

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado*

### Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

### Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

**Paulo César Azevedo Fernandes**



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

## Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: **Doutora Lúcia Maria Silveira Santos**

**Fevereiro de 2009**

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, a Doutora Lúcia Santos, pelos conhecimentos prestados, bem como a disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e discussão de algumas ideias que surgiram no decorrer do projecto.

Um agradecimento também para os técnicos do laboratório E105, Serafim Pereira, José Luís Moreira e Fátima Ferreira pela sua disponibilidade para o manuseamento de alguns equipamentos e na resolução de algumas dificuldades que apareceram neste trabalho.

Uma palavra de apreço para as colegas do laboratório E201, Vera Homem, Salomé Teixeira, Ana Luísa Moreira, Joana Dias, Elisabete Ribeiro e Rita Araújo pelo apoio demonstrado no esclarecimento de questões que surgiram ao longo deste projecto.

Por fim, o meu agradecimento a todos aqueles que, embora não mencionados, me ajudaram neste projecto.

---

## Resumo

Em Portugal, são produzidas, anualmente, muitos milhares de toneladas de resíduos de óleos alimentares usados, sendo a rede de esgoto o seu principal destino. As descargas de óleo alimentar efectuadas no meio ambiente, provocam graves problemas de poluição e são um obstáculo ao bom funcionamento das ETAR's. Um litro de óleo usado pode contaminar cerca de 1000 m<sup>3</sup>.

Portanto, torna-se indispensável o aproveitamento/valorização deste tipo de resíduo. A produção de sabão líquido surge como uma alternativa ao reaproveitamento dos óleos usados. Neste contexto, surgiu a ideia de estabelecer um ciclo fechado dentro da Faculdade de Engenharia, no qual os óleos alimentares da cantina poderiam ser convertidos em produtos de higiene pessoal (sabões).

Os óleos alimentares são sujeitos a altas temperaturas, onde são adicionadas algumas impurezas (restos de pão, ovo, etc.) durante a sua utilização. Por isso, antes de qualquer uso convém remover essas impurezas através de um tratamento prévio. Esse tratamento consistiu numa filtração, lavagem com água quente e adsorção. Para o processo de adsorção, recorreu-se a produtos excedentários da agricultura como a casca de amêndoa e de noz. Foram também utilizadas as respectivas cinzas.

Como o sabão produzido não apresentava um aroma aceitável, testaram-se alguns aditivos para o tornar mais agradável aquando da sua utilização pelos futuros consumidores.

**Palavras-chave:** Óleo alimentar usado, sabão líquido, incorporação de essências

---

## Abstract

Thousands of tonnes of waste cooking oils are yearly produced in Portugal. Most of them are discharged through household sewage, causing severe problems to the smooth operation of the wastewater treatment plant's (WWTP's). Uncontrolled release of edible oils may be a more serious thread to the environment as one liter of oil may contaminate approximately 1 thousand cubic meters of water.

Therefore, it's crucial to find alternative ways of reusing and valorising this residue. The production of liquid soap may be a commercially interesting solution for this problem. The main idea behind, was to reuse wasted edible oils from the faculty's canteens as a resource to produce liquid soap for the campus sanitary facilities.

Edible oils are exposed to high temperatures and usually are contaminated with solid impurities, like breadcrumbs and eggs. Therefore, it's imperative to remove these impurities through a previous treatment. This treatment consisted of a filtration, washing with hot water and adsorption. For the adsorption process, appealed to the surplus products of agriculture as almond and nut shells. Were also used their ashes.

Because the soap produced doesn't have an acceptable aroma, the addition of some additives was necessary to make it an enjoyable product for future consumers.

**Keywords:** Used cooking oil, liquid soap, incorporation of essences

---

# Índice

<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>iii</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>iv</b>
<b>Notação e Glossário .....</b>	<b>v</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto .....	1
1.2 Contributos do Trabalho .....	3
1.3 Organização da Tese .....	4
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>5</b>
2.1 Os óleos alimentares usados .....	5
2.1.1 Legislação Portuguesa .....	6
2.1.2 Sistema de recolha/purificação e destino final.....	7
2.2 Sabão líquido .....	8
2.2.1 Matéria-Prima.....	8
2.2.2 Reacção de saponificação .....	8
2.2.3 Acção de limpeza do sabão .....	10
2.2.4 Acabamento do sabão líquido obtido.....	12
2.2.5 Glicerol, um subproduto valioso .....	13
2.3 Óleos essenciais .....	15
2.3.1 Amostras usadas para a extracção de óleos essenciais .....	15
2.3.1.1 Folhas de Eucalipto .....	15
2.3.1.2 Cascas de laranja e limão.....	16
<b>3 Descrição Técnica de Métodos e Materiais.....</b>	<b>17</b>

3.1	Tratamento/Purificação do óleo alimentar usado .....	18
3.1.1	Pré-filtração .....	18
3.1.2	Lavagem com água quente.....	19
3.1.3	Tratamento com casca e cinza.....	20
3.2	Produção de Sabão .....	21
3.3	Extracção de essências .....	23
3.4	Incorporação de aditivos.....	24
<b>4</b>	<b>Discussão de Resultados .....</b>	<b>25</b>
4.1	Tratamento dos óleos alimentares usados .....	25
4.1.1	Lavagem com água quente.....	25
4.1.2	Tratamento com cascas de amêndoa, noz e/ou respectivas cinzas.....	25
4.2	Produção de sabão líquido .....	28
4.3	Valorização do sabão obtido .....	30
4.3.1	Avaliação dos sabões líquidos obtidos .....	31
4.4	Análise do subproduto obtido .....	33
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado .....</b>	<b>36</b>
6.1	Objectivos Realizados .....	36
6.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	36
6.3	Apreciação final .....	37
<b>7</b>	<b>Referências.....</b>	<b>38</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>Obtenção das cascas e das cinzas .....</b>	<b>40</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>Experiências Realizadas .....</b>	<b>42</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>Avaliação dos sabões obtidos .....</b>	<b>43</b>

# Índice de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1:</b> Formação da molécula de triglicerídeo .....	5
<b>Figura 2:</b> Esquema da reacção de saponificação .....	8
<b>Figura 3:</b> Reacção dos ácidos gordos livres .....	9
<b>Figura 4:</b> Forma de actuação de um sabão sobre uma superfície com sujidade .....	11
<b>Figura 5:</b> Estrutura do glicerol .....	13
<b>Figura 6:</b> Diferentes aplicações do glicerol .....	14
<b>Figura 7:</b> Folhas de Eucalipto .....	15
<b>Figura 8:</b> Frutos da família dos citrinos (laranjas e limões) .....	16
<b>Figura 9:</b> Esquema representativo das etapas de produção de sabão realizado neste projecto ...	17
<b>Figura 10:</b> Lavagem do óleo de fritura com água quente .....	19
<b>Figura 11:</b> Metodologia usada no tratamento .....	21
<b>Figura 12:</b> Descrição da produção de sabão líquido .....	22
<b>Figura 13:</b> Funil utilizado na separação das duas fases .....	22
<b>Figura 14:</b> Processo de extracção utilizado .....	23
<b>Figura 15:</b> Lavagem do óleo de fritura usado com água quente .....	25
<b>Figura 16:</b> Aspecto do óleo obtido após tratamento com casca de amêndoa .....	26
<b>Figura 17:</b> Óleo tratado .....	27
<b>Figura 18:</b> Óleo obtido com tratamento de cinza de casca de amendoa e respectivo sabão .....	28
<b>Figura 19:</b> Aspecto dos diferentes sabões depois de incorporados os diferentes aditivos .....	30
<b>Figura A1:</b> Metodologia utilizada na preparação das cascas de noz .....	40
<b>Figura A2:</b> Mufla .....	41
<b>Figura A3:</b> Sequência de obtenção das cinzas .....	41

# Índice de Tabelas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabela 1:</b> Composição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras .....	5
<b>Tabela 2:</b> Empresas e suas respectivas quantidades de refinamento de glicerol .....	13
<b>Tabela 3:</b> Composição dos óleos essenciais da casca de limão e de laranja .....	16
<b>Tabela 4:</b> Quantidades de essências utilizadas .....	24
<b>Tabela 5:</b> Experiências realizadas na valorização do sabão líquido obtido .....	24
<b>Tabela 6:</b> Perdas de óleo duranteo tratamento do óleo com casca de amêndoa .....	26
<b>Tabela 7:</b> Perdas de óleo duranteo tratamento do óleo com casca de noz.....	27
<b>Tabela 8:</b> Valores do índice da acidez e da acidez .....	34
<b>Tabela A1:</b> Diferentes experiências realizadas ao longo do projecto .....	42



# Notação e Glossário

## *Abreviaturas*

c	concentração exacta, em moles por litro, da solução de hidróxido de potássio
m	massa, em gramas da amostra
M	massa molar, em gramas por mole, do ácido escolhido para a expressão dos resultados
mg	miligramas
mL	mililitros
ton	toneladas
V	Volume, em mililitros, da solução de hidróxido de potássio

## *Lista de Siglas*

ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FEUP	Faculdade de Engenharia Universidade do Porto
IPA	Instituto Português do Ambiente
LEPAE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia
LER	Lista Europeia de Resíduos
MIEQ	Mestrado Integrado em Engenharia Química

# 1 Introdução

Este projecto surge em sequência de outro já efectuado denominado “Produção de sabões líquidos com aroma e esfoliante a partir de Óleos usados da cantina da FEUP”, da autoria de Alexandra Pereira (aluna do MIEQ).

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Nos dias que correm, a questão de o que fazer com determinados resíduos, adquiriu uma importância crescente, reflexo da evolução sofrida nos hábitos do consumidor nacional, derivada da implementação progressiva em todo o país de novos formatos comerciais (supermercados, hipermercados, superfícies especializadas, comércio integrado). Isto permitiu a aquisição, num mesmo local comercial, de bens de mais variada natureza (alimentares, de higiene, limpeza, vestuário, equipamentos electrónicos).

Deste modo, passou-se de um período em que a deposição indiferenciada dos resíduos (maioritariamente orgânicos) num mesmo contentor que após recolha era conduzido para eliminação em aterro, se evoluiu para a deposição selectiva de vidro e de papel em contentores específicos, para a deposição de resíduos de embalagens em ecopontos e de pilhas nos pilhões, de resíduos eléctricos e electrónicos em centros de recepção, etc. que são encaminhados para unidades de reciclagem [1].

No entanto, se para alguns resíduos foi criada legislação específica introduzindo, para além de uma co-responsabilização dos vários intervenientes, um modelo económico baseado na responsabilidade do produtor, para outros, os designados fluxos emergentes, ainda se está a estudar a viabilidade e oportunidade em se enveredar por essa via. Quanto a estes fluxos emergentes, há que salientar os seguintes:

- Óleos alimentares usados;
- Fraldas descartáveis;
- Acumuladores de Veículos.

É precisamente no aproveitamento dos óleos alimentares usados provenientes das frituras que se engloba este projecto.

As pessoas de uma forma inconsciente continuam a deitar fora estes resíduos pela rede de esgotos. Este acto provoca danos no meio ambiente em que vivemos, nomeadamente [2]:

- Se não houver um sistema de tratamento de esgoto, acaba por se espalhar na superfície dos rios e das represas, causando danos à fauna aquática;
- Fica no solo, impermeabilizando-o e provocando enchentes, ou entra em decomposição, libertando gás metano durante esse processo, causando mau cheiro, além de agravar o efeito estufa.

Não deitar o óleo de cozinha na rede de esgoto é uma questão de cidadania e por isso deve ser incentivada, principalmente com mais campanhas de sensibilização a nível nacional.

Recentemente, a utilização deste resíduo tem sido utilizado para a produção de biodiesel. No entanto, devido às elevadas temperaturas que os óleos sofrem durante a sua utilização, existe uma mudança das características do óleo. Este óleo usado já não possui propriedades ditas “ideais” para a produção deste combustível. Torna-se, portanto, imprescindível a descoberta de novas soluções para o aproveitamento dos óleos alimentares usados [3].

Dadas as características do óleo, a produção de sabão surge como uma alternativa para a valorização deste recurso. No entanto, existe o desafio de analisar a viabilidade deste projecto ao nível de qualidade do produto.

