cis*-) διπλούς δεσμούς, αντίστοιχα.





2. ΑΛΛΟΙΩΣΗ ΤΩΝ ΛΑΔΙΩΝ ΛΟΓΩ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ

Τα λίπη, όπως όλοι οι εστέρες, παρουσία υγρασίας (νερού) και καταλυτικής ποσότητας οξέων είναι σχετικά ασταθή και βαθμιαία **υδρολύονται**. Το φαινόμενο αυτό λέγεται **όξινη υδρόλυση** (ή κοινώς **τάγγισμα**) και αντιστοιχεί στην αντίστροφη φορά (προς τα αριστερά της εξίσωσης (1)).

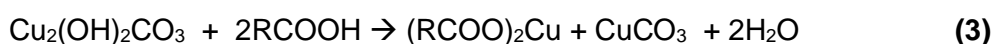


Το **ανεπιθύμητο** αποτέλεσμα της είναι η καταστροφή των μορίων των τριγλυκεριδίων και ο σχηματισμός **ελεύθερων λιπαρών οξέων** και γλυκερίνης. Αναφορικά με τη χρήση τους ως εδωδιμα λάδια, αποκτούν άσχημη γεύση και οσμή και είναι προβληματικά για την υγεία. Αναφορικά με τα λάδια που χρησιμοποιούνται ως συνδετικά υλικά στη ζωγραφική, η όξινη υδρόλυση αντιμετωπίζεται ως **αλλοίωση**. Συγκεκριμένα, τα λάδια που έχουν υψηλότερη οξύτητα από κάποια επίπεδα ασφαλείας αντιδρούν με χρωστικές που έχουν βασικό χαρακτήρα (π.χ. λευκό του μολύβδου, αζουρίτης, μαλαχίτης), σύμφωνα με το σχήμα



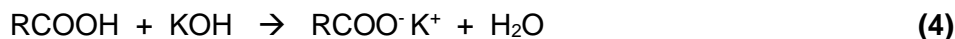
με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται το χρώμα των ζωγραφικών επιφανειών στα έργα.

Για παράδειγμα, ο **μαλαχίτης**, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, είναι μια μπλε-πράσινη χρωστική η οποία συμπεριφέρεται ως βάση λόγω των ιόντων OH^- που υπάρχουν στο μόριό της. Εάν στο συνδετικό λάδι που έχει χρησιμοποιηθεί υπάρχει ποσότητα ελεύθερων οξέων, αυτή θα αντιδράσει ως εξής:



Ο ανθρακικός χαλκός (CuCO_3) που σχηματίζεται στην εξίσωση (3) δεν έχει ιδιότητες χρωστικής, και συνεπώς η παρουσία της στην επιφάνεια του ζωγραφικού έργου συνιστά **καταστροφή**.

Από τα πιο πάνω, είναι προφανής η σημασία να γνωρίζουμε το ποσοστό της υδρόλυσης των ελαίων, μετρώντας την οξύτητά τους (η οποία είναι ανάλογη του ποσού των ελεύθερων οξέων). Αυτό μπορεί να γίνει *ογκομετρώντας* γνωστή ποσότητα λιπαρής ύλης με γνωστής συγκέντρωσης (πιτλοδοτημένο) υδατικό διάλυμα βάσης (καυστικού καλίου ή νατρίου). Η αντίδραση είναι στοιχειομετρική, και για **κάθε μόριο ελεύθερου λιπαρού** οξέος απαιτείται **ένα ισοδύναμο βάσης**:



Συνεπώς στην ποσότητα της βάσης KOH που καταναλώθηκε μπορούμε να αντιστοιχίσουμε άμεσα την ποσότητα του ελεύθερου λίπους βάσει της 1:1 αντιστοιχίας.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ:

διάρκεια 2 ώρες

3.α. Απαιτούμενα υλικά: δείγμα ελαιόλαδου ή λινελαίου, υδατικό διάλυμα βάσης (KOH ή NaOH) 0.02N μέσα σε προχοΐδα, αιθέρας, απόλυτη αιθανόλη, δείκτης (φαινολοφθαλεΐνη).

3.β. Σκοπός της άσκησης: διαπίστωση της καταλληλότητας ενός δείγματος λαδιού μέσω της μέτρησης της οξύτητάς του.

3.γ. Πειραματική διαδικασία: Ζυγίζεται δείγμα λαδιού $m = 5$ g, μέσα σε κωνική φιάλη των 100 ml. Προσθέτουμε 12.5 ml αιθέρα και 12.5 ml αιθανόλης ανακινώντας τη φιάλη συνεχώς. Αφού προστεθούν 8-10 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης, γίνεται στη συνέχεια ογκομέτρηση με το διάλυμα της βάσης. Το τελικό σημείο καθορίζεται με την εμφάνιση ρόδινης χροιάς στο διάλυμα. Καλούμε V_1 ml τον όγκο της βάσης 0.02 N που καταναλώθηκε. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία και καλούμε V_2 ml τον όγκο της βάσης.

3.δ. Υπολογισμοί:

Η οξύτητα των λιπαρών υλών υπολογίζεται με δυο εκφράσεις:

Αριθμός (ή βαθμός) οξύτητας (acid value, a): Είναι τα mg KOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σε 1 g λαδιού

% οξύτητα (% acidity): Τα γραμμάρια ελαϊκού οξέος (MB=282) που βρίσκονται ελεύθερα σε 100 g λαδιού.

Εάν είναι V ml ο όγκος βάσης 0.02 N που καταναλώθηκε, τότε:

Τα *χιλιοστογραμμοίσοδύναμα της βάσης* είναι:

$$mgreqs = 0.02 \times V.$$

Και η *μάζα της βάσης* (απαιτείται από τον ορισμό να εκφραστεί σε KOH, με MB = 56) σε mg θα είναι:

$$\begin{aligned} mg \text{ KOH} &= mgreqs \times MB_{\text{KOH}} \\ &= (0.02 \times V) \times 56 \end{aligned}$$

Για τον υπολογισμό συνεπώς, του αριθμού (ή βαθμού) οξύτητας :

$$\begin{array}{l} m \text{ g λαδιού απαιτούν} \quad (0.02 \times V) \times 56 \text{ mg KOH} \\ 1 \text{ g λαδιού απαιτεί} \quad a \text{ mg KOH} \end{array}$$

Άρα, ο αριθμός (ή βαθμός) οξύτητας $a = \frac{(0.02 \times V) \times 56}{m}$

Επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί για τις 2 τιμές όγκων V_1 και V_2 ml . και λαμβάνεται ο μέσος όρος των τιμών a_1 και a_2 .

Για τον υπολογισμό της % οξύτητας εκφρασμένης σε ελαϊκό οξύ, ισχύει

$$m_{\text{mgreqs KOH}} = m_{\text{mgreqs ελεύθερου οργανικού οξέος}} \text{ (εκφρασμένου ως ελαϊκό)}$$

δηλαδή, $(0.02 \times V) = m_{\text{mgreqs}}$ του ελεύθερου οργανικού οξέος

Η μάζα σε mg του ελεύθερου οξέος (εκφρασμένου ως ελαϊκό) θα είναι

$$m_{\text{ελαϊκού}} = (m_{\text{mgreqs}} \times MB_{\text{ελαϊκού}}) = (0.02 \times V \times 282) \text{ mg ελαϊκού,}$$

$$\text{ή εκφρασμένη σε g: } m_{\text{ελαϊκού}} = \frac{0.02 \times V \times 282}{1000} \text{ g ελαϊκού}$$

Συνεπώς, ανάγοντας στα 100 g λαδιού, προκύπτει

$$\begin{array}{l} m \text{ g λαδιού περιέχουν} \quad \frac{0.02 \times V \times 282}{1000} \text{ g οξέος} \\ 100 \text{ g λαδιού περιέχουν} \quad x \text{ g οξέος} \end{array}$$

$$\text{άρα: \% οξύτητα } x = \frac{0.02 \times V \times 282 \times 100}{1000m} = \frac{0.02 \times V \times 282}{10m}$$

Επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί για τις 2 τιμές όγκων V_1 και V_2 ml . και λαμβάνεται ο μέσος όρος των τιμών % οξύτητα x_1 και % οξύτητα x_2 .

4. Βιβλιογραφία

- McMurry John, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012 (ενιαίος τόμος) Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης
- Mills J. S., The Organic Chemistry of Museum Objects, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford., 2004, σελ. 31-48

5. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τίτλος άσκησης:
Όνοματεπώνυμο:
Αρ. μητρώου:
Εξάμηνο:

ημερομηνία

Είδος λαδιού:	
Ποσότητα λαδιού που ζυγίστηκε:	

Πορεία εργασίας:

Ενδείξεις προχοϊδας		Παρατηρήσεις
αρχική ένδειξη (ml)		
τελική ένδειξη (ml)		
διαφορά (ml)		

(α) υπολογισμός αριθμού οξύτητας

αριθμός οξύτητας (a)	
----------------------	--

(β) υπολογισμός % οξύτητας

% οξύτητα	
-----------	--

Συμπεράσματα:

6. Ερωτήσεις

1. Ο αιθέρας είναι ένας καλός διαλύτης των λιπαρών υλών. Γιατί κατά τη γνώμη σας προστίθεται και αιθανόλη στην κωνική φιάλη πριν την ογκομέτρηση;
2. Στις οξεοβασικές ογκομετρήσεις η ποσότητα του δείκτη συνήθως είναι ελάχιστη (1-2 σταγόνες), όση χρειάζεται για να χρωματίσει έντονα το διάλυμα. Γιατί στην περίπτωση μας προσθέσαμε 8-10 σταγόνες;
3. Η υδρόλυση των λιπαρών υλών που οδηγεί στο τάγγισμα χρειάζεται καταλυτικές ποσότητες οξέος και υγρασία για να συμβεί. Από που, κατά τη γνώμη σας προέρχονται οι ποσότητες αυτές στην προκειμένη περίπτωση;