

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANDRESSA PASINI HERRANZ DE CARVALHO

**QUALIDADE FÍSICA, QUÍMICA E ANTIMICROBIANA DE
SABÕES LÍQUIDOS ELABORADOS COM ÓLEO RESIDUAL
DE FRITURA E DIFERENTES AGENTES SAPONIFICANTES**

**Goiânia
2013**

ANDRESSA PASINI HERRANZ DE CARVALHO

**QUALIDADE FÍSICA, QUÍMICA E ANTIMICROBIANA DE
SABÕES LÍQUIDOS ELABORADOS COM ÓLEO RESIDUAL
DE FRITURA E DIFERENTES AGENTES SAPONIFICANTES**

Dissertação apresentado à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, da
Escola de Agronomia e Engenharia
de Alimentos, da Universidade
Federal de Goiás, como exigência
para a obtenção do título de mestre
em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Professor: Dr. Manoel Soares
Soares Júnior

Co-orientadora: Dr.^a Maria
Raquel Hidalgo Campos

Co-orientador: Dr. Márcio Caliari

**Goiânia
2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANDRESSA PASINI HERRANZ DE CARVALHO

**QUALIDADE FÍSICA, QUÍMICA E ANTIMICROBIANA DE
SABÕES LÍQUIDOS ELABORADOS COM ÓLEO RESIDUAL
DE FRITURA E DIFERENTES AGENTES SAPONIFICANTES**

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 4 de março de 2013, pela Banca Examinadora,
constituída pelos membros:

Prof. Dr. Armando Garcia Rodriguez

ICB/UFG

Prof. (^a) Dr^a. Tatianne Ferreira de Oliveira

EA/ UFG

Prof. Dr. Manoel Soares Soares Junior

Orientador – EA/UFG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Deus, meu criador, que foi minha força e sabedoria, para concluir mais este projeto de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido, Eraldo Augusto pela paciência e compreensão durante estes dois anos de viagens e limitações.

Agradeço aos meus pais, Roseli e Hermenegildo, que me incentivaram e me deram todo o suporte emocional de que precisei para concluir este estudo, tornando a minha jornada menos cansativa, com suas palavras positivas e otimistas.

Agradeço muito ao Ítalo Ricardo e Natália Menezes, alunos de PIBIC, que não mediram esforços para me ajudar com os procedimentos práticos deste trabalho. Obrigada pelas risadas, pela força, pela amizade e pelo companheirismo. Á vocês meu muitíssimo obrigado.

Á todos os alunos do laboratório de bebidas, Ulisses, Alane, Natália Nóbrega, Natália Marquêz, Patrícia e Yuri, obrigada por tornarem meus dias muito mais descontraídos e animados, muito obrigada pela confiança e pela atenção. Agradeço em especial a minha amiga Keyla, por todos os conselhos, orientações e companheirismo é imensurável meu carinho por todos vocês.

Ao professor Manoel Soares, agradeço por ter me dado o desafio de desenvolver este trabalho, que foi uma experiência única e surpreendente, com grandes aprendizados profissionais e pessoais, que vou levar para toda a vida.

Agradeço aos técnicos de laboratório Ana Paula e Davis, por todo o auxílio e conselhos dados durante estes 24 meses.

Agradeço também à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior), por ter me concedido a bolsa de estudo, sem a qual não seria possível concluir este trabalho.

Agradeço a todas as pessoas da limpeza e demais professores que indiretamente colaboraram para o sucesso deste projeto.

A todos vocês a minha gratidão e meu reconhecimento. Muito Obrigada!

RESUMO

Os óleos residuais obtidos do processo de frituras de alimentos são considerados resíduos perigosos pelo ministério do meio ambiente, devido a sua natureza degradativa quando descartados incorretamente, nos solos e águas. Milhares de toneladas deste resíduo são produzidos diariamente em todo o país, sendo que mais da metade é descartada de maneira incorreta, por não haver políticas públicas que incentivem o descarte correto e até mesmo a reciclagem destes óleos. Os sabões são sais carboxílicos que podem ser produzidos a partir destes resíduos, tornando-se uma alternativa para a reutilização dos óleos de frituras, favorecendo o desenvolvimento sustentável. Os sabões líquidos, são amplamente utilizados, seja como produtos de limpeza ou de higiene pessoal, entretanto a utilização dos óleos de frituras nestes produtos, ainda se delimita à conhecimentos populares, com pouca iniciativa das indústrias em comercializar estes produtos. Neste contexto este trabalho foi desenvolvido, com o objetivo de formular sabões líquidos com óleo residual de fritura de uma indústria alimentícia, de diferentes pHs (8, 10, 12 e 14) e saponificados por diferentes bases (KOH/NaOH). Os sabões foram avaliados quanto às suas qualidades tecnológicas, divididas em físicas (capacidade de formação de espuma, de solubilidade, de limpar e viscosidade), químicas (alcalinidade e acidez livre) e microbiológicas (concentração inibitória mínima para *E. coli* e *S. aureus*). Os dois ensaios de sabões líquidos com KOH ou NaOH, foram processados sob agitação mecânica e obtidos sabões com pH 8, 10, 12 e 14 utilizando-se HCL ou KOH/NaOH para corrigir os pHs. Os sabões líquidos com KOH apresentaram características menos viscosas do que os tratamentos com NaOH (propensão à solidificação) confirmando a melhor empregabilidade desta base na produção de sabões líquidos. O poder de limpeza dos sabões com KOH e NaOH foi similar (obtendo ao redor de 93% de capacidade de limpar superfícies gordurosas 87% para sujidades com baixos teores de gorduras), aumentando conforme houve um aumento do pH das formulações. Os sabões líquidos com KOH e NaOH, apresentaram boa capacidade de formação de espuma, entretanto a melhor capacidade de solubilização (água, etanol, metanol acetona e éter de petróleo), foi adquirida com os sabões com KOH (pH 10, 12 e 14), os sabões de pH 8 foram limitadamente solúvel nos dois ensaios (KOH / NaOH). A análise antimicrobiana, por meio da concentração inibitória mínima, mostrou que os sabões com NaOH conseguiram inibir as culturas de *S. aureus* e *E. coli*, em quantidade menores (6,25 e 25% respectivamente) do sabão do que os com KOH (mínima de 50 e 100% do sabão). O modelo cinético que melhor se ajustou aos valores obtidos para o pH do processamento foi o de primeira ordem. Os dois ensaios avaliados apresentaram características tecnológicas favoráveis para a sua comercialização, sendo que os sabões com pHs mais alcalinos podem ser destinados para uso industrial, já que seu pH elevado não permite que seja manipulado por pessoas não treinadas. Os sabões com pHs menores (8 e 10), podem ser destinados para o uso doméstico ou comercial, permitindo uma boa eficiência de sua aplicação.

Palavras-chave: Sabão líquido, KOH, NaOH, óleo de fritura.

QUALITY PHYSICS, CHEMISTRY AND ANTIMICROBIAL OF LIQUID SOAPS PREPARED WITH RESIDUAL OIL FRYING AND DIFFERENT AGENTS SAPONIFICANTS

ABSTRACT

The residual oils obtained from the process of frying food are considered hazardous waste by the ministry of environment, due to their degradative nature when improperly discarded in soil and groundwater. Thousands of tons of this waste are produced daily across the country, and more than half are discarded improperly, because no public policies that encourage proper disposal and even recycling of these oils. Soaps are carboxylic salts can be made from these wastes, becoming an alternative to the recycling of frying oils, promoting sustainable development. Liquid soaps are widely used either as cleaning products or toiletries, however the use of frying oils in these products, delimits the knowledge still popular, with little initiative industries in marketing these products. Therefore, this work was developed with the aim to formulate liquid soaps with residual oil in a frying food industry, different pHs (8, 10, 12 and 14) and saponified by different bases (KOH / NaOH). The soaps were evaluated for their technological qualities, divided into physical (foaming ability, solubility, viscosity and cleaning), chemical properties (acidity and alkalinity free) and microbiological (minimal inhibitory concentration for *E. coli* and *S. aureus*). The two tests with liquid soaps KOH or NaOH, were processed under mechanical stirring and soaps obtained at pH 8, 10, 12 and 14 using KOH or HCL / NaOH to correct pH. Liquid soaps with KOH showed characteristics less viscous than treatments with NaOH (propensity for solidification) confirming the better employment of this base in the production of liquid soaps. The cleaning power of soaps with KOH and NaOH was similar (yield around 93% of the ability to clean greasy surfaces to soiling 87% with low levels of fats), increasing with an increase in pH of the formulations. Liquid soaps with KOH and NaOH, showed good ability of foaming, however the best solubilization capacity (water, ethanol, methanol, acetone and petroleum ether), was acquired with soaps with KOH (pH 10, 12 and 14), soaps pH 8 were sparingly soluble in both assays (KOH / NaOH). The antibacterial analysis, through minimum inhibitory concentration showed that soaps with NaOH able to inhibit the cultivation of *S. aureus* and *E. coli*, a smaller amount (6.25 and 25%, respectively) than the soap with KOH (at least 50% of soap and 100). The kinetic model that best fit the values obtained for pH was processing the first order. Both trials evaluated had technological characteristics favorable for their marketing, with soaps with more alkaline pH may be intended for industrial use, since its high pH does not allow it to be handled by untrained people. Soaps with lower pHs (8, 10), may be destined for domestic or commercial, allowing a good efficiency of their application.

Keywords: Liquid soap, KOH, NaOH, frying oil.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Cálculo do Índice de Acidez (IA).....	44
Equação 2.	Cálculo do Índice de Saponificação (IS).....	45
Equação 3.	Cálculo do Índice de Peróxidos (IP).....	46
Equação 4.	Cálculo de Matéria Insaponificável (MI).....	47
Equação 5.	Cálculo do percentual de limpeza dos sabões (% limpeza).....	62
Equação 6.	Cálculo de Alcalinidade livre.....	63
Equação 7.	Cálculo de Acidez livre.....	63
Equação 8.	Cálculo do erro médio relativo em função do pH.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas supramoleculares das interfaces óleo em água e emulsões...	23
Figura 2	Representação de uma molécula de triacilglicerídeo.....	24
Figura 3	Polimerização de óleos vegetais pelo processo de metátese ADMET...	28
Figura 4	Reação de saponificação.....	33
Figura 5	Reação de saponificação com formação de sais de potássio (sabões líquidos).....	35
Figura 6	Tipos de tensoativos.....	37
Figura 7	Efeito da adsorção de um tensoativo na interface de uma gota de água sobre superfície de uma substância lipofílica: (a) ausência de tensoativo (b) presença de tensoativo.....	38
Figura 8	Fluxograma do preparo dos sabões líquidos com KOH ou NaOH.....	55
Figura 9	Modelos padrões de bolhas grandes, médias e pequenas, para análise de poder espumante dos sabões líquidos.....	60
Figura 10	Figura 10. Leite desnatado (A), utilizado como sujidade de carácter protéico; leite integral (B), sujidade de carácter protéico e oleoso. Ambos foram utilizados na análise de poder de limpeza dos sabões líquidos experimentais e comerciais.....	61
Figura 11	Diluição seriada do teste CIM.....	65
Figura 12	Solubilidade em água (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	76
Figura 13	Solubilidade em acetona (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	78
Figura 14	Solubilidade em metanol (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	78
Figura 15	Solubilidade em etanol (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	80
Figura 16	Solubilidade em éter de petróleo (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	80
Figura 17	Solubilidade em clorofórmio (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.....	83
Figura 18	Solubilidade em metanol (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	85
Figura 19	Solubilidade em etanol (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	86
Figura 20	Solubilidade em éter de petróleo (mL do solvente. 5 mL -1de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	87

Figura 21	Solubilidade em acetona (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	88
Figura 22	Solubilidade em clorofórmio (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	89
Figura 23	Solubilidade em água (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.....	90
Figura 24	Solubilidade em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH com pHs 8, 10, 12 e 14.....	91
Figura 25	Solubilidade em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água (mL do solvente. 5 mL ⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH com pHs 8, 10, 12 e 14.....	91
Figura 26	Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).....	110
Figura 27	Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).....	112
Figura 28	Concentração inibitória mínima (µL do sabão líquido por mL dos reagentes) das soluções de sabões líquidos experimentais, elaborados com óleo de fritura residual e KOH, capaz de inibir culturas de <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> , em função do pH medido imediatamente após a etapa de correção no processamento.....	120
Figura 29	Concentração mínima inibitória (µL do sabão líquido/ mL dos reagentes) das soluções de sabões líquidos experimentais, elaborados com óleo de fritura residual e NaOH, capaz de inibir culturas de <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> , em função do pH medido imediatamente após a etapa de correção no processamento.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Formulação dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo de algodão residual proveniente de agroindustrial de batatas fritas e hidróxido de potássio.....	50
Tabela 2.	Formulação dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo de algodão residual proveniente de agroindustrial de batatas fritas e hidróxido de sódio.....	51
Tabela 3.	Grau de solubilidade do sabão.....	58
Tabela 4.	Poder espumante das formulações de sabões líquidos.....	60
Tabela 5.	Caracterização química do óleo de algodão residual utilizado no processamento de batata frita e os padrões da Anvisa para óleo de algodão novo e óleos de fritura.....	67
Tabela 6.	Ácidos graxos encontrados no óleo de algodão residual após o descarte em indústria de batata frita, valores médios e desvio-padrão.....	72
Tabela 7.	Solubilidade em água, acetona, metanol, éter de petróleo, etanol e clorofórmio dos sabões líquidos comercial.....	84
Tabela 8.	Capacidade espumante (mm) obtido imediatamente após a agitação de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de algodão residual de fritura de batata fritas e KOH, em função do pH, aferido após a etapa de correção no processamento.....	93
Tabela 9.	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de algodão residual de fritura de batata fritas e KOH com diferentes valores de pH, após 5 min a agitação.....	96
Tabela 10.	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de óleo composto (soja e algodão) residual de fritura de batata fritas e NaOH com diferentes valores de pH, logo após a agitação.....	97
Tabela 11.	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de óleo composto (soja e algodão) residual de fritura de batata fritas e NaOH com diferentes valores de pH, após 5 minutos da agitação.....	98
Tabela 12.	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos comerciais com diferentes pH, imediatamente após a agitação e 5 min após a agitação.....	99
Tabela 13.	Poder de limpeza (%), para superfície de vidro usja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.....	101

Tabela 14.	Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.....	102
Tabela 15.	Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.....	103
Tabela 16.	Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.....	106
Tabela 17.	Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite desnatado e integral seco, de soluções de sabões líquidos comerciais, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão líquido.....	107
Tabela 18.	iscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).....	108
Tabela 19.	Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).....	111
Tabela 20.	Potenciais hidrogeniônicos após 24h da correção do pH dos sabões líquidos elaborados com óleo residual de fritura e KOH ou NaOH em função do pH corrigido.....	116
Tabela 21.	Alcalinidade ou acidez livre dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo residual de fritura e KOH ou NaOH em função do pH 8, 10, 12 e 14 corrigido durante o processamento.....	117
Tabela 22.	Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos experimentais, formulados com óleo residual de fritura e KOH, capaz de inibir culturas de Staphilococcus aureus e Escherichia coli, em função do pH, medido após a etapa de correção no processamento.....	119
Tabela 23.	Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos experimentais, formulados com óleo residual de fritura e NaOH, capaz de inibir culturas de Staphilococcus aureus e Escherichia coli, em função do pH medido após a etapa de correção no processamento.....	121
Tabela 24.	Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos comerciais, com pH 8 e 9, capaz de inibir culturas de Staphilococcus aureus e	

	Escherichia coli.....	124
Tabela 25.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 8.....	126
Tabela 26.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 10.....	127
Tabela 27.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 12.....	128
Tabela 28.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 14.....	129
Tabela 29.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 8.....	130
Tabela 30.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 10.....	131
Tabela 31.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 12.....	132
Tabela 32.	Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 14.....	132

LISTA DOS QUADROS

Quadro 1.	Grupo, nome e cadeia dos principais ácidos graxos (AG) dos óleos vegetais.....	25
Quadro 2.	Perfil de ácidos graxos mais encontrados em óleos de algodão, canola e soja.....	30
Quadro 3.	Características do sabão líquido em função do óleo utilizado.....	36
Quadro 4.	Perfil de Ácidos Graxos de alguns óleos vegetais.....	73

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A.	Protocolo experimental para análise de solubilidade em etanol, éter de petróleo, acetona, metanol, clorofórmio e água.....	153
Apêndice B.	Diferenciação dos sabões líquidos com KOH e de NaOH.....	154
Apêndice C.	Fotos da análise de solubilidade dos sabões.....	155
Apêndice D.	Protocolo experimental para análise de poder espumante.....	156
Apêndice E.	Tabelas e Figuras da análise de viscosidade dos tratamentos com NaOH e KOH individualizados.....	157
Apêndice F.	Cinética do pH em função do tempo do processamento dos sabões líquidos com KOH e NaOH.....	165