Pretende-se com este projecto criar um ciclo fechado dentro da instituição (FEUP) na gestão deste resíduo. Através de um inquérito realizado à comunidade da instituição ficou evidente a preferência por um sabão líquido em detrimento do sabão sólido [4]. O principal motivo pela preferência baseia-se em questões de higiene.

Deste modo, surgiu a ideia de produzir um sabão líquido com qualidade através de tratamentos prévios de purificação do óleo usado bem como a incorporação de essências para tornar o sabão com um odor mais agradável.

No tratamento prévio dos óleos alimentares usados foram utilizadas cascas de amêndoa e noz, que são produtos excedentários da agricultura, de modo a obter um óleo mais limpo.

A incorporação de aromas naturais visou a valorização do sabão de modo a torná-lo com um aspecto mais atractivo para os futuros utilizadores da própria instituição.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Este projecto, como já foi referido, surge em seguimento de outro. No entanto, convém realçar os aspectos inovadores em relação ao anterior [4].

Na fase de tratamento do óleo alimentar usado (fase de purificação), foram testados diferentes materiais adsorventes de modo ao óleo apresentar um cheiro menos intenso do que cheiro próprio dos óleos de cozinha. Para tal, foram utilizadas cascas de amêndoa e de noz e/ou as respectivas cinzas.

Na produção de sabão líquido, realizaram-se experiências com diferentes proporções de reagentes para ver qual seria a melhor combinação dos reagentes para a obtenção de um sabão líquido com uma consistência idêntica ao que existe no mercado (sabonetes líquidos).

Na obtenção de óleos essenciais procedeu-se à utilização de métodos mais convencionais, de forma a tornar o processo mais barato e rápido.

Deste modo, pretendeu-se criar sabão agradável aos futuros consumidores da instituição, bem como mostrar que reciclar um resíduo através de uma transformação num produto de higiene pessoal traduz-se em benefícios para o meio ambiente.

### 1.3 Organização da Tese

Na introdução é efectuada uma abordagem aos óleos alimentares usados a nível global, bem como os motivos que levam à necessidade de aproveitamento deste resíduo.

No Estado da Arte é abordada a legislação aplicada em Portugal quanto à gestão dos óleos alimentares, assim como o modo como algumas empresas, licenciadas para o efeito, procedem na recolha e valorização deste resíduo. Quanto ao fabrico de sabão é mostrado o esquema da reacção de formação bem como a sua actuação numa superfície com sujidade. Termina-se com os métodos para a extracção de óleos essenciais.

Na Descrição Técnica de Métodos são descritas as técnicas utilizadas ao longo de todo o processo de produção do sabão líquido, desde a etapa de purificação do óleo, passando pela reacção propriamente dita e por fim com o acabamento (incorporação de essências).

Na Discussão de Resultados vão ser comparadas as diferentes experiências de modo a permitir tirar ilações acerca do melhor método de produção do sabão líquido bem como o seu aspecto final.

## 2 Estado da Arte

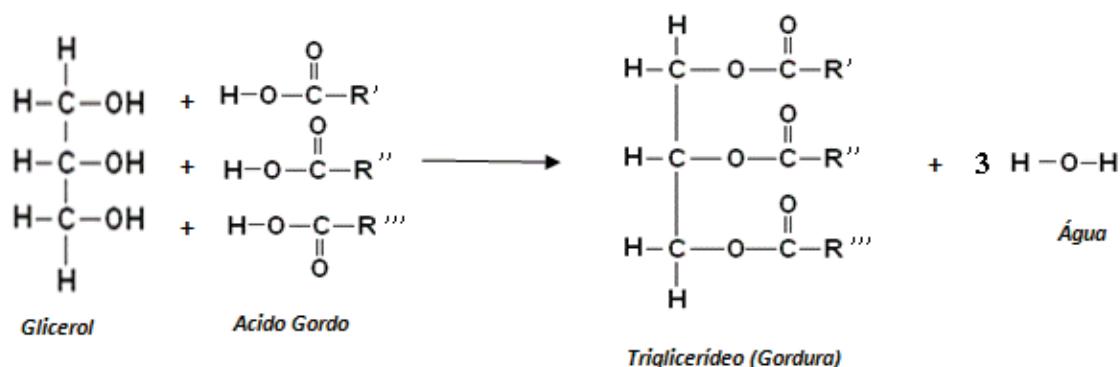
### 2.1 Os óleos alimentares usados

As moléculas base dos óleos e gorduras são os triglicerídeos. Sob o ponto de vista de sua origem, diferenciam-se os de origem animal e os de origem vegetal. Na constituição de todas as gorduras e óleos, participam praticamente os mesmos ácidos gordos (principais componentes dos óleos e gorduras), existindo entre eles, apenas diferenças quantitativas e não qualitativas, conforme é possível verificar na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras [5].

Óleo - Gordura	Ácidos gordos Saturados (%)	Ácidos gordos Monoinsaturados (%)	Ácidos gordos Polinsaturados (%)
Banha de Porco	30-40	45-55	0
Óleo de amendoim	17-18	50-68	0
Óleo de soja	12-14	22-25	7
Óleo de milho	10-13	23-30	1
Óleo de peixe	20-30	20-45	20-36
Gordura de coco	80-85	7-10	0

A diferença básica entre óleos e gorduras está no ponto de fusão. Os óleos são líquidos, enquanto as gorduras são sólidas à temperatura ambiente. Óleos e gorduras são ésteres; produtos da reacção entre o glicerol e um ácido carboxílico gordo, isto é, ácidos de cadeias longas.



**Figura 1:** Formação da molécula de triglicerídeo.

## 2.1.1 Legislação Portuguesa

A gestão dos óleos alimentares usados obedece ao disposto no Regime Geral dos Resíduos, Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, que estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos, bem como pelas Portarias que o regulamentam, nomeadamente a Portaria n.º 335/97, de 16 de Maio, referente ao seu transporte dentro do território nacional, e a Portaria n.º 1023/2006, de 20 de Setembro, que define os elementos a apresentar pelo requerente no âmbito do processo de licenciamento de gestão de resíduos.

Com vista à definição e implementação de uma estratégia nacional de valorização para os óleos alimentares usados, o ex-Instituto dos Resíduos adjudicou o estudo intitulado Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados [6], o qual compreende a caracterização da realidade nacional e a detecção dos principais constrangimentos sentidos pelos vários intervenientes na cadeia de produção, recolha e valorização, apresentando propostas para a minimização desses mesmos constrangimentos por vias de um possível modelo de gestão para este fluxo.

Neste sentido, o ex-Instituto dos Resíduos promoveu, em estreita articulação com os outros intervenientes no ciclo de vida do produto, a adopção de um modelo de gestão para este fluxo de resíduos que assenta na realização de um Acordo Voluntário.

O Acordo relativo à Gestão de Óleos Alimentares Usados, assinado no dia 6 de Outubro de 2005, pretende atender às actuais exigências legislativas e padrões de protecção ambiental, impulsionando e consolidando um sistema de gestão para os óleos alimentares usados, que, de forma integrada, garanta a co-responsabilização de todos os que têm intervenção na gestão deste fluxo de resíduos.

No site da Internet [7], seleccionando o Código LER “200125 – Óleos e gorduras alimentares”, é possível aceder a uma listagem de empresas licenciadas para a gestão de óleos alimentares usados.

Contudo, se por lei é proibido lançar este resíduo para o sistema de esgotos, a verdade é que não existe um sistema de recolha obrigatório e também não é fiscalizado o destino que levam os resíduos. O produtor em geral desconhece que seja da sua responsabilidade o destino final a dar aos resíduos e que se encontra sujeito a coimas. Por outro lado, não estão operacionalizados os meios de verificação dos despejos ocorrentes, sendo detectada a sua existência pela contaminação dos filtros de gorduras das ETAR's.

Na FEUP existe um contentor de recolha de óleos alimentares usados que está situado entre as entradas principais dos edifícios E e F, junto às escadas cobertas. O óleo usado pode ser recolhido em garrafas de plástico usadas (de água ou do próprio óleo) e estas garrafas deverão ser depositadas dentro do contentor. O óleo lá depositado será utilizado para produção de biodiesel.

### **2.1.2 Sistema de recolha/purificação e destino final**

De um modo geral, o processo de recolha, armazenagem e posterior encaminhamento para reciclagem, efectuado pelas empresas é composto pelas seguintes etapas [6]:

- Recepção, admissão e descarga do óleo usado recolhido;
- Filtração e decantação a quente (50 °C) do óleo usado, procedendo assim à remoção das partículas sólidas nele presentes bem como a humidade existente.
- Armazenagem do óleo “limpo” em cisternas de grande capacidade;
- Lavagem dos recipientes de recolha de óleo e viaturas de serviço de recolha;
- Tratamento dos efluentes líquidos das várias fases do processo.

Quanto às quantidades recolhidas pelas empresas não existem dados precisos. No entanto, são estimadas que apenas cerca de 3.500 toneladas são recolhidas de um total de 90 mil toneladas produzidas em Portugal anualmente [6].

Mesmo considerando as poucas quantidades recolhidas, são diferenciados os destinos actualmente dados em Portugal aos óleos alimentares usados, destacando-se nomeadamente os seguintes:

- O seu armazenamento, recolha, pré-tratamento e valorização;
- Utilização de óleos vegetais de fritura usados na indústria de produção de sabões;
- A exportação para Espanha para empresas de valorização, nomeadamente para a produção de biodiesel;
- Produção de biodiesel em muito pequena escala no Norte do país.



## 2.2 Sabão líquido

### 2.2.1 Matéria-prima

Os óleos e as gorduras utilizadas dependem muito da sua origem (animal ou vegetal). De um modo geral, as cadeias de carbono nos ácidos gordos variam entre 4 a 22. Podem ser saturados, monoinsaturados ou polinsaturados, dependendo do número de ligações duplas na cadeia alquila.

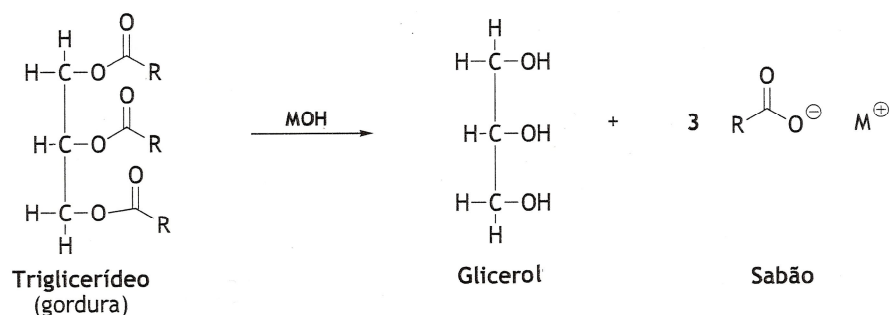
Contudo, após a sua utilização para a confecção de alimentos por fritura, são adicionados aos óleos uma série de elementos que vêm alterar as suas características, nomeadamente:

- Partículas em suspensão (exemplo: pão ralado, peles, ovo, etc.)
- Quando o aquecimento é muito intenso (acima de 250 °C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligens e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura.

### 2.2.2 Reacção de saponificação

Sob o ponto de vista químico, qualquer reacção de um material gordo insolúvel (nomeadamente ácidos gordos) com uma base do tipo (MOH), pode resultar numa reacção de saponificação. Se o radical metálico (M) for sódio, potássio ou mesmo amónia, formam sabões solúveis em água.

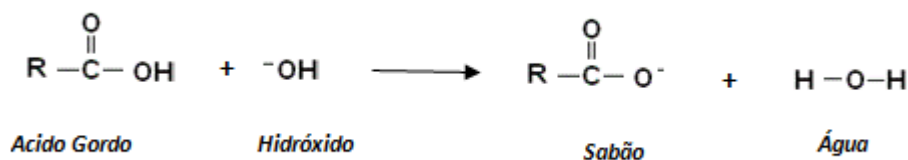
Deste modo, na reacção de saponificação ocorre a hidrólise dos triglicerídeos (mas também podemos ter ácidos gordos livres) na presença de uma base forte (neste projecto KOH), resultando a formação do sabão como produto principal e também como subproduto da reacção o glicerol (figura 2).



**Figura 2:** Esquema da reacção de saponificação

Apesar da reacção de saponificação ser apresentada como uma única reacção, a verdade é que ocorrem dois passos distintos. O primeiro passo pressupõe a quebra de ligações da molécula de triglicerídeos pela hidrólise alcalina; dessa quebra resulta a formação do álcool (glicerol) e a porção de ácido gordo da molécula forma finalmente um sal pela presença de KOH em solução.

No entanto, a reacção de ácidos gordos (sem serem triglicerídeos) origina os seguintes produtos.



**Figura 3:** Reacção dos ácidos gordos livres (R= cadeia carbonada, C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>)

O tipo de gordura e o comprimento da cadeia carbonada determinam as diferentes propriedades dos sabões obtidos. Deste modo, as gorduras de animais que possuem cadeias longas (18 carbonos) resultam em um sabão muito duro e insolúvel, enquanto gorduras com cadeias de 10 carbonos ou menos não são utilizadas na produção de sabão pois são irritantes para a pele e podem ter odores desagradáveis.

Neste projecto, para a produção de sabão líquido optou-se pela adição de uma mistura de duas bases combinadas (hidróxido de potássio e de carbonato de potássio). O hidróxido de potássio funciona como a base forte responsável pela reacção de saponificação, enquanto o carbonato de potássio tem a função de manter a consistência do sabão líquido obtido.

### 2.2.3 Acção de limpeza do sabão

O sabão não limpa por si só, os detergentes, nomeadamente, o sabão são agentes humificantes que diminuem a tensão superficial (observada nos solventes), permitindo maior contacto dos “corpos” com os líquidos, que realmente limpam.

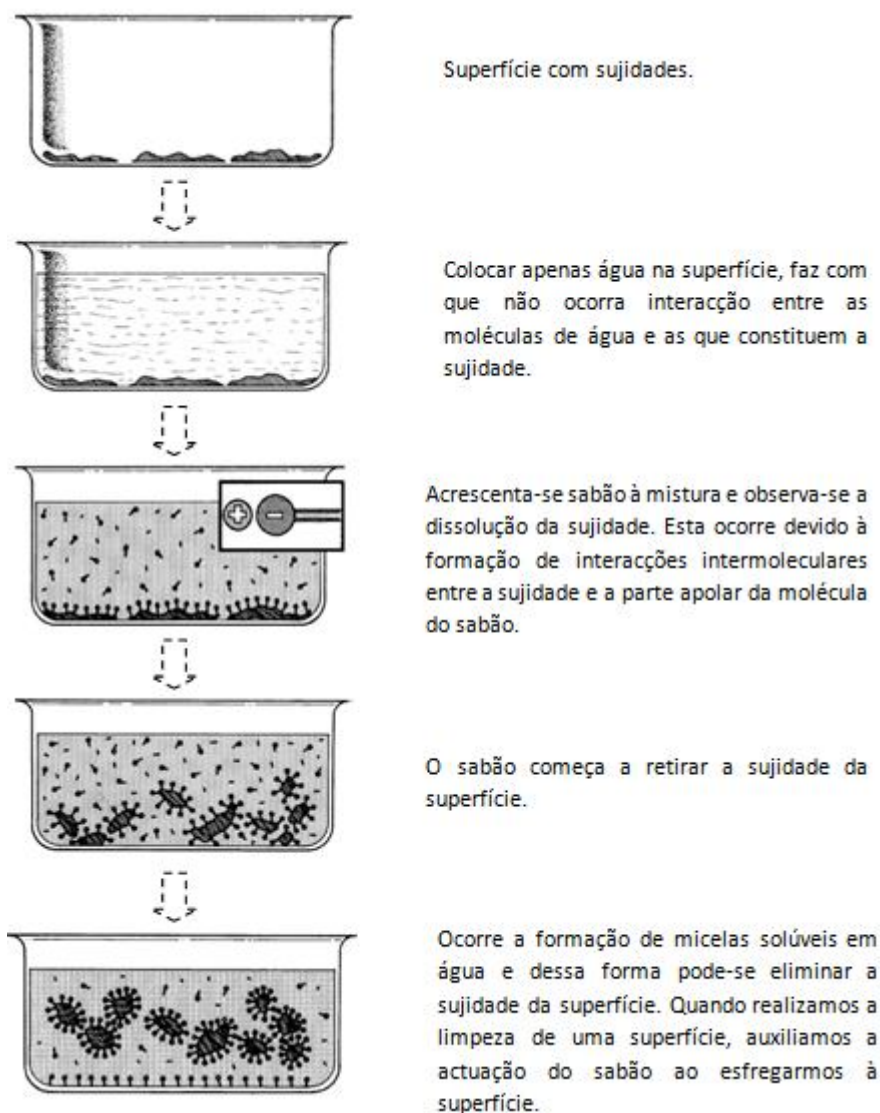
No entanto, para compreender a forma de actuação do sabão, é preciso conhecer o conceito de tensão superficial, uma propriedade dos líquidos que se relaciona estreitamente com as forças de atracção e repulsão entre as moléculas. Sendo assim, quanto maiores as forças de atracção que existem entre as moléculas do líquido, maior será a tensão superficial. Deste modo, as moléculas estarão mais atraídas umas pelas outras conferindo ao líquido uma menor tendência a espalhar-se.

A tensão superficial é definida, fisicamente, como sendo a energia, na forma de trabalho, necessária para expandir a superfície de um líquido. Podemos dizer, que quanto mais coesas estiverem as moléculas do líquido, maior será o trabalho necessário para aumentar a distância entre elas. Portanto, maior será a tensão superficial deste líquido [8].

As moléculas que fazem parte do sabão possuem características polar e apolar. A cadeia carbonada faz parte da zona apolar da molécula, enquanto a extremidade ( $\text{COO}^- \text{K}^+$ ) pertence à parte polar. Estas moléculas, quando entram em contacto com líquidos, polares ou apolares, dissolvem-se, interagindo com as moléculas deste líquido. Ocorre, então, uma redução do número de interacções entre as moléculas do líquido dissolvente e, como consequência, reduz-se amplamente sua tensão superficial. Por esse motivo, sabões e detergentes são chamados de substâncias tensioactivas. Como efeito, observa-se que quando colocamos sabão em água e agitamos a solução, forma-se espuma em sua superfície.

Curiosamente, os sabões alcalinos são mais eficientes que os próximos da neutralidade. Seu poder de limpeza é maior devido ao aumento de interacções que realizam com a sujidade. Por outro lado, a alcalinidade excessiva torna-o impróprio para a utilização, devido a sua acção cáustica. O poder espumante de um sabão está ligado directamente ao efeito detergente, mas a espuma nem sempre é sinal de poder de limpeza. Muitas vezes as indústrias de produção de sabões podem adicionar espessantes ao produto final. Essas substâncias reduzem mais ainda a tensão superficial produzida pelo sabão, aumentando, com isso, a produção de espuma. O contrário também é verificado, certos sabões recebem uma carga de aditivos que reduzem seu poder espumante (sabões em pó para máquinas de lavar roupa, por exemplo).

Como já foi visto, a molécula que constitui o sabão é um sal. Deste modo, possui pelo menos uma ligação com característica tipicamente iónica, e portanto polar. Esta polaridade, bem como o tamanho da cadeia carbonada apolar, possibilita que o sabão se dissolva em substâncias polares e apolares e até mesmo em ambas em simultâneo. De referir que é esta propriedade que atribui ao sabão o seu poder de limpeza. A figura 4 permite verificar a forma de actuação de um sabão.



**Figura 4:** Forma de actuação de um sabão sobre uma superfície com sujidade [9].

Assim, o sabão ao ser utilizado como agente de limpeza conduz a benefícios para o meio ambiente, uma vez que não é prejudicial, para além de se tratar de um produto biodegradável.

## 2.2.4 Acabamento do sabão líquido obtido

Hoje em dia, o mercado é muito competitivo na área dos sabões. Portanto, as empresas recorrem à utilização de aditivos e cremes hidratantes para tornar o seu produto diferenciado em relação aos já existentes no mercado. Existe, portanto, uma vasta gama de produtos dependendo do uso que o utilizador lhe queira dar e do seu gosto.

No entanto, a adição dos aromas naturais só pode ser efectuada depois da reacção de saponificação estar terminada, uma vez que estes aditivos devem entrar como elementos adicionais na constituição do produto final e não como elementos da reacção, correndo o risco de serem degradadas pela acção da base utilizada na reacção de saponificação.

Neste projecto, foram incorporados como aditivos:

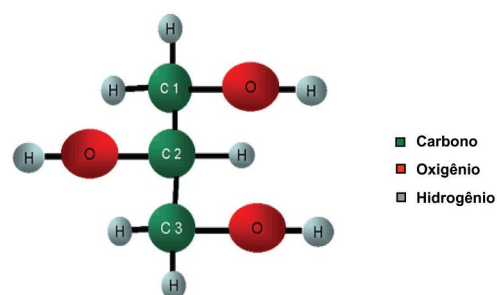
- Extractos de folhas de eucalipto;
- Extractos cascas de laranja e de limão;
- Cascas de amêndoa e noz (esfoliante);
- Açúcar;
- Melaço;
- Hidratante.

A nível industrial, o principal objectivo é obter o maior lucro possível. Deste modo, quando se obtém produtos secundários com valor comercial convém purificar e vender como matéria-prima para outros processos. No caso da produção do sabão líquido, obtém-se o glicerol como subproduto.

## 2.2.5 Glicerol, um subproduto valioso

O glicerol (1,2,3 propanotriol ou glicerina) foi descoberto por Scheele em 1779 durante o processo de saponificação de azeite de oliva. Pasteur (1858) também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5 - 3,6% do conteúdo de etanol, podendo ser o glicerol o segundo maior produto formado durante a fermentação alcoólica.

O glicerol é um poli álcool de fórmula estrutural apresentada na figura 5, o qual está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos. No entanto, é difícil encontrarmos o glicerol na sua forma “livre” nesses organismos, pois geralmente encontra-se como um triglicerídeo combinado como, por exemplo, a ácidos gordos como os ácidos: oleico, palmítico e esteárico.



**Figura 5:** Estrutura do glicerol

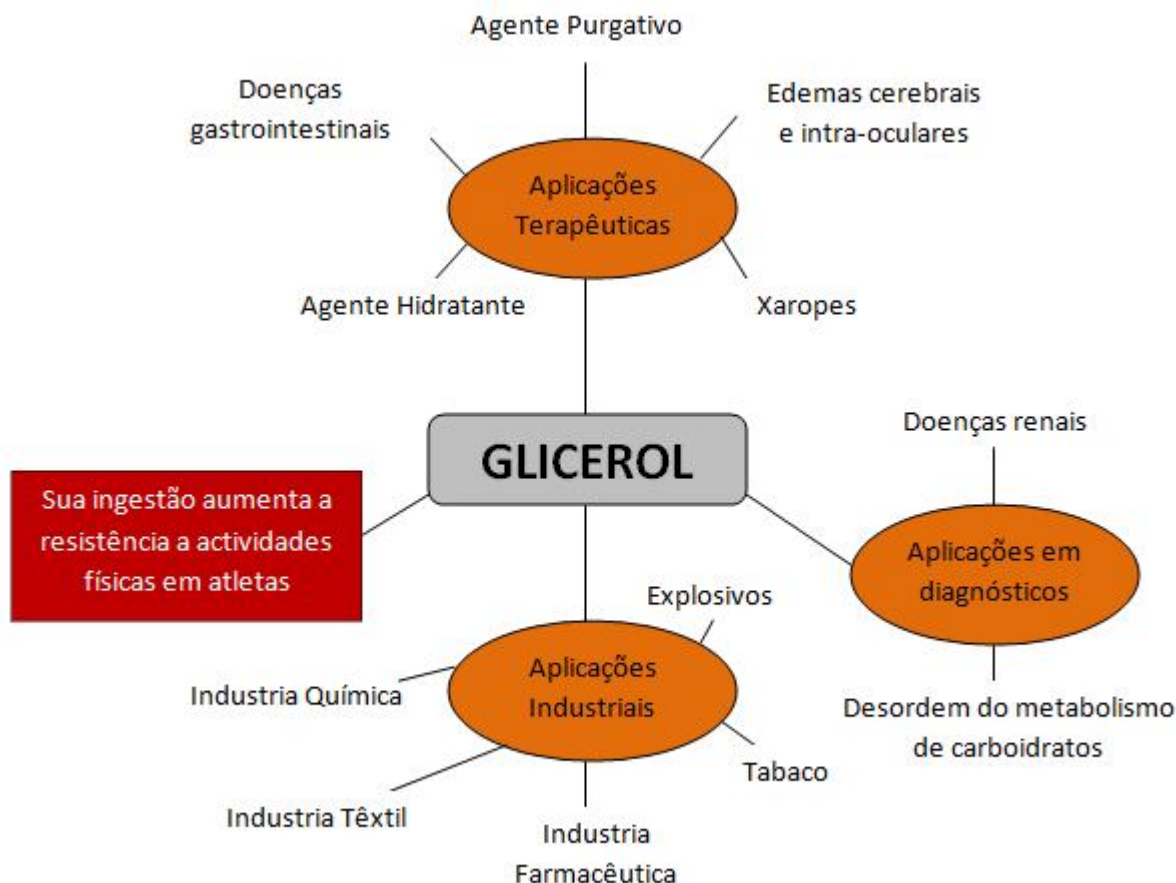
Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo. O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol.

Devido a grande importância do glicerol na indústria, milhões de quilos de glicerina são refinados anualmente no mundo inteiro. Na Tabela 2, listam-se algumas empresas americanas que refinam a glicerina e suas respectivas quantidades. Dessas empresas, a “Dow Chemical” é a única a produzir glicerina sintética, enquanto as outras a obtêm como subproduto de óleos e sabão [10].

**Tabela 2:** Empresas e suas respectivas quantidades de refinamento de glicerol.

Empresa	Quantidades (milhares de ton)
Cognis, Ohio	65
Colgate-Palmolive	20
Crompton, Memphis, Tenn.	30
Dow, Freeport, Tex.	140
Procter & Gamble, Ivorydale, Ohio	150

Actualmente, a produção mundial de glicerol tem vindo a aumentar de forma considerável. Deste modo, existem estudos que visam a descoberta de novos processos (para além dos já existentes) para a utilização de glicerol como matéria-prima. Na figura 6 apresenta-se diferentes processos onde se pode utilizar este subproduto.



**Figura 6:** Diferentes aplicações do glicerol (adaptado de [10]).

A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer purificação, ou purificada. São comercializados dois tipos de glicerina natural. O primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto o segundo impõe como especificação 88 a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99.5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 99.5% de glicerol) [11].

## 2.3 Óleos essenciais

De acordo com a Norma Portuguesa NP-90 de 1970, designam-se por óleos essenciais ou essências os “produtos odoríferos naturais, brutos ou rectificadas, voláteis à temperatura ambiente e extraídos de plantas por processos físicos tais como: expressão, destilação, dissolução, extracção por solventes, enfloragem e maceração”.

À temperatura ambiente os óleos essenciais são líquidos, mas também voláteis, o que os diferencia dos óleos gordos, de composição glicérica. Raramente são coloridos, de um modo geral a sua densidade é inferior à da água, possuem elevados índices de refração e muitos deles rodam o plano da luz polarizada. São solúveis em solventes orgânicos, lipossolúveis e muito pouco solúveis em água [12].

### 2.3.1 Amostras usadas para a extracção de óleos essenciais

#### 2.3.1.1 Folhas de Eucalipto

O eucalipto é uma árvore originária da Austrália, que chegou a Portugal há pouco menos de duzentos anos. Aqui encontrou um bom clima com condições propícias para crescer, viver e criar raízes! Hoje conhecem-se mais de 700 espécies de eucaliptos.



**Figura 7:** Folhas de eucalipto

Em Portugal a espécie dominante é o *Eucalipto Globulus*. É uma árvore que pode atingir os 65 metros de altura, com um tronco bastante grosso e de casca cinzenta. O seu crescimento é relativamente rápido, com interesse para a produção de lenha, óleos essenciais, mas principalmente para a pasta de papel.

Os óleos essenciais de eucalipto são utilizados sobretudo para três fins: óleos medicinais, óleos industriais e óleos para perfumaria. No entanto, há que referir que existem factores condicionantes para a extracção deste tipo de aroma, nomeadamente a idade das folhas, as condições ambientais, entre outros [13].



### 2.3.1.2 Cascas de laranja e limão

As laranjas e os limões são designados de citrinos, os quais são originários do sudoeste asiático. As cascas dos citrinos possuem uma conjugação única entre os ácidos galactânico e glucanico. Desta forma, os óleos essenciais obtidos através das cascas possuem componentes voláteis, entre os quais, destaca-se o limoneno [4].

A laranja que é mais comercializada em Portugal é a *Citrus sinensis*, a qual é conhecida como laranja doce. Os limões mais comercializados são o *Citrus limon* [14].

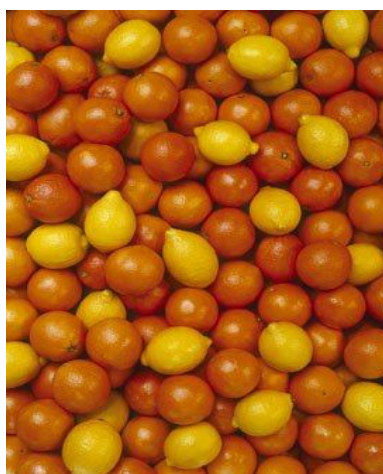
A nível industrial as essências de laranja e de limão são obtidas através de um processo de extracção designado por destilação a pressão reduzida. A tabela seguinte demonstra a constituição dos dois óleos essenciais obtidos por destilação.

**Tabela 3:** Composição dos óleos essenciais da casca de limão e de laranja [4].

	<i>Casca de limão</i>	<i>Casca de laranja</i>
<b>Principais componentes</b>	63 % limoneno 12 % beta-pineno 9 % gama-terpineno	94 % limoneno 2 % mirceno
<b>Óleo essencial obtido (%)</b>	0,4	0,008 – 0,28

Método de extracção: destilação a pressão reduzida

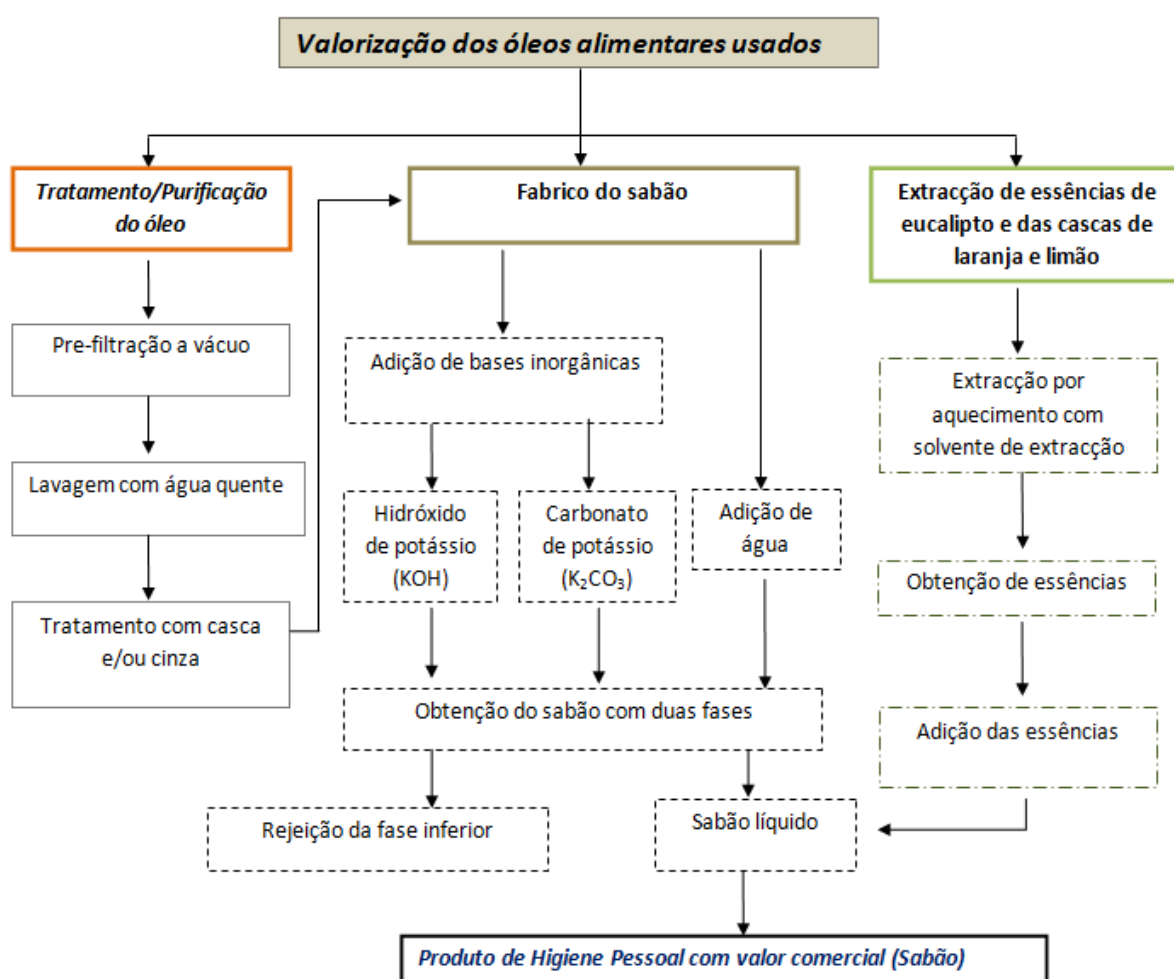
O óleo essencial de laranja quando é combinado com outras essências, resulta um produto com um aroma fresco e agradável [14].



**Figura 8:** Frutos da família dos citrinos (laranjas e limões).

### 3 Descrição Técnica de Métodos e Materiais

A estratégia planeada para este projecto engloba a execução de três etapas distintas na produção do sabão líquido. A forma como elas estão interligadas encontra-se no seguinte esquema.



**Figura 9:** Esquema representativo das etapas de produção de sabão realizado neste projecto.

Para a produção de sabão líquido foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de Potássio P.A da PRONALAB;
- Carbonato de Potássio P.A MERCK;
- Óleos Usados, fornecidos pelas cantinas da FEUP e FMUP;
- Cloreto de Sódio da PANREAC.

De seguida descreve-se a ordem de trabalhos realizados e materiais usados.

### **3.1 Tratamento/Purificação do óleo alimentar usado**

O óleo alimentar contém muitas impurezas, uma vez que são adicionadas substâncias estranhas ao óleo aquando do seu uso, nomeadamente restos de pão ralado, ovos, peles, etc., torna-se imprescindível remover estas partículas em suspensão através de um tratamento apropriado, bem como as impurezas solúveis.

De seguida, é mostrada a metodologia utilizada neste projecto para o tratamento dos óleos alimentares usados.

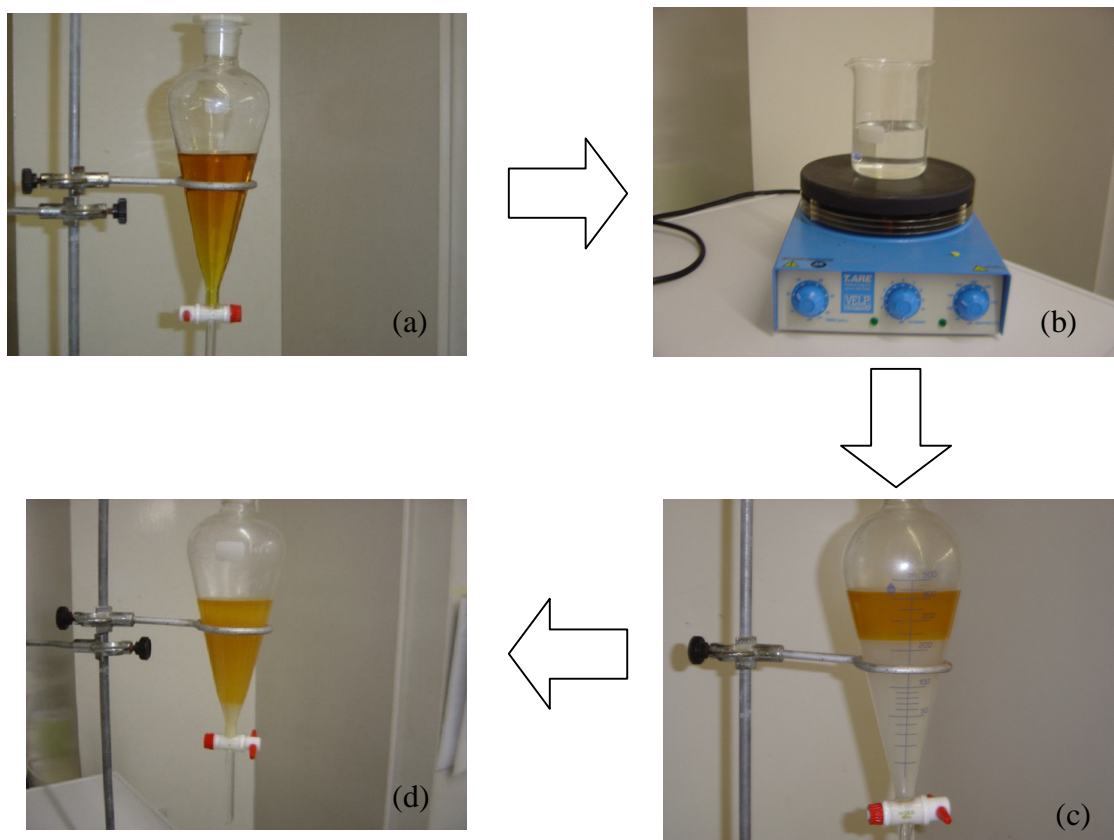
#### **3.1.1 Pré-filtração**

Trata-se de uma filtração que visa essencialmente a remoção das partículas em suspensão. O óleo recebido, possuía, para além de uma cor escura, muitas partículas em suspensão. Para tal, é utilizada uma filtração a vácuo, em que as partículas ficam retidas no papel de filtro no funil de Büchner.

### 3.1.2 Lavagem com água quente

Este tratamento tem como objectivo a eliminação de resíduos sólidos (que não ficaram retidos na filtração), fuligens e cinzas em suspensão (resultado de um aquecimento exagerado). Pretende-se também eliminar alguns dos cheiros característicos dos óleos usados, nomeadamente o cheiro a peixe, ou seja impurezas solúveis em água.

Para tal, utilizou-se a lavagem com água quente para eliminar os resíduos sólidos e impurezas solúveis em água. O processo consiste na agitação da mistura (óleo usado + água quente) e decantação em ampola. Este processo foi repetido três vezes, uma vez que se verifica que o óleo apresentava ainda uma tonalidade escura nas duas primeiras decantações. Para tal, utilizou-se igual volume de óleo/água (200 mL). O processo está esquematizado na figura seguinte.



**Figura 10:** Lavagem do óleo de fritura com água quente: (a) óleo alimentar usado (b) aquecimento da água destilada (c) formação de 2 fases após agitação vigorosa (d) óleo obtido depois da lavagem (três vezes).

### 3.1.3 Tratamento com casca e cinza

Como já foi referido, este projecto surge em seguimento de um anterior [4]. Para tentar obter melhores resultados utilizou-se para além da casca de amêndoa, casca de noz e/ou as respectivas cinzas.

A casca de amêndoa foi utilizada devido às propriedades adsorventes, que aliás já foram devidamente estudadas (com outros compostos) em projectos de investigação realizados recentemente no laboratório do LEPAE. Tratando-se de um produto excedentário da agricultura (sem custo associado à sua aquisição), utilizou-se para a adsorção de compostos indesejados nos oleos resultantes do processo de fritura.

A casca de noz foi também utilizada para servir de comparação como método de remoção de impurezas relativamente à casca de amêndoa.

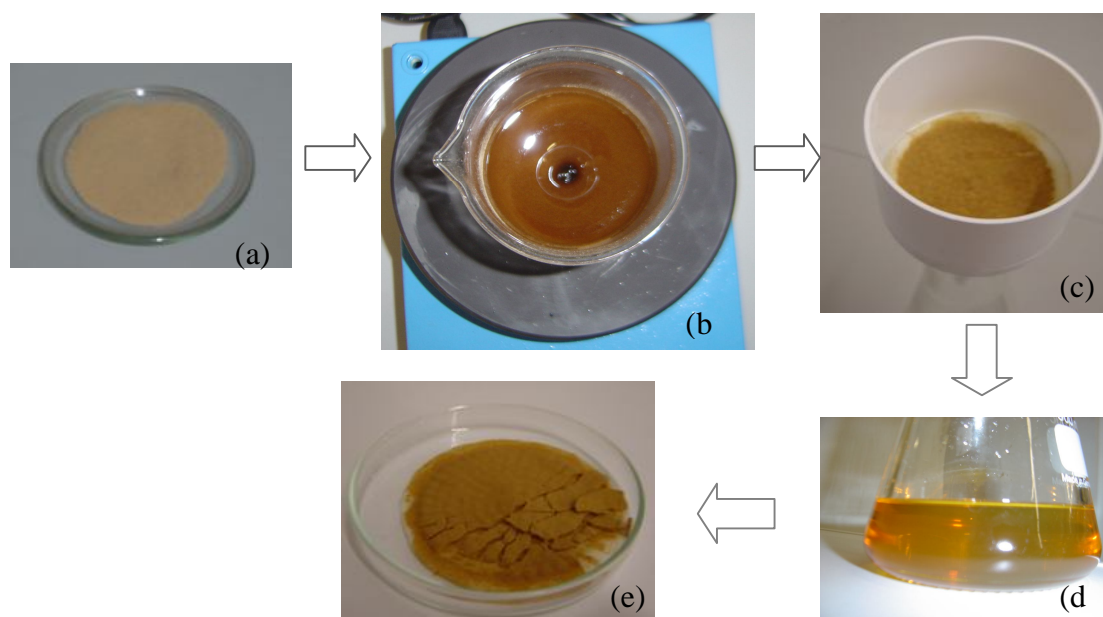
As cinzas (quer de amêndoa quer de noz) surgem como mais uma alternativa ao tratamento prévio dos óleos. Isto porque, as suas propriedades adsorventes estão a ser estudadas de momento no laboratório do LEPAE, por alunas de doutoramento.

O modo de preparação das cascas e das cinzas encontra-se descrito no anexo 1.

A metodologia usada consistiu na adição de uma determinada quantidade de casca a uma determinado volume de óleo. Com a ajuda de uma barra magnética, procedeu-se à agitação da mistura durante uma hora. Seguiu-se a filtração do óleo em vácuo para retirar a casca. Este tratamento deve ser realizado duas vezes, uma vez que se verificam melhores resultados. Deste modo, com o intuito de obter um óleo com um cheiro menos intenso e mais limpo, foram testadas as seguintes possibilidades:

- Casca de amêndoa
- Casca de noz
- Cinza de casca noz seguida de casca de amêndoa
- Cinza de casca de amêndoa
- Casca de noz seguida de casca de amêndoa

Quanto às quantidades utilizadas, no primeiro tratamento foi utilizada uma razão de 3 g de casca por cada 100 mL de óleo, enquanto no segundo a razão já é menor (2 g / 100 mL). A figura 11 ilustra os passos realizados neste tratamento para o caso da casca de amêndoa sendo idêntico às outras possibilidades testadas.



**Figura 11:** Metodologia usada no tratamento: (a) casca de amêndoa (b) agitação magnética do óleo (já lavado) com casca (c) filtração a vácuo do óleo com casca (d) aspecto do óleo depois da filtração (e) resíduo sólido (casca + impurezas) no papel de filtro.

### 3.2 Produção de sabão

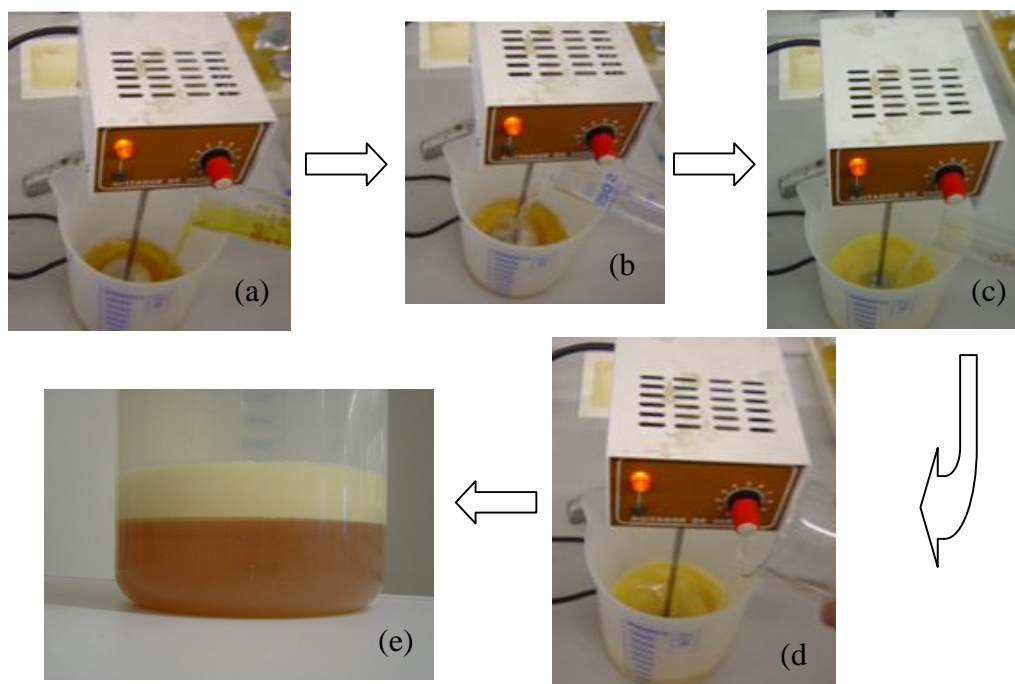
Um dos principais problemas na produção de sabão líquido foi saber qual a melhor proporção de reagente a utilizar para obter um sabão com uma consistência parecida com os que existem actualmente no mercado. Apesar de, em grande parte, esse problema já ser resolvido por experiências anteriores [4], decidiu-se ainda testar outras proporções entre os reagentes (KOH e  $K_2CO_3$ ).

A metodologia utilizada para a produção de sabão líquido consistiu no uso de um recipiente plástico, no qual se colocava a matéria-prima (óleo já purificado) juntamente com as bases orgânicas de hidróxido de potássio e de carbonato de potássio. Com a ajuda de um agitador mecânico procedeu-se à agitação da mistura durante 2 dias (não de uma forma contínua; parava durante a noite). Mais tarde, juntava-se água destilada.

No final da agitação, obtinham-se duas fases. Uma que continha o sabão líquido e uma outra com possivelmente glicerol, juntamente com algum excesso de bases e algumas impurezas solúveis. Para tornar ainda mais visível a obtenção das duas fases, adicionou-se 2 espátulas de cloreto de sódio (cerca de 8 g) pouco antes de terminar a agitação [9], permitindo a melhor separação das duas fases.

No entanto, mesmo depois do final da agitação e da separação das duas fases, a reacção de saponificação continua. Para determinar o tempo da reacção realizou-se medições diárias de pH e considerou-se que a reacção terminava quando o pH se mantinha constante (geralmente um período de 2 semanas).

Os passos seguidos na produção do sabão líquido estão descritos na seguinte figura.



**Figura 12:** Descrição da produção de sabão líquido: (a) adição do óleo já tratado (b) adição da base forte KOH (c) adição de  $K_2CO_3$  (d) adição de água destilada (e) final da agitação com formação de duas fases.

As duas fases formadas na produção de sabão líquido devem ser separadas. Para tal, foi utilizado um sistema de decantação improvisado em vez de uma ampola de decantação porque o buraco da torneira da ampola era muito estreito para fazer passar a fase inferior (muito viscosa).

Assim, com o funil representado na figura seguinte, foi possível separar as duas fases e obter desta maneira o produto desejado.



**Figura 13:** Funil utilizado na separação das duas fases

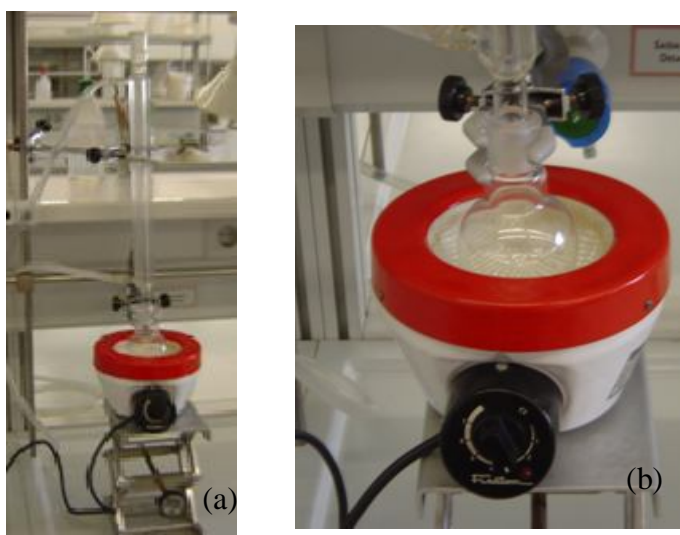
### 3.3 Extracção das essências

A obtenção dos óleos essenciais foi realizada por um processo de extracção muito simples, apenas se utilizou a extracção a quente (refluxo).

A extracção dos óleos essenciais foi feita com etanol (solvente) por aquecimento:

- Foram colocados dentro de um balão de fundo redondo uma certa quantidade de folhas de eucalipto ou cascas de citrinos juntou-se o solvente, em posição de refluxo durante 1-2 horas a uma temperatura aproximadamente de 90 °C.

Este método de extracção é ilustrado na figura seguinte.



**Figura 14:** Processo de extracção utilizado: (a) equipamento utilizado (b) detalhe da manta de aquecimento e do balão de fundo redondo

A escolha do etanol para solvente deve-se ao facto de na literatura referirem várias vezes que adicionam etanol na reacção da produção de sabão e por isso o uso deste solvente.

As folhas de eucalipto e as cascas de laranja e limão foram cortadas em pedaços pequenos, e colocadas num balão de fundo redondo. O solvente era adicionado de seguida de modo a só cobrir a quantidade de matéria-prima dentro do balão. As quantidades de material a extrair e de etanol foram devidamente quantificadas, como se pode verificar pela tabela 4.



**Tabela 4:** Quantidades de essências utilizadas

	Folhas de Eucalipto	Casca de laranja	Casca de limão
Quantidade (g)	9	29	24
Etanol (mL)	30	30	30

As essências passaram pelo processo de extracção (refluxo) durante hora e meia. A solução obtida foi filtrada para separar a parte sólida. Depois de filtrada, guardaram-se para posterior adição no sabão.

### 3.4 Incorporação de aditivos

A incorporação de essências deve ser realizada quando a reacção de saponificação tiver terminado, para evitar a sua degradação por reacção com o hidróxido de potássio presente no meio reaccional. Este processo é crucial na valorização do produto pois dele depende a aceitação por parte do consumidor.

Neste projecto, foram utilizadas as essências de folhas de eucalipto e das cascas de laranja e limão. Foram ainda testadas as cascas (amêndoa e noz) como esfoliantes.

**Tabela 5:** Experiências realizadas na valorização do sabão líquido obtido

Ensaio	Sabão líquido (mL)	Aditivo	Quantidade Adicionada
1	20	Essência de casca de laranja	1 mL
2	20	Essência de casca de limão	1 mL
3	20	Essência de folha de eucalipto	1 mL
4	20	Hidratante	1 mL
5	20	Açúcar	7 g
6	20	Casca de amêndoa	0,15 g
7	20	Casca de noz	0,15 g
8	20	Melaço	5 g
9	20	Essência de laranja adsorvida em casca	2 mL

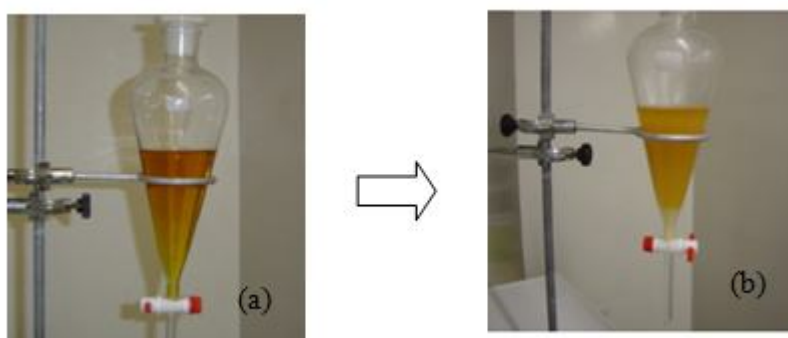
**Nota:** ensaio de 1 a 5 utilizou-se o sabao líquido 15, ensaio 6 a 9 utilizou-se o sabao líquido 14.

## 4 Discussão de Resultados

### 4.1 Tratamento dos óleos alimentares usados

#### 4.1.1 Lavagem com água quente

A lavagem com água quente produz bons resultados, uma vez que se obtém um óleo mais limpo e com uma cor mais clara. No entanto, ainda não é possível retirar as partículas que não são solúveis em água bem como alguns odores característicos dos óleos de fritura. A figura 15 mostra a obtenção de uma cor mais clara do óleo usado depois da lavagem a quente.

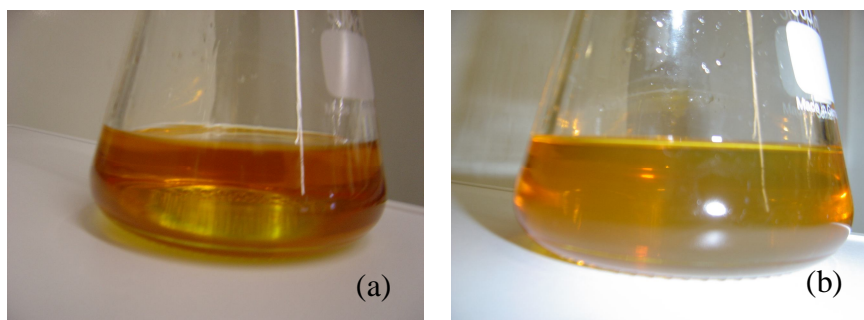


**Figura 15:** Lavagem do óleo de fritura usado com água quente: (a) óleo usado (b) óleo já lavado (apresenta cor mais clara).

#### 4.1.2 Tratamento com cascas de amêndoa, noz e/ou respectivas cinzas

Com este tratamento tentou-se a remoção de alguns odores dos óleos usados (cheiro a peixe) através do uso das cascas e das respectivas cinzas.

O tratamento com casca de amêndoa permite a obtenção de bons resultados (à semelhança do que aconteceu em experiências anteriores), uma vez que realizado duas vezes é possível obter um óleo mais limpo. Tal facto, é descrito na seguinte figura.



**Figura 16:** Aspecto do óleo obtido após tratamento com casca de amêndoa: (a) após o 1º tratamento (b) após o 2º tratamento

No entanto, durante a filtração a vácuo existem pequenas perdas volúmicas do óleo tratado uma vez que durante a filtração a vácuo o papel de filtro fica saturado rapidamente e para acelerar o processo trocava-se o papel de filtro acabando por se desperdiçar pequenas quantidades de óleo. No fundo do gobelé, encontra-se muita casca depositada, contribuindo também para o desperdício.

A tabela seguinte demonstra as quantidades de óleo utilizadas bem como as quantidades de casca de amêndoa utilizadas com agitação magnética de 1 hora.

**Tabela 6:** Perdas de óleo durante o tratamento (duas vezes) do óleo com casca de amêndoa

Ensaio	V <sub>inicial</sub> (mL)	massa <sub>1</sub> (g)	massa <sub>2</sub> (g)	V <sub>final</sub> (mL)	perdas (%)
1	200	6	4	176	12
2	200	6	4	174	13
3	200	6	4	180	10
4	200	6	4	182	9

Verificou-se uma percentagem dos desperdícios de óleo usado aproximadamente de 11 % durante este tratamento.

A casca de noz também produz bons resultados em termos de um óleo mais limpo. No entanto, existe uma tendência para pequenas quantidades de casca de noz (provavelmente devido ao facto de terem granulometria diferente) passarem ao longo do papel de filtro durante a filtração a vácuo. Como no tratamento anterior existem pequenas perdas de óleo ao longo do processo de tratamento, facto que está descrito na seguinte tabela.

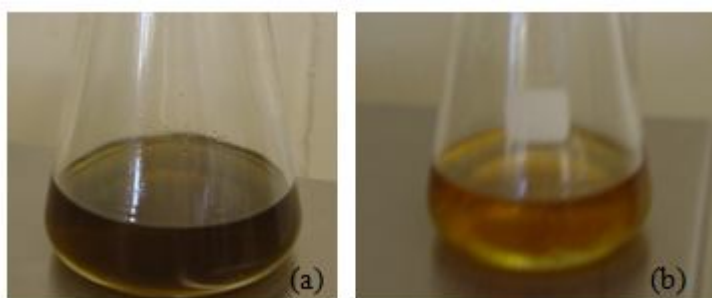
**Tabela 7:** Perdas de óleo durante o tratamento (em duplicado) do óleo com casca de noz

Ensaio	V <sub>inicial</sub> (mL)	massa <sub>1</sub> (g)	massa <sub>2</sub> (g)	V <sub>final</sub> (mL)	perdas (%)
1	200	6	4	174	13
2	200	6	4	176	12
3	200	6	4	176	12
4	200	6	4	178	11

As perdas volúmicas embora ligeiramente superiores ao tratamento anterior encontram-se na mesma ordem de grandeza. Por isso, esse tratamento possui idênticos resultados ao anterior.

Quanto às cinzas, obtidas pelas cascas de noz e de amêndoa, continuou a haver perdas volúmicas da mesma ordem de grandeza das experiências anteriores mas o aspecto final do óleo ficou com coloração escura.

A cinza da casca de amêndoa permite a obtenção de um óleo com um aspecto desagradável, apesar da cor ser igual à do óleo inicial. No entanto, decidiu-se prosseguir com este óleo para verificar qual seria o aspecto final do sabão obtido. Por outro lado, a cinza da casca de noz deixou o óleo com uma cor escura (possivelmente devido à passagem de cinza durante a filtração) e com um aspecto desagradável, razão pela qual se decidiu excluir este tratamento. Os óleos obtidos por tratamento com cinzas estão ilustrados na figura 17.

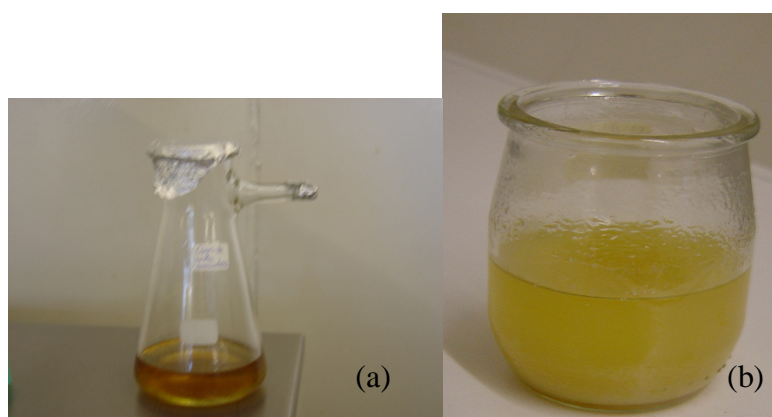
**Figura 17:** Óleo tratado com: (a) cinza de casca de noz, (b) cinza de casca de amêndoa

Portanto, podemos verificar que dentro de todas as possibilidades de tratamento descritas anteriormente, não foi possível encontrar um método que fosse realmente melhor que o da casca de amêndoa, embora com casca de noz o aspecto do óleo obtido fosse muito idêntico.

## 4.2 Produção de sabão líquido

As experiências realizadas permitiram verificar alguns resultados que de uma certa forma já se esperavam, e outros com melhores perspectivas do que estava à espera, nomeadamente em cor e consistência do próprio sabão.

Na produção de sabão líquido, o sabão obtido com óleo tratado de cinza de casca de noz teve um aspecto pouco agradável. Isto é algo que já se esperava, uma vez o óleo (depois de tratado) já possuía uma cor escura. No decorrer de mais algumas experiências em que se utilizava óleo proveniente do tratamento com cinza, das quais se destaca a experiência 9 (ver Anexo 2) onde a cinza de casca de amêndoa também não resulta, apesar do aspecto aquando da sua utilização no tratamento prévio do óleo, facto verificado na figura 18.



**Figura 18:** (a) óleo obtido com tratamento de cinza de casca de amêndoa, (b) respectivo sabão.

Através de uma análise da tabela do anexo 2, é possível comprovar que todos os sabões obtidos com óleos tratados com cinza não reproduzem bons sabões. Estes na sua maioria são demasiados líquidos e gordurosos, para além da cor escura que apresentam.

O anexo 2 demonstra as experiências efectuadas ao longo do projecto. Foram testadas diversas proporções de reagentes de modo a obter o melhor sabão líquido. As quantidades pequenas na maior parte das experiências evidencia as diferentes experiências efectuadas onde se modificava apenas uma proporção de reagente: o carbonato de potássio para testar a consistência do sabão e o hidróxido de potássio para tentar obter um sabão com um aspecto mais agradável.

A temperatura da reacção de saponificação também foi testada para verificar a sua influência. Foram realizadas experiências a diferentes temperaturas e foi evidente a incorporação da fase inferior no próprio sabão á medida que se aumentava a temperatura. A uma temperatura de 70 °C o sabão obtido não formava duas fases mas sim uma única fase.

Deste modo, as concentrações utilizadas para a produção de sabão líquido assim como as quantidades de reagentes utilizados pelo melhor método de produção de sabão líquido foram:

- $[KOH] = 2,181 \times 10^{-3} \text{ mol/mL}$
- $[K_2CO_3] = 2,181 \times 10^{-3} \text{ mol/mL}$
- $V(\text{óleo}) = 225 \text{ mL}$
- $V(KOH) = 180 \text{ mL}$
- $V(K_2CO_3) = 60 \text{ mL}$
- $V(H_2O) = 300 \text{ mL}$
- Razão  $V(\text{óleo}) / V(KOH) / V(K_2CO_3) / V(H_2O) = 3,8 : 3 : 1 : 5$

Através deste método, foi possível obter um sabão líquido com consistência aceitável, mas não ainda como os sabonetes líquidos que existem nas casas de banho da FEUP.

### 4.3 Valorização do sabão obtido

As diferentes experiências feitas com os aditivos utilizados permitiram a identificação dos melhores, ou seja, aqueles que ficaram incorporados no próprio sabão sem destruir o aspecto e consistência. O aspecto do sabão após incorporação dos aditivos está ilustrado na figura 19.



**Figura 19:** Aspecto dos diferentes sabões depois de incorporados os diferentes aditivos.

Todos os ensaios foram obtidos com agitação magnética durante cerca de 2 horas.

O ensaio 1 não reproduz um bom sabão em termos de aspecto e de aroma. O aspecto é desagradável tendo ficado aquém das expectativas. Quanto ao aroma, a essência utilizada não alterou o cheiro original do sabão.

O sabão do ensaio 2 possui um aroma aceitável, que se confunde aos sabões caseiros. Este aditivo, portanto permite a obtenção de um sabão com consistência e com aspecto agradável. No entanto, a essência deveria estar mais concentrada para acentuar o cheiro.

No ensaio 3, a essência de eucalipto não reproduz um aroma aceitável. O sabão não ficou com aroma e aspecto muito aceitável.

O ensaio 4 correspondente à adição de um hidratante apresenta um bom resultado. O sabão obtido possui uma cor agradável e um cheiro menos intenso do que o inicial. Neste caso, o hidratante permite a obtenção de um sabão mais agradável do ponto de vista de apresentação e de aroma.

O ensaio 5, adição de açúcar, veio comprovar que o açúcar só por si não melhora o aspecto do sabão. A ideia deste aditivo surgiu tendo em conta a sua incorporação já em alguns sabões que existem à venda no mercado. Portanto, o açúcar poderá resultar mas na presença de outros aditivos.

Os ensaios 6 e 7 correspondem à adição de esfoliante como sendo a casca de amêndoa e a casca de noz. A textura do próprio sabão melhorou. No entanto, ao ser utilizado não é visível a formação de espuma.

Quanto ao ensaio 8 no qual se adicionou melão o aroma não alterou. No entanto o aspecto mais escuro do sabão possivelmente não o torna também tão atractivo.

No ensaio 9, a incorporação prévia da casca na essência não teve os mesmos resultados que em projectos anteriores ([3] e [4]). Quanto ao sabão, a consistência é muito espessa e o aroma não se alterou.

#### **4.3.1 Avaliação dos sabões líquidos obtidos**

A fim de não ficar só com a apreciação por parte do autor e da orientadora do projecto, elaborou-se um pequeno questionário (ver anexo 3) no qual alguns colegas e funcionários de laboratório se voluntariaram para experimentar os diferentes sabões e expressar a sua opinião.

Uma vez que a amostragem foi muito pequena, os resultados obtidos serão discutidos de uma forma geral tendo em conta a opinião dos inquiridos para cada um dos aspectos mencionados no próprio questionário.



O aroma dos sabões é na sua generalidade tolerável. No entanto, a opinião em relação a alguns dos sabões mostrou ser muito diferente, uma vez que o mesmo sabão podia ser para uma pessoa agradável e para outra já se mostrava ser desagradável. Mesmo assim, os sabões que possuíam melhor aroma foram o sabão 2 (essência de limão) e o sabão 4 (hidratante).

A consistência dos sabões foi considerada satisfatória. No entanto, na opinião dos inquiridos alguns dos sabões apresentavam uma consistência ligeiramente espessa para o fim a que se propunha a utilização dos sabões.

A espuma produzida pelos sabões foi pouca ou até mesmo nenhuma em alguns deles. Os sabões não possuem por isso substâncias que produzem espuma e deve ser um aspecto a ter em conta em trabalhos futuros através de aditivos que possuem as tais propriedades.

Quanto à sensação na pele depois de utilizar os sabões, estas ficavam gordurosas. No entanto, também existem alguns inquiridos que responderam que não viam nenhuma diferença.

Relativamente à questão da recomendação destes sabões os inquiridos estão divididos, não existindo por isso uma resposta em maioria. Os que responderam que sim possivelmente estão a favor do aproveitamento dos óleos de fritura para a produção de sabão, enquanto aqueles que não recomendariam talvez por saberem a origem do sabão e devido ao facto de deixar as mãos com um aspecto gorduroso.

Tendo em conta a opinião dos inquiridos e a apreciação feita anteriormente para cada um dos sabões, aqueles que obtiveram melhores resultados foram:

- sabão 2 devido ao aroma parecido ao de um sabão caseiro;
- sabão 4 visto que o hidratante tornou o sabão com uma cor agradável;
- sabões 6 e 7 uma vez que as cascas melhoraram o aspecto e textura do sabão;

## 4.4 Análise do subproduto obtido

Efectuou-se a destilação simples à fase inferior da reacção de saponificação e verificou-se que o subproduto era praticamente água (destilava a ponto de ebulição ~100 °C) com algumas impurezas (cor acastanhada).

O facto de não se ter obtido glicerol pode dever-se a:

- Ter ficado incorporado no próprio sabão, o que torna o sabão com melhores características.
- As matérias gordas (óleo) que se utilizou serem constituídos por uma grande percentagem de ácidos gordos (R-COOH) e não de triglicédeos.

No entanto, a segunda hipótese não é muito credível. Os óleos alimentares usados devem ser constituídos essencialmente por triglicédeos, embora exista uma pequena percentagem de ácidos gordos livres.

A quantidade de ácidos gordos presentes foi determinada recorrendo a um método muito simples designado de método do solvente frio com indicador segundo a Norma Portuguesa [15]. Este método consiste em retirar uma quantidade de amostra (óleo usado) suficiente e pesar a toma de ensaio num balão de Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, dissolver a toma de ensaio num volume de mistura de solvente (neste caso, uma mistura de éter dietílico e de etanol na razão 1:1 V/V previamente neutralizado). Por fim, titular agitando com solução de hidróxido de potássio até ao ponto final da titulação, utilizando a fenolftaleína como indicador.

Com este método foi determinado o índice de acidez que é definido como sendo os miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1 g de gordura. O valor foi calculado através da utilização da seguinte equação.

$$\text{índice acidez} = \frac{56,1 \times V \times c}{m_{\text{amostra}}}$$

Um outro parâmetro que também se pode determinar através deste método é o valor da acidez que quantifica o teor de ácidos gordos livres expressa em percentagem mássica, através da equação:

$$\text{acidez} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m_{\text{amostra}}}$$

A variável  $M$  refere-se à massa molar do ácido escolhido para a expressão dos resultados, que neste caso é o ácido oleico com 282 g/mol.

A tabela 8 mostra os resultados obtidos para os parâmetros calculados.

**Tabela 8:** Valores do índice da acidez e da acidez

	Ensaio 1	Ensaio 2
$m_{\text{amostra}}$ (g)	1,50	1,53
$c_{\text{KOH}}$ (mol/L)	0,1	0,1
$V_{\text{KOH}}$ (mL)	0,15	0,24
Índice acidez (mg/g)	0,56	0,88
Acidez (% m/m)	0,28	0,44

A análise dos valores da acidez em percentagem mássica corrobora aquilo que à partida já se esperava. Os ácidos gordos livres estão em minoria na composição dos óleos alimentares usados e por isso a hipótese de os óleos serem essencialmente constituídos por ácidos gordos não é viável.

Deste modo, o glicerol que à partida se esperava obter na fase inferior encontra-se na sua maior parte incorporado no próprio sabão. No entanto, a existência de pequenas porções de glicerol na fase rejeitada pode ocorrer sendo difícil a sua detecção através de uma destilação simples uma vez que existem em conjunto muitas impurezas.

## 5 Conclusões

Os óleos alimentares usados fornecidos pela cantina da FEUP podem ser aproveitados como matéria-prima para a produção de um sabão líquido próximo da neutralidade e com um aspecto e aroma semelhantes aos comerciais. Feito isso, é possível criar um ciclo interno fechado que consiste na reutilização de óleos de frituras para produção de sabão que trará benefícios ecológicos e económicos para a entidade pública.

Os óleos de fritura contêm muitas impurezas, que são adicionados aquando do seu uso para os fritos. Deste modo, um tratamento prévio do óleo alimentar usado permite a obtenção de um óleo mais limpo e com uma cor mais clara. O melhor tratamento foi a lavagem com água quente (em triplicado), seguida de tratamento com casca de amêndoa ou de noz (em duplicado), visto os resultados obtidos terem sido idênticos.

As cascas de amêndoa e de noz foram seleccionadas devido às suas propriedades para a remoção de odores desagradáveis e devido ao facto de serem produtos excedentários da agricultura e por isso bastante económico do ponto de vista do custo associado à sua aquisição.

Na produção de sabão líquido, o melhor método consistiu na adição de duas bases combinadas ao óleo usado já purificado. O hidróxido de potássio funciona como base forte durante a reacção de saponificação, enquanto o carbonato de potássio tinha como função manter a consistência própria dos sabões líquidos obtidos. A adição de cloreto de sódio, pouco antes do final da agitação, permitiu uma melhor separação das duas fases.

A adição de aditivos permite a obtenção de sabões mais aceitáveis do ponto de vista do aroma e do aspecto final. Depois de uma análise dos aditivos em separado, aqueles que melhor ficaram incorporados foram: cascas de amêndoa e de noz (esfoliantes), o hidratante e a essência de limão.

Apesar da obtenção de um sabão líquido aceitável, em termos de aroma e de consistência líquida, ainda existe um longo caminho a percorrer para a obtenção de um sabão com características semelhantes (e até melhores) ao que existe no mercado e assim poder competir.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

Os objectivos propostos no início do projecto foram na sua maior parte atingidos.

No tratamento prévio do óleo seguindo o método utilizado permitiu a obtenção de um óleo mais limpo e com uma cor mais clara.

As diferentes experiências realizadas com vista à produção de um sabão líquido minimamente aceitável permitiram obter sabões com diferentes aspectos e consistências, embora alguns não reproduziam bons resultados (caso dos obtidos com óleo tratado com cinzas).

Os aditivos utilizados permitiram comprovar a valorização do sabão obtido para os futuros consumidores da instituição.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Neste projecto, alguns dos odores ainda não foram possíveis remover. Para tal, seria preciso apostar mais nesta fase de tratamento prévio dos óleos alimentares usados, possivelmente com tratamentos mais dispendiosos. Ao aumentar os custos de tratamento possivelmente existe o risco de o processo se tornar inviável. Este aspecto será importante estudar futuramente mas numa escala maior de produção.

A obtenção de essências é um factor que condicionou em muito o trabalho. A opção por métodos de extracção mais convencionais mostrou não ser uma boa escolha. Isto porque a essência se encontra muito dissolvida no solvente e o seu aroma natural não é tão intenso (concentrado) como os que existem no mercado. Para trabalho futuro, investir noutros métodos de extracção nomeadamente naqueles que mais se utiliza hoje em dia, embora mais dispendiosos e trabalhosos.

### 6.3 Apreciação final

Ao longo do projecto foi possível tomar conhecimento de aspectos ambientais que muitas vezes desconhecemos, uma vez que não existe muita divulgação dos prejuízos associados.

O aproveitamento dos óleos alimentares usados tem que ser uma realidade nos próximos tempos, através de uma legislação mais específica e de uma fiscalização mais intensa.

A alternativa estudada neste projecto para essa reutilização torna-se numa mais valia. O sabão líquido produzido tem um aspecto aceitável.

As várias etapas na elaboração de um sabão líquido permitiram o conhecimento mais aprofundado desta área na pesquisa de novos produtos e de novos aditivos.

A utilização de cascas de amêndoa e de noz mostrou ser importante neste projecto porque para além de serem resíduos agrícolas, as suas propriedades permitem a remoção de odores desagradáveis e ao mesmo tempo funcionaram como esfoliantes no próprio sabão.

## 7 Referências

- [1] Apambiente, fluxos emergentes,  
<http://www.apambiente.pt/politicasambiente/Residuos/fluxresiduos/FE/Paginas/default.aspx>,  
acedido em Janeiro de 2009
- [2] HSW, Como funciona a reciclagem do óleo de cozinha,  
<http://ambiente.hsw.uol.com.br/reciclagem-oleo-cozinha1.htm>, acedido Janeiro 2009
- [3] Serra, Eloísa, Valorização de Produtos Naturais e Incorporação de Aromas em Produtos de Higiene Pessoal, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, Fevereiro 2008.
- [4] Pereira, Alexandra, Produção de sabões líquidos com aroma e esfoliante a partir de Óleos usados da cantina da FEUP, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, Julho 2008.
- [5] Moretto, E., Fett, R., Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Editora e Livraria Varela LTDA, 1998.
- [6] Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos óleos alimentares usados, Relatório de Actividade, Instituto Português do Ambiente Lda., Lisboa, Fevereiro de 2004.
- [7] Agência Portuguesa do Ambiente, Lista de operadores de gestão de resíduos não urbanos,  
[http://formatoverde.pt/inr/logrnu/php/pesquisa\\_avancada.php](http://formatoverde.pt/inr/logrnu/php/pesquisa_avancada.php), acedido em Fevereiro 2009.
- [8] Silva, Ana Raquel, Valorização de Produtos Naturais na Incorporação de aromas em Produtos de Higiene Pessoal, Relatório da disciplina Projecto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, Outubro 2006.
- [9] Neto, Odene G., Pino, José C., Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes, Relatório de Actividade, Instituto de Química, Área de Educação Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

[10] Arruda, Priscila V., Rodrigues, Rita, Felipe, Maria, Glicerol: um subproduto com capacidade industrial e metabólica, Revista Analytica, Dezembro 2006/Janeiro 2007, Nº 26.

[11] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Glycerol*, 1992, Vol. A12, 477-489.

[12] Bruneton, J. Pharmacognosy-Phytochemistry Medicinal Plants, Lavoisier Publishing Inc., 2<sup>nd</sup> edition, 1999.

[13] Silveira, Andrea M., Vitti, José Otávio Brito, Óleo essencial de eucalipto. Publicação, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, Agosto de 2003.

[14] Ashurst, Philip R. Food Flavouring 3<sup>rd</sup> Edition, Springer Verlag, 1999.

[15] Óleos e gorduras animais e vegetais. Determinação do índice de acidez e da acidez. Norma Portuguesa: EN ISSO 660, 2002



## Anexo 1 Obtenção das cascas e das cinzas

### Obtenção da casca de noz

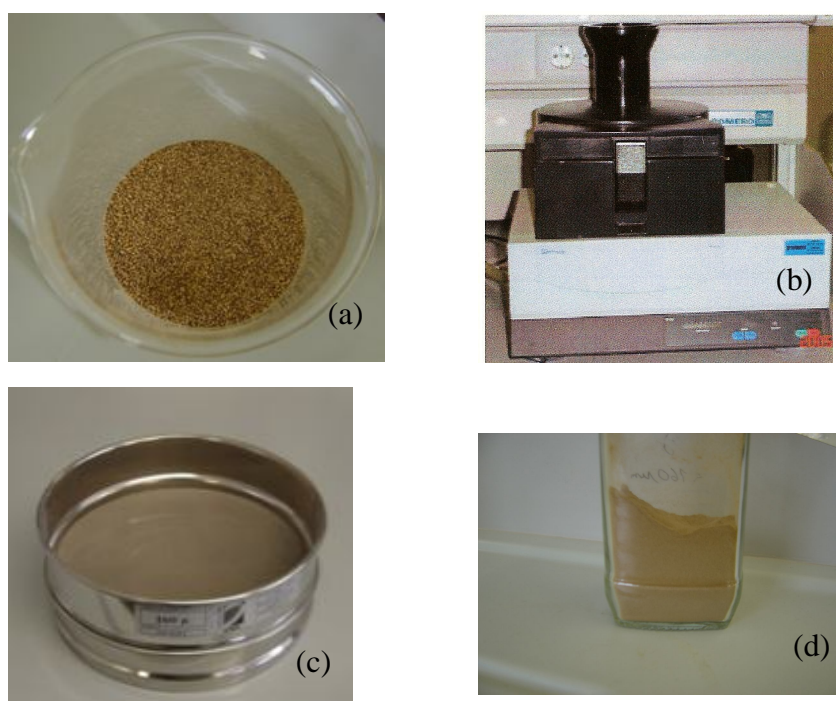
As cascas foram postas em água quente vários dias (com mudanças de água duas vezes ao dia) até a água ficar transparente. De seguida, as cascas foram secas numa estufa a 50 °C durante 48 horas.

Depois de secas, foram moídas (moagem mais grosseira) com a ajuda de um moinho.

Seguiu-se outra moagem, mais específica com a ajuda de um moinho de Retsch ZM-100 obtendo-se uma casca com um diâmetro mais pequeno.

Posteriormente, as cascas foram peneiradas num peneiro CISA de 160 µm de aço inox para a separação das partículas com diâmetro inferior ou igual para baixo (as que são utilizadas), enquanto as maiores ficam em cima, que são utilizadas na obtenção das cinzas.

Referir ainda que as cascas de amêndoa são obtidas através de um modo idêntico. Na figura seguinte, é possível verificar o procedimento efectuado para a obtenção das cascas de noz.



**Figura A1:** Metodologia utilizada na preparação das cascas de noz: (a) casca de noz obtida por uma moagem mais grosseira, (b) moinho de Retsch ZM-100, (c) peneiros utilizados, (d) casca de noz utilizada no tratamento do óleo.

### Obtenção das cinzas das cascas

As cinzas são obtidas através de um processo de queima, no qual se utiliza um equipamento designado de mufla para a carbonização das cascas.

As cascas utilizadas são aquelas que possuem maior diâmetro. A mufla operou a 700 °C e durante 2 horas. A sequência da obtenção das cinzas é demonstrada na figura seguinte.



**Figura A2:** Mufla



**Figura A3:** Sequência de obtenção das cinzas.

## Anexo 2 Experiências realizadas

**Tabela A1:** Diferentes experiências realizadas ao longo do projecto

Exp	Óleo usado		Reagentes		Proporção de reagentes $V_{\text{oleo}} / V_{\text{KOH}} / V_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	Temperatura (°C)	Tempo de agitação (h)	Apreciação			pH final
	Tipo de purificação	Quant. (mL)	KOH (mL)	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (mL)				Cor	Cheiro	Observações	
0	Óleo comercial*	150	120	40	3,8 : 3 : 1	22	20	branca	tolerável	muito líquido	9
1	amêndoa	300	240	80	3,8 : 3 : 1	22	19	amarela	desagradável	espesso	10
2	noz	150	120	40	3,8 : 3 : 1	22	10	branco	desagradável	espuma	9
3	noz	150	120	40	3,8 : 3 : 1	70	11	amarela	tolerável	muito espesso	10
4	cinza noz	50	40	13	3,8 : 3,1 : 1	70	10	esverdeada	desagradável	semi - sólido	10
5	amêndoa	150	120	40	3,8 : 3 : 1	70	12	amarela	tolerável	semi-sólido	10
6	noz	75	60	40	1,9 : 1,5 : 1	70	7	amarela	desagradável	muito espesso	9
7	noz	75	60	40	1,9 : 1,5 : 1	20	10	branco	tolerável	muito líquido	10
8	noz	38	20	10	3,8 : 2 : 1	20	11	amarela	desagradável	semi-sólido	10
9	cinza casca de amêndoa	75	60	20	3,8 : 3 : 1	20	13	amarelado	tolerável	muito líquido	10
10	cinza casca de noz + casca de amêndoa	50	40	14	3,6 : 2,9 : 1	20	12	amarela	tolerável	viscoso	10
11	casca de noz + casca de amêndoa	75	60	20	3,8 : 3 : 1	45	10	amarela	tolerável	espesso	9
12	casca de noz + casca de amêndoa	75	60	20	3,8 : 3 : 1	20	13	amarela	tolerável	espesso	9
13	casca de noz + casca de amêndoa	75	60	20	3,8 : 3 : 1	20	14	amarela	tolerável	muito líquido	10
<b>14</b>	<b>casca de noz</b>	<b>300</b>	<b>240</b>	<b>120</b>	<b>2,5 : 2 : 1</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>amarela</b>	<b>tolerável</b>	<b>liquido</b>	<b>10</b>
<b>15</b>	<b>casca de amêndoa</b>	<b>225</b>	<b>180</b>	<b>60</b>	<b>3,8 : 3 : 1</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>amarela</b>	<b>tolerável</b>	<b>liquido</b>	<b>9</b>
<b>16</b>	<b>casca de noz</b>	<b>225</b>	<b>180</b>	<b>60</b>	<b>3,8 : 3 : 1</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>amarela</b>	<b>tolerável</b>	<b>liquido</b>	<b>10</b>

\* sem nenhum tratamento

## Anexo 3 Avaliação dos sabões obtidos

Sabão: \_\_\_\_\_

1. Relativamente ao aroma, como é que classifica o sabão?

- Agradável
- Tolerável
- Desagradável

2. Avalie o sabão quanto à sua consistência?

- Demasiado líquido
- Satisfatório
- Demasiado espesso

3. Durante a sua utilização a espuma produzida foi:

- Muita
- Pouca
- Não foi visível

4. Qual é a sensação na pele depois de utilizar o sabão líquido?

- Macias
- Gordurosas
- Não vejo nenhuma diferença

5. Recomendaria a utilização deste sabão?

- Sim
- Não

6. Alguma Sugestão: