

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA**



**PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DE BASES
SAPONÁCEAS ORIUNDAS DE ÓLEOS VEGETAIS
RECICLADOS**

**Gleice Santos Lima Magalhães
Rafaela da Conceição Nascimento**

Projeto Final de Curso

**Orientador:
Prof^ª. Maria José O. C. Guimarães, DSc**

Dezembro/2009

PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DE BASES SAPONÁCEAS ORIUNDAS DE ÓLEOS VEGETAIS RECICLADOS

Gleice Santos Lima Magalhães

Rafaela da Conceição Nascimento

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Maria Elisabeth Ferreira Garcia - D. Sc.(COPPE/UFRJ)

Arthur Richard Menzel - Químico Industrial (EQ/UFRJ)

Fernanda Barbosa da Silva - M.Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Prof^a Maria José O. C. Guimarães - D. Sc

Rio de Janeiro, RJ, BRASIL

DEZEMBRO DE 2009

Magalhães, Gleice Santos Lima.

Nascimento, Rafaela da Conceição.

**PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DE BASES
SAPONÁCEAS ORIUNDAS DE ÓLEOS VEGETAIS
RECICLADOS/ Gleice Santos Lima Magalhães e Rafaela da**

Conceição Nascimento/

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009

(Projeto de Final de curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador: Maria José O. C. Guimarães.

1. Sabão. 2. Óleos reciclados. 3. Preparação e Formulação. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José O. C. Guimarães. I. Preparação e formulação de bases saponáceas oriundas de óleos vegetais reciclados.

Dedicatória

Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque vão nos ajudando na construção, outras porque nos apresentam projetos de sonhos e outras ainda porque nos desafiam a construí-los. Quando damos conta, já é tarde para lhes agradecer.

Dedico este trabalho às pessoas que, sem o saberem, muito para ele contribuíram.

Citação

“Para conhecermos os amigos é necessário passar pelo sucesso e pela desgraça. No sucesso, verificamos a quantidade e, na desgraça, a qualidade.” Confúcio

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.” Albert Einstein

Só depende de nós...

"Hoje levantei cedo pensando no que tenho a fazer antes que o relógio marque meia noite.

É minha função escolher que tipo de dia vou ter hoje.

Posso reclamar porque está chovendo ou agradecer às águas por lavarem a poluição. Posso ficar triste por não ter dinheiro ou me sentir encorajado para administrar minhas finanças, evitando o desperdício. Posso reclamar sobre minha saúde ou dar graças por estar vivo.

Posso me queixar dos meus pais por não terem me dado tudo o que eu queria ou posso ser grato por ter nascido. Posso reclamar por ter que ir trabalhar ou agradecer por ter trabalho. Posso sentir tédio com o trabalho doméstico ou agradecer a Deus por ter um teto para morar.

Posso lamentar decepções com amigos ou me entusiasmar com a possibilidade de fazer novas amizades. Se as coisas não saíram como planejei posso ficar feliz por ter hoje para recomeçar.

O dia está na minha frente esperando para ser o que eu quiser. E aqui estou eu, o escultor que pode dar forma.

Tudo depende só de mim."

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecemos a Deus por ter nos dado a oportunidade de estarmos no mundo.

Aos filhos que suportaram tudo junto conosco.

Ao marido William que sempre esteve presente nos incentivando e apoiando durante a realização deste trabalho.

Aos nossos pais, e à nossa minha família, agradecemos todo o amor, carinho, compreensão e respeito.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Nossos agradecimentos especiais a:

Prof^a Maria José, pela orientação, sugestões e paciência que dedica aos seus alunos;

Prof^a Andrea Salgado, pela amizade, apoio, dedicação aos alunos;

Márcia Valladão, pela disponibilidade e paciência;

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho.

Muito obrigada !

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

**PREPARAÇÃO E FORMULAÇÃO DE BASES SAPONÁCEAS ORIUNDAS DE ÓLEOS
VEGETAIS RECICLADOS**

Gleice Santos Lima Magalhães
Rafaela da Conceição Nascimento

Dezembro, 2009

Orientador:

Prof^ª: Maria José O. C. Guimarães, DSc

Neste trabalho foram otimizadas as condições de saponificação de óleos usados oriundos de coleta seletiva, visando o desenvolvimento de produtos de limpeza e de *toilet*. Foram estudadas as condições da reação de Saponificação onde um planejamento de experimentos do tipo fatorial foi empregado, de modo a permitir uma melhor avaliação do efeito interativo das variáveis reacionais. No trabalho experimental variou-se a quantidade de base e o tempo reacional para a etapa de preparação da base saponácea sódica, e as concentrações de coadjuvantes (cargas inorgânicas, corantes e essências) na etapa de formulação e desenvolvimento de produtos. As reações foram preparadas utilizando óleo usado previamente filtrado, no qual foi determinado o índice de saponificação pelo Método Brasileiro (MB-074 / MB-075). Pelo planejamento foi possível otimizar as quantidades de água, hidróxido de sódio, manipular a coloração das bases de sabão e desenvolver formulações estáveis.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1- INTRODUÇÃO.....	1
1.2- OBJETIVO	2
CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS BÁSICOS DOS SABÕES E	
TENSOATIVOS.....	4
2.1 – HISTÓRICO.....	4
2.2 – SABÃO.....	5
2.3 – MECANISMO DE LIMPEZA.....	6
2.4 - DIFERENÇAS ENTRE SABÕES E DETERGENTES.....	9
2.4.1- TENSOATIVOS.....	10
2.5 – SAPONIFICAÇÃO.....	11
2.5.1– MECANISMO DE REAÇÃO.....	11
CAPÍTULO III – PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	12
3.1 – MATÉRIAS PRIMAS.....	12
3.1.1 – ESSENCIAIS.....	12
3.1.2 – AUXILIARES.....	18
3.1.3 – COADJUVANTES.....	19
3.2 – PROCESSOS DE FABRICAÇÃO.....	21
3.2.1 – PROCESSO A QUENTE.....	21
3.2.2 – PROCESSO A FRIO	22
3.3 – ETAPAS DO PROCESSO.....	22
3.3.1 – PRODUÇÃO DE SABÃO	22
3.3.2 – PRODUÇÃO DE SABONETE A FRIO	24
3.4 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO.....	26
3.4.1 – PROCESSO CONTÍNUO.....	26
3.4.2 – PROCESSO DESCONTÍNUO.....	29
3.5 – ASPECTOS MERCADOLÓGICOS	30
3.6 - EMPRESAS PRODUTORAS E LEGISLAÇÃO.....	32
3.6.1 – ESPECIFICAÇÕES E CARACTERIZAÇÃO.....	33

3.6.2 – ASPECTOS AMBIENTAIS.....	34
CAPÍTULO IV – EXPERIMENTAL.....	35
4.1 – METODOLOGIA.....	36
4.1.1 – DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (IS).....	36
4.1.2 – REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO.....	37
4.1.3 – OBTENÇÃO DA BASE SAPONÁCEA FORMULADA.....	39
4.1.4 – ALCALINIDADE LIVRE.....	40
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 – ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	41
5.2 – OBTENÇÃO DA BASE SAPONÁCEA.....	41
5.3 - FORMULAÇÃO.....	42
5.3.1 – ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS.....	42
5.3.2 - ADIÇÃO DE CORANTES.....	43
5.3.3 - ADIÇÃO DE ESSÊNCIAS.....	45
5.4 - CONTROLE DE PH.....	45
5.5 – ESTUDO SIMPLIFICADO DO CUSTO DE PRODUÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO DO SABÃO.....	46
CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sais de ácidos graxos	5
Figura 2.2 – Molécula de sabão.....	6
Figura 2.3 - Interface da micela com um meio polar.....	7
Figura 2.4 – Adesão do sabão a superfície.....	7
Figura 2.5 – Desligamento do sabão da superfície.....	8
Figura 2.6 – Formação de emulsão.....	8
Figura 2.7 - Mecanismo da Hidrólise Básica.....	11
Figura 3.1 - Fórmula Geral de um Triacilglicerol (TAG).....	13
Figura 3.2 – Interação de umectantes.....	20
Figura 3.3 – Produção de nitroglicerina	21
Figura 3.4 - Sabonetes após a cura.....	25
Figura 3.5 - Raspas de sabonete reaproveitáveis.....	26
Figura 3.6 - Fluxograma para produção de sabão em barra.....	27
Figura 3.7 - Diagrama simplificado para produção de sabonete.....	29
Figura 4.1- Óleo utilizado.....	35
Figura 4.2- Determinação do IS.....	37
Figura 4.3 - Aparelhagem para produção de sabão a frio.....	38
Figura 5.1 – Sabões.....	42
Figura 5.2 – Sabões formulados.....	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Ácidos graxos constituintes dos TAG mais comuns.....	14
Tabela 3.2 - Características físico químicas do óleo de soja.....	15
Tabela 3.3 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.....	16
Tabela 3.4 – Faixa de preço das matérias primas nacionais	31
Tabela 3.5 –Órgãos que reciclam óleo	34
Tabela 4.1 – Variáveis reacionais empregadas.....	38
Tabela 5.1 – Índice de Saponificação de óleos	41
Tabela 5.2 – Planejamento experimental.....	42
Tabela 5.3 - Cargas inorgânicas.....	43
Tabela 5.4 - Desempenho dos corantes.....	44
Tabela 5.5 - PH de sabões e sabonetes comerciais.....	46
Tabela 5.6 – Preço de sabonetes pesquisados em mercados classe A e C.....	47
Tabela 5.7 – Preço das matérias primas.....	47
Tabela 5.8 – Custo do produto.....	48

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1- INTRODUÇÃO

O sabão está inserido na cultura dos povos há bastante tempo. Estudos comprovam sua existência em sociedades orientais e ocidentais há mais de dois mil anos. Sua ligação com o progresso da sociedade é bem estreita, existindo até estudos que relacionaram o grau de desenvolvimento de sociedades pela quantidade de sabão que consumiam (SHREVE, 1980). Hoje em dia, o sabão já não possui a importância comercial de tempos atrás, mas a indústria saboeira continua tendo um caráter essencial dentro de uma sociedade.

A indústria saboeira responde por aproximadamente 25% da demanda de produtos de limpeza doméstica, só perdendo para os detergentes que são os responsáveis pela outra fatia do mercado. É bom salientar que a produção mundial anual de sabão é constante, o que significa que o mercado para o produto não encolheu, mas se adaptou. Grande parte da produção de sabão é proveniente de pequenas indústrias ou indústrias artesanais, dada a facilidade e acessibilidade das técnicas de produção. As características de rendimento e qualidade do sabão dependem das matérias-primas utilizadas e do adequado balanceamento de seus componentes (SBRT, 2009).

A fábrica de sabão é um empreendimento cujo processo de produção é relativamente simples, aliados aos níveis de investimento, que não são muito elevados e à mão-de-obra, que não exige qualificação especial. A produção de sabão é bem aceita no mercado. A concorrência é bastante acirrada, apresentando uma gama variada de empresas fabricantes deste tipo de produto. O que irá diferenciar um concorrente do outro é o fator preço aliado à qualidade. Não se pode indicar com precisão as dimensões de um local e/ou a maquinaria para este tipo de atividade, visto que pode variar de acordo com o tipo do produto a ser obtido (EMPREGA BRASIL, 2009).

Dentre os aspectos ambientais relevantes para a fabricação de sabão obtido de óleo reciclado estão os benefícios que a produção limpa proporciona e a utilização de matérias primas que poderiam ser descartadas no meio ambiente produzindo efeitos desastrosos.

O óleo de cozinha, quando descartado de forma inadequada no meio ambiente, atinge os rios prejudicando a impermeabilização dos leitos e terrenos do entorno e

contribuindo para a ocorrência de enchentes. Um litro de óleo contamina um milhão de litros de água, esta quantidade é equivalente ao consumo de uma pessoa durante catorze anos. O óleo despejado no esgoto aumenta em 45 % os custos de manutenção da rede. Quando o descarte ocorre em uma região com rede de coleta de esgotos, parte do óleo adere às paredes e absorve outras substâncias. Essa mistura reduz o diâmetro das tubulações prejudicando o transporte do esgoto, aumentando a pressão e os vazamentos, diminuindo a vida útil e provocando o completo entupimento da rede coletora. As estações de tratamento não estão preparadas para receber a enorme quantidade de óleo de cozinha despejado pela população (cerca de 200 milhões de litros por ano). O despejo do óleo em lixões, onde muitas vezes é enterrado com os demais resíduos pode contaminar o lençol freático. Neste caso os danos ao meio ambiente são enormes (DISQUE ÓLEO, 2009).

No estado do Rio de Janeiro são despejados de 19 a 27 milhões de litros de óleo por ano nas vias marinhas. Considerando que um litro de óleo contamina cerca de um milhão de litros de água, pode-se ter uma noção da gravidade da situação (PROVE, 2009). Estima-se que na Região do Grande ABC, quase 500 toneladas de óleo são despejadas na rede de esgoto mensalmente, impermeabilizando os solos, contaminando os lençóis freáticos e danificando essas redes (TRIÂNGULO, 2009).

A reciclagem passou a ser uma alternativa viável para contornar o problema do despejo inadequado e o óleo usado passa a ter um destino útil. Ele é empregado como matéria-prima para diversas indústrias: saboieiras e de detergentes, de ração animal e até na produção de biodiesel (DISQUE ÓLEO, 2009). A coleta deste óleo possibilita a geração de renda que pode chegar a 2,7 milhões de reais por ano para as cooperativas só na produção de biodiesel (PROVE, 2009).

1.2- OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver sabões e sabonetes a partir de óleos usados fornecido pela ONG Triângulo. Estudar de forma sistemática algumas variáveis de processo tais como tempo reacional, índice de saponificação e razão água/óleo de maneira a se obter uma boa base saponácea e a partir da mesma desenvolver formulações para produção de sabonetes contendo cargas inorgânicas, corantes, essências e agentes para controle do pH.

Este trabalho está estruturado em sete capítulos. O capítulo I, já apresentado, contém a introdução e o objetivo. O capítulo II apresenta a história do sabão, suas características e seu mecanismo de limpeza. No capítulo III aborda-se as matérias primas utilizadas, os processos de fabricação, aspectos mercadológicos, empresas produtoras e especificações. O capítulo IV refere-se a metodologia experimental. O capítulo V apresenta resultados e discussão, e nos capítulos VI e VII encontram-se as considerações finais e as referências bibliográficas respectivamente.

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS BÁSICOS DOS SABÕES E TENSOATIVOS

2.1- HISTÓRICO

A manufatura do sabão constitui uma das sínteses químicas mais antigas. O sábio romano Plínio, o Velho (Gaius Plinius Secundus, 23 ou 24-79 d.C), autor da célebre História Natural, menciona a preparação do sabão a partir do cozimento do sebo de carneiro com cinzas de madeira. De acordo com sua descrição, o procedimento envolve o tratamento repetido da pasta resultante com sal, até o produto final. Segundo Plínio, os fenícios conheciam a técnica desde 600 a.C. O médico grego Galeno (130-200 d.C), também descreve uma técnica segundo a qual o sabão podia ser preparado com gorduras e cinzas, apontando sua utilidade como medicamento para a remoção de sujeira corporal e de tecidos mortos da pele. O alquimista árabe Geber (Jabir Ibn Hayyan), em escrito do século VIII da Era Cristã, também menciona o sabão como agente de limpeza (MATTA, 2005).

No século XIII, a indústria de sabão foi introduzida na França, procedente da Itália e da Alemanha. No século XIV, passou a se estabelecer na Inglaterra. Na América do Norte o sabão era fabricado artesanalmente até o século XIX. A partir daí surgiram as primeiras fábricas. No Brasil, a indústria de sabões data da segunda metade do século XIX. Dois grandes avanços químicos marcam a revolução na produção de sabões. Em 1791, Nicolas Leblanc (1742-1806) concluiu o desenvolvimento do método de síntese da barrilha (carbonato de sódio) a partir da salmoura (solução de cloreto de sódio). Michel Eugène Chevreul (1786-1889), entre 1813 e 1823, esclareceu a composição química das gorduras naturais. Assim, os fabricantes do século XIX puderam ter uma ideia do processo químico envolvido, bem como dispor de matéria-prima necessária (MATTA, 2005).

No início do século XX, era comum a fabricação caseira de sabão pelo aquecimento, em panelas de ferro, de sebo ou gordura de boi ou gordura de porco com solução concentrada de soda cáustica (NaOH). Para facilitar a reação de saponificação era usado excesso de soda, que produzia um sabão final com forte caráter básico, o qual “estragava” gradativamente as mãos das lavadeiras (MATTA, 2005).

Um subproduto da manufatura de sabões é a glicerina, da qual pode-se obter a nitroglicerina, um poderoso explosivo. Durante a I e II Guerras Mundiais, as donas de

casa guardavam o excesso de óleo e gorduras de cozinha e o devolviam para a recuperação da glicerina (ALLINGER, 1976).

2.2- SABÃO

O sabão pode variar de acordo com sua composição e segundo o método de fabricação. Os sabões preparados a partir do azeite de oliva recebiam o nome de sabão de Marselha, cujo processo de fabricação incorporava ar e fornecia a propriedade de flutuar. Também é possível se adicionar etanol durante o processo de fabricação, e a reação pode ser realizada a temperatura ambiente ou sob aquecimento. Utilizando-se o hidróxido de potássio na síntese ao invés do de sódio obtêm-se o sabão mole. Os sais de potássio, sendo mais solúveis, são utilizados na fabricação de cremes de barbear. Silicatos e carbonato de sódio são adicionados aos sabões, transformando-os nos sapólios. A presença de cresol possibilita a obtenção de sabões de uso medicinal (CAMPOS, 1979). Na formulação podem ser adicionados perfumes, corantes e germicidas. Entretanto, quimicamente o sabão permanece o mesmo, atuando do mesmo modo (CHEMELLO, 2004).

O sabão que utiliza-se atualmente é simplesmente uma mistura de sais de sódio ou potássio de ácidos graxos de cadeia longa (Figura 2.1). É uma mistura porque a matéria prima a partir da qual é preparado é constituída de uma mistura de ácidos graxos (R na figura representa cadeias carbônicas de tamanho variável), e esta é tão eficiente para lavagem quanto um sal puro. Pode-se ter a impressão de que estes sais são solúveis em água. Eles não são, entretanto, são verdadeiras soluções, onde as moléculas do soluto movem-se livremente entre as moléculas do solvente. Verifica-se, na realidade, que o sabão se dispersa em agregados esféricos (micelas), cada uma das quais pode conter centenas de moléculas de sabão (CHEMELLO, 2004).

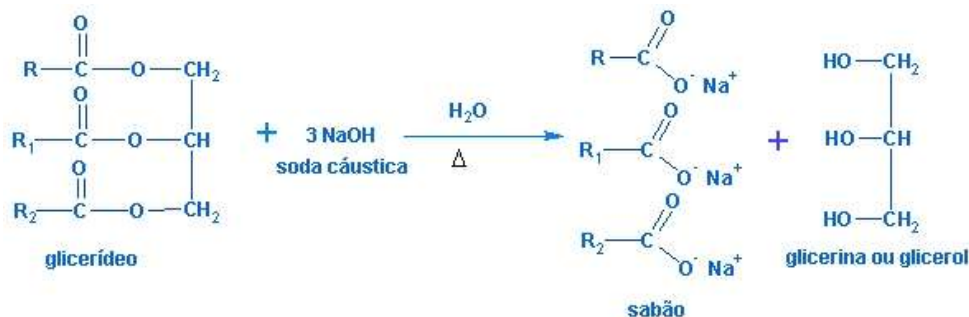


Figura 2.1 – Sais de ácidos graxos (CHEMELLO, 2004)

A molécula de sabão tem uma extremidade polar, $-\text{COO}-\text{Na}^+$, e uma parte não polar, constituída por uma longa cadeia alquílica, normalmente com 12 a 18 carbonos. A extremidade polar e hidrofílica é solúvel em água. A apolar é insolúvel em água e denomina-se hidrófoba ou lipófila - que tem aversão por água e afinidade por óleos e gorduras - mas é evidentemente solúvel em solventes apolares (Figura 2.2). Moléculas deste tipo denominam-se anfipáticas uma vez que têm extremidades polares e apolares e, além disso, são suficientemente grandes para que cada extremidade apresente um comportamento próprio relativo à solubilidade em diversos solventes (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2009).

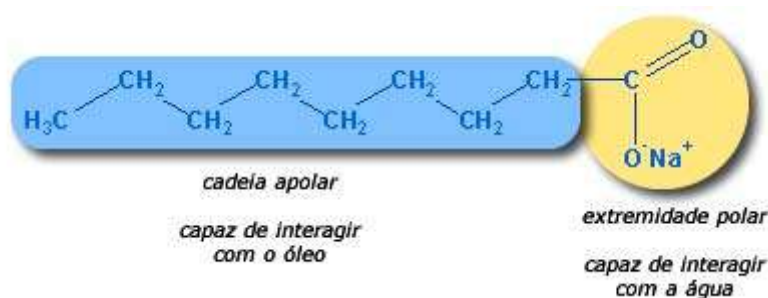


Figura 2.2 – Molécula de sabão (CHEMELLO, 2004)

2.3- MECANISMO DE LIMPEZA

A capacidade de limpeza dos sabões e detergentes depende da sua capacidade de formar emulsões com materiais solúveis nas gorduras. Na emulsão, as moléculas de sabão ou detergente envolvem a "sujeira" de modo a colocá-la em um envelope solúvel em água denominado *micela* (Figura 2.3). A micela é aproximadamente esférica, possui o tamanho de uma partícula coloidal, e por apresentar carga constitui um íon coloidal. A micela prende em sua superfície um grande número de íons positivos, os chamados contra-íons, o que reduz a sua carga consideravelmente. As partículas sólidas de sujeira ficam dispersas na emulsão. As cadeias hidrocarbônicas não-polares dissolvem-se em óleo e os grupos iônicos polares em água. O sabão age como um tensoativo tornando a emulsão mais estável (há uma redução da energia livre de Gibbs para formar a emulsão) pela redução da tensão interfacial entre as fases polar e apolar. As gotículas carregadas negativamente repelem-se mutuamente (CHEMELLO, 2004).

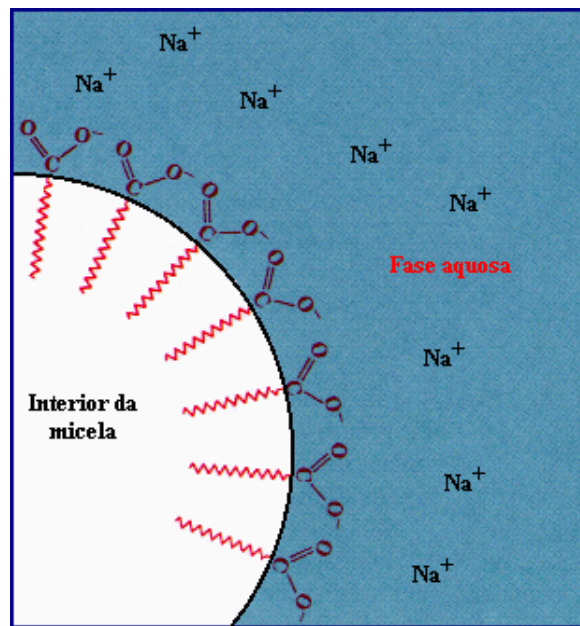


Figura 2.3 - Interface da micela com um meio polar (MATTA, 2005).

No processo de limpeza da gordura, as moléculas do sabão são orientadas com a cadeia apolar direcionada para a gordura e a extremidade polar direcionadas para a água. Dessa forma ocorre a diminuição da tensão superficial da água, de modo que esta possa "molhar" os materiais. Isso explica o fato dos sabões serem chamados de substâncias tensoativas, ou seja, substâncias que abaixam a tensão superficial de um líquido (Figura 2.4).

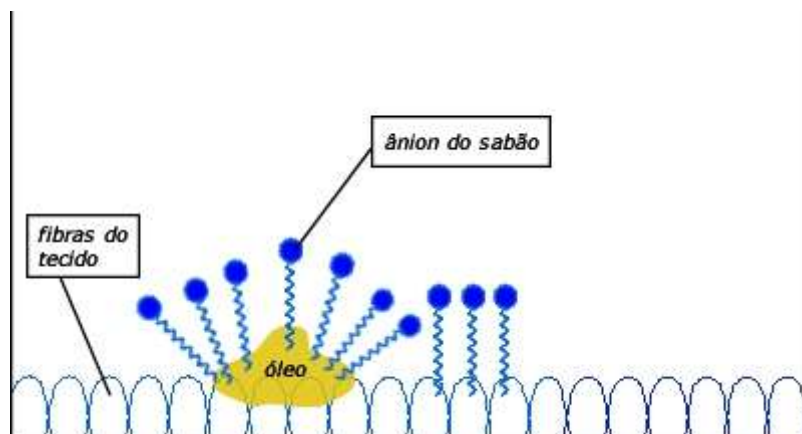


Figura 2.4 – Adesão do sabão a superfície (CHEMELLO, 2004)

As partículas de óleo ou gordura concentram-se em micelas coloidais, que se mantêm dispersas na água. Por isso os sabões são chamados de substâncias emulsificantes ou surfactantes (Figura 2.5).

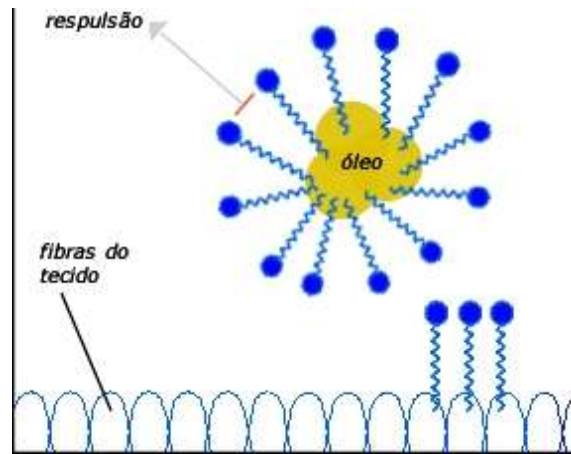


Figura 2.5 – Desligamento do sabão da superfície (CHEMELLO, 2004)

A reaglomeração das micelas, que ficam protegidas por uma película é evitada devido a força de repulsão eletrostática (Figura 2.6).

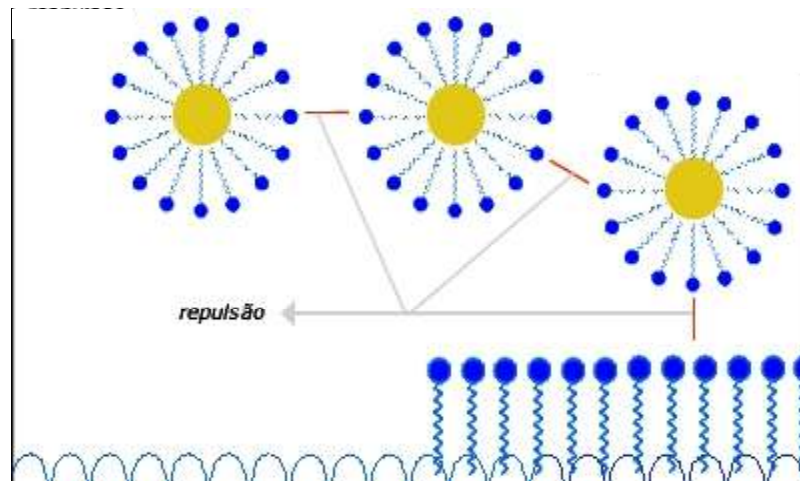


Figura 2.6 – Formação de emulsão (CHEMELLO, 2004)

Quando o sabão não desengordura de maneira eficiente podem ocorrer duas situações:

- Caráter ácido da água utilizada desloca o equilíbrio da reação química (Equação 2.1).



Essa reação favorece a formação do ácido graxo que tem aspecto oleoso.

- Água dura, isto é, que contém cátions metálicos, Ca^{2+} e Mg^{2+} e provocam a precipitação do sal de sabão (Equação 2.2).



Os sais de cálcio e de magnésio dos ácidos graxos são insolúveis e formam incrustações (CHEMELLO, 2004).

2.4- DIFERENÇAS ENTRE SABÕES E DETERGENTES

O sabão é formado pela reação de hidrólise de uma gordura animal ou vegetal com hidróxido de sódio ou outra base forte para originar um sal carboxílico, com uma cadeia carbônica de alta massa molecular, geralmente com 12 a 18 átomos de carbono, denominados sais de ácidos graxos. Já os detergentes são moléculas sintetizadas a partir de derivados do petróleo, sendo os mais comuns os sais de sódio de sulfatos de alquilas de cadeia longa ou de ácidos sulfônicos também de cadeia longa.

Sabões: $R-COONa$

Detergentes: $R-SO_3Na$ ou $R-O-SO_3Na$

O sabão em pó é feito de ácidos sulfônicos, e a rigor, deveria ser chamado de detergente em pó e não sabão. Portanto a principal diferença entre sabão em pó e detergente é o processo de fabricação.

Para a fabricação de sabão em pó, as matérias primas utilizadas são os agentes tensoativos, coadjuvantes e aditivos de uma forma geral que podem ser líquidos ou sólidos (em pó), solúveis em água. As matérias primas líquidas são misturadas a quente (cerca de 80° C) com as matérias primas sólidas numa proporção de acordo com a fórmula específica que está sendo produzida, de maneira a se obter uma mistura homogênea (pasta). Essa mistura é depois bombeada a alta pressão e atomizada numa torre de secagem. O produto seco, sob a forma de esferas, designado por pó base, é posteriormente resfriado.

Para os detergentes líquidos, a fabricação é feita pela mistura das matérias primas, geralmente todas líquidas, obtendo-se o produto final neste estado.

Cabe ainda ressaltar que há uma grande diferença entre sabão e sabonete. O sabão é um produto bruto, mais alcalino, utilizado em limpeza pesada, ao passo que o sabonete é um produto mais leve, mais suave, pouco cáustico, destinado a uso de higiene pessoal, o qual contém glicerina, óleos e corantes.

2.4.1-Tensoativos

Tensoativos são substâncias com propriedades de limpeza, detergência e solubilização. Como já mencionado anteriormente, possuem uma extremidade polar, que é solúvel em água e uma apolar, solúvel em óleo. Estes são anfífilos possuindo propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas em uma única molécula. Os tensoativos possuem cinco principais características: são molhantes, pois diminuem o ângulo de contato entre um sólido e um líquido; são dispersantes, sendo capazes de tornar solúveis substâncias aparentemente insolúveis no solvente utilizado; são capazes de emulsionar, estabilizando uma emulsão; formam espuma, pela tensão interfacial entre o líquido e o ar; são detergentes, podendo eliminar resíduos oleosos fixados à pele e ao couro cabeludo. São produtos químicos de elevada importância mundial, cuja produção gira, em torno de 7,2 milhões de unidades ao ano, e vão desde detergentes de limpeza doméstica até tintas, pesticidas e produtos cosméticos e farmacêuticos. Entretanto, podem acarretar alterações à estrutura cutânea, sendo capazes de iniciar reações inflamatórias produzidas em resposta a produtos irritantes.

Grande parte dos detergentes possui propriedades físico-químicas cruciais para o aparecimento destes eventos, como a ligação destas moléculas químicas à queratina; a desnaturação de proteínas, levando a alterações na membrana, diretamente relacionadas à indução de respostas cutâneas e/ou a delipidação, processo no qual a balança de lipídeos é modificada.

Estudos, *in vitro* e *in vivo*, têm sido realizados, com o intuito de conhecer e classificar os diversos tipos de reações de irritação dérmica, causadas pelos detergentes. Existem relatos na literatura que comprovam que os tensoativos causam modificações bioquímicas, quando aplicados topicamente. Alguns desencadeiam reações primárias, ou seja, são substâncias suspeitas de prejudicar a pele por ação citotóxica direta e sem causar sensibilização imunológica prévia. Um exemplo típico é o lauril sulfato de sódio, que interage, fortemente, com a pele causando grandes alterações nas suas propriedades. Dessa forma, é importante que os produtos de limpeza da pele respeitem a fisiologia cutânea, não destruam a proteção fornecida pela camada hidrolipídica e não modifiquem a acidez natural da pele. Entretanto, espera-se que contribuam para o equilíbrio da flora saprófita, protegendo a pele dos germes patógenos. Pensando nisso, as indústrias farmacêuticas e cosméticas, sensíveis ao que está relacionado à economia e aos cuidados diários com a pele, têm se mostrado cada vez mais preocupadas com a síntese de detergentes que sejam biodegradáveis e biocompatíveis com a pele dos

consumidores, não irritantes e incapazes de originar problemas dermatológicos, tais como acne, psoríase e dermatite de contato (LORCA, 2007).

2.5- SAPONIFICAÇÃO

A saponificação de óleos e gorduras dá origem ao glicerol e aos sais (de sódio ou de potássio) dos ácidos graxos, denominados sabões. A hidrólise de óleos (ésteres) pode ser efetuada em meio alcalino gerando os sais dos ácidos carboxílicos e glicerol ou em meio ácido gerando os ácidos graxos correspondentes e glicerol. Essa reação é irreversível. A saponificação das gorduras é, via de regra, efetuada com excesso de álcali e á quente. Depois de terminada a reação, adiciona-se cloreto de sódio, que devido ao efeito do íon comum, vai acarretar a precipitação dos sais dos ácidos graxos. Da solução, isola-se a glicerina, empregando-se uma destilação a vácuo.

A glicerina que é gerada como subproduto pode ser utilizada na fabricação de resinas, explosivos ou na indústria de cosméticos (ALINGER, 1976).

2.5.1- Mecanismo de reação

A reação de hidrólise básica com cisão acil-oxigênio bimolecular ocorre com uma adição nucleofílica seguida de eliminação. Esta reação é irreversível pois o íon carboxilato gerado é estabilizado por ressonância dificultando assim a sua reação com o álcool para formar o éster novamente (CAMPOS, 1979).

A etapa lenta da reação é o ataque da hidroxila ao carbono e como produto desta etapa é formado um intermediário tetraédrico instável que rapidamente se converte em ânion carboxilato e álcool com eliminação de uma molécula de água (Figura 2.7).

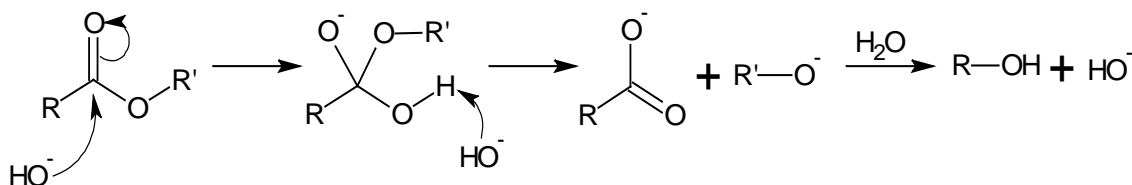


Figura 2.7 - Mecanismo da Hidrólise Básica

CAPÍTULO III – PROCESSOS DE PRODUÇÃO

3.1-MATÉRIAS PRIMAS

Na indústria de sabão as matérias primas se dividem principalmente em três grupos:

Matérias-primas essenciais - são as matérias indispensáveis para obtenção do sabão, sem as quais não ocorreria a saponificação. Estas são as **matérias graxas e alcalinas**.

Matérias-primas secundárias ou auxiliares - são aquelas sem as quais a saponificação pode ocorrer, mas que são adicionadas ao produto a fim de melhorar a sua qualidade ou reduzir o custo, como as **resinas, matérias de recheio, corantes e perfumes**.

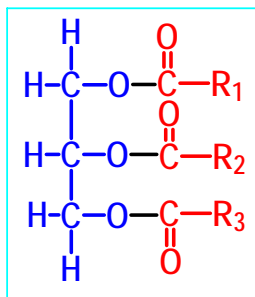
Matérias-primas coadjuvantes - são as que não entram, propriamente, na composição do sabão, mas são empregadas, tão somente, como veículo ou meio do processo de fabricação. As principais são **a água e o cloreto de sódio** (PRODUTOS, 2009).

3.1.1- Essenciais

3.1.1.1 - Matérias Graxas

Constituídas de gordura animal (banha, sebo, óleos, etc.) ou de óleo vegetal. As gorduras e óleos industriais não são compostos pelo triglicérideo de um único ácido graxo, mas de uma mistura deles.

- **Óleos e Gorduras:** também chamados de triacilglicerois (**TAG**), (Figura3.1) pois são ésteres derivados de ácidos graxos (de longa cadeia alquílica) e glicerol, também chamado de glicerina, cujo nome oficial da IUPAC é 1,2,3-propanotriol (UVEIDA, 2009).



Onde, R₁, R₂, R₃ são cadeia alquílicas de grande número de carbonos.

Figura 3.1 - Fórmula Geral de um Triacilglicerol (TAG) (UVEIDA, 2009)

Os óleos são líquidos a temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são sólidas.

A composição dos ácidos que constituem a cadeia dos TAG variam no comprimento e também no grau de insaturação da cadeia carbônica. As gorduras possuem a cadeia carbônica saturada, já os óleos possuem de 1 a 4 insaturações (duplas ligações) na cadeia carbônica.

- **Ácidos Graxos:**

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificadas. A maior parte encontra-se esterificada com o glicerol, formando os triacilgliceróis ou triglicerídeos. Os óleos e gorduras são misturas relativamente complexas de triacilgliceróis. As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% da massa molecular dos triacilgliceróis. As propriedades físicas, químicas e nutricionais de óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis (UVEIDA, 2009).

A tabela 3.1 apresenta os principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras.

Tabela 3.1 - Ácidos graxos constituintes dos TAG mais comuns

NOME USUAL	FÓRMULA	NOME IUPAC
Ác. láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	ác. dodecanóico
Ác. mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	ác. tetradecanóico
Ác. palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	ác. hexadecanóico
Ác. esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	ác. octadecanóico
Ác. Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	ác. eicosanóico
Ác. linocérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	ác. tetracosanóico
Ác. palmitoleico ($\text{C}_{16}:1$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ác. oleico ($\text{C}_{18}:1$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ác. linoleico ($\text{C}_{18}:2$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ác. linolênico ($\text{C}_{18}:3$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
Ác. araquidônico ($\text{C}_{20}:4$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ H	ác. eicosatetraenóico

FONTE: UVEIDA, 2009

- **Óleos**

Os óleos vegetais utilizados na fabricação de sabão são compostos por ácidos graxos com insaturações o que torna seu uso conveniente para obter-se sabões com boa solubilidade e detergência.

- I. Óleo de linhaça: é obtido das sementes de linho por processo a frio e apresenta cor amarela escura ou verde pálida, enquanto que no processo a quente apresenta cor amarela escura. É empregado especialmente para a fabricação de sabões de pouca consistência.
- II. Óleo de rícino: Obtido das sementes dessa planta, que contém cerca de 60 a 90% de azeite. O óleo de rícino, junto com o óleo de coco saponificam com facilidade através do processo a frio. É assim que obtém-se excelentes sabões duros e transparentes, o único inconveniente é que não espumam com tanta abundância

como aqueles feitos com óleo de coco. Devido a este fato esta matéria-prima nunca é empregada isolada e sim misturada com breu ou óleo de coco.

- III. Óleo de amendoim: As sementes de amêndoas contém de 42 a 51 % de óleo extraído por meio de pressão.
- IV. Óleo de coco: Provem dos frutos do coqueiro e é muito empregado para a fabricação de sabões duros, sabões líquidos e sobretudo, para a fabricação de sabões a frio.
- V. Óleo de soja: Obtido da soja e responde por 90% da produção de óleo vegetal no Brasil. A soja possui um teor de óleo que varia de 18 a 22% (teor médio de 20%). O rendimento de óleo por hectare da cultura da soja, considerando um teor médio de 20% dependerá, portanto do rendimento de grãos por área, sendo de 400 a 800 kg numa lavoura que produz de 2.000 a 4.000 kg/ha, respectivamente. As principais características físicas e composição química deste óleo estão descritas nas Tabelas 3.2 e 3.3 respectivamente.

Tabela 3.2 - Características físico químicas do óleo de soja

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	120 - 141
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

FONTE: ANVISA, 2009.

Tabela 3.3 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

FONTE: ANVISA, 2009.

- **Sebos**

O Sebo é a principal matéria gordurosa na fábrica de sabão. As quantidades usadas constituem cerca de 3/4 do total de óleos e de gorduras consumidos na indústria de sabões (SHREVE, 1980).

O sebo animal contém os triglicerídeos mistos provenientes do derretimento a vapor da gordura sólida de boi. O sebo vegetal é usado na fabricação de sabões junto com o sebo animal.

3.1.1.2 - Matérias Alcalinas

Constituídas principalmente de hidróxido de sódio (soda cáustica) e hidróxido de potássio. Os sabões feitos com hidróxido de sódio são mais duros que os provenientes de potássio e, por isso mais indicados (SBRT, 2009).

Influência das Matérias Primas Essenciais na Solubilidade

Os sabões constituídos por sais de sódio (Na^+) e de potássio (K^+) são solúveis. Em contrapartida, os sais de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), formados a partir da reação da gordura com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivamente, são insolúveis e

precipitam. A precipitação pode ser útil no processo de purificação dos sabões e também pode ser feita pela adição de ácido forte (como o HCl) ou de NaCl.

As propriedades variam consideravelmente dependendo da matéria prima utilizada, sendo os sabões potássicos mais moles e mais solúveis em água e álcool que os sódicos. Os sabões formados com ácidos graxos saturados são menos solúveis que os feitos com ácidos graxos insaturados. Independente dessas considerações de ordem geral, a solubilidade dos sabões depende em grande parte da natureza do ácido graxo e diminui segundo a seguinte ordem:

Primeiro grupo

- sabão de óleo de rícino
- sabão de óleo de gergelim
- sabão de óleo de coco
- sabão de estearina de algodão
- sabão de azeite de linhaça comestível
- sabão de azeite de dormideira

Segundo grupo

- sabão de gordura de porco
- sabão de manteiga
- sabão de azeite de palma
- sabão de azeite de girassol

Terceiro grupo

- sabão de sebo de boi
- sabão de azeite de cacau
- sabão de sebo de carneiro

Quarto grupo

- sabão de estearina

Os sabões do segundo grupo têm solubilidade quatro vezes mais fraca que os do primeiro. Os do terceiro grupo tem solubilidade dezesseis vezes menor que os do primeiro. Finalmente, os do quarto só alcançam a metade da solubilidade do terceiro. A

temperatura influi consideravelmente na solubilidade, pois os sabões de ácidos graxos sólidos a frio não dão soluções límpidas, só a altas temperaturas (SBRT, 2009).

3.1.2- Auxiliares

As matérias primas auxiliares são aquelas que adicionadas ao produto podem melhorar a sua qualidade ou reduzir o custo. Dentre as quais se encontram as resinas derivadas do breu, matérias de recheio, corantes e essências. As resinas conferem maior poder espumante. As matérias de recheio ou cargas inorgânicas são constituídas por silicato de sódio e carbonato de sódio que conferem maior dureza ao sabão podendo, entretanto, reduzir a solubilidade. Em virtude da solubilidade e a consistência dos sais de sódio dos diversos ácidos graxos serem consideravelmente diferentes entre si, é necessário escolher a matéria-prima graxa de acordo com as propriedades que se deseja obter. Os corantes e essências são utilizados para melhorar o aspecto do sabão e conferir características agradáveis ao consumidor (SBRT, 2009).

Silicatos

O sabão ao qual foi adicionado silicato é menos solúvel que o sabão puro, e tem menor poder detergente. O sabão silicatado exige uma enxaguação mais abundante, a fim de eliminar os sais minerais. A menor solubilidade do sabão silicatado confere-lhe maior durabilidade o que se constitui numa vantagem (SBRT, 2009).

Ácido Oléico

Ácido oléico é obtido como um subproduto da fabricação de velas de cera. Este ácido é empregado (misturado ou isoladamente) com óleo de palma ou de sebo para a fabricação de sabões (SBRT, 2009).

Resina de Breu

Esta resina é obtida a partir da destilação da essência de terebintina. Tem aspecto duro, quebradiço e apresenta coloração amarelada. Com o emprego desta resina se corrigem defeitos de certas graxas que são empregadas na fabricação de sabões e, ao

mesmo tempo, confere-se ao sabão característica detergente, ou seja, a de formar grandes quantidades de espuma (EMPREGA BRASIL, 2009).

Óxido de cálcio (Cal)

A cal utilizada para a caustificação da solução alcalina (lixívia), deve ter de 90 a 100% de pureza. A cal empregada na fabricação de sabões é a chamada cal hidratada, obtida a partir do tratamento de óxido de cálcio com H_2O . A cal usada em saponaria distingue-se das demais por sua maior leveza e ausência de ácido carbônico, o que se comprova pelo simples ensaio com ácido clorídrico, sem provocar efervescência (EMPREGA BRASIL, 2009).

Influência das Matérias Primas Auxiliares na Detergência

Existe estreita relação entre o poder espumante e o poder detergente. A maior solubilidade do sabão é a condição de maior importância. A essa propriedade se opõe, a presença de sais dissolvidos no produto, especialmente se são de cálcio ou de magnésio que tornam o sabão insolúvel. Da mesma forma, não se pode obter igual produção de espuma com águas salinas e isentas de sais. Por essa razão, obtém-se um aumento de poder espumante adicionando-se ao sabão, que tem essa propriedade em pequeno grau, um pouco mais de óleo de rícino ou de azeite, que torna, também, o sabão mais viscoso.

Em sabões moles (potássicos), em presença de água dura produz efeito inverso ao citado, isto é, evita-se a solubilidade excessiva do sabão, aumentando o poder espumante.

3.1.3- Coadjuvantes

Água

Elemento de grande importância na saponaria. Serve para produzir vapor, como fluido térmico para as caldeiras com serpentinas; para preparar as soluções de álcalis e cloreto de sódio, além de ser agente da lavagem. A água, durante a reação, produz a emulsão das graxas e facilita assim a combinação destas com os álcalis, indispensáveis, como componentes na indústria de sabões. Nem todas as águas são boas para a fabricação de sabões. As águas que contêm ácido sulfúrico, carbono e sal, em sua maioria, não são adequadas à fabricação de sabões. No entanto, pequenas quantidades

dessas matérias, não prejudicam tanto o produto final. Para obter sabões brancos e puros, é conveniente que se evite águas ferruginosas, que colorem os sabões, em virtude dos sais que trazem consigo (EMPREGA BRASIL, 2009).

NaCl

O cloreto de sódio serve para separar o sabão da lixívia depois do processo de saponificação. O cloreto de sódio separa a cal dos ácidos graxos e de suas soluções em água, água lixivial e glicerina.

Tratando uma solução de sabão com solução diluída de NaCl não ocorre a separação de fases. Para que ocorra a separação a solução deve estar concentrada (EMPREGA BRASIL, 2009).

Glicerina

A glicerina (ou glicerol) é um subproduto da fabricação do sabão. Por esse motivo, toda fábrica de sabão também pode vender glicerina. É usada em cremes de beleza e sabonetes, devido a ser um bom umectante.

Os umectantes interagem com a superfície do material que se deseja umectar e também com a água. A interação com a água ocorre por meio de ligações de hidrogênio (Figura 3.2) (CHEMELLO, 2004).

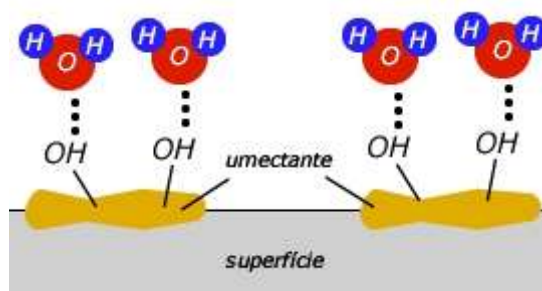


Figura 3.2 – Interação de umectantes (CHEMELLO, 2004)

Uma outra utilidade da glicerina é na fabricação do explosivo conhecido como nitroglicerina (Figura 3.3).

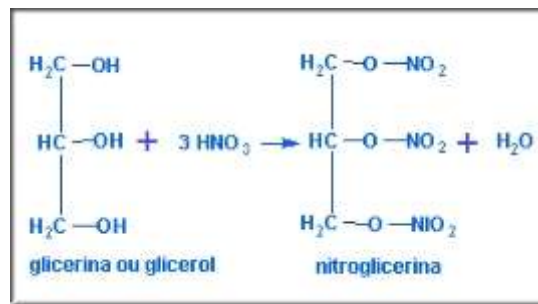


Figura 3.3 – Produção de nitroglicerina (CHEMELLO, 2004)

A glicerina é também um subproduto na produção de biodiesel e, no momento é um problema ambiental e econômico para as empresas pioneiras na produção do combustível renovável no Brasil e em outras partes do mundo. Devido ao aumento da oferta da glicerina não se faz mais necessária a separação da glicerina do sabão. O que é comercializado atualmente é o sabão glicerinado que confere melhora nas propriedades umectantes.

Em resposta ao excesso de glicerina no mercado, tem havido em todo o mundo um crescente interesse pela gliceroquímica com o intuito de se agregar a glicerina a novos produtos. A petroquímica é seu destino principal. Foi depositada uma patente cujo objeto da invenção é o “propeno verde”, matéria-prima de muitos produtos plásticos, obtido de uma associação entre a estatal Nova Petroquímica e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (PORTAL DO AGRONEGÓCIO, 2009).

3.2- PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Dentre os processos de fabricação conhecidos serão abordados de maneira genérica dois processos importantes. O primeiro processo requer fornecimento de calor e é utilizado principalmente para produção de sabão em barra, já o segundo processo não requer fornecimento de calor e por isso é denominado saponificação a frio, ou seja, ocorre em temperatura ambiente ou requer temperaturas amenas (até 60° C).

3.2.1- Processo a quente

O processo de fabricação requer o fornecimento de calor para que a reação de saponificação ocorra e é constituído de diversas etapas. A principal vantagem deste processo é que se pode recuperar a glicerina no processo de refino.

3.2.2- Processo a frio

O processo mais simples para a produção do sabão é o processo a frio. Na maioria dos casos, os óleos são emulsificados com soda cáustica concentrada adequada a cada tipo de óleo utilizado, em reatores de batelada. Esta mistura é então transferida para formas de 400 a 600 Kg, onde a reação de saponificação se completa. O tempo necessário para que ocorra a reação de saponificação e resfriamento do sabão é de 72 a 96 horas. Neste processo não há possibilidade de ajuste final das concentrações de ácidos graxos ou da alcalinidade livre do produto, sendo assim necessário o cálculo minucioso dos reagentes (MATTA, 2005).

Este processo possui como uma das principais diferenças a ausência da possibilidade de recuperação da glicerina. Entretanto, a glicerina hoje já possui alta oferta no mercado (devido ao aumento na produção de biodiesel), o que torna seu preço desvalorizado e inviável a inserção neste mercado. Portanto, não é necessária a recuperação deste produto, o que torna este processo altamente viável, visto que o custo energético torna-se muito inferior e o produto incorpora a glicerina como carga de ótima qualidade, que confere boas propriedades ao sabão.

3.3- ETAPAS DO PROCESSO

3.3.1- Produção de sabão

A maioria dos processos de produção é contínuo e a capacidade produtiva variável. Há também a possibilidade de produção em batelada que ocorre principalmente em pequenas indústrias. O processo é constituído das seguintes etapas:

Sabão Base

As matérias primas são enviadas através de um dosador ao reator, onde se desenvolvem, em processo contínuo e a uma temperatura de cerca de 120° C, reações de saponificação (gorduras e/ou óleos) e de neutralização (com ácidos graxos) resultando sabões e águas glicéricas. Em seguida, as águas glicéricas e o sabão são separados por centrifugação. O sabão obtido é posteriormente submetido a neutralização através da adição de ácidos graxos, reduzindo-se a alcalinidade de 0,2 – 0,22 para cerca de 0,07 – 0,08 . O sabão assim obtido encontra-se no estado líquido é denominado sabão base (SBRT, 2009).

Saponificação

A operação pode ser realizada a frio ou a quente. Na saponificação a frio, pode-se adicionar a base ou lixívia de uma só vez, mas na saponificação a quente é aconselhável adicioná-la aos poucos (SBRT, 2009).

Empastagem

Esta é uma operação muito importante, pois dela depende uma boa saponificação. Consiste em emulsionar as gorduras com a lixívia, pela ação do calor (SBRT, 2009).

Salga

Adição de solução concentrada de NaCl com a finalidade de separar o sabão da lixívia e da glicerina. Esta operação pode transformar ao mesmo tempo o sabão mole de potassa (produzido pela saponificação com solução alcalina de KOH) em sabão duro de sódio (SBRT, 2009).

Clarificação

Emprega-se soluções alcalinas concentradas para garantir que todo óleo ou gordura sejam saponificados (SBRT, 2009).

Purificação

Esta operação tem como objetivo dar melhor rendimento ao sabão já produzido, eliminando-lhe a alcalinidade e impurezas (SBRT, 2009).

Sangria

É a extração ou separação das lixívias que, durante operações como a salga, e purificação, se depositam no fundo da caldeira (SBRT, 2009).

Corte

O sabão é cortado em tabletes que podem ser de 1Kg, subdivididos em pedaços de 200 gramas (EMPREGA BRASIL, 2009).

Cunhagem

Esta operação é realizada na prensa, usando-se uma matriz ou forma escolhida (EMPREGA BRASIL, 2009).

Secagem

Depois de ser cortado pela plaina e feito em lâminas, o sabão é levado ao secador, onde se extrai a umidade excessiva (SBRT, 2009).

Empacotamento

Após a secagem, são depositados em caixas de papelão com capacidade de 24 unidades de 1Kg, ou seja, 120 barras de sabão de 200 gramas (EMPREGA BRASIL, 2009).

3.3.2- Produção de sabonete a frio

O uso da soda cáustica ou de outra base alcalina é necessária para a formação do sabão, mas esta não deverá estar mais presente após o processo da saponificação, por isso, sua quantidade deve ser bem calculada, de forma a se garantir um sabonete da melhor qualidade.

A maioria dos sabões é preparada pela saponificação de ácidos graxos de óleos e gorduras de origem animal, isto é, os triglicerídeos. Outros são preparados a partir de ácidos graxos simples, como o ácido láurico, derivado do óleo de coco. A qualidade do sabão depende da totalidade da saponificação e do cuidado para se obter um produto neutro, ou quase neutro, isto é, um produto isento de álcalis e/ou ácidos livres. Sendo assim, um sabão pode ser considerado neutro, não pelo fato de possuir um pH neutro, mas sim pela ausência de álcalis ou ácidos livres, provenientes da reação de saponificação, os quais são irritantes à pele e podem estar presentes se o processo de neutralização for incompleto. Esta é a razão pelo qual os sabonetes, nesse processo, passam também por um tempo de cura de pelo menos 20 dias.

Os sabonetes feitos por esse processo têm a glicerina intacta que é produto do próprio processo de saponificação. Assim, os sabonetes tem espuma mais abundante, limpam profundamente a pele, mantendo-a mais macia e hidratada.

A cura de 20 a 30 dias permite uma neutralização total de álcalis e a perda do excesso de água, assim o sabonete fica mais consistente e desidratado (Figura 3.4) (SABÃO E GLICERINA, 2009).



Figura 3.4 - Sabonetes após a cura (SABÃO E GLICERINA, 2009)

Aspectos Importantes

- Um bom sabão deve ser isento de odores estranhos, não deve produzir qualquer nódoa se colocado sobre um papel, não deve engordurar os dedos, não se umedecer ao ar; com a secagem não deve haver perda de mais de 45% do seu peso (no máximo), se for branco, e de 30%, se for marmoreado.
- Verifica-se maior ou menor rendimento da saponificação dissolvendo o sabão em água isenta de sais; se ficarem muitas matérias por dissolver, é de qualidade deficiente; se a solução obtida for homogênea é de boa qualidade;
- Em geral o ideal é que o sabão não deforme demasiado, que não produza um odor desagradável ao envelhecer, e que, principalmente, tenha uma pasta macia, suave ao tato;
- O maior problema está na compra da matéria-prima. Os grandes fornecedores não vendem em pequenas quantidades e quando o fazem as condições são desvantajosas;

- Os produtos naturais usados na fabricação de sabonetes costumam desaparecer do mercado durante alguns períodos (EMPREGA BRASIL, 2009).

Controle de Qualidade

As peças de sabão defeituosas (Figura 3.5) e que não tenham uma boa aparência, inclusive as aparas, devem retornar ao processo para serem reaproveitadas (EMPREGA BRASIL, 2009).



Figura 3.5 - Raspas de sabonete reaproveitáveis (CRQ4, 2009)

3.4- FLUXOGRAMA DO PROCESSO

3.4.1-Processo contínuo

Durante 2000 anos os processos básicos de fabricação de sabões envolviam a saponificação descontínua dos óleos e gorduras onde as maiores modificações ocorreram no pré-tratamento das matérias graxas e no acabamento do sabão, por exemplo, na secagem a atomização.

Os processos contínuos surgiram em 1937 quando Procter & Gamble instalaram um processo contínuo de neutralização e hidrólise a alta pressão, em Quincy, Massachusetts (SHREVE,1980).

A Figura 3.6 apresenta um fluxograma para produção de sabão em barra baseado no processo de Procter & Gamble.

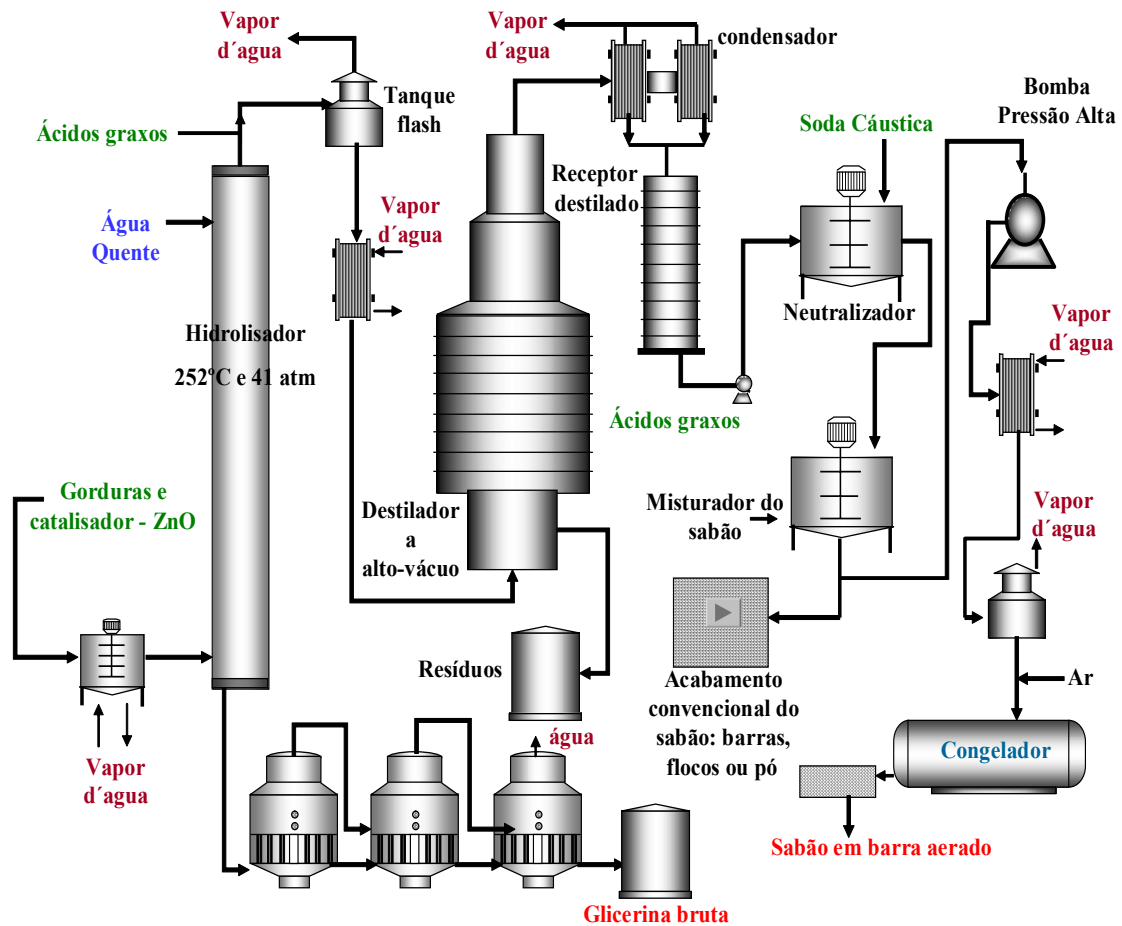


Figura 3.6 - Fluxograma para produção de sabão em barra (SHREVE, 1980)

Descrição do fluxograma:

As gorduras fundidas e quentes e o catalisador são injetados no fundo do hidrolisador.

A hidrólise das gorduras ocorre em contracorrente no hidrolisador, a 252°C e 600 psi (41 atm), continuamente, com os glóbulos de gordura ascendendo contra a fase aquosa descendente.

A fase aquosa, depois de dissolver a glicerina separada (cerca de 12%), decanta e é separada. A fase aquosa com a glicerina é evaporada e purificada.

A fase com os ácidos graxos no topo do hidrolisador é seca mediante a vaporização da água, e aquecida.

Num destilador a alto vácuo, os ácidos graxos são destilados e separados dos resíduos, e retificados.

O sabão é formado pela neutralização contínua com soda cáustica a 50%, num neutralizador a alta velocidade.

O sabão bruto é descarregado, a 93°C, num tanque de homogeneização, lentamente agitado, para eliminar desigualdades de neutralização. Neste ponto, o sabão contém de 0,002 a 0,10% de NaOH, de 0,3 a 0,6% de NaCl e cerca de 30% de H₂O. Este sabão pode ser extrusado, moído, reduzido a flocos ou atomizado, conforme o produto que se deseja.

As operações podem ser detalhadas da seguinte forma: a pressão sobre o sabão líquido é elevada a 500 psi (34 atm), e o sabão é aquecido até 204°C num trocador de calor a alta pressão. Este sabão é lançado num tanque de *flash* à pressão atmosférica, onde ocorre uma secagem parcial (até cerca de 20%) em virtude de o sabão estar bem acima do seu ponto de ebulição a pressão atmosférica. Este sabão viscoso, empastado, é misturado à quantidade desejada de ar, num trocador de calor com a parede raspada mecanicamente, no qual o sabão também é resfriado por uma salmoura que circula pela carcaça externa de 104 a 66°C. Nesta temperatura, o sabão é extrusado na forma de uma fita e cortado em barras. A operação se completa pelo resfriamento, pela cunhagem e pela embalagem. O procedimento todo leva 6 horas em comparação com uma semana gasta no processo descontínuo. As maiores vantagens do sabão fabricado por esse processo, em comparação com o processo da caldeira, são (SHREVE, 1980):

- Melhoria da cor do sabão a partir de uma gordura bruta sem tratamento prévio intenso;
- Melhoria na recuperação da glicerina;
- Flexibilidade de controle;
- Menor espaço e menor trabalho.

3.4.2- PROCESSO DESCONTÍNUO

Constitui o processo mais antigo (denominado “Processo à Caldeira”) e é utilizado principalmente por pequenas fábricas ou para produção especial e limitada (SHREVE,1980).

A Figura 3.7 apresenta um diagrama de blocos para a produção de sabonete glicerinado.

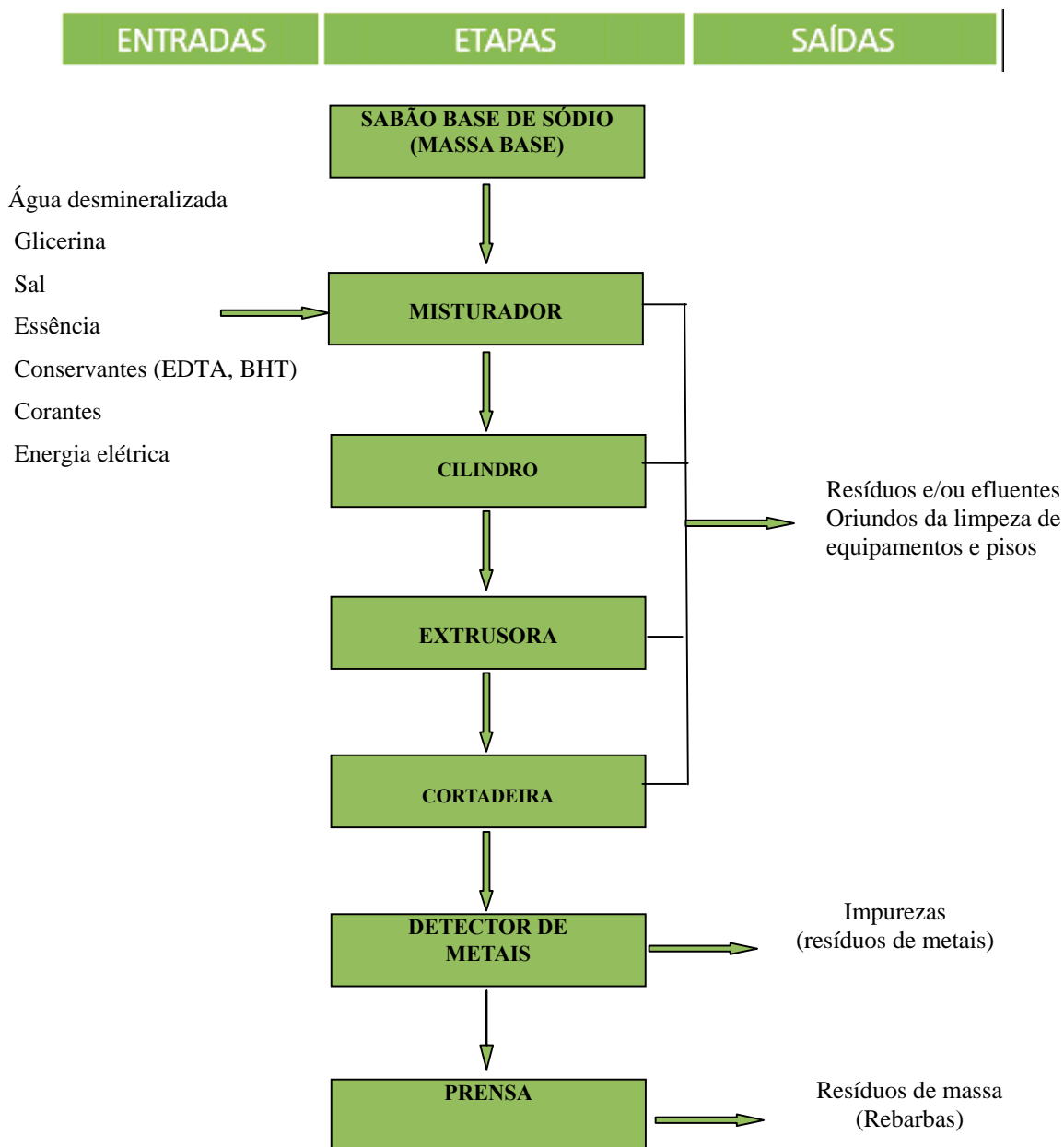


Figura 3.7 - Diagrama simplificado para produção de sabonete (CRQ4, 2009)

3.5- ASPECTOS MERCADOLÓGICOS

Atualmente a indústria saboeira emprega direta ou indiretamente mais de 120.000 pessoas (ABISA, 2009). As principais matérias-primas para a fabricação de sabão podem ter custos oscilantes Conforme mostra a tabela 3.4 se comparar o sebo, que é amplamente empregado pelas indústrias saboeiras, com o óleo de soja recuperado, há um menor custo para o óleo não só na compra dessa matéria-prima, mas também, no processo de fabricação do sabão que emprega menos energia.

Há uma grande variedade de sabões que podem ser obtidos variando-se as matérias primas, conforme já foi detalhado, mas o sabão em barra ainda é o produzido em maior quantidade. Há pelo menos duas décadas fala-se do fim do sabão em barra, que ficaria obsoleto diante das novas tecnologias empregadas na fabricação de novos sabões mais sofisticados e conseqüentemente mais modernos. Contudo o sabão em barra resiste ao tempo e se mantém como um dos principais produtos de higiene pessoal e doméstica em função de sua multifuncionalidade. Segundo levantamento realizado pela ABISA o sabão em barra está presente em 96% das residências no Brasil, e pode chegar a 100% nas residências de famílias carentes.

A Associação Brasileira das Indústrias Saboeiras enviou ao governo federal uma proposta informando que a redução tributária no setor de higiene pessoal poderá representar, a médio prazo, uma significativa contenção dos gastos na área de saúde pública, além auxiliar na erradicação de doenças sérias que ameaçam a população (como o caso recente da Gripe A/H1N1). Este documento solicita também a inclusão do sabão em barra e do sabonete na cesta básica nacional, e a isenção de IPI para sabonete comum como já ocorre com o sabão em barra.

O óleo de cozinha reciclado foi incluído nestas propostas para que seja isento de ICMS nas operações de coleta em residências, bares e restaurantes, até chegar filtrado nas indústrias. No Rio de Janeiro, por exemplo, o percentual desse imposto sobre o óleo reciclado é de 19%, sendo este óleo já tributado quando comercializado em supermercados na operação de venda ao consumidor. Há também a necessidade da criação de cooperativas de recolhimento do óleo de cozinha usado o que promoveria um desenvolvimento social aliado ao benefício ambiental (ABISA, 2009).

Tabela 3.4 – Faixa de Preço das Matérias Primas Nacionais

MATÉRIAS PRIMAS	VALOR MÍNIMO/MÁXIMO (R\$/Kg)
Sebo	1,45/1,50
Sebo branqueado	1,50/1,55
Sebo bovino hidrogenado	2,25/2,30
Ácido graxo dest sebo	2,40/2,50
Ácido graxo bruto de sebo	0,85/0,90
Óleo de babaçu bruto	4,15/4,25
Óleo de babaçu refinado	4,70/4,75
Óleo de babaçu branqueado	4,45/4,55
Amêndoa babaçu	1,45/1,55
Farelo babaçu	0,30/0,35
Óleo de soja bruto degomado	1,65/1,70
Óleo de soja recuperado	1,25/1,30
Óleo de soja refinado	2,05/2,10
Borra de soja	0,15/0,20
Borra de soja lavada	0,40/0,45
Ácido graxo bruto de soja	1,00/1,05
Ácido graxo dest soja	2,30/2,40
Farelo de soja	0,83/0,85
Soda cáustica liq (50%)	0,40
Soda cáustica escama 98/99%	2,00
Parafina (tablete)	5,35
Parafina granel	3,55/4,00
Glicerina bi-destilada	1,50/1,60
Óleo côco	3,50/3,60
Óleo palmiste bruto	3,80/3,90
Barrilha leve	1,20/1,30
Óleo palma bruto	2,80/2,85
Ácido graxo bruto palma	1,20/1,30
Ácido graxo dest palma	2,20/2,30
Ácido graxo dest mamona	6,50/7,00
Ácido esteárico trip press	2,90/2,95

ADAPTADO DE ABISA, 2009

3.6- EMPRESAS PRODUTORAS E LEGISLAÇÃO

Segue-se abaixo relação de algumas empresas e respectivas marcas comerciais produtoras de sabão e sabonetes.

- Sabão Mauá - Marcas: Carícia, Fúria, Landa, Liptol, Mazal
- Sanol - Marcas: Sanol, Tot, Plush, Daclor, Sanol Dog, Carrefour, CompreBem, Champion, Dia, Extra, Sendas
- Friboi - Marcas: Albany, Minuano, Anglo, Sola
- Assolan - Marcas: Assolan, Assim
- Baruel - Marcas: Baruel, Bluar, Baruel Kids, Baruel Baby, Sanix, Snoopy, Xuxinha
- Bombril - Marcas: Atak, Bombril, Kalipto, Limpol, Mágica, Mon Bijou, No ar, Pinho Bril, Praticice

Algumas leis importantes devem ser conhecidas antes de ser iniciado um projeto para a produção de sabão.

- **LEI 6.360/76:** Dispõe sobre a vigilância a que ficam sujeitos os produtos de limpeza e higiene.
- **LEI 9.782/79:** Cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, órgão fiscalizador.
- **PORTARIA 348/1997:** Determina a todos estabelecimentos produtores de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, o cumprimento das Diretrizes estabelecidas no Regulamento Técnico - Manual de Boas Práticas de Fabricação para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes.
- **RESOLUÇÃO 79/2000:** Estabelece a definição e Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes e outros com abrangência neste contexto.
- **PORTARIA DO INMETRO 126/99: SABÃO E SABONETES.**

O sabão deve ser submetido ao Sistema de Vigilância Sanitária e só pode ser industrializado, exposto à venda ou entregue ao consumo depois de devidamente registrado no órgão competente (SBRT, 2009).

3.6.1- Especificações e caracterização

De acordo com a ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o sabão é definido como produto formado pela saponificação ou neutralização de óleos, gorduras, ceras, breus, ou seus ácidos com bases orgânicas ou inorgânicas. Os termos “sabão granulado”, “sabão ralado”, “sabão em pó”, ou assemelhados, são restritos aos produtos categorizados como “sabão”. O termo sabonete refere-se ao produto destinado à limpeza corporal, compostos de sais alcalinos, ácidos graxos ou suas misturas ou em outros agentes tensoativos ou suas misturas, podendo ser coloridos e/ou perfumados e apresentados em formas e consistência adequadas ao seu uso.

Para fins de gerenciamento de risco dos produtos abrangidos nos Regulamentos contidos no “Guia de controle de qualidade de cosméticos” da ANVISA, alguns critérios devem ser atendidos:

- Somente são permitidos para comercialização dos produtos incluídos na categoria sabões, aqueles que apresentem alcalinidade livre máxima expressa em NaOH de 1%p/p.
- Somente são permitidos para comercialização de produtos que contenham amônia, aqueles que apresentem um teor máximo de NH_3 livre de 1%p/p.
- Para os produtos incluídos na categoria de detergentes líquidos específicos para lavar louças manual de venda livre, o pH deve estar compreendido entre 5,5 e 9,5.
- Para aquelas formulações que apresentarem valor de pH entre 5,0 e 5,5 e também entre 9,5 e 10,0, devem ser apresentados estudos dermatológicos que garantam a segurança desses produtos, nas condições de uso propostas.

Com o intuito de respeitar o regulamento da ANVISA, se faz necessário a medição do pH do produto formado. O pH pode ser determinado usando um medidor de pH acoplado a um eletrodo de pH. Este parâmetro pode ser determinado indiretamente pela adição de um indicador de pH na solução em análise. Além disso, é importante a

medição do pH no momento da síntese do sabão, com a finalidade de verificar como a mesma está se processando.

3.6.2-Aspectos ambientais

No Brasil existem no momento cerca de seis órgãos do governo que fazem trabalho de reciclagem de óleo para produção de sabão ou biodiesel (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Órgãos que reciclam óleo

Rio de Janeiro	Disque Óleo Vegetal Usado PROVE
São Paulo	ONG Trevo Seguradora Porto Seguro Instituto Triângulo
Minas Gerais	Óleo Bento Recóleo
Recife	ONG Amape
Goiás	Setor Reciclagem
Curitiba	Prefeitura de Curitiba

FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA

CAPÍTULO IV – EXPERIMENTAL

Foi utilizado como matéria-prima no desenvolvimento do trabalho experimental um óleo reciclado (Figura 4.1) de origem doméstica cedido pela ONG Triângulo (SP), a qual possui um sistema de coleta seletiva de 15t/mês.



Figura 4.1- Óleo utilizado

O trabalho experimental foi desenvolvido em duas etapas: Na 1ª etapa foi feito um estudo de otimização das condições da reação de saponificação onde foi empregado um planejamento experimental de maneira a identificar a melhor base saponácea. A 2ª etapa foi realizada a formulação do sabão obtido através da incorporação de cargas inorgânicas, essências e corantes.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- NaOH – PA Vetec
- Corante lipossolúvel – LCW do Brasil
- Corante Hidrossolúvel Líquido – Anilina comercial Gasebel
- Corante Hidrossolúvel em pó – Anilina comercial LACXE
- Silicato de sódio – Vetec
- Carbonato de sódio – Vetec
- Essência Hidrossolúvel – Reduto das essências
- Essência Lipossolúvel – Casa da Essência
- KOH PA – Vetec
- Ácido clorídrico 37% - Vetec

4.1-METODOLOGIA

Foi empregado um planejamento de experimentos do tipo fatorial onde as variáveis escolhidas foram o tempo reacional e a concentração de soda.

4.1.1- Determinação do Índice de Saponificação (IS)

Índice de saponificação (I.S.) é o número de miligramas de KOH necessários para saponificar um grama de gordura. Quanto maior o índice de saponificação, mais base será consumida. Cabe ainda ressaltar que este índice está relacionado a uma análise da quantidade de ácidos graxos livres em uma amostra de óleo, servindo para identificar o óleo. O índice de saponificação foi calculado segundo a Norma Brasileira MB-75 de 1951.

Reagentes

1. Solução alcoólica de hidróxido de potássio, 40g de KOH P.A. em álcool etílico 95° GL purificado completando o volume de 100mL;
2. Solução de ácido clorídrico ou sulfúrico 0,50 N previamente padronizado;
3. Solução de fenolftaleína a 1%, em álcool de 95° GL neutralizado;
4. Solução de Azul de Álcali a 2% em álcool de 95° GL neutralizado.

Ensaio

Tomar um peso exato da amostra, entre 2,00 g e 2,50 g em um balão de 100ml; Juntar 25,0 mL exatos da solução de hidróxido de potássio;

Adaptar condensador de refluxo e ferver em banho-maria durante 30 minutos ou até a saponificação completa (Figura 4.2a);

Retirar do banho-maria, adicionar 0,50 mL da solução de fenolftaleína e titular á quente com a solução do ácido (Figura 4.2b);

Realizar, paralelamente, duas determinações em branco.



(a)



(b)

Figura 4.2 – Determinação do IS. (a) Aparelhagem para Refluxo. (b) Titulação.

Cálculo (Equação 4.1)

$$IS = \frac{(a - b) * 28,05 * f}{\text{Massa amostra}} \quad (4.1)$$

Onde:

a = n° de mL da solução do ácido gasto no ensaio em branco;

b = n° de mL da solução do ácido gasto na determinação do ensaio;

f = fator da solução do ácido.

Resultado

O índice de saponificação será expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por 1,00 g de amostra. (Equação 4.2)

$$IS = \frac{\text{KOH (mg)}}{1g_{\text{amostra}}} \quad (4.2)$$

4.1.2- Reação de Saponificação

A reação de saponificação foi conduzida à frio utilizando aparelhagem mostrada na Figura 4.3.

No reator Kettle equipado com agitador mecânico e funil de adição para alimentação das matérias-primas, foram introduzidas quantidades suficientes de óleo reciclado (25g) e solução de NaOH 50%(m/v). A mistura reacional era então deixada

sob agitação mecânica por um tempo reacional pré-determinado. Decorrido esse tempo, a massa reacional era transferida para formas de modo a permitir a sua cura por pelo menos 7 dias. Em seguida os sabões eram retirados das formas e pesados.



Figura 4.3 - Aparelhagem para produção de sabão a frio

A Tabela 4.1 apresenta as variáveis reacionais utilizadas na etapa de otimização da reação de saponificação.

Tabela 4.1 - Variáveis Reacionais Empregadas

EXPERIMENTO	VOLUME Sol NaOH (mL)	TEMPO (min)	VOLUME H₂O(mL)
1	7,8	20	-
2	9,8	20	-
3	7,8	40	-
4	9,8	40	-
5	7,8	20	4,7
6	9,8	20	2,7
7	7,8	40	4,7
8	9,8	40	2,7
9	8,8	30	0,2

Valores da Tabela foram baseados no IS 150, 175 e 195. Cálculos para razão óleo/água iguais a 5, 2,8 e 2 respectivamente.

4.1.3- Obtenção da Base Saponácea Formulada

Após determinação da condição ótima de saponificação, foram realizados uma série de experimentos para otimização da produção do sabão formulado com as seguintes cargas:

- **Corante lipossolúvel:**

Uma pequena quantidade desse corante foi dissolvida no óleo reciclado a ser utilizado em quantidade pré-estabelecida. A partir daí, a reação prosseguiu como descrito anteriormente.

- **Corante Hidrossolúvel Líquido:**

Foram adicionadas algumas gotas do corante antes e após a reação de saponificação em experimentos distintos.

- **Corante Hidrossolúvel em pó:**

Foi adicionado antes da agitação em quantidades pré-determinadas e de duas formas, em pó e dissolvido na lixívia.

- **Silicato de Sódio:**

Foi pesado e adicionado logo após a adição dos corantes, antes da reação de saponificação. Foi testada sua adição em pó e dissolvido na lixívia.

- **Carbonato de Sódio:**

O procedimento foi igual ao do silicato de Sódio.

- **Essência Hidrossolúvel:**

Foram adicionadas algumas gotas antes e após a reação de saponificação, em experimentos distintos.

- Essência Lipossolúvel:

Foram adicionadas algumas gotas após a reação de saponificação.

4.1.4- Alcalinidade livre

A alcaline livre dos sabões obtidos deve ter o valor máximo de 1%NaOH p/p a fim de atender as normas da ANVISA. O procedimento foi realizado segundo a Norma Brasileira MB-94 de 1953, da ABNT.

Reagentes

1. Álcool etílico 95° GL, no mínimo;
2. Solução de ácido clorídrico 0,1 N previamente padronizado;
3. Solução de fenolftaleína a 1%, em álcool de 95° GL.

Ensaio

Tomar um peso exato da amostra de sabão, entre 2,00 g e 5,00 g e dissolver com aquecimento em 100 a 200 mL de álcool etílico previamente neutralizado. Aquecer a solução obtida até o começo da ebulição. Adicionar algumas gotas de fenolftaleína e titular com HCl 0,1N.

Cada 1,0mL de solução 0,1N corresponde a 0,004g de hidróxido de sódio

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação do óleo reciclado calculado segundo a norma descrita no item 4.11, foi de cerca de 198mg KOH/1g_{amostra}. Este valor está dentro da faixa de valores encontrados na literatura para óleo de soja. (Tabela 5.1)

Tabela 5.1. Índice de saponificação de óleos

Óleo	IS mínimo	IS máximo
Soja	180	200
Coco	247	255

FONTE: ANVISA

5.2 - OBTENÇÃO DA BASE SAPONÁCEA

Inicialmente foi feito um Planejamento experimental no qual utilizava-se na reação de saponificação o NaOH, água e óleo, em que os mesmos eram adicionados no momento da reação. Porém, não foi observado um resultado satisfatório.

A partir de informação industrial, foi então utilizada uma solução de NaOH previamente preparada (estabilizada), o que forneceu melhores resultados. Assim, foi então modificada a metodologia, utilizando-se uma solução a 50% NaOH preparada com no mínimo 8 horas de antecedência.

Com base neste Planejamento de experimentos, foi possível determinar a melhor base saponácea (Tabela 5.2). Após alguns testes foi verificado que a quantidade de água interfere na saponificação, pois as bases saponáceas com menos água ficaram com aspecto mais mole e mais escuro, ou seja, a saponificação foi incompleta. Diz-se ainda que a saponificação foi incompleta, em alguns casos, devido à presença de óleo na massa reacional (Figura 5.1). Foi constatado também que o tempo de saponificação nesse caso não alterou de forma significativa a qualidade das bases. A melhor base saponácea obtida foi a do experimento 6, onde foi levado em consideração o menor tempo reacional, a quantidade de água empregada e a melhor consistência apresentada pelo produto.

Tabela 5.2- Planejamento experimental

EXPERIMENTO	VOLUME Sol NaOH (mL)	TEMPO (min)	VOLUME H ₂ O(mL)	SAPONIFICAÇÃO
1	7,8	20	-	incompleta
2	9,8	20	-	completa
3	7,8	40	-	incompleta
4	9,8	40	-	completa
5	7,8	20	4,7	incompleta
6	9,8	20	2,7	completa
7	7,8	40	4,7	incompleta
8	9,8	40	2,7	completa
9	8,8	30	0,2	incompleta



(a)



(b)

Figura 5.1- Sabões. a) Saponificação incompleta b) Saponificação completa

5.3 - FORMULAÇÃO

A otimização da formulação foi realizada utilizando-se as condições dos experimentos 2 e 6, onde a reação de saponificação foi completa (Tabela 5.2). Foram avaliados parâmetros como concentração de cargas inorgânicas, tipos de corantes, essências e ácidos para controle de pH.

5.3.1-Adição de Cargas Inorgânicas

Como cargas inorgânicas, foram utilizadas silicato de sódio (em solução e sólido) e carbonato de cálcio conforme mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Cargas inorgânicas

EXPERIMENTO	REAÇÃO EXPERIMENTO	SILICATO DE SÓDIO	CARBONATO DE CÁLCIO	ASPECTO	PH
10	2	5 mL	-	Pastoso	10
11	6	5mL	-	Pastoso	10
12	6	4g	-	Consistente	10
13	6	4g	2g	Quebradiço/ Grânulos	11
14	6	-	4g	Consistente/ Grânulos	11
15	6	2g	2g	Consistente	11
16	6	2g	-	Consistente	10
17	6	-	2g	Consistente	11

O silicato de sódio tem por objetivo conferir dureza ao sabão. Verificou-se que este deve ser dissolvido em água, e não na solução de NaOH, uma vez que nesta solução, ele tem sua solubilidade reduzida. Os carbonatos podem exercer a mesma função, porém a sua adição tornou os sabonetes mais alcalinos o que inviabilizou o seu uso. Após a adição de silicato e carbonato os sabões ficaram com consistência mais sólida, sendo observado que para a quantidade de base utilizada, só foi possível incorporar cerca de 4g de cargas, pois o excesso de cargas inorgânicas tornou o sabão quebradiço e em alguns casos não foram totalmente solubilizados formando grânulos.

Baseado nos resultados da Tabela 5.3, foi selecionado o experimento 16 o qual forneceu a melhor base formulada devido ao menor pH, melhor aspecto visual e melhor consistência.

5.3.2- Adição de Corantes

Nesta etapa de coloração, foram empregados corantes hidrossolúveis (anilina) líquidos e sólidos e corantes lipossolúveis. A Tabela 5.4 apresenta algumas características dos sabões formulados contendo esses corantes:

Tabela 5.4 - Desempenho dos corantes

CORANTE	PH	CONSISTENCIA	COR	HOMOGENEIDADE
CAL1	12	RUIM	ALTERADA	SIM
CAL2	10	RUIM	ALTERADA	SIM
CAL3	10	BOA	ALTERADA	SIM
CAL4	11	BOA	ALTERADA	SIM
CAP1	11	BOA	ALTERADA	NÃO
CAP2	12	RUIM	AUSÊNCIA	NÃO
CAP3	10	BOA	ALTERADA	NÃO
CAP4	11	RUIM	ALTERADA	NÃO
CL1	10	BOA	PREVISTA	SIM
CL2	10	BOA	PREVISTA	SIM
CTiO ₂	11	BOA	ALTERADA	NÃO

CAL-Anilina Líquida; CAP-Anilina em pó; CL-Lipossolúvel

Todas as reações foram baseadas no experimento 6 da Tabela 5.1

O corante foi utilizado para dar um aspecto mais atrativo ao sabão de maneira que se torne competitivo com os sabonetes disponíveis no mercado.

Ao se utilizar o corante lipossolúvel, já dissolvido no óleo, teve-se que considerar a quantidade de óleo utilizada no momento da formulação, de forma a não haver excesso de óleo durante a reação. Para o corante hidrossolúvel em pó foi necessário a sua solubilização em água para ser utilizado na saponificação. Como a quantidade de água era limitada, a quantidade desse corante em pó não pode ultrapassar o limite de solubilidade para que não se formassem grânulos no sabão. Tal fato limita a intensidade de cor que pode ser obtida pela adição deste tipo de corante. Os corantes hidrossolúveis líquidos foram utilizados em pequenas quantidades, apenas algumas gotas, e conferiram uma alteração significativa da cor, não necessitando considerá-lo no volume total da água necessária para obter a base saponácea. A Figura 5.2 mostra alguns sabões formulados.

Para a obtenção de uma base mais clara e com aspecto perolizado pode-se utilizar o dióxido de titânio que confere também maior dureza ao sabão. O uso de TiO₂ como agente perolizante não apresentou grande vantagem uma vez que os sabões obtidos continham pontos brancos mostrando a dificuldade de solubilização deste agente na base saponácea e aumentando o custo em relação aos demais sabões.



Figura 5.2 – Sabões formulados

5.3.3- Adição de Essências

A essência, também é utilizada para melhorar a qualidade do sabão. A maioria das essências comercializadas (para o consumidor comum) são destinadas à bases glicerizadas e contém água. Esta água também deve ser considerada no momento da formulação para que não interfira na dureza do sabão. Juntamente com as essências foi utilizado um fixador para que a mesma permaneça no sabão por um tempo maior.

As essências utilizadas não tiveram o resultado esperado, pois após o tempo de cura não foi possível perceber o aroma.

Como alternativa viável pode-se utilizar essências solúveis em óleo, uma vez que as hidrossolúveis não apresentam resultados satisfatórios. Contudo, estas essências não podem ser facilmente encontradas e seu custo é alto.

5.4 - CONTROLE DE pH

A alcalinidade livre dos sabões formulados foi menor que 1%NaOH, tornando o produto adequado para a comercialização, mas ainda assim foram realizadas tentativas de reduzir o pH dos sabões.

Os ácidos lauril-sulfônico e oléico foram utilizados para neutralizar o sabão, o qual normalmente apresenta um pH igual a 10, e promoveram algumas alterações. O ácido lauril sulfônico elevou o pH do sabão, mas isso foi verificado apenas no momento da adição. Após o tempo de cura, o sabão tinha retornado ao pH que geralmente apresentava. Já o ácido oléico levou a uma redução do pH, o que foi verificado após uma semana de cura. Apesar de ter reduzido o pH, direcionando-o à neutralidade, o

ácido oléico interferiu na dureza, tornando o sabão completamente amolecido após o tempo de cura, além de interferir na coloração, tornando-o mais escuro. Foram realizados experimentos com o ácido esteárico onde foi feita uma formulação idêntica para os sabões contendo o ácido e outra parte sem a adição do ácido e os resultados foram os mesmos não havendo diferença de pH entre eles. Como o pH dos sabonetes obtidos se encontrava dentro da faixa de pH dos sabonetes comerciais não foram realizadas novas tentativas. A Tabela 5.5 apresenta os pHs de alguns sabonetes comerciais.

Tabela 5.5 - PH dos sabões e sabonetes comerciais









Sabões e sabonetes	pH
ONG TRIANGULO	10
DOVE	7
PALMOLIVE	10
SENADOR	10
PALMOLIVE	8
NUTRIMILK	
EXTRA	10
SENDAS	9

5.5 – ESTUDO SIMPLIFICADO DO CUSTO DE PRODUÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO DO SABÃO

Para que se verifique a viabilidade econômica do produto obtido no trabalho experimental, foi realizada uma pesquisa dos preços de alguns produtos similares conforme mostrado na Tabela 5.6.

O custo das matérias primas consta na Tabela 5.7 e foi obtido para o fornecimento de pequenas quantidades destes reagentes, sendo que este pode ser reduzido em função da quantidade comprada.

Tabela 5.6 - Preço de sabonetes pesquisados em mercados classe A e C

	Descrição do Produto	Menor Preço	Maior Preço	Variação
	SABONETE AVEIA DAVENE 90g	R\$ 1,68	R\$ 2,39	42,26%
	SABONETE DOVE 90g	R\$ 0,99	R\$ 1,58	59,60%
	SABONETE FRANCIS LUXO BRANCO 90g	R\$ 0,84	R\$ 1,05	25,00%
	SABONETE LUX SUAVE PERFUME DE JASMIM E HIDRATANTES 90g	R\$ 0,65	R\$ 0,85	30,77%
	SABONETE PALMOLIVE SUAVE MANTEIGA CACAU 90g	R\$ 0,65	R\$ 0,85	30,77%
	SABONETE PHEBO ODOR DE ROSAS 90g	R\$ 1,69	R\$ 1,98	17,16%
	SABONETE PROTEX SUAVE 90g	R\$ 1,18	R\$ 1,59	34,75%
	SABONETE VINÓLIA SENSUALY 90g	R\$ 1,08	R\$ 1,48	37,04%

Pesquisa realizada nos supermercados Mundial, Pão de açúcar, Zona Sul e Rede Economia em Novembro de 2009.

Tabela 5.7 - Preço das matérias primas

MATÉRIAS PRIMAS	QUANTIDADE	FORNECEDOR	CUSTO (R\$)
SODA	300 g	ECO RIO	3,30
CARGA INORGÂNICA	1 Kg	ARTE FEITA	2,49
CORANTE	20 mL	ARTE FEITA	2,49
ESSENCIA	50 mL	ARTE FEITA	13,00
EMBALAGEM	1 unidade	ARTE FEITA	0,70

O custo aproximado para um sabonete com 90g obtido a partir da formulação proposta no trabalho experimental, sem levar em consideração o custo com embalagem, está detalhado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Custo do produto

MATÉRIAS PRIMAS	Massa (g)	CUSTO (R\$)
ÓLEO DE SOJA REICLADO	64,25	-
SODA	12,60	0,14
CARGA INORGÂNICA	1,29	< 0,01
CORANTE	0,13	0,02
ESSENCIA	0,13	0,04
TOTAL	78,40	0,21

Ao custo final do sabonete deve ser incluído o custo com a embalagem. A embalagem fornecida pela empresa ARTE FEITA e com menor custo é de R\$ 0,70 por unidade, totalizando o custo de R\$0,91 por unidade de 90g (incluídos os reagentes e a água utilizada no processo que não foi custeada). O custo obtido é adequado em comparação aos produtos comerciais e deve ser levado em consideração que para se produzir uma quantidade maior que uma unidade de 90g este custo deve ser bem mais reduzido.

CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ Foi possível obter sabões de boa textura e boa aparência a partir de óleo reciclado.
- ✓ A reação de saponificação foi conduzida à frio reduzindo assim gastos energéticos.
- ✓ A razão água/óleo tem influência tanto na homogeneidade quanto na coloração da base obtida.
- ✓ Os corantes hidrossolúveis tiveram um desempenho bom em relação à intensidade da cor obtida, enquanto que os corantes lipossolúveis apresentaram melhores resultados.
- ✓ Como foi observado que ambos os corantes tiveram resultado satisfatório, foi escolhido o corante hidrossolúvel pois tem menor custo.
- ✓ O excesso de cargas inorgânicas tornam o sabão quebradiço.
- ✓ As essências hidrossolúveis não apresentaram bons resultados uma vez que são destinadas às bases glicerinadas.
- ✓ A utilização dos ácidos oléico e esteárico para neutralização dos sabões não foi eficiente.

Atualmente, há uma grande preocupação com a questão ambiental devido a conscientização da população que cresce cada vez mais.

Nesse panorama, é de suma importância saber o destino do óleo que utiliza-se em casas e residências.

Sabe-se que 1 litro de óleo usado é capaz de contaminar um milhão de litros de água limpa.

Com base no estudo realizado e nos resultados obtidos no laboratório, pode-se afirmar que a produção de sabão comercial utilizando óleo reciclado é economicamente viável, uma vez que a matéria prima principal pode ser facilmente obtida através de campanhas ambientais, aproveitando rejeitos de óleo domiciliares e comerciais.

Muito ainda pode ser aprimorado nos sabões para agregar valor comercial, mas os produtos obtidos neste trabalho apresentaram qualidade para comercialização e facilidade para a confecção em vários moldes decorativos, além deste produto possuir um grande marketing social e ambiental .

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em fevereiro de 2009.

ALLINGER, N. L., CAVA, JONGH. **Química Orgânica**, Segunda edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1976.

ARTE FEITA – Disponível em: <http://www.artefeita.com.br/index.php?ct=8&cts=79&op=mn> . Acesso em outubro de 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS SABOERAS E AFINS (ABISA). Disponível em: www.abisa.com.br. Acesso em julho de 2009.

CAMPOS, M. M. **Química Orgânica**. Editora Edgard Blücher LTDA, Volume 3, São Paulo, 1979.

CHEMELLO, E., **Sabão... Uma molécula com dupla “personalidade”?**, Núcleo de apoio ao ensino da química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2004. Disponível em: http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/material_didatico/textos_interativos_27.htm . Acesso em fevereiro de 2009.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA IV Região (CRQ4), Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/higiene.pdf> . Acesso em julho de 2009.

DISQUE ÓLEO – Disponível em: <http://www.disqueoleo.com.br/acao/>. Acesso em agosto de 2009.

ECO RIO – Disponível em: <http://www.ecorioonline.com.br>. Acesso em outubro de 2009.

EMPREGA BRASIL – Projeto Emprega Brasil. Disponível em: <http://www.empregabrasil.org.br/zgf/montar%20fabricacao%20de%20sabao.htm>. Acesso em maio de 2009.

LORCA, B. S. S.; **Desenvolvimento e avaliação de sabonete granulado para limpeza da pele**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: http://teses.ufrj.br/FF_M/BarbaraDaSilvaESouzaLorca.pdf. Acesso em fevereiro de 2009.

MATTA, A.P. R; CONCEIÇÃO, M.; LUCENA, E.; MAGALHÃES, M. H.; MARTINS M.; MARCONSIN, N. M. A.; Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza (CCMN), Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: http://www.ccmn.ufrj.br/curso/trabalhos/pdf/quimica-trabalhos/experimentacao_quimica/experim-quim1.pdf. Acesso em maio de 2009.

PORTAL DO AGRONEGÓCIO - Disponível em: <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23746> . Acesso em julho de 2009.

PRODUTOS – Disponível em: <http://mileumsegredosdequimica.com/produtosdelimpeza.html> . Acesso em maio de 2009

PROVE – Disponível: www.cooperativismopopular.ufrj.br/prove/ . Acesso em agosto de 2009.

SABÃO E GLICERINA – Disponível em: http://www.sabaoeglicerina.com.br/loja/info_pages.php?pages_id=14. Acesso em junho de 2009.

SÃO FRANCISCO – Portal São Francisco. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/historia-do-sabao/historia-do-sabao-2.php> . Acesso em maio de 2009.

SBRT – Ministério da Ciência e tecnologia/ Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas. Disponível em: <http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbirt411.pdf> . Acesso em maio de 2009.

SHREVE R. N., BRINK J. A. Jr. **Indústria de Processos Químicos**, Quarta edição, Editora Guanabara Dois, 1980.

TRIÂNGULO – Disponível em: <http://www.triangulo.org.br/site/index.asp> acessado em agosto de 2009. Acesso em maio de 2009.

UVEIDA M., **Lipídeos**, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009. Disponível em: www.qmc.ufsc.br/qmcweb/docs/apostila_lipideos_marina.doc. Acesso em maio de 2009.