LISTA DE ABREVEATURAS E UNIDADES

AG	Ácido graxo
LAS	Dodecil benzeno sulfonato
ESS	Lauril éter sulfato de sódio
LSS	Lauril sarcosinato
IA	Índice de acidez
IS	Índice de saponificação
IP	Índice de peróxidos
MI	Matéria insaponificável
pH	Potencial hidrogeniônico
mL	Mililitro
μL	Microlitro
μg	Micrograma
kg	Kilograma
g	Gramma
mm	Milímetro
n-3	Ômega 3
n-6	Ômega 6
n-9	Ômega 9
C	Cis
T	Trans
meq	Miliequivalente
mg	Miligrama
cP	Centipoise
pKa	Constante de associação e dissociação
CIP	Clean in place
CIM	Concentração inibitória mínima
h	Hora
min	Minuto
seg	Segundo
rpm	Rotação por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	SUSTENTABILIDADE E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS.....	21
2.2	ÓLEOS E GORDURAS.....	23
2.3	REAÇÕES DETERIORATIVAS DO ÓLEO NA FRITURA.....	26
2.4	ÓLEO DE FRITURA, UM RESÍDUO EM ASCENSÃO.....	31
2.5	SABÕES.....	32
2.6	SABÕES LÍQUIDOS.....	34
2.7	TENSOATIVOS.....	36
2.8	HIDRÓTOPOS.....	39
3	OBJETIVOS.....	40
3.1	OBJETIVO GERAL.....	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1	MATÉRIAL.....	42
4.1.1	Óleo de fritura.....	42
4.1.2	KOH.....	42
4.1.3	NaOH.....	42
4.1.4	Água Milli-Q.....	43
4.1.5	Álcool etílico 95 °GL.....	43
4.1.6	Uréia P.A.....	43
4.1.7	EDTA P.A.....	43
4.1.8	HCl.....	43
4.1.9	Outras substâncias.....	44
4.2	MÉTODOS.....	44
4.2.1	Caracterização do óleo residual de fritura.....	44
4.2.2	Índice de Acidez (IA).....	44
4.2.3	4.2.3 Índice de Saponificação (IS).....	45
4.2.4	Índice de Peróxidos (IP).....	45
4.2.5	Matéria Insaponificável (MI).....	46
4.2.6	Perfil de Ácido Graxos.....	47
4.3	FORMULAÇÃO DOS SABÕES LÍQUIDOS.....	49
4.3.1	Processamento dos Sabões Líquidos Experimentais.....	51
4.3.2	Tempo e velocidade de homogeneização.....	56
4.3.3	Temperatura.....	56
4.3.4	Potencial hidrogeniônico – pH.....	56
4.4	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	57
4.4.1	Solubilidade em etanol, éter de petróleo, acetona, metanol, clorofórmio e água.....	57
4.4.2	Viscosidade.....	58
4.4.3	Poder Espumante.....	59
4.4.4	Poder de limpeza dos sabões.....	60

4.5	PROPRIEDADES QUÍMICAS	62
4.5.1	Determinação da Alcalinidade Livre e da Acidez livre	62
4.5.2	4.2.5.2 Potencial hidrogeniônico (pH).....	63
4.6	EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO NO PROCESSAMENTO DOS SABÕES LÍQUIDOS.....	63 64
4.6.1	Equipamentos de Proteção Individual (EPI)	64
4.7	ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DOS SABÕES.....	64
4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MATÉRIA-PRIMA.....	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS SABÕES.....	75
5.2.1	Solubilidade dos sabões líquidos em água, acetona, metanol, etanol, éter de petróleo e clorofórmio	75
5.2.2	Poder espumante.....	92
5.2.3	Poder de limpeza.....	100
5.2.4	Viscosidade.....	108
5.3	ANÁLISE QUÍMICA DOS SABÕES.....	115
5.3.1	Determinação do pH e Alcalinidade/ Acidez livre dos sabões	115
5.4	EFEITO ANTIMICROBIANO DOS SABÕES.....	119
5.5	CINÉTICA DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PROCESSAMENTO.....	125
6	CONCLUSÕES	134
	REFERÊNCIAS	136
	APÊNDICES	153

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais, quando descartados nas redes de esgoto, ou nos lixões, encarecem, consideravelmente, os processos de tratamento de água, além de contaminar as reservas de água potável existente (MURTA; GARCIA, 2009; BARBOSA; THOMÉ, 2010, SEMA; 2011). Entretanto após reciclados, por meio de tecnologias que possibilitem esta prática, tais resíduos, podem ser reutilizados em novos produtos (principalmente pela indústria química e de biocombustíveis) que não sejam alimentícios.

O Brasil produz mais de 200 mil toneladas de lixo por dia, sendo que mais de dois milhões de toneladas geradas, anualmente, são descartados de maneira incorreta, nos solos, rios e córregos, contaminando ecossistemas variados (IBGE, 2008). A produção de lixo, no ano de 2010, cresceu seis vezes mais do que a população brasileira. Deste total 37% correspondem a resíduos secos e 70% são úmidos. Os óleos de fritura enquadram-se tanto na fração descartada de maneira incorreta, quanto na porcentagem dos resíduos úmidos gerados (Spitzcovsky, 2011). Esses dados elucidam a grande urgência e necessidade de se atuar com medidas preventivas que minimizem a quantidade deste resíduo.

Os óleos residuais de fritura se enquadram na categoria dos resíduos com alto poder de contaminação, por apresentarem elevada toxidez para o meio ambiente em que é descarto. Quando em meio aquático, é responsável por impedir a capacidade transferência de oxigênio atmosférico para a água, alterando a demanda bioquímica de oxigênio, causando em consequência o desequilíbrio ambiental e comprometendo a vida nesse ecossistema (ABRELPE, 2010).

Estima-se que mais de vinte milhões de litros óleo de fritura sejam gerados e descartados de maneira incorreta, a cada mês, provenientes principalmente de bares, lanchonetes, restaurantes, cozinhas industriais e indústrias alimentícias (ECÓLEO, 2011). Apesar do novo Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2011), ainda não existe legislação específica que normatize o descarte e o destino correto dos óleos de fritura.

O tratamento térmico, como no caso das frituras, altera as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais, modificando as características originais do produto (aumento da viscosidade, alteração da cor, ponto de fumaça, perda da capacidade térmica do produto e aumento do percentual de ácidos graxos livres são as principais), devido ao desenvolvimento

de uma série de reações químicas (hidrólise, polimerização e oxidação), causadas por três agentes específicos, a água, a temperatura e o oxigênio. Além das alterações organolépticas visíveis no produto, os compostos de degradação resultantes das reações químicas apresentam alta toxicidade e fatores antinutricionais, que impossibilitam a utilização do óleo de fritura degradado na alimentação humana e animal (CANAKCI, 2007), impedindo o uso de tecnologias de modificação que permitam o emprego deste resíduo em novos produtos alimentícios.

Entre aos produtos fabricados com o óleo vegetal de fritura, destacam-se o sabão e o biodiesel (KWIECIEN; HÁJEK; SKOPAL, 2009). O sabão é caracterizado como agente umectante, pois atua diminuindo a tensão superficial entre a água e a superfície a ser limpa. Além disso, como aumenta a interação entre óleo, gordura e água, facilita remoção da sujeira. Segundo dossiê técnico, realizado pelo SBRT (2007), que dispõem dos procedimentos para elaboração de produtos químicos, o sabão foi o primeiro produto de limpeza conhecido pelo ser humano, produzido a partir de resíduo de óleos e gorduras, através de uma técnica denominada saponificação. Apesar disto, quase não existem disponíveis materiais detalhados sobre o controle do processo de fabricação de sabões sólidos ou líquidos e nem metodologias detalhadas para avaliação de sua qualidade física, química e antimicrobiana.

O sabão é um surfactante produzido por reação de saponificação, que resulta na formação de sais de ácidos graxos carboxilados, usualmente na forma de potássio ou sódio. Os sais de ácidos monocarboxílicos podem apresentar cadeia carbônica que varia de 10 a 22 átomos de C, sendo os mais comuns os de C16: 0 e C22: 0. Os mais importantes comercialmente são os que apresentam em sua composição C12: 0 (ácido láurico), C14: 0 (ácido mirístico), C16: 0 (ácido palmítico), C18: 0 (Ácido esteárico) e C18: 1 (ácido oleico), devido a melhora em suas propriedades tensoativas. Os sabões mais processados estão na forma de tensoativos aniônicos, sendo principalmente utilizados em produtos cosméticos, em revestimentos, lubrificantes, emulsionantes entre muitas outras aplicações industriais. Estima-se que 71.306 t por ano de produtos de limpeza sejam gerados, tendo como base os tensoativos aniônicos (GALVÁN; RICO; PASTOR, 2005; WANG; RACKAITIS, 2009; CANTARERO et al., 2010).

Os sabões líquidos são produtos obtidos pela reação entre matérias graxas, proveniente de óleos vegetais, com a potassa cáustica (KOH), podendo ter eventual utilização da soda cáustica (NaOH), para substituir parte do KOH. Os sabões líquidos são amplamente utilizados em produtos de limpeza (uso industrial e doméstico), e como produtos de higiene

peçoal. O KCL é o principal sal, resultante da reação de saponificação destes sabões (RITTNER, 1995).

Os álcalis, além de saponificar os lipídios, dependendo do pH podem apresentar efeito bacteriostático. Segundo Gbureck et al. (2005) pHs muito elevados (acima de 12), podem causar danos às membranas citoplasmáticas de algumas bactérias, podendo também desnaturar proteínas sua proteínas (DNA), sendo letais. O óleo residual de fritura poderia servir de insumo para indústrias químicas produtoras de sabões, possibilitando a obtenção de novos produtos com propriedades tecnológicas inovadoras, como atividade antimicrobiana relacionada ao pH dos produtos.

A viabilidade destes novos produtos de limpeza com ação antimicrobiana depende do interesse das empresas em desenvolver formulações adequadas à pretensão de uso, do apelo mercadológico envolvido, da vontade em contribuir com a diminuição do óleo residual e da poluição ambiental, com conseqüente minimização dos custos com tratamentos de efluentes e de promover à sustentabilidade das organizações. O decréscimo orçamental para a fabricação destes produtos está relacionado principalmente com a disponibilidade deste insumo.

Harmonizar o desenvolvimento econômico com a conservação ambiental é o novo desafio das empresas que almejam o desenvolvimento sustentável, que tem como princípios básicos a destinação correta e o aproveitamento dos resíduos gerados, evitando assim, a degradação do meio ambiente e a escassez dos recursos naturais (CAMPOS, 2001). Com base neste contexto e partindo do princípio que nos últimos anos, as práticas de responsabilidade social e de conservação do meio ambiente, que prosperam o bem estar coletivo da sociedade, tornaram-se estratégias econômicas eficientes das empresas e organizações mundiais (retorno positivo, para os negócios e para a sociedade), este trabalho foi embasado.

A produção, monitoramento e controle do processo e avaliação da qualidade física, química e antimicrobiana de sabões líquidos naturais com diferentes potenciais hidrogeniônicos, obtidos a partir do óleo de algodão utilizado em processos agroindustriais de fritura de batata e de diferentes agentes saponificadores (KOH e NaOH) é o objetivo deste trabalho. Que visa gerar metodologias e recomendações tecnológicas que possam ser utilizadas pelas empresas produtoras de resíduos oleosos e que queiram produzir seus próprios agentes químicos de limpeza e sanitização, garantindo sua sustentabilidade por meio da redução de custos e diminuição do resíduo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUSTENTABILIDADE E GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS

De acordo com a Organização das Nações Unidas - ONU, o desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, garantindo a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro (WWF-BRASIL, 2011).

É notório que a globalização, ligada ao crescimento econômico e industrial das sociedades, contribui, consideravelmente, para a diminuição dos recursos naturais, sem que haja reposição deles. Gerenciar resíduos e atuar com medidas preventivas são maneiras pelas quais as empresas podem contribuir para a preservação e a recuperação do meio ambiente. No Brasil, existem leis de caráter ambiental, adotadas pelo governo, que regulamentam a proibição e a punição de empresas que causam danos ao meio ambiente. Esta conscientização oficializou-se em 1992, por meio das Nações Unidas em um encontro denominado Encontro Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, que aconteceu na cidade do Rio de Janeiro, reconhecido como RIO-92. Neste evento, os principais governantes mundiais reuniram-se em prol da humanidade e da natureza, incentivando novos procedimentos tecnológicos, dentre eles, o uso de tecnologias não poluentes, que favorecessem o desenvolvimento dos países, sem comprometer o desenvolvimento e as necessidades das gerações futuras. Iniciou-se então a idéia de desenvolvimento sustentável. Este atual conceito global tem como objetivo melhorar as cidades como um todo, por meio de políticas de desenvolvimento econômico, social e de proteção ambiental (KARAKOSTA ; ASKOUNIS, 2010).

Não há como pensar em desenvolvimento sustentável sem gerenciar resíduos. Este assunto envolve várias áreas do conhecimento, como saneamento básico, estudo do meio ambiente, processo de reciclagem, triagem de materiais, entre outros (GUNTER, 2000). As empresas devem atentar-se a cadeia completa para poder solucionar o problema de geração de resíduo de maneira eficaz. Segundo os dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2008), no Brasil são coletados, diariamente, 241.614 t de resíduos, destes, apenas 17,9% são tratados

adequadamente pelas prefeituras. A pesquisa não contabiliza os resíduos líquidos e gasosos que são descartados inadequadamente, nos rios e córregos, contaminando o ar, a água e o solo, que somam mais de dois milhões de toneladas anuais (ABRELPE, 2010).

A RDC nº 306, de 7 de dezembro de 2004, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2004), em Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº, 358, de 29 de abril de 2005 (BRASIL, 2005), classifica os resíduos em cinco grandes grupos (A, B, C, D e E), cada qual com seu subitem e sua especificidade. Os resíduos alimentares enquadram-se no grupo D, entre eles, encontram-se os resíduos gordurosos, como o óleo de fritura.

Contudo, em setembro de 2011, no Brasil iniciou-se um novo cenário para o descarte e destino dos resíduos gerados, com a criação do novo Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). O material, elaborado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA, conduzido pelo Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e coordenado pelo Ministério do Meio Ambiente, apresentou conceitos e propostas que refletem diversos setores da economia, com foco no crescimento econômico, visando impulsionar o desenvolvimento sustentável (SPITZCOVSKY, 2011). O documento preliminar, disponível para consulta pública no site do Ministério do Meio Ambiente, foi elaborado por meio de audiências públicas regionais e contribuições da sociedade até novembro de 2011. O PNRS começou a ser aplicado em algumas cidades brasileiras em 2012, devendo ser adotado por todas as cidades e municípios até 2014. O PNRS terá a vigência por prazo indeterminado e horizonte de vinte anos, com atualização a cada quatro anos, é mais um passo para cumprir o Decreto 7.404, de 2010, que trata da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) lançado pela ministra Izabella Teixeira no referente ano (BRASIL, 2011). Segundo este documento, os óleos em geral são considerados resíduos perigosos, devido a sua alta capacidade contaminante e, não poderão mais, ser descartados em vazadouros a céu aberto, ou redes de esgoto, a menos que passem por técnicas especiais de tratamento, garantindo a sua biodegradabilidade. Entretanto, o documento não sugere um destino para os mesmos.

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

Os lipídios, apesar de serem caracterizados como substâncias incapazes de se solubilizar em água, destacam-se pela propriedade anfifílica que parte de sua cadeia apresenta (Figura 1), ou seja, em determinadas condições eles se auto-organizam em estruturas supramoleculares, formando emulsões, micelas e bicamadas. Quando em contato com a água, as cadeias dos hidrocarbonetos tendem a se afastar da fase aquosa, subindo para superfície, enquanto que as moléculas anfifílicas da cadeia formam configurações diferentes. Estes dados são responsáveis por determinar a termodinâmica de interface entre os ácidos graxos que formam os lipídios e, bidimensionalmente, as camadas lipídicas são representadas por uma matriz de moléculas ordenadas (grupos hidrofílicos e hidrofóbicos) (TIEN; OTTOVA, 2001).

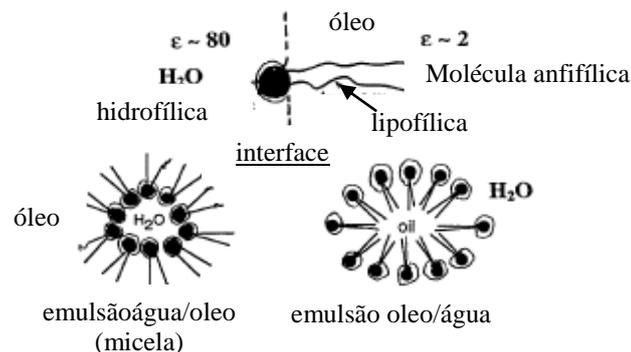


Figura 1. Estruturas supramoleculares das interfaces óleo em água e emulsões.

Fonte: Tien e Ottava (2001).

Os óleos e gorduras são constituídos por moléculas que podem ser reunidos em duas categorias, os glicerídios e os não glicerídios. O primeiro grupo é assim denominado, pela reação que acontece entre uma molécula de glicerol com até três de ácidos graxos, em reação de esterificação ou de hidrólise, formando triacilglicerídios simples, mistos (maioria dos óleos e gorduras), diacilglicerídios e monoacilglicerídios. Já os não glicerídios, são encontrados em pequenas quantidades nos óleos e gorduras, mas podem afetar significativamente as características sensoriais destes produtos, como cor, sabor e odor e sua estabilidade oxidativa. São representados por ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis (alcoóis cristalinos, por

exemplo, o colesterol), tocoferóis e tocotrienóis (antioxidantes), proteínas, vitaminas, ceras, hidrocarbonetos incolores, carotenóides, clorofila, lactonas, metilcetonas entre outros (REDA; CARNEIRO, 2007; RINALDI et al., 2007).

Em relação à constituição dos óleos vegetais, são compostos por 99% de triacilglicerídeos (Figura 1 e Quadro 1) e 1% de esteróis, vitaminas lipossolúveis, fosfolipídios, mono e diacilglicerídeos que são importantes emulsionantes. Os triacilglicerídeos (também chamados de triacilgliceróis) representam o grupo mais comum de lipídios; são formados por cadeias de ácidos graxos que variam entre si, tanto na composição, quanto no tamanho da cadeia e grau de instauração (STREITWIESER; HEATHCOCK; KOSOWER, 1992; FELIZARDO et al, 2006; COMBE; ROSSIGNOL-CASTERA, 2010).

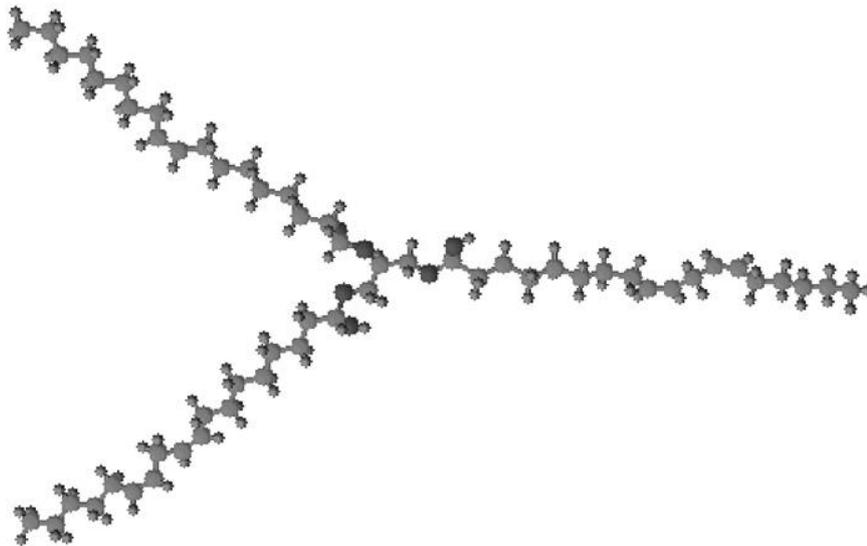


Figura 2. Representação de uma molécula de triacilglicerídeo.

Fonte: Allawzi et al. (1998).

O grau de insaturação dos ácidos graxos influencia no ponto de fusão da mistura de ésteres, ou seja, quanto mais insaturado o ácido, mais baixo o ponto de fusão, sendo que, os ésteres mais saturados são os principais constituintes das gorduras, podendo-se afirmar que o ponto de fusão é o fator determinante do estado da substância em óleo ou gordura (líquido ou sólido a 20 °C) (SHREVE; BRINK JR, 1997). O quadro 1 apresenta a nomenclatura da cadeia dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais.

Quadro 1. Grupo, nome e cadeia dos principais ácidos graxos (AG) dos óleos vegetais.

AG	NOMENCLATURA	FÓRMULA
AG saturados	Ácido Pamítico	C: 16: 0
	Ácido Margárico	C17: 0
	Ácido Esteárico	C 18: 0
	Ácido Araquídico	C20: 0
	Ácido Bénico	C22: 0
AG moinsaturados (MUFAS)	Ácido Lignocérico	C 16: 1 n-7
	Ácido palmitoleico	C16: 1 n-9
	Ácido oléico	C18: 1 n-9
	Ácido gadoléico	C20: 1 n-11
AG polinsaturados (PUFAS)	Ácido Linoleico	C18: 2 n-6
	Ácido Linolênico	C18: 3 n-3
AG Trans	Ácido elaídico	C18: 1n-9 trans
	Transácido linoléico	C18: 2trans
	Ácido linolênico	C18: 3trans

Fonte: Combe e Rossignol-Castera (2010).

Os ácidos graxos ou ácidos carboxílicos são formados por cadeias carbônicas longas que variam de 4 a 30 carbonos, sendo os mais comuns os de 12 a 18. Nos óleos vegetais, apresentam comprimento semelhante, entre 14 a 22 átomos de carbono, com vários níveis de insaturação. O grau de insaturação dos ácidos graxos influencia também, o peso molecular e consequentemente a viscosidade cinemática dos óleos (SIDIBÉ et al., 2010; ALLAWZI et al., 1998). A configuração *cis*, relacionada às duplas ligações, provocam uma torção na cadeia linear, não permitindo o empilhamento dos ácidos graxos, evitando assim, uma estrutura rígida e fixa, portanto, quanto maior o número de duplas ligações na cadeia, mais fluido será o triacilglicérido, ou seja, o óleo (KIM et al., 2010).

A polaridade da cadeia, ou sua solubilidade em água, diminui conforme há um aumento da cadeia, já que as cadeias menores apresentam maior atuação do grupo ácido funcional, aumentando, assim, seu caráter polar (OLIVEIRA, 2008).

Tanto o grau de saturação, quanto o tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo, são importantes medidores de estabilidade dos óleos e, portanto, influenciam na susceptibilidade

do lipídio em sofrer reações de degradação, quando expostos a determinadas condições de processamento. O tempo e temperatura são os principais fatores, responsáveis pelas alterações da matéria graxa, ocasionados, principalmente, nos processos de fritura e de acordo com a composição do alimento envolvido na fritura, reações químicas podem ser intensificadas (SILVA et al., 2007).

2.3 REAÇÕES DETERIORATIVAS DO ÓLEO NA FRITURA

Fritar é um dos métodos mais tradicionais e comuns utilizado na cocção de alimentos. Neste processo ocorre transferência de calor e massa simultaneamente, que causam modificações físico-químicas visíveis tanto para o alimento, quanto para o óleo empregado. Diferentes tipos de óleos são empregados nos processos de fritura, portanto, a velocidade de degradação do óleo é influenciada por suas propriedades químicas e condições térmicas durante a fritura. Quando altas temperaturas são empregadas no processo e há presença do oxigênio atmosférico se desencadeiam várias reações químicas, como oxidação, hidrólise e polimerização, que irão provocar algumas alterações no perfil dos ácidos graxos do óleo vegetal e afetar a viscosidade, a densidade e a condutividade do óleo (KULIGOWSKI et al., 2010; DEBNATH et al., 2012).

A reação de hidrólise é uma reação endotérmica, geralmente reversível e, acontece a medida que aumenta a miscibilidade dos lipídios em água, causada pelo aumento da temperatura. As modificações estruturais dos triacilglicerídeos ocorrem por meio da quebra das ligações ésteres, pela água do próprio alimento, formando diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol; as reações oxidativas formam peróxidos, hidroperóxidos, epóxidos, dienos, cetonas etc, devido à ação catalítica do oxigênio atmosférico (CHOE; MIN, 2007; SATYARTHI; SRINIVAS; RARTNASAMY, 2011).

Quando os lipídios insaturados são oxidados, eles rancificam, devido à deterioração oxidativa, causada pelo oxigênio molecular na presença de radicais livres, originados dos ácidos graxos degradados. A peroxidação lipídica acontece em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A fase inicial da degradação acontece devido à perda de um átomo de hidrogênio do átomo de carbono adjacente à dupla ligação do ácido graxo insaturado, produzindo radical livre, que por sua vez irá reagir com o oxigênio molecular, para formar um radical lipídico peroxil, que irá retirar outro átomo de hidrogênio do ácido graxo adjacente, produzindo hidroperóxido, formando uma reação em cadeia autocatalítica e autooxidativa. A

etapa de terminação ocorre, quando os radicais livres formados se ligam formando compostos estáveis, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, hidrocarbonetos (CHOE; MIN, 2007).

Em óleos vegetais que apresentam uma elevada porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados, a autoxidação ocorre apenas em temperaturas elevadas, ao passo, os que apresentam ácidos graxos polinsaturados (ácido linoléico e linolênico), podem realizar a autoxidação a temperaturas ambientes (FOX; STACHOWIAK, 2007). Muitos outros fatores podem favorecer a autoxidação de óleos vegetais, tais como raios ultravioleta (decompõem os hidroperóxidos, processo conhecido por fotoxidação), agentes quelantes e metais (principalmente ferro e estanho), que podem atuar como catalisadores acelerando a reação de oxidação (PAZ; MOLERO, 2000).

A reação de polimerização ocorre quando os ácidos graxos ficam expostos à umidade, oxigênio e calor. Esta reação oxidativa é acelerada, com o aumento da temperatura e do número de insaturações no meio. Os ácidos graxos insaturados, em presença de calor, metais de transição (principalmente Cu e Fe), ou luz, irão quebrar suas ligações duplas e formar dímeros, polímeros de triacilglicerídeos (produtos de alto peso molecular e polaridade). Em geral, esta reação pode ocorrer com a presença ou não de oxigênio, sendo a temperatura elevada o fator que determina a formação destes compostos polimerizados (RUIZ-MÉNDEZ et al., 2008; BERRIOS; MARTÍN; MARTÍN, 2010).

Os polímeros dos triacilglicéides (dímeros, trímeros e oligômeros) enquandram-se na categoria dos termoxidados e são produtos, de peso molecular maior do que a molécula que lhes originou (triacilglicerídeos). A partir dos principais interferentes envolvidos no processo de fritura, temperatura e oxigênio, originam-se dois tipos de polimerização, a térmica e a oxidativa, resultando na formação de polímeros complexos, com ligações C – C; C – O, ou das duas, sendo que a presença de oxigênio forma polímeros polares e a ausência, não polares. Dois tipos de reações são envolvidas no processo de formação de polímeros, a reação de radicais livres e, a de Diels-Alder (reação de conjugação). Tanto polímeros cíclicos quanto acíclicos podem ser formados, devido às ligações de dímeros, com os radicais livres (ZHANG et al., 2012).

A reação de formação de polímeros por metátese de dienos acíclicos, processo conhecido como ADMET, pode ser vista na figura 3, como já explicado, a clivagem dos triacilglicerídeos e junção de dienos à cadeia, resultando na formação de polímeros de alto peso molecular, que aumentam da viscosidade do óleo (SUAREZ; MENGHETTI; WOLF, 2007).

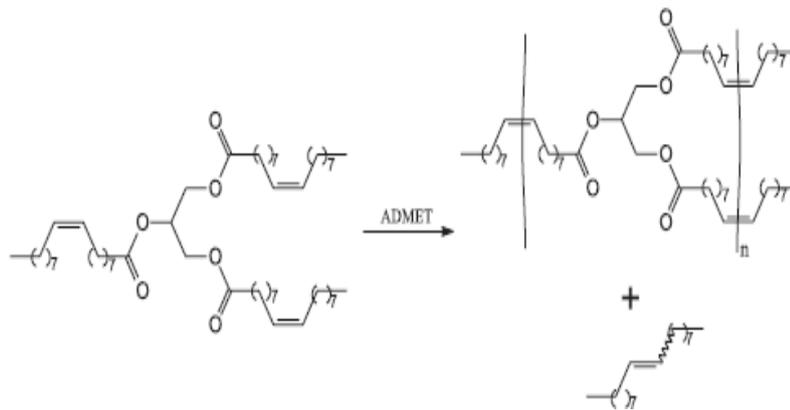


Figura 3. Polimerização de óleos vegetais pelo processo de metátese ADMET.

Fonte: Wagener et al. (1990).

Os polímeros são estruturas inevitáveis de serem formadas durante os processos de fritura podendo ser originados, tanto dos componentes polinsaturados originais do óleo de fritura, quando dos produtos decompostos dos triacilglicerídeos (ZHANG et al., 2012). A reação de polimerização é responsável pelas principais alterações nos óleos vegetais, como aumento da viscosidade, formação de espuma, diminuição do ponto de fumaça, perda da capacidade térmica do óleo, aumento de substância tóxicas no alimento e *off-flavor* (RUIZ - MÉNDEZ et al., 2008; BERRIOS; MARTÍN; MARTÍN, 2010).

O nível de alteração ou degradação dos óleos dependerá das condições em que ele for utilizado, como por exemplo, da quantidade de ar absorvido, a temperatura e o tempo de exposição, além das características do alimento em contato (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

Triglicerídeos oxidados, hidroperóxidos, isômeros *trans*, aldeídos, cetonas, polímeros, dímeros, oligômeros, mono e diacilglicerídeos, compostos polares, cíclicos, epóxidos, e ácidos graxos livres são os produtos gerados a partir da degradação do óleo nos processos de fritura (RUIZ-MÉNDEZ et al., 2008, MARTIN et al., 1998), o que os tornam tóxicos e inadequados para a alimentação humana. Temperaturas bastante elevadas, ou longas exposições térmicas do mesmo óleo, podem também, formar compostos cancerígenos como a acroleína, formada pela desidratação térmica da molécula de glicerol (reação de polimerização) e acrilamida, proveniente da reação de Maillard, provocada pela desidratação e desestruturação de componentes, como os aldeídos Streckers, tais substâncias são

prejudiciais e comprometem a saúde humana (BOSKOU, 2003; SUAREZ; MENEGHETTI; WOLF, 2007).

Como relatado anteriormente, os processos de fritura afetam diretamente os ácidos graxos insaturados e polinsaturados do meio, sendo que quanto maior o tempo e temperatura de exposição do óleo, maior o número de compostos tóxicos. Dentre as patologias já detectadas pelo acúmulo destas substâncias no organismo, destacam-se as doenças cardíacas, (aumento do LDL – colesterol), aparecimento de substâncias mutagênicas e carcinogênicas, distúrbio de crescimento e aprendizagem, deficiência renais e mentais (STENDER, DYERBERG, 2004; GANBI, 2011).

Os óleos somente adquirem propriedades prejudiciais à saúde quando expostos por períodos prolongados a temperatura de 180°C ou menos (SILVAGNE et al., 2010; JUÁEZ et al., 2011, LIOUMBAS; AMPATZIDIS; KARAPANTSIOS; 2012), pois ocorre diminuição dos níveis de ácidos graxos polinsaturados, dos índices de iodo, aumento considerável da acidez (números de hidroxilas livres) e, principalmente, pelo aparecimento de oxipolímeros, que são os componentes nocivos à saúde. Guillén e Ruiz (2004; 2005), afirmam que em um processo a 70°C e com aeração, o óleo de oliva, já produz produtos polimerizados, com rápida oxidação e degradação. Pode-se afirmar, portanto, que a água (proveniente do próprio alimento), o calor e o oxigênio atmosférico, são responsáveis por desencadear as principais reações químicas nos óleos vegetais e alterar as propriedades físicas (dentre elas a capacidade de conduzir calor do óleo) e químicas desses produtos, degradando-os do ponto de vista nutricional e organoléptico, desfavorecendo sua utilização na dieta humana, e favorecendo sua utilização em práticas alternativas de reutilização, como na produção de sabões.

Óleos vegetais polinsaturados, como soja e canola, nos processos de fritura, tendem a oxidar facilmente e formar produtos de degradação mais rapidamente do que óleos vegetais menos insaturados, como o de algodão (Quadro 2). A Associação dos Produtores Nacionais de Algodão dos Estados Unidos a algum tempo começaram a promover campanhas de incentivo à utilização do óleo de algodão em restaurantes em benefício à saúde, devido à sua maior estabilidade oxidativa.

Quadro 2. Perfil de ácidos graxos mais encontrados em óleos de algodão, canola e soja.

Composição em ácidos graxos (%)	Óleo de Algodão	Óleo de Canola	Óleo de soja
Mirístico (14:0)	0,5 – 2,5	0,1	0,5
Palmítico (16:0)	17 – 29	3,5	7 – 12
Esteárico (18:0)	1 – 4	1,5	2 – 5,5
Oleico (18:1)	13 - 44	60,1	20 – 50
Linoleico (18:2)	33 – 58	20,1	36 – 60
Linolênico (18:3)	0,1 – 2,1	9,6	2 - 13

Fonte: Darla et al. (2005).

A composição dos ácidos graxos muda continuamente conforme ocorre o processamento térmico. O óleo que apresenta maior teor de ácido linolênico é mais susceptível à degradação, ao passo que, reduzindo o linoléico (também polinsaturado), a estabilidade oxidativa do óleo de fritura tende a aumentar. O óleo de algodão é composto em sua maior parte de ácido linoléico (33-58%), contudo, apresenta baixos valores de ácido linolênico, se comparado ao óleo de soja e canola, o que favorece sua utilização nos processos de fritura (KARAVALAKIS; ANASTOPOULOS; STOURNAS, 2011; KNOTHE et al., 2006).

Grande parte das gorduras trans consumidas hoje, são provenientes de óleos vegetais parcialmente hidrogenados utilizados em processos de fritura. Esse processo de hidrogenação de alguns óleos vegetais tem como objetivo aumentar a estabilidade química de alguns óleos vegetais, que apresentam muitas insaturações e é uma prática que vem sendo cada vez mais adotadas por restaurantes e indústrias alimentícias. Entretanto estudos apontam que óleos parcialmente hidrogenados, chegam a apresentar no final do processo de fritura, 59% a mais gorduras trans, do que em processos de fritura que se utilizaram apenas o óleo de algodão, durante os mesmo tempos e condições de fritura, indicando maior viabilidade econômica deste óleo quando empregado nestes processos (DARLA, et al., 2005; SMEJKAL; SMEJKALOVÁ; KUBIČKA, 2009).

2.4 ÓLEO DE FRITURA, UM RESÍDUO EM ASCENSÃO

Restaurantes, lanchonetes, indústrias entre outros, utilizam os óleos vegetais nos processos de fritura por imersão, esta técnica mundialmente praticada, tem gerado elevados volumes de óleo de fritura, podendo ser considerado hoje, como um resíduo perigoso. O volume de óleo residual, varia 15 à 350 L, para fritadeiras elétricas e, mais de 1000 L para indústrias alimentícias, que utilizam o processo de fritura contínua (SILVA, 2008).

Milhões de litros de óleo de fritura, ou seja, de resíduo, são descartados diariamente nas redes de esgoto em todo o mundo e, o resultado dessa ação encarece, e muito, os custos com tratamento de efluentes, além de acelerar o processo de degradação do meio ambiente, através da poluição das águas. A iniciativa de gerenciar resíduos desta natureza envolve tanto a preservação do meio ambiente, por meio das chamadas políticas limpas, quanto incentiva a criação de tecnologias alternativas que permitem a reutilização do óleo de cozinha usado. Essa ação minimiza a demanda por outras matérias-primas que gerariam mais resíduos (REFAAT et al., 2008).

Quando há presença de óleos comestíveis nas águas servidas o tratamento de esgoto fica cerca de 45% mais caro (MURTA; GARCIA, 2009) e frequentemente estes resíduos são drenados sem qualquer pré-tratamento. A contaminação de rios e lagos acontecem por diferença de densidade, pois o óleo menos denso que a água, quando em contato, forma uma camada fina sobre a mesma, prejudicando a transferência de oxigênio na interface ar/água, bloqueando a passagem de ar e luz, que impede a respiração e a fotossíntese. Quando descartado em terra, no caso dos lixões, ocorre uma contaminação por infiltração, ou seja, o óleo será absorvido pelo solo, podendo poluir as reservas subterrâneas de água (BARBOSA; THOMÉ, 2010).

Segundo a legislação brasileira federal (BRASIL, 2005), que estabelece limites para descartes de resíduos sólidos, cerca de 50 mg.L⁻¹ de óleo residual, descartados nas redes de tratamento, são suficientes para poluir um volume de 2.500 L de água, ou ainda, um litro de óleo é capaz de esgotar o oxigênio de até vinte mil litros de água. A legislação atual, para o descarte de resíduos sólidos (BRASIL, 2011), fez uma nova releitura da lei anterior, proibindo o lançamento de óleo comestível e seus resíduos no meio ambiente. Mas, em média são descartados nove bilhões de litros deste resíduo por ano no Brasil e destes, apenas 2,5% são reciclados (SEMA, 2011).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), feita pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), indicou a grande necessidade de medidas preventivas e

políticas que contribuam para a diminuição e gerenciamento de resíduos sólidos em todo o país. De todos os resíduos coletados, ao redor de 13% são destinados aos aterros controlados; pouco mais de 27,7% à aterros sanitários; e 50,8% são depositados em vazadouros a céu aberto, conhecido como lixões, apenas 4,3% são destinados a estações de triagem, compostagem ou incineração (IBGE, 2008).

Segundo a Oil World, o Brasil produz nove bilhões de litros de óleo anualmente, sendo que 1/3 deste montante é destinado para óleos comestíveis. Cada pessoa consome em média, cerca de 20 L de óleo por ano, resultando em uma produção de três bilhões de litros por ano no país. Apenas 1% (3 bilhões) do óleo usado é reciclado, o restante, mais de 200 milhões de litros gerados mensalmente, contaminam rios e lagos. O óleo residual de fritura hoje é o maior poluidor de águas doces e salgadas das regiões mais adensadas brasileiras (ECÓLEO, 2011).

A primeira reação química conhecida e aplicada aos óleos e gorduras foi a saponificação, que resultou na formação de sabão. Desde então, grande quantidade de óleos e gorduras são utilizadas pela indústria química na fabricação de sabões, detergentes sintéticos, vernizes, tintas entre outros produtos (SHREVE; BRINK JR, 1997). Os óleos oriundos do descarte após seu uso em frituras também podem ser utilizados na produção de sabões, uma vez que não podem mais ser utilizados na produção ou processamento de alimentos.

2.5 SABÕES

O ácido graxo, ao reagir com uma base forte (NaOH/ KOH) forma sabão por meio de um reação denominada saponificação (reação hidrolítica), como demonstrada na Figura 4. Como já relatado, os óleos vegetais são estruturas compostas principalmente por triacilglicerídeos (98 – 99%), molécula de glicerol esterificada com três moléculas de ácido graxo, que podem ser iguais (simples) ou diferentes umas das outras (compostos). Estas moléculas são saponificáveis, assim como os diacilglicerídios, os monoglicerídios e os fosfatídeos. Os óleos também são formados por compostos insaponificáveis (1–2%), como esteróis, tocoferóis e carotenóides entre outros (BOSKOU; EMALDFA,1999; YENUMALA; MAITY, 2011). Na fração saponificável, a maior parte corresponde aos triacilglicerídeos, que são responsáveis pela capacidade de formar sabão (sais de ácidos carboxílicos) e glicerol quando em contato com uma base forte. Sendo que o grupo carboxílico é responsável pela solubilidade em água ou polaridade da cadeia.

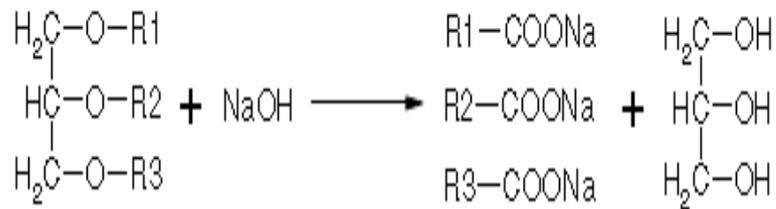


Figura 4. Reação de saponificação.

Fonte: Felizardo et al. (2006).

Quando a matéria graxa utilizada na reação hidrolítica, for de origem animal, o sal formado será de ácido esteárico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$. Caso a matéria graxa seja um óleo vegetal insaturado, como o azeite de oliva, o sal formado será de ácido oleico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ portanto, de acordo com a cadeia carbônica da matéria graxa utilizada na saponificação, será a o sal correspondente (BAILEY et al. 2002).

O tamanho da cadeia carbônica influencia na solubilidade em água dos ácidos graxos e consequentemente dos sabões. Os sabões com cadeia carbônica menor que oito (C8) são totalmente solúveis em água, os com dezoito (C18) parcialmente solúveis e os com vinte (C20) insolúveis em água. Entre os ácidos graxos mais utilizados para a fabricação de sabões destacam-se os saturados: láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18), e o monoinsaturado oléico (C18) (GALVAÑ, 1996).

As características do sal formado, também influenciam na solubilidade do sabão. Por exemplo, os sabões de sal de potássio são mais solúveis que os de base de sódio, assim como as etanoloaminas, mono, di e trietanolaminas, apresentam sais mais solúveis, além de melhorar a capacidade espumante do produto (SILVA, 2011). A utilização de moléculas de etanoloamina na indústria química é bastante usual, principalmente, para a indústria produtora de sabões, sabonetes, *shampoos*, detergentes entre outros, já que estes compostos atuam como reguladores de pH, bem como aumentando a capacidade hidrofílica desses produtos.

Os sabões caracterizam-se por conter extremidades apolares e polares e, assim como os lipídios, também são moléculas anfifílicas. A primeira propriedade física está relacionada com a cadeia hidrocarbônica do ácido graxo, e a segunda ao grupo carboxílico iônico. A fração polar do sabão (íon salino) interage ionicamente, com as moléculas de água, diminuindo a tensão superficial do sistema, favorecendo a suspensão da sujidade em água. Portanto, o sabão atua como agente emulsificante, ou facilitador da formação de emulsão. As

moléculas de água são incapazes de dispersar os glóbulos gordurosos, porque não conseguem penetrar na camada oleosa e separar as partículas individuais da sujidade, ou da superfície da qual elas estão ligadas. Em contrapartida, a fração apolar das soluções de sabão forma micelas ou moléculas menores capazes de separar essas substâncias em partículas individuais e possibilitar a interação iônica desse grupo (formação de camada externa de ânions carboxílicos), responsável pela maior compatibilidade dessas partículas com a superfície polar, tornando os glóbulos individuais dispersos na fase aquosa (SOLOMONS, FRIHLE, 2002).

Tais características referem-se à propriedade tensoativa dos sabões, que é responsável por diminuir a tensão superficial da água e tornar a sujidade menos aderente, devido sua penetração no alimento e formação de emulsão. Assim, pode-se dizer que quanto menor a tensão superficial maior a facilidade de um líquido se espalhar (UCKO, 1992). Tensão superficial (mN.m^{-1}) é a força que deve ser aplicada paralelamente à uma superfície com o intuito de contrabalancear a força existente no interior de um líquido (MORAIS, 2008).

Algumas das principais propriedades que uma solução de sabão deve apresentar são: poder de emulsificação (divide o óleo ou gordura em pequenas gotículas microscópicas mantendo-as suspensas em água), poder de molhagem (capaz de “molhar as superfícies” onde são aplicadas), poder de penetração (permite atingir locais de difícil acesso, como ranhuras e fissuras superficiais), poder de suspensão (mantém as partículas insolúveis dos resíduos suspensas em solução sem que estas se depositem antes do enxágue). Contudo, o sabão deve ser caracterizado pela sua alta solubilidade em água, e pela facilidade de ser removido das superfícies após o término da limpeza, sem que cause corrosão nos equipamentos e utensílios que os utilizam (ANDRADE; MACEDO, 1996).

2.6 SABÕES LÍQUIDOS

Os sabões podem ser encontrados na forma líquida, pastosa, em barras ou em pó, cada qual, com uma finalidade específica. Os pastosos, por exemplo, são mais utilizados em produtos refinados, como cosméticos, os sabões em barras, são muito utilizados para produtos de higiene pessoal e de limpeza, já a forma em pó é usualmente empregado para a higienização de roupas, enquanto os sabões líquidos possuem aplicação mais abrangente (cosméticos ou limpeza de maneira geral). Existem duas maneiras de elaborar sabões líquidos

e, estes classificam segundo a sua composição em sintéticos e naturais (MERCADANTE et al., 2009).

Os sabões líquidos sintéticos são produzidos a partir de componentes já processados, sendo derivados de petróleo ou plantas. Dentre eles destacam-se o linear dodecil benzeno sulfonato (LAS), também conhecido como ácido sulfônico, empregado na fabricação de detergentes, o lauril éter sulfato de sódio (LESS), menos utilizado que o anterior, porém apresenta a vantagem de agredir menos a pele, devido à baixa capacidade de remoção da gordura cutânea e o lauril sarcosinato de sódio (LSS), que é o tensoativo menos utilizados entre os citados (MERCADANTE et al., 2009).

Os sabões líquidos naturais são produzidos por reação direta entre um óleo e um álcali, para a conversão dos ácidos graxos (palmítico, esteárico, oléico etc.) em seu sal adjacente, por meio da reação de saponificação (OLIVEIRA, 2008).

Uma das grandes características do processo de fabricação do sabão líquido natural está na escolha do álcali. O hidróxido de potássio é o mais indicado para este tipo de sabão, devido à garantia da consistência final do produto. Além de garantir a consistência líquida, os sabões a base de hidróxido de potássio são mais solúveis em água do que os realizados com outros tipos de soda (SEAWARD'S, 1842).

Os sabões líquidos são sais de potássio (Figura 5) elaborados com ácidos graxos de origem vegetal, como óleos de algodão, soja, côco, etc. Enquanto os sabões sólidos são geralmente elaborados com hidróxido de sódio, resultando em sais de sódio e a matéria graxa pode ser tanto de origem animal (sebo) quanto vegetal (óleos) (ROUTH et al., 1996).

Como já relatado, os óleos vegetais são a matéria-prima base para a elaboração do sabão líquido, cada óleo apresenta um perfil diferente de ácidos graxos e conseqüentemente, produzirá um sabão com diferentes características específicas (Quadro 3).

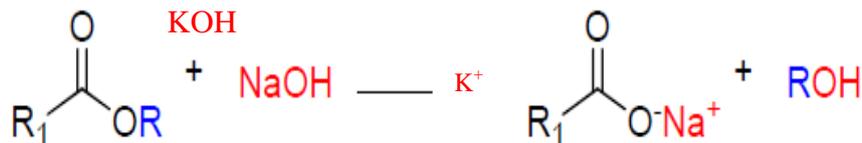


Figura 5. Reação de saponificação com formação de sais de potássio (sabões líquidos).

Fonte: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

Quadro 3. Características do sabão líquido em função do óleo utilizado.

<i>Matéria graxa</i>	<i>Espuma</i>	<i>Limpeza</i>	<i>Ação na pele</i>	<i>Aparência</i>	<i>Saponificação</i>
<i>Algodão</i>	Oleosa, abundante, durabilidade média	Boa	Moderada	Claro	Razoavelmente fácil
<i>Amêndoas</i>	Oleosa, pequena, persistente	Regular para boa	Bastante moderada	Claro	Razoavelmente fácil
<i>Babaçu</i>	Consistente de bolhas largas, não persistente	Excelente	Ação mordente enrugam a pele	Claro	Rápido
<i>Breu</i>	Oleosa e grossa	Regular	Moderada	Muito claro	Muito fácil
<i>Canola</i>	Oleosa, pequena e duradoura	Regular	Moderada	Claro	Razoavelmente fácil
<i>Mamona</i>	Duradoura	Regular	Moderada	Muito claro	Muito fácil
<i>Oliva</i>	Gordura, pequena e persistente	Regular para boa	Muito moderada	Claro	Razoavelmente fácil
<i>Palma</i>	Espuma lentamente, bolhas pequenas e duradouras	Muito boa	Muito moderada	Muito turvo	Muito fácil
<i>Soja</i>	Oleosa, abundante e duradoura	Regular	Moderada	Claro	Razoavelmente fácil

Fonte: Mercadante et al. (2009)

2.7 TENSOATIVOS

Tensoativos ou moléculas anfifílicas são estruturas com polaridades diferentes na mesma molécula, ou seja, possuem extremidade hidrofílica e hidrofóbica, responsáveis por aumentar a capacidade de adsorção destas moléculas na interface ar – água ou óleo – água. A região hidrofílica, constituída por grupos iônicos ou não iônicos, é denominada cabeça ou grupo polar do tensoativo, que está ligada na cadeia carbônica; já o grupo hidrofóbico, constituído por cadeias alquílicas ou alquifenílicas, que corresponde à cauda do tensoativo (PIRES, 2002).

Os tensoativos durante várias gerações foram utilizados como produtos de limpeza, na forma de sabões, através da saponificação dos triacilglicerídios, resultando em sais de

ácidos graxos. Estes foram os primeiros tensoativos a terem aplicação prática pelos romanos, datado em 600 a.C., apesar de haver rumores que sua utilização já vinha acontecendo há mais de 2.300 anos (THONSSEM; MCCUTCHEON, 1949).

Surfactantes ou tensoativos, como também são denominados, associam-se espontaneamente em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração, podendo ser divididos em neutros (ou não iônicos) e iônicos, sendo os tensoativos iônicos classificados em catiônicos, aniônicos ou anfóteros (apresentam ambas as cargas no surfactante) (OLIVEIRA, 2008) (Figura 6).

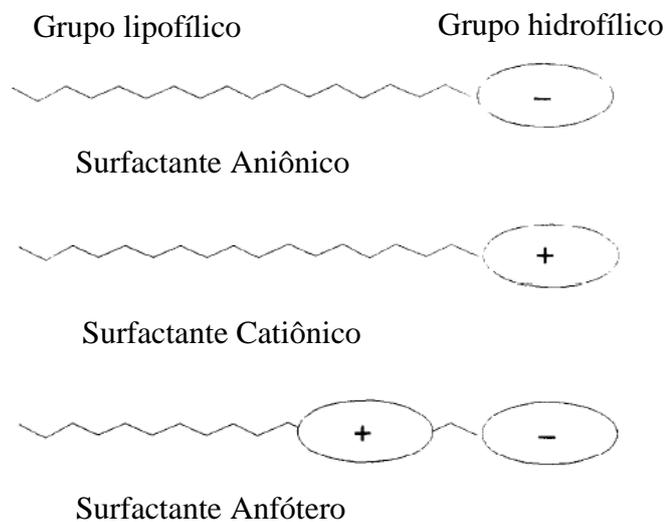


Figura 6. Tipos de tensoativos.

Fonte: Friedman e Wolf (1996)

Os tensoativos aniônicos apresentam cargas negativas quando em soluções aquosas e são representados principalmente por sabões de ácidos graxos, pelo linear dodecil benzeno sulfonato (LAS) e lauril éter sulfato de sódio (LESS). Os catiônicos: em solução aquosa possuem cargas positivas e são representados por sais de amins primárias, secundárias e terciárias, além dos sais quaternários de amônio. Os não iônicos não apresentam cargas ligadas à cadeia graxa, solubilizam-se em água por pontes de hidrogênios. Alguns exemplos são os alcoóis, amidas e amins etoxiladas. Os tensoativos anfóteros apresentam cargas positivas e negativas na mesma molécula, como o nitrogênio quaternário e o grupo carboxilato (FRIEDMAN E WOLF, 1996).

As micelas, ou agregados moleculares (50 a 100 moléculas) são as formas em que os surfactantes encontram-se quando em soluções mais concentradas. A principal razão que leva os monômeros de surfactantes a se associarem sob a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante e da água (RIZATTI; ZANETTE, 2009).

Os tensoativos não iônicos e aniônicos são os mais utilizados principalmente na forma de detergentes, dispersantes, umectantes e emulsificantes (PIRES, 2002). Já os catiônicos (sais quaternários de amônio) são caracterizados pelas suas excelentes atividades bactericidas, sendo empregados em desinfetantes de uso doméstico, industrial e hospitalar, pela sua composição anti-séptica (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). No Brasil, os compostos quaternários de amônio e derivados fenólicos, que atuam como agentes biocidas estão presentes principalmente nos produtos desinfetantes de uso doméstico (OLIVEIRA, 2008).

A agregação do tensoativo em soluções aquosas depende de uma série de fatores, pois a dissolução desta molécula, em água, causa interações desfavoráveis para fração apolar e o solvente envolvido. Os monômeros dos tensoativos tendem a realizar o processo de adsorção nas interfaces das substâncias (líquido-líquido, líquido-sólido ou líquido-vapor), reduzindo a energia total do sistema (Figura 7).

Este fato se deve às forças de atração intermoleculares, entre as moléculas de água e do grupo polar, serem menores do que as interações entre duas moléculas de água, fazendo com que a tensão superficial do sistema diminua (ATTWOOD; FLORENCE, 1983; MYERS, 1999), o se que caracteriza como a principal função dos sabões e detergentes.



Figura 7. Efeito da adsorção de um tensoativo na interface de uma gota de água sobre superfície de uma substância lipofílica: (a) ausência de tensoativo (b) presença de tensoativo.

Fonte: Attwood e Florence (1983).

As moléculas dos tensoativos tendem a diminuir a tensão superficial ou interfacial significativamente, mesmo que em baixas concentrações. Quanto maior a concentração de tensoativos na superfície, menor será a tensão superficial do meio, até que se chegue a uma concentração micelar crítica (CMC), a ponto do tensoativo não promover mais alterações relevantes na tensão superficial (MYERS, 1988; HOLMBERG et al., 2003). Os tensoativos são empregados nas formulações de sabonetes líquidos sintéticos, com o objetivo de retirar a sujeira e dar espumabilidade ao produto, dentre os tensoativos mais utilizados, destacam-se os aniônicos (MERCADANTE et al., 2009).

2.8 HIDRÓTOPOS

Hidrotopia é o termo designado para melhorar a solubilidade em água de espécies pouco solúveis, causada pela adição de outro componente, denominado hidrótopo (WINNIK, 1993).

Alguns estudos caracterizaram a solubilização dos hidrótopos com a dos surfactantes, ou seja, apresentam característica anfifílica, com fração hidrofóbica menor. Tais compostos são solúveis em solventes polares e apolares, com a vantagem de serem mais solúveis em água do que os surfactantes, devido à menor fração hidrofóbica da cadeia (SALEH; EL-KHORDAGUI, 1985).

Os hidrótopos possuem a propriedade de transformar uma solução turbida em transparente ou homogênea, devido a esta característica de interagir com substâncias imiscíveis, são muito empregados em indústrias de detergentes, cosméticas entre outras. Sua baixa toxicidade e capacidade de manter as substâncias homogêneas durante o armazenamento favorecem a sua utilização por segmentos variados da indústria (SRINIVAS et al., 1997; HOLMBERG, 2001).

Nos sabões líquidos, principalmente os sintéticos, os hidrótopos atuam como estabilizadores das formulações, evitando problemas como a separação de fases, além de diminuir o ponto de turvação dos produtos. Dentre os hidrótopos mais empregados na produção de sabões sintéticos, tem-se a uréia, o sulfonato de sódio, o tolueno sulfonato de sódio e o xileno sulfonato de sódio (MERCADANTE et al., 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Formular sabões líquidos com diferentes potenciais hidrogeniônicos, a partir de agentes saponificantes KOH ou NaOH e do óleo residual da fritura de batatas fritas de agroindústria e avaliar suas propriedades físicas, químicas e antimicrobianas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aferir os índices de acidez (% ácido oléico), de peróxido (meq.kg^{-1}) e de saponificação (mg KOH.g^{-1}), além da quantidade de matéria insaponificável (%) do óleo residual da fritura de batata frita descartado pela agroindústria e utilizado no processamento dos sabões líquidos experimentais;
- Avaliar e monitorar o processamento de sabões líquidos com diferentes pH, obtidos com o uso de KOH ou NaOH e óleo residual de fritura, pelo acompanhamento do pH e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em função do tempo;
- Determinar a constante de velocidade e a ordem das reações das etapas de mistura, saponificação e neutralização no processamento dos sabões líquidos obtidos com o uso de KOH ou NaOH e óleo residual de fritura.
- Verificar a influência do agente saponificante e do pH do sabão após o processamento na viscosidade final (cP) dos produtos formulados, utilizando-se diferentes velocidades de rotação do viscosímetro;
- Analisar o efeito do agente saponificante e do pH do sabão após o processamento sobre a solubilidade ($\text{mL do solvente.5 mL de sabão}^{-1}$) em metanol, etanol, acetona, éter de petróleo, clorofórmio e água;
- Determinar o efeito do agente saponificante e do pH do sabão após o processamento sobre a alcalinidade livre ou acidez livre (unidade);

- Medir a ação do agente saponificante e do pH do sabão após o processamento sobre a capacidade espumante de soluções com diferentes concentrações dos sabões experimentais (5%, 25% e 45%) imediatamente após a agitação e depois de 5 min;
- Verificar a influência do agente saponificante e do pH do sabão após o processamento no poder de limpeza dos produtos formulados, utilizando-se diferentes tipos de sujidades (leite integral e leite desnatado) e de diferentes concentrações de sabão líquido experimental (5, 25 e 45%) na solução aquosa;
- Estabelecer as maiores diluições ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) dos sabões experimentais capazes de impedir o crescimento microbiano de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*;
- Comparar as propriedades físicas, químicas e microbiológicas dos produtos experimentais com produtos comerciais disponíveis no mercado;
- Avaliar os produtos e indicar formulações de sabão para uso doméstico e agroindustrial.
- Criar e adaptar metodologias para avaliação da qualidade de sabões, visando nortear novas pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos sabões a partir de outros tipos de resíduos oleosos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Óleo de fritura

Uma amostra com aproximadamente 50 L de óleo de algodão residual, oriundo do processamento de batatas fritas (*chips* e palha), foi gentilmente fornecido pela Indústria Alimentícia Cicopal Ltda., situada no município Senador Canedo-GO, Brasil. A matéria-prima, apesar de estar visualmente isenta de resíduos ou partículas em suspensão, foi filtrada em peneira convencional (30 mesh), para evitar que sujidades interferissem no processamento dos sabões por meio de alterações físicas e químicas do resíduo com o decorrer do tempo. A matéria-prima foi acondicionada em recipiente de polietileno de alta densidade e armazenada a temperatura ambiente em local protegido do sol até o processamento dos sabões e procedimentos analíticos, realizados após a coleta e transporte. Todas as demais substâncias químicas utilizadas na elaboração dos sabões foram adquiridas no comércio local de Goiânia, com recursos oriundos de projeto de pesquisa financiado pela Capes - Coordenadoria de Assistência de Pessoal de Ensino Superior, subsidiária do Governo Federal do Brasil.

4.1.2 KOH

Foi utilizado como agente saponificador no ensaio um e também na etapa de correção da concentração hidrogeniônica da formulação experimental de sabão líquido de pH 14, em solução com 25% de concentração. O produto continha 86% de pureza e se apresentava na forma de lentilhas (*Labimpex Indústria e Comércio de Produtos para Laboratório Ltda, Diadema, Brasil*).

4.1.3 NaOH

Para as formulações do ensaio dois, utilizou-se o NaOH como agente saponificador e também foi utilizado para a correção do pH de uma formulação de sabão líquido (pH 14) na forma de solução com 25% de concentração. A base apresentava-se na forma de escamas e continha 99% de pureza (*Labimpex Indústria e Comércio de Produtos para Laboratório Ltda, Diadema, Brasil*).

4.1.4 Água Milli-Q

Optou-se por utilizar a água tratada pelo sistema Milli-Q de purificação/ deionização da água (*Direct-Q UV Millipore; Millipore Indústria e Comércio Ltda., Barueri, Brasil*) nas formulações dos sabões líquidos experimentais, devido à maior segurança microbiológica e menor concentração iônica no meio, responsável por causar a formação de precipitados nos produtos.

4.1.5 Álcool etílico 95 °GL

O álcool etílico 95 °GL (*CRQ Ltda, Diadema, Brasil*) foi adicionado às formulações, com o objetivo de auxiliar na diminuição do tempo da reação de saponificação, além de clarificar o óleo de algodão residual. Este componente pode ser considerado um catalisador da reação de saponificação.

4.1.6 Uréia P.A.

A uréia P.A. (*NEON Ltda, São Paulo, Brasil*) foi empregada como agente estabilizador das formulações dos sabões líquidos experimentais, evitando assim, o problema de separação de fases e turvação excessiva do meio, adicionou-se 10% do hidrótopo em relação à massa real do sabão (massa do óleo mais a do agente saponificador).

4.1.7 EDTA P.A.

Considerado como agente sequestrador, o EDTA P.A. (*CRQ Ltda, Diadema, Brasil*), foi adicionado às formulações de sabões líquidos experimentais com o propósito de se ligar (quelar) aos íons responsáveis pela dureza da água, como o Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , bem como às impurezas contidas nas substâncias químicas dos produtos utilizados em ambos os ensaios, diminuindo os problemas de formação de precipitados nos sabões líquidos. A concentração utilizada foi de 2% em relação à massa real do sabão (massa do óleo mais a do agente saponificador).

4.1.8 HCl

O Ácido clorídrico foi utilizado na última etapa do processamento dos sabões líquidos, com o propósito de abaixar o pH de algumas formulações de sabão líquido experimental. Foi empregado nos dois ensaios na forma de solução, com 50% de concentração (*CRQ Ltda, Diadema, Brasil*).

4.1.9 Outras substâncias

As demais substâncias utilizadas nas análises de qualidade dos sabões líquidos experimentais e comerciais apresentaram pureza analítica e também foram adquiridas no comércio de Goiânia-GO, com os recursos já citados anteriormente.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização do óleo residual de fritura

Para avaliar a qualidade do óleo de algodão residual do processo agroindustrial de fritura de batatas foram determinados os índices de acidez (% ácido oléico), de peróxido (meq.kg de óleo⁻¹) e de saponificação (mg KOH.g⁻¹) e o teor de matéria insaponificável (%), de acordo com as normas da American Oil Chemists Society (AOCS, 1990; 1993) e do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Subprodutos Agroindustriais – Labdarsa, do Setor de Engenharia de Alimentos da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás - UFG, em Goiânia, GO. O índice de saponificação do óleo residual de algodão foi utilizado no cálculo para determinação da concentração dos agentes saponificadores (bases) que foram utilizados nas formulações dos sabões líquidos experimentais. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.2 Índice de Acidez (IA)

O IA foi estimado segundo a metodologia do IAL (2008), por meio da diluição de 2 g da amostra em uma solução de éter-álcool (2:1 v/v) e titulação com NaOH 0,1 M. O volume gasto de solução na titulação indicou a porcentagem de ácidos graxos livres presentes na amostra, expresso em ácido oléico, por meio da utilização da equação 1.

$$IA(\text{ em Ácido oléico por cento, m/m}) = \frac{V \cdot f_c \cdot M \cdot 28,2}{p} \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual: IA: índice de acidez (% ácido oléico)

V: volume de solução NaOH 0,1 M gasto na titulação (mL);

f_c: fator de correção da solução de NaOH 0,1 M (f_c = 1,1908);

p: massa da amostra (g).

4.2.3 Índice de Saponificação (IS)

O IS relaciona a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama do óleo e foi estabelecido segundo o método Cd 3-25 da AOCS (1990), utilizando-se a equação 2 para o cálculo. A análise foi conduzida por meio da pesagem de 5g da amostra (óleo de algodão usado), em balão de fundo chato, diluída em 50 mL de solução alcóolica de KOH (4% m/v), e conectada a um condensador (*Fanem, modelo170/3, São Paulo, Brasil*), onde foi deixada para ferver até a completa saponificação da amostra (aproximadamente 2 h). Simultaneamente um frasco testemunha foi preparado (todos os reagentes, menos a amostra). Após o resfriamento dos balões, o condensador foi desconectado e a amostra titulada com HCl 0,5 N até o desaparecimento da coloração rosa. Utilizou-se 4 gotas do indicador fenoftaleína.

$$IS = \frac{(B - A) \cdot fc \cdot 28}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual: IS= índice de saponificação (mg KOH.g⁻¹);

A = volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume de ácido clorídrico gasto na titulação no frasco testemunha (mL);

fc = fator de correção da solução HCl 0,5 N (fc=0,9968);

m = massa da amostra (g).

4.2.4 Índice de Peróxidos (IP)

O IP foi aferido diluindo-se 5 g da amostra em 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v) e agitados até a completa dissolução. Em seguida foram adicionados 0,5 mL de uma solução saturada de iodeto de potássio, que ficou ao abrigo de luz por 1 minuto e 30 mL de água destilada ao mesmo erlenmeyer. Titulou-se então com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, até que toda a coloração amarela do meio desaparecesse, sem a adição de uma solução indicadora. Após o desaparecimento da coloração amarela, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido (1%), que serviu de indicador e continuou-se a titulação com tiosulfato de sódio 0,01N, até o desaparecimento da coloração azul escura. Realizou-se o mesmo procedimento para uma amostra branca, ou frasco testemunha (sem a amostra). A análise indicou a concentração de peróxidos em milequivalentes de oxigênio ativo (meq.kg de óleo⁻¹), contidos em um quilograma do óleo,

calculado a partir do iodo liberado do iodeto de potássio. A equação 3 foi utilizada para o cálculo, segundo método Cd3d-63, recomendado pela AOCS (1993).

$$IP = \frac{(A - B) \cdot N \cdot fc \cdot 1000}{p} \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual: IP= índice de peróxido (meq.kg de óleo⁻¹);

A= volume da solução de tiosulfato 0,01 N gasto na amostra (mL);

B= volume da solução de tiosulfato 0,01 N gasto no branco (mL);

fc= fator de correção da solução de tiosulfato 0,01 N (f=1,0788);

N= normalidade do titulante (0,01 N);

p= massa da amostra (g).

4.2.5 Matéria Insaponificável (MI)

A MI inclui as substâncias que frequentemente encontram-se dissolvidas nos óleos e gorduras, mas que não podem ser saponificadas por tratamento usual com soda, são substâncias insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes comuns de gorduras. O método analítico baseia-se na lavagem da amostra em éter de petróleo e posteriormente secagem do extrato e titulação com NaOH 0,02 M (AOCS, 1990 - Ca 6a-40), utilizando para o cálculo a equação 4. Em um balão de fundo chato de 250 mL, pesou-se 5 g da amostra, no mesmo recipiente foi adicionado 30 mL de álcool etílico 95% e 5 mL de uma solução de KOH a 50%. A solução foi deixada em refluxo por aproximadamente 2 h, até a completa saponificação da amostra. Feito isto, a amostra foi transferida, ainda quente, para um funil de separação de 250 mL, usando um total de 40 mL de álcool etílico 95%, o volume de solução do funil foi aumentado para 80 mL com a adição de água quente e fria, resultante da lavagem do balão. O balão foi lavado ainda com 5 mL de éter de petróleo, que foi transferido para o funil de separação. Após o resfriamento da solução (temperatura ambiente) adicionou-se ao funil 50 mL de éter de petróleo. Bem lentamente a solução foi agitada, para que não houvesse formação de gás no interior do funil e supitação do solvente com a amostra. Após completa homogeneização das partes, solução com a coloração clara, esta permaneceu em repouso por alguns segundos para a separação das fases. Retirou-se então a parte inferior do funil (coloração transparente) sem incluir a parte superior do funil (matéria saponificada) que foi descartada. O procedimento de lavagem com éter de petróleo foi repetido por mais cinco

vezes, usando porções de 50 mL do solvente. Ao final os extratos lavados com éter, foram lavados novamente com 25 mL de álcool etílico a 10%, no próprio funil, retirando a camada alcóolica depois da extração (parte superior). Retirado toda a fração do álcool, o extrato de éter de petróleo foi transferido para um copo de Soxlet tarado, para a evaporação do solvente no próprio extrator de gordura (*Marconi Equipamentos para Laboratório, Digimec BTC - 9090, Piracicaba, Brasil*). Após todo o solvente ter sido evaporado, a amostra foi seca em estufa a vácuo (*TECNAL, TE – 395, Piracicaba, Brasil*) a 75 °C e pressão interna de 200 mm de Hg, esfriada em dessecador e pesada. Depois da pesagem, a amostra foi diluída em 50 mL de álcool etílico 95% (neutralizado) a temperatura de 50 °C e titulada com NaOH 0,02 M, até o ponto de viragem, utilizando a fenofaleína como indicador. Um branco foi feito, sem a presença da matéria graxa. Para corrigir a massa do resíduo em ácidos graxos livres, relacionou-se que cada 1mL de NaOH 0,02 M, equivalessem a 0,0056 g de ácido oléico.

$$MI(\text{porcento } m/m) = \frac{A.(B + C).100}{M} \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual: *M.I.* = matéria insaponificável (%);

A = massa do resíduo obtido após secagem à vácuo (g);

B = massa dos ácidos graxos determinada por titulação (g);

C = massa do branco (g);

M = massa da amostra (g).

4.2.6 Perfil de Ácido Graxos

A análise de cromatografia gasosa tem como objetivo verificar o perfil de ácidos graxos individuais puros (usualmente na forma de ésteres metílicos), de amostras de origem vegetal e animal. As análises foram desenvolvidas no Centro de Pesquisa em Alimentos (CPA), da Escola de Veterinária e Zootecnia da Universidade Tecnológica Federal de Goiás.

A composição de ácidos graxos é determinada a partir da extração dos ésteres metílicos, o que auxilia no estudo de fraudes e na avaliação do conteúdo nutricional de óleos e gorduras (origem vegetal ou animal). Por meio deste método os ésteres metílicos de ácidos graxos são separados, identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa. Essa quantificação de ésteres metílicos de ácidos graxos é indicada para ácidos graxos que contenham entre 4 a 24 átomos de carbono (IAL, 2008).

- Extração dos ésteres metílicos

Os ácidos graxos presentes na amostra foram metilados, ou seja, transformados em éster metílicos, para poderem ser quantificados. Primeiramente preparou-se a solução padrão de referência, que geralmente são misturas de padrões contendo quantidades exatas conhecidas de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, monoenólicos e polienólicos e estão disponíveis comercialmente. Neste trabalho o padrão utilizado foi um éster carboxílico com 11 átomos de carbono, com 99%.

A concentração utilizada do padrão foi de 1 mg.mL^{-1} , ou seja, em cada tubo de ensaio de tampa rosqueável (1 tubo por amostra), adicionou-se $20 \text{ }\mu\text{L}$ do padrão C11, e 20 mL de hexano. Esta solução foi homogeneizada à mão e o solvente evaporado com N_2 . Em seguida, neste mesmo tubo, foi pesado 25 mg da amostra de óleo de algodão residual obtido após a fritura de batata frita (processo industrial) e acrescentado $1,5 \text{ mL}$ de solução alcóolica de NaOH ($0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$). Os tubos foram fechados com veda-rosca, tampados com a tampa e levados ao banho-maria ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) por 5 min . Este primeiro aquecimento teve como objetivo separar o glicerol dos ácidos graxos. Passado os 5 min a amostra foi resfriada em água corrente (temperatura ambiente) e acrescentados 2 mL de uma solução alcóolica a 12% de trifluoreto de boro (BF_3). Os tubos foram novamente selados com veda-rosca, tampados, e deixados em banho-maria por 30 min ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), para que ocorresse a saponificação da amostra. A amostra então foi novamente resfriada em água corrente (temperatura ambiente) e acrescentou-se 1 mL de hexano, homogeneizando-se por 30 seg em vórtex. Adicionou-se ao tubo então 5 mL de uma solução saturada de NaCl , que não foi agitada em tubo. Esperou-se alguns segundos para que ocorresse a separação de fases e então retirou-se com o auxílio de uma micropipeta o sobrenadante, que foi armazenado em frascos de $1,5 \text{ }\mu\text{L}$, denominados Vial. Repetiu-se esta extração com hexano e agitação em vórtex (30 seg), por mais uma vez, do qual o sobrenadante foi novamente separado e armazenado no mesmo Vial que do primeiro sobrenadante. O volume final dos sobrenadantes foi de aproximadamente 2 mL .

- Análise cromatográfica

Com os ácidos graxos transformados em ésteres, pode-se realizar o processo de identificação dos compostos no Cromatógrafo à gás (*Analítica, FOCUS GC, São Paulo, Brasil*). As amostras foram realizadas em duplicadas, sendo que o Cromatógrafo tem a capacidade de injetar (injeção automática) duas amostras por vez.

Para a injeção das amostras, a temperatura do injetor deve estar em $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ acima da temperatura de volatilização da amostra) e a do detector (de ionização de chamas) a

270 °C, esta temperatura deve ser pelo menos 20 °C acima da temperatura do injetor. O forno da coluna deve estar a pelo menos 240 °C, sendo que a temperatura máxima da coluna é de 250 °C, não devendo portanto, passar disto.

Os gases que permeiam a corrida são o gás nitrogênio, o hidrogênio e o ar sintético, sendo estes três utilizados pelo detector de ionização em chamas, nas proporções 1:1:10, ou seja, 30 mL.min⁻¹ de N₂; 30 mL.min⁻¹ de H₂ e 300 mL.min⁻¹ de ar sintético. O Hidrogênio além de ser utilizado pelo detector de ionização em chamas é o gás carreador da coluna (1,2 mL.min⁻¹), ou seja tem a função de carrear as amostras do injetor até a coluna até a coluna (Carbowax 30 m x 0,25 mm) de separação.

Após todas as temperaturas e pressões dos gases controlados, a amostra foi injetada (injeção automática) à um volume de 1 µL, por meio de uma microseringa. Os ésteres então foram quantificados em um tempo de 80.67 min e registrados no computador, com o auxílio do software ChromQuest 4.1. As metodologias utilizadas para a realização das análises foram as recomendadas por Crask, Bannon (1987) e Joseph; Ackman (1992).

4.3 FORMULAÇÃO DOS SABÕES LÍQUIDOS

As formulações foram divididas em dois ensaios, de acordo com o agente saponificador. No ensaio um, as formulações foram saponificadas com hidróxido de potássio (KOH) e no ensaio dois, com hidróxido de sódio (NaOH). Os ingredientes utilizados na elaboração dos sabões líquidos experimentais com KOH e NaOH estão organizados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Em ambos os ensaios, quatro formulações específicas de sabões foram elaborados, com concentrações hidrogeniônicas (pH) de 8, 10, 12 e 14, sendo processadas cinco repetições de cada formulação, ou seja, foram avaliados vinte sabões em cada ensaio.

Com exceção do HCL, NaOH ou KOH utilizados para correção do pH, os sabões apresentaram a mesma composição e a mesma concentração de todos os componentes envolvidos nas formulações. O cálculo para determinação da quantidade do agente saponificador foi calculado pela equação 2.

$$IS = \frac{(B - A).fc.28}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual: $IS =$ índice de saponificação (mg KOH.g^{-1});

$A =$ volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

$B =$ volume de ácido clorídrico gasto na titulação no frasco testemunha (mL);

$fc =$ fator de correção da solução $\text{HCl } 0,5 \text{ N}$ ($fc=0,9968$);

$m =$ massa da amostra (g).

Tabela 1. Formulação dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo de algodão residual proveniente de agroindustrial de batatas fritas e hidróxido de potássio.

Componentes	Fórmula 1 (pH 8)	Fórmula 2 (pH 10)	Fórmula 3 (pH 12)	Formula 4 (pH 14)
*Óleo residual (mL)	125	125	125	125
*Hidróxido de potássio (KOH) 87% (g)	21,25	21,25	21,25	21,25
*Água Milli-Q (mL) (para diluição da base)	40	40	40	40
Água Milli-Q (mL)	1000	1000	1000	1000
*Álcool Etílico 95°GL (mL)	84	84	84	84
KOH 25% (mL) (para correção do pH)	–	–	–	200
HCl 50% (mL) (para correção do pH)	20	15	5	–
*Uréia P.A. (g)	15	15	15	15
*EDTA P.A. (g)	3	3	3	3

*Foram realizados testes preliminares para determinação da concentração de cada componente.

OBS: Foi utilizado álcool etílico (95°GL), borrifado, para a remoção de espumas superficiais.

Tabela 2. Formulação dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo de algodão residual proveniente de agroindustrial de batatas fritas e hidróxido de sódio.

Componentes	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3	Formula 4
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
*Óleo residual (mL)	125	125	125	125
*Hidróxido de sódio (NaOH) 99% (g)	21,25	21,25	21,25	21,25
*Água Milli-Q (mL) (para diluição da base)	40	40	40	40
Água Milli-Q (mL)	1000	1000	1000	1000
*Álcool Etílico 95°GL (mL)	84	84	84	84
NaOH 25% (mL) (para correção do pH)	–	–	–	350
HCl 50% (mL) (para correção do pH)	50	15	–	–
*Uréia P.A. (g)	15	15	15	15
*EDTA P.A. (g)	3	3	3	3

*Foram realizados testes preliminares para determinação da concentração de cada componente

OBS: Foi utilizado álcool etílico (95°GL), borrifado, para a remoção de espumas superficiais.

4.3.1 Processamento dos Sabões Líquidos Experimentais

O fluxograma da figura 8 apresenta as operações realizadas na preparação dos sabões líquidos. Em ambos os ensaios, as mesmas condições de processamento foram utilizadas. Utilizou-se agitador mecânico (*Tecnal, TE – 139, Piracicaba, Brasil*), com controle da velocidade de agitação. O pH e a temperatura do processo foram monitorados de 5 em 5 min, utilizando-se um potenciômetro (*Tecnal, W3B - pH Meter, Piracicaba, Brasil*) com termômetro de haste metálica acoplado, proveniente do próprio potenciômetro, calibrado com um termômetro de mercúrio (*Incoterm, L-202/06*).

A reação de saponificação ocorreu quando a substância álcali adicionada (KOH ou NaOH) entrou em contato com os triacilglicerídeos do óleo de algodão, álcool e água. Cada agente saponificador apresentou um tempo específico para saponificar a massa e características peculiares de processamento, como tendência a solidificar ou não, porém os produtos de reação foram os mesmos, glicerol e sais de ácido graxo (sabões).

O tempo e as características do desenvolvimento da reação de saponificação foram bastante diferentes entre os dois ensaios desta pesquisa. A saponificação com KOH, por exemplo, tinha uma média de duração de aproximadamente 40 min. diferindo inclusive, entre as repetições e os tratamentos desse ensaio. Já os tratamentos saponificados com NaOH, a reação acontecia em um tempo muito menor (25 min, chegando a 7 min para algumas formulações), entretanto, assim como no ensaio 1, este tempo não foi fixo para todas as repetições e tratamentos, pois se observaram variações ao longo dos processamentos.

Os produtos que caracterizaram a reação foram sensorialmente perceptíveis para ambos, tais alterações puderam ser observadas na seguinte ordem: aumento instantâneo da temperatura e do pH da massa; modificação da coloração inicial da massa (escurecimento); formação de espuma e película superficial; liberação de odor de álcool acentuado e aumento da viscosidade. O grau de intensidade e do tempo de aparecimento de cada uma dessas características da reação de saponificação variou de acordo com o agente saponificador.

O NaOH, tinha por característica saponificar a amostra de maneira quase que instantânea, portanto todas estas características sensoriais foram produzidas em um curto período de tempo e praticamente simultaneamente. Já o KOH, por saponificar a amostra mais lentamente, todas essas características foram observadas em tempos diferentes, de maneira menos intensa. Ao final do processo de saponificação, as massas dos sabões do ensaio 1 se apresentaram bastante líquidas, já o ensaio 2, que teve forte tendência à solidificação, apresentou massas mais viscosas e menos homogêneas, relacionado com a quantidade de película superficial que passava para o interior da massa e não se solubilizava.

No ensaio um (KOH), o final da reação de saponificação, foi determinado após o abaixamento da temperatura para 27 °C. No ensaio dois (com NaOH), devido a reação de saponificação acontecer de maneira muito mais rápida e com grande tendência da massa solidificar, o término da reação foi designado após a formação de película superficial, indicando aumento acelerado da viscosidade e tendência à solidificação após este ponto. Devido às peculiaridades de cada agente saponificador, não foi possível padronizar uma variável específica, em comum (temperatura ou formação de película superficial), para o fim da reação em ambos os ensaios.

Para melhor entendimento da elaboração dos sabões líquidos experimentais, o processo foi dividido em três etapas: 1) Fase de homogeneização do óleo de algodão e do álcool etílico; 2) Reação de saponificação; 3) Adição da água e correção de pH.

A homogeneização do óleo de algodão e do álcool etílico durou 30 min e assim como todas as demais etapas aconteceu sempre sob agitação mecânica (100 rpm). Esta fase

antecedeu à saponificação, portanto, a máxima interação do óleo com o álcool foi fundamental para garantir a eficiência da fase seguinte. O processamento dos sabões experimentais foi realizado em béquer de 2.000 mL. Os volumes de álcool e de óleo foram devidamente aferidos em provetas com capacidade máxima de 100 mL. O volume da massa nesta fase do processamento foi de 180 mL em todos os tratamentos.

A etapa dois ou de saponificação da matéria graxa, está relacionada com a formação do sabão em sí. As bases (KOH/NaOH) foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, AY220, São Paulo, Brasil) e diluídas em 40 mL de água Milli-Q (medida em proveta de 100 mL). Esta solução foi adicionada ainda quente aos componentes homogeneizados na etapa anterior, com o propósito de melhorar a eficiência e rapidez da reação, já que o calor liberado (reação exotérmica) favorece a interação dos ácidos graxos com a base. Utilizou-se béquer de 250 mL (polipropileno) para a adição da solução de KOH ou de NaOH à massa. Esta etapa foi conduzida a 100 rpm de agitação e sua duração variou de 50 min (KOH) à 7 min (NaOH), de acordo com o agente saponificador utilizado. Como já relatado a quantidade de base, assim como todos os demais componentes adicionados às massas foram as mesmas para todas as formulações, a variação no tempo de saponificação está relacionada com as características do próprio agente em saponificar.

A etapa três, relacionada á adição da água e correção do pH das massas, é muito importante, pois a quantidade de água é fundamental para deixar o produto com a consistência desejada. Não existe nenhum cálculo para a quantidade de água ideal para sabões líquidos. A concentração ideal de água (1000 mL) foi confirmada por meio de testes preliminares com várias formulações, até a obtenção da viscosidade ideal. A água Milli-Q, foi adicionada lentamente às formulações dos sabões, após o término da reação de saponificação, sendo adicionada de 250 em 250 mL, em provetas de 250 mL, totalizando 1000 mL.

A adição da água de forma parcelada e lenta evitou a formação excessiva de espuma na superfície e conseqüentemente garantiu maior dissolução dos componentes da massa, além de permitir um melhor controle da viscosidade do meio. Para evitar a formação de espuma excessiva na superfície da massa, o álcool etílico (95°GL) foi borrifado à massa, com um auxílio de um borrifador. Jatos de álcool eram liberados à massa sempre que a quantidade de espuma chegasse ao ponto de recobrir a superfície.

A qualidade da água é muito importante para a qualidade final do sabão, águas muito duras (excesso Ca^{2+} ; Fe^{3+} e Mg^{2+}), como no caso de Goiânia, favorecem a precipitação de substâncias e separação de fases dos produtos, por isso, optou-se por utilizar uma água

deionizada e ao mesmo tempo esterilizada (luz UV), para garantir a homogeneização da massa e ao mesmo tempo a confiabilidade do produto em relação à sua contaminação.

Passados 5 min da adição da água Milli-Q, a uréia e o EDTA também foram adicionados, com o propósito de minimizar a ocorrências de precipitados e de separação de fases provocada pelo excesso de ácido ou base da massa (meio saturado). A uréia foi diluída em 40 de água Milli-Q e só após 10 min de homogeneização da massa a 100 rpm, o EDTA foi adicionado (diluído em 50 mL de água Milli-Q).

No ensaio com KOH o pH dos sabões líquidos experimentais foram ajustados para 8, 10 e 12 (tratamentos 1, 2 e 3) com uma solução de ácido clorídrico (50% v/v), e no ensaio com NaOH para 8 e 10 (tratamento 1 e 2) também com a mesma solução. O uso de uma pipeta tipo Pasteur permitiu a adição do ácido gota a gota, evitando assim a saturação brusca do meio e garantindo a solubilidade do ácido à massa. Já para os tratamentos (formulações de sabão) com concentração hidrogeniônica maior (pH 14), foi utilizado solução de KOH de 25% (m/v) no ensaio 1 e de NaOH de 25% (m/v) no ensaio dois. Neste caso, também foi utilizada uma pipeta tipo Pasteur para a elevação do pH (gota a gota).

A adição da solução ácida ou básica, ocorreu após 5 min da adição do EDTA, a 100 rpm de agitação. O tempo de duração da correção do pH variou de acordo com o pH dos tratamentos e do agente saponificador, como por exemplo 4 h para o pH 14 (KOH/ NaOH) e 10 min pH 12 (KOH). Ao término da correção (pH desejado para realização do delineamento experimental), a velocidade de homogeneização foi aumentada para 200 rpm, onde permaneceu por 10 min, para completa dissolução das componentes da massa.

A massa então foi envasada em frascos de polietileno de alta densidade, recobertas com filme PVC, e tampadas, onde permaneceram até a realização das análises de controle de qualidade.

O rendimento final dos sabões com KOH nos pHs de 8, 10, 12 e 14 foram de aproximadamente 1328 mL; 1323 mL; 1313 mL; 1508 mL. Para os sabões com NaOH o rendimento final do sabões foi de 1358 mL (pH 8); 1328 mL (pH10); 1308 mL (pH 12) e 1658 mL (pH 14).

Para garantir a reprodutividade das formulações e melhor entender a cinética do processo, todos os parâmetros envolvidos (temperatura do ambiente e das misturas, tempo e velocidade de agitação da massa e potencial hidrogeniônico) foram devidamente padronizados e controlados nas diferentes etapas do processo.

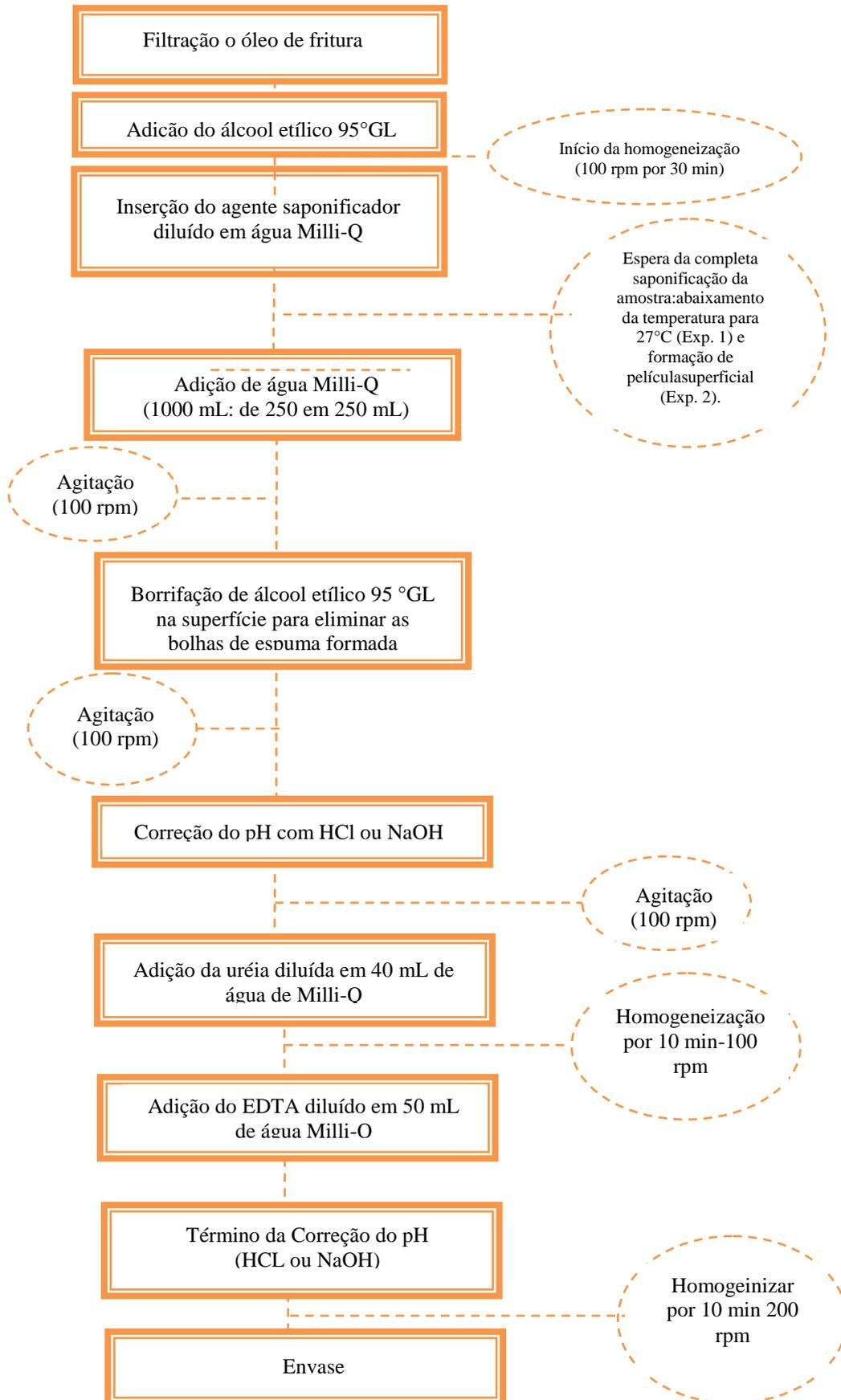


Figura 8. Fluxograma do preparo dos sabões líquidos com KOH ou NaOH.

4.3.2 Tempo e velocidade de homogeneização

Estes são parâmetros muito importantes para elaboração de sabões de qualidade, pois garantem a total dissolução de todos os componentes na massa. A mistura dos componentes foi realizada em agitador mecânico (*Tecnal, TE – 139, Piracicaba, Brasil*) com controle de velocidade (de 100 a 2.300 rpm) e capacidade máxima de 5 L. A velocidade para homogeneização estabelecida para o processamento das formulações foi de 100 rpm. Após a correção do pH, a velocidade foi elevada a 200 rpm por 10 min, para garantir a total homogeneização dos componentes da superfície com o meio. A solução ou a massa do sabão permaneceu sob agitação durante todo o processo de elaboração.

4.3.3 Temperatura

O controle da temperatura ambiente é outro fator determinante para garantir a reprodutividade do ensaio, pois oscilações de temperatura podem adiantar ou retardar a reação de saponificação, diminuindo a eficiência da reação e afetando a qualidade final do produto. Para preservar os componentes de possíveis alterações, a temperatura do ambiente, foi estabelecida em 20 °C (ar condicionado no ambiente).

Para verificar a temperatura da mistura durante o processo um termômetro com haste metalizada, acoplado com o potenciômetro foi instalado junto ao recipiente na qual foram processadas as formulações, garantindo o controle da temperatura das misturas do início ao final da produção, no período de 5 em 5 min.

4.3.4 Potencial hidrogeniônico – pH

Utilizou-se um potenciômetro com capacidade de leitura na faixa de -2 à 15 para o controle do pH das formulações. O eletrodo foi calibrado em soluções tampão de pH 4, 7 e 10 a cada nova formulação, incluindo as repetições. Assim como o medidor de temperatura, o eletrodo foi disposto no recipiente de processamento, permitindo o controle total do pH durante as diferentes fases da produção dos sabões líquidos experimentais. Todos os tratamentos e suas respectivas repetições, assim como duas marcas de sabão líquido comercial, foram submetidos à análise de controle de qualidade. As análises foram divididas em físicas, químicas e microbiológicas.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICAS

Os sabões líquidos experimentais foram caracterizados quanto à solubilidade em diferentes solventes, viscosidade em diferentes velocidades de homogeneização (torque), poder espumante em diferentes concentrações e poder de limpeza em diferentes concentrações e tipos de sujidade. As amostras foram comparadas com duas marcas de sabões líquidos comerciais, uma acessível à faixa da população de baixo poder aquisitivo e a outra mais direcionada aos consumidores de maior renda, que serviram de parâmetro para os limites mínimos e máximos de qualidade. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

As metodologias de Costa et al. (2010) e Moretto e Fett (1998, p. 109), que correspondiam as análises de poder espumante e teor de solubilidade, foram readaptadas para este estudo, com o objetivo de qualificar e interpretar melhor os resultados. A análise de poder de limpeza foi criada especificamente para este estudo, devido à falta de disponibilidade de metodologias validadas e apropriadas.

4.4.1 Solubilidade em etanol, éter de petróleo, acetona, metanol, clorofórmio e água.

As análises foram conduzidas medindo-se 5 mL de cada amostra e avaliadas quanto a sua solubilidade em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água segundo metodologia descrita por Moretto e Fett (1998, p. 109). A metodologia foi adaptada, pois se acrescentou a água como mais um dos solventes empregados. Modificou-se também a escala de solubilidade das amostras, ao invés de partes por volume, as amostras foram avaliadas quanto a sua capacidade, a cada 5mL, de se dissolver nos solventes citados (v/v). Esta análise tem como objetivo verificar o grau de polaridade das formulações, além de outras possíveis aplicações dos sabões. As alterações ocorridas na cor, turvação (leve ou forte), formação de emulsões, precipitados e outras possíveis ocorrências foram anotados. O resultado foi expresso de acordo com a solubilidade do produto no solvente utilizado (mL do solvente/ 5 mL do sabão), como indicado na tabela 3. O protocolo experimental deste método está descrito detalhadamente no apêndice A.

Tabela 3. Grau de solubilidade do sabão

Grau de solubilidade	Volume do solvente (mL) para dissolver a amostra
Muito rapidamente solúvel	1
Rapidamente solúvel	5 (1:1)
Solúvel	10 (1:2)
Limitadamente solúvel	15 (1:3)
Praticamente insolúvel	30 (1:6)

Fonte: Moretto e Fett (1998, p. 109), adaptado.

Optou-se por utilizar 5 mL dos sabões, por ser uma quantidade mais representativa da amostra, já que usualmente se adiciona aproximadamente esta quantidade durante as etapas de limpeza, além de facilitar a visualização da solubilidade após adicionado os solventes.

4.4.2 Viscosidade

Para avaliar a viscosidade dos sabões líquidos experimentais, utilizou-se viscosímetro (*Brookfield, DV-I, Jarinu, São Paulo*). Devido à diferença de viscosidade entre os tratamentos, foi necessário utilizar *spindles* variados (S64; S62 e S61) entre as amostras, como por exemplo, para os sabões líquidos de KOH com pH 8 e 14 utilizou-se o *spindle* S64, já para os sabões de pH 10 e 12 do mesmo ensaio, foi necessário a troca do *spindle* para o S61. Como estas últimas amostras apresentaram uma viscosidade menor que a anteriores, foi necessário utilizar um *spindle* com uma área de contato maior, para que o equipamento pudesse gerar a unidade de medida avaliada (cP). Para as formulações do ensaio dois, houve modificação do *spindle* entre as próprias repetições de um mesmo tratamento, devido à maior variação da viscosidade, fato provavelmente relacionado à maior dificuldade de padronização das formulações com este agente saponificador. Para o pH 8 do ensaio dos sabões com NaOH, as repetições 1, 3 4 e 5 utilizaram *spindles* S64, enquanto que a repetição 2 por estar mais líquida que as demais, teve que ser utilizado o *spindle*S62. O sabão de pH 10 apresentou amostras mais homogêneas, resultando na utilização de um único *spindle* (S64), o mesmo não aconteceu com as repetições do pH 12, que iniciou com *spindle* S64 (repetições 1, 3 e 4), e acabou com o S62 (repetições 2 e 5). As formulações de pH 14, também não variaram a ponto de ter que trocar o dispositivo do viscosímetro, para todas as repetições utilizou-se *spindle*S64.

A cada 60 segundos os dados de viscosidade (cP) dos fluídos e do torque (%) necessário para girar o spindle foram anotados. Para verificar o comportamento da viscosidade dos sabões, realizou-se uma curva, utilizando dez pontos de velocidade de rotação crescente (0,5; 1; 2; 2,5; 4; 5; 10; 20; 50 e 100 rpm). A análise foi conduzida de acordo com as recomendações do fabricante do viscosímetro (*Brookfield Engineering Laboratories, INC, Middleboro, EUA*).

4.4.3 Poder Espumante

Neste estudo, a metodologia de Costa et al. (2010), utilizada para poder de detergência de sabões, foi adaptada, utilizando soluções de concentrações variadas de sabão e não mais uma de concentração única e indefinida. Para a agitação das amostras optou-se por trocar o agitador magnético pelo vórtex, possibilitando maior visibilidade da espuma nos tubos. Outra modificação foi a inclusão do tempo de estabilidade das espumas formadas após a etapa de agitação na metodologia.

Para a verificação do poder espumante dos sabões líquidos foram elaboradas três soluções aquosas com diferentes concentrações dos sabões líquidos experimentais (5, 25 e 45%). As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL (completadas com água destilada) e logo transferidas para frascos de vidro âmbar. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 15 mL de cada uma das soluções estabelecidas e transferiu-se para tubos digestores (tubos utilizados em análise de proteínas), que permaneceram sob agitação por 2 min, em vórtex (*Biomixer, QL – 901, Ribeirão Preto, Brasil*), para verificar a capacidade da solução de formar espuma. A quantidade de espuma formada, em milímetros, foi anotada logo após o término da agitação e após 5 min, com o objetivo de verificar a estabilidade da espuma. Também foram utilizadas três dimensões específicas (Figura 2) para a determinação do tamanho das bolhas (grande, média e pequena). Utilizou-se um sabão líquido comercial para a determinação dos padrões utilizados para as dimensões das bolhas. Outras observações também foram caracterizadas segundo a tabela 4. A figura 2 apresenta um detalhe do tamanho das bolhas, logo após a o período de agitação. O protocolo experimental deste método esta descrito detalhadamente no apêndice D.

Tabela 4. Poder espumante das formulações de sabões líquidos

Critério de Avaliação	Especificações
*Altura da espuma	(mm)
*Espuma após 5 min. de formação	1 - Mesmo volume; 2 - Metade do volume; 3 – Ausência de bolhas;
*Características das bolhas formadas	1 - Grandes; 2 - Médias; 3- Pequenas;

*Comparação com duas marcas de sabões líquidos comerciais.

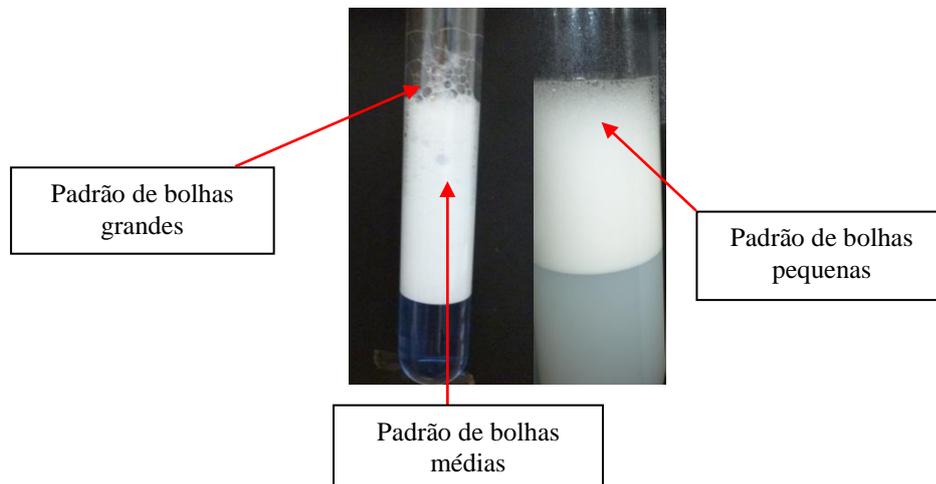


Figura 9. Modelos padrões de bolhas grandes, médias e pequenas, para análise de poder espumante dos sabões líquidos.

4.4.4 Poder de limpeza dos sabões

Devido à dificuldade de se encontrar metodologias específicas para quantificar a capacidade dos sabões de limpar, optou-se pela criação deste método de análise. Lembrando que esta é apenas uma maneira empírica de quantificação e não uma simulação real dos processos de limpeza. Para avaliar a capacidade dos sabões líquidos de limpar, optou-se por utilizar duas superfícies sujas específicas: 1) oleosa e protéica e 2) protéica. O leite integral e o desnatado caracterizaram esses dois tipos de sujidade, respectivamente, sendo evaporados

em banho-maria e secos em estufa a 105 °C. Concentrações de 5%, 25% e 45% dos sabões, foram empregadas na limpeza por imersão e agitação das superfícies.

Em um béquer de vidro previamente tarado de capacidade máxima de 100 mL, pesou-se 2 g de leite integral ou desnatado. A amostra foi evaporada em banho-maria por 1 h e posteriormente, seca em estufa com circulação de ar (*Olidef, CZ, Ribeirão Preto, Brasil*), a 105 °C por 30 min. Esse procedimento garantiu uma maior padronização da secagem dos resíduos, além de conferir a incrustação da sujidade na parte inferior do béquer, caracterizando uma sujidade com caráter “difícil de limpar” (Figura 3).

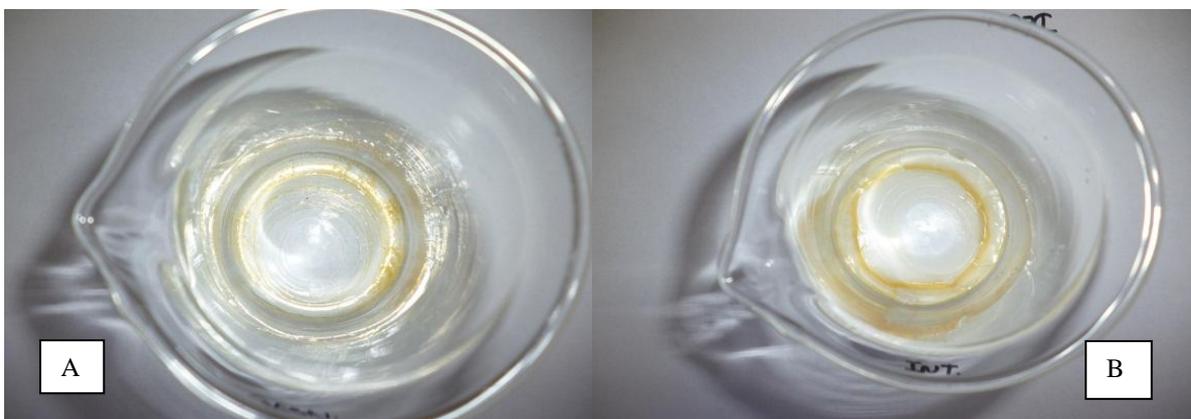


Figura 10. Leite desnatado (A), utilizado como sujidade de caráter protéico; leite integral (B), sujidade de caráter protéico e oleoso. Ambos foram utilizados na análise de poder de limpeza dos sabões líquidos experimentais e comerciais.

Após a secagem, a amostra foi mantida em dissecador por 30 min e em seguida pesada, obteve-se então a massa seca da sujidade. Uma alíquota de 10 mL da solução de sabão, de concentração definida (5%, 25% e 45%) foi transferida para o béquer contendo a sujidade seca, que foi mantido em agitação mecânica, em agitador magnético (*Qimilab Aparelhos Científicos Ltda, Q-261, Diadema, Brasil*) (velocidade 5) por 10 min. Após os 10 min, a agitação foi interrompida e, o sabão do interior do béquer descartado, em seguida iniciou-se o processo de enxágue. Para tal, 10 mL de água destilada foram transferidos para o interior do béquer e a agitação foi novamente programada na mesma condição (10 min em velocidade 5). Passado esse período, a água foi descartada e o recipiente voltou para estufa com circulação de ar por mais 30 min, para garantir que toda a água do processo de enxágue fosse evaporada e somente o resíduo alimentício remanescente da lavagem pudesse ser quantificado. A secagem em estufa a 105 °C correspondeu a penúltima etapa da análise. O béquer lavado e seco, retirado da estufa, foi transferido para dissecador, onde permaneceu por

mais 30 min e só então foi realizada a pesagem final, que caracterizou a massa do béquer limpo mais a da sujidade remanescente. A partir dos dados do béquer com o resíduo seco e do béquer passado pelo processo de lavagem e seco em estufa, realizou-se o cálculo do percentual de remoção de sujidade ou poder de limpeza dos sabões líquidos experimentais e comerciais (Equação 6). O mesmo procedimento de limpeza foi adotado para um controle negativo com água, ou seja, utilizando apenas a água durante as etapas de higienização.

$$\% \text{ de limpeza} = \frac{\text{Pesodoresíduoseco} - \text{Pesodoresíduoresultantedoprocessodelavagem}}{\text{Pesodoresíduoseco}} * 100 \quad (\text{Equação 5})$$

4. 5 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Entre as propriedades químicas dos sabões, foram avaliadas a alcalinidade livre (p/p em hidróxido de sódio) ou acidez livre (p/p em ácido oléico) e o potencial hidrogeniônico das amostras dos sabões líquidos experimentais e comerciais. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.5.1 Determinação da Alcalinidade Livre e da Acidez livre

A alcalinidade e a acidez foram determinadas por reação de neutralização, segundo os métodos recomendados pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) e AOAC (2000), adaptados, em relação à quantidade de álcool utilizado para diluir as amostras, que foi de 50 mL neste estudo ao invés de 200 mL como recomendado no método, já que 50 mL do solvente foi suficiente para a diluição da amostra.

- Alcalinidade Livre

Pesou-se 5 g da amostra em um béquer de vidro de 200 mL. À parte, neutralizou-se cerca de 50 mL de etanol (95%) com hidróxido de sódio 0,1 N, usando quatro gotas de fenolftaleína como indicador. Para os sabões líquidos experimentais de coloração rosada, titulou-se com solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1 N até o descoramento da solução. A equação 7 permitiu o cálculo da alcalinidade livre.

$$C = \frac{V \cdot fc \cdot 0,004 \cdot 100}{m} \quad (\text{Equação 6})$$

Na qual: C = teor (p/p) de alcalinidade livre (em hidróxido de sódio);

V = volume do titulante gasto na amostra (mL);

f = fator de correção do titulante (0,9925);

m = massa da amostra (g).

- Acidez livre

Os sabões líquidos experimentais de coloração incolor obtiveram ausência alcalinidade livre, e presença de acidez livre em ácido oléico. Nesse caso, titulou-se com solução volumétrica de hidróxido de sódio 0,1N até atingir a coloração rosa e utilizou-se para o cálculo a equação 8.

$$C = \frac{V \cdot fc \cdot 0,028245 \cdot 100}{m} \quad (\text{Equação 7})$$

Na qual: C = teor (p/p) de acidez livre (em ácido oléico);

V = volume do titulante gasto na amostra (mL);

fc = fator de correção do titulante (fc=1,035);

m = massa da amostra (g).

4.5.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

As análises foram conduzidas de acordo com metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando-se solução aquosa com 10% de concentração de sabão e potenciômetro calibrado (*Technal, W3B PH Meter, Piracicaba, Brasil*), calibrado com solução tampão pH 4, 7 e 10.

4.6 EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO NO PROCESSAMENTO DOS SABÕES LÍQUIDOS

4.6.1 Equipamentos de proteção individual (EPI)

Durante o processamento dos sabões líquidos alguns procedimentos de segurança foram adotados com o propósito de preservar a saúde dos manipuladores. O uso de máscaras, aventais e óculos de proteção, foram indispensáveis no processamento dos sabões. Todas as soluções ácidas e básicas (HCl; KOH, NaOH), utilizadas na etapa de correção do pH, bem como nas demais análises, foram preparadas em capelas e por apenas um único manipulador, do qual apresentava domínio das técnicas laboratoriais. O uso de produtos corrosivos (KOH/NaOH) para saponificar a matéria graxa e formar os sais carboxílicos, requer muito cuidado no manuseio, portanto, apenas pessoas preparadas e com experiência em laboratório realizavam esta função, utilizando sempre máscaras, aventais, óculos de proteção e luvas (este item foi empregado apenas para a etapa de saponificação, pois o manipulador apresentava contato direto com a solução básica e a massa do sabão).

4.7 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DOS SABÕES

Considerando-se que um dos objetivos deste estudo foi avaliar as propriedades antimicrobianas de sabões líquidos naturais para uso industrial, os microrganismos utilizados foram *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, pois estes são os microrganismos que a legislação brasileira (Portaria nº 15, de 23 de agosto de 1988), recomenda para avaliar a ação antimicrobiana de desinfetantes utilizados na indústria alimentícia (BRASIL, 1988, NBR ISSO/ IEC 17025, 2007). A triagem da atividade antimicrobiana dos sabões líquidos foi realizada pelo teste de Concentração Inibitória Mínima (CIM), conforme recomendado pelo NCCLS (2003). Para a CIM, utilizou-se a técnica de micro diluição em caldo, realizados em endorfes estéreis, seguindo uma diluição seriada (Figura 4).

Na coluna 1 (endorfes das linhas A, B, D, E e G), foram pipetadas com 0,200 mL de uma solução composta por 1mL de sabão líquido, misturados a 1 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO) e 9 mL de *Brain Heart Infusion* (BHI), enquanto que nos endorfes das linhas C e F, foi pipetada a mesma solução, excluído o sabão, como prova positiva. Utilizando uma micropipeta retirou-se 0,100 mL da solução da coluna 1 e diluiu-se na coluna 2, repetindo o

mesmo procedimento (microdiluição) até a coluna 11, obtendo concentrações decrescentes dos sabões ($0,090 \mu\text{g.mL}^{-1}$, na linha 1, à $0,00002 \mu\text{g.mL}^{-1}$, na linha 11) e deixando a coluna 12 sem amostra, para controle do meio (Figura 4).

mg/mL	0,090	0,045	0,022	0,011	0,005	0,002	0,001	0,0007	0,0003	0,0001	0,00005	0,00002
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Figura 11. Diluição seriada do teste CIM.

Foram preparados inóculos de *E. coli* e de *S. aureus* a partir de cultivo em ágar nutriente, de onde foi retirada uma colônia, com auxílio de uma alça de platina, que foi diluída em 3 mL de solução salina até obtenção de uma turvação equivalente a 0,5 da escala de Mac Farland. Em seguida, 0,5 mL desta solução foi diluída em 4,5 mL de solução salina estéril (NaCl 0,85%), para obtenção de 10^7 UFC.mL^{-1} .

O inóculo de *E. coli* foi pipetado (0,005 mL) nas linhas A, B e C enquanto o de *S. aureus* nas linhas D, E e F, sempre da coluna com menor concentração de amostra para a de maior. Não foi adicionado inóculo na linha G, pois esta serviu para controle negativo. Em seguida, incubaram-se os endorfees a $36 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 20 h e após este tempo adicionou-se 0,020 mL de trifeniltetrazólio-2,3,4 cloreto (TTC) a 0,5% e incubaram-se os tubos por mais 1 h, quando foi realizada a leitura. O orifício de menor concentração inibitória mínima foi aquele onde não foi observada a coloração vermelha, indicando a maior diluição do sabão capaz de impedir o crescimento microbiano.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram utilizados dois delineamentos inteiramente ao acaso, um para os sabões naturais líquidos formulados com agente saponificador KOH e outro com NaOH. Cada delineamento foi composto de quatro tratamentos ou sabões líquidos com pH final de 8, 10, 12 e 14, em cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais. Os dados quantitativos relativos à qualidade dos sabões foram avaliados por análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste Tukey a 5% de probabilidade de erro, utilizando-se o aplicativo Statistica (2007), sendo que para a análise de alcalinidade e acidez livre, foi necessário realizar o Teste F, devido as respostas dos tratamentos apresentarem diferença. Os dados qualitativos foram avaliados por meio de estatística descritiva, com a construção de gráficos de coluna, com auxílio do aplicativo Excell (2010). Os dados obtidos também foram comparados com os de dois detergentes líquidos comerciais (sintéticos) disponíveis em Goiânia, devido à falta de produto similar (natural) no mercado brasileiro. Para acompanhamento das etapas da produção dos sabões foram avaliados o pH e a temperatura em função do tempo. Para tanto, foi utilizada a análise de regressão, sendo elaborados modelos matemáticos lineares, quadráticos e gráficos, por meio do aplicativo Excell (2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MATÉRIA-PRIMA

A Tabela 5 apresenta algumas características do óleo de algodão residual, proveniente de fritura na linha de processamento de batata frita, utilizado nas formulações dos sabões líquidos experimentais e o padrão para óleo de algodão para uso alimentício da Anvisa (BRASIL, 1999).

Tabela 5. Caracterização química do óleo de algodão residual utilizado no processamento de batata frita e os padrões da Anvisa para óleo de algodão novo e óleos de fritura.

Análise	Óleo de Algodão utilizado em processo de fritura	Óleo de Algodão novo (BRASIL, 1999)	Óleos de fritura (BRASIL, 2004)
Índice de Acidez (% em ácido oléico)	0,72 ± 0,09	0,3	0,9*
Índice de Peróxido (meq/kg)	6,26 ± 0,04	Máximo 10	-
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	185,50 ± 4,79	189 – 198	-
Matéria Insaponificável (%)	2,19 ± 0,36	Máximo 1,5	-

*A legislação em vigor (BRASIL, 2004), só estabelece valores para compostos polares (não superior a 25%) e ácido linolênico (não superior a 2%), para o descarte de óleos vegetais no geral. Sendo que a temperatura de fritura não deve ultrapassar os 180°C.

Em relação à acidez, observou-se um aumento de 140% no valor percentual de ácido oléico no óleo de algodão residual em relação ao padrão para o produto novo. Entretanto, este índice ficou abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira (Tabela 5), indicando que o processo de fritura foi interrompido antes que o óleo atingisse seu valor limite para a

acidez. Este fato pode estar associado à natureza da matéria graxa e às condições de fritura. No controle de qualidade da indústria de batata frita, o índice de acidez é o principal fator considerado para a interrupção do processo e substituição de todo o óleo da fritadeira. Esse óleo é armazenado, gerando o resíduo em questão.

As altas temperaturas utilizadas nos processos de frituras (maior que 180 °C), favoreceram as reações hidrolíticas, caracterizadas pelas trocas de umidade do alimento com o óleo e aumento do conteúdo de ácidos graxos livres, com consequente aumento do índice de acidez. O processo térmico aumenta o número de radicais livres, desencadeando uma série de reações químicas degradativas (hidrólise, oxidação e polimerização), que irão tornar este produto impróprio para o consumo humano (SANIBAL, 2002; CORSINI, JORGE, 2008).

A elevação da acidez em óleos vegetais, provocada pelo processo de fritura, causa transformações bastante negativas para a qualidade do óleo, devido à catalisação das reações intermoleculares entre os triacilgliceróis (COMBE; ROSSIGNOL-CASTERA, 2010). No processo de fabricação de sabão, a acidez elevada do óleo influencia diretamente na reação de saponificação, pois interfere no pH do meio e consequentemente exige maior quantidade de base para sua neutralização e início da reação.

Comparando-se o padrão brasileiro para teores de ácidos graxos livres máximos (0,9% de ácido oléico) em óleos vegetais usados, com o de outros países, podemos dizer que o Brasil preferiu adotar valores mínimos. Na Austrália, Bélgica, Japão e Finlândia o valor máximo para o teor de ácidos graxos livres é de 2,5%, enquanto que na Holanda o valor sobe para 4,5% e nos Estados Unidos fica em 1%. Na França e Bélgica não se permite utilizar óleos para fritura ou outro fim alimentício com mais de 2% de ácido linolênico (FIRESTONE; STIER; BLUMENTHAL, 1991).

Pode-se perceber que os resultados encontrados para os índices de peróxido e de saponificação foram próximos ou abaixo dos valores determinados pela legislação brasileira para óleo de algodão novo (Tabela 1), sendo que a legislação brasileira não determina limites para este índice em óleos usados. A baixa degradação do óleo de algodão pode estar relacionada com os procedimentos adotados e com o nível de exigência estabelecido para o controle de qualidade pela indústria alimentícia durante a fritura das batatas fritas. O uso de fritadeiras elétricas, por exemplo, auxilia no controle da temperatura durante todo o processo de cocção, evitando longas exposições do alimento ao óleo, bem como, diminui a quantidade de produtos de degradação, como os hidroperóxidos e peróxidos.

Sabe-se que a variação do grau de oxidação de um óleo de fritura pode ser determinada por diversas maneiras, dentre elas, pelos seus produtos primários de oxidação,

conhecidos como hidroperóxidos e posteriormente peróxidos. A análise de índice de peróxido é capaz de identificar, em milimoles, a quantidade de oxigênio ativo por quilograma da matéria graxa. Alguns autores contestam que o índice de peróxido em um óleo, deve ser medido logo nos primeiros estágios do processo oxidativo, devido à grande variação dos níveis de peróxidos (formação/ degradação), ao longo do tempo, o que significa, de que não necessariamente um nível baixo de peróxidos garanta uma boa estabilidade oxidativa do óleo, mas sim, um sinônimo de alteração prolongada, já que os peróxidos são instáveis e se decompõem a temperatura de fritura (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999; BERSSET, CUVELIER, 1996; SULIEMAN et al., 2006).

É importante ressaltar, que o processo oxidativo dos ácidos graxos não ocorre somente em temperaturas elevadas. A autooxidação, por exemplo, apresenta o mesmo mecanismo químico da oxidação térmica, porém ocorre a temperaturas de 25°C, a diferença entre os processos oxidativos, é que a 190 °C (temperatura de fritura), os compostos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) são rapidamente degradados em compostos secundários e terciários, como aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois (WARNER, 2002; CHOE, MIN, 2007). O teor destes produtos varia conforme o alimento, a qualidade do óleo e as condições de fritura.

Apesar dos limites estabelecidos por cada país, para o descarte de óleos e gorduras, a ingestão prolongada e contínua de ácidos graxos oxidados, ácidos graxos trans e compostos polares, que são alguns dos principais compostos formados em óleos de fritura, são questões de crescentes preocupações e estudos publicados todos os anos. Além de interferir na qualidade do produto, estes componentes são prejudiciais à saúde humana, podendo provocar uma série de alterações patológicas como, câncer, doenças coronarianas, devido ao aumento do colesterol (LDL), retardo do crescimento, doenças de fígado e rins entre outras a quem consumir (GANBI, 2011).

A escolha do óleo de fritura, ou seja, com determinada composição em ácidos graxos, é muito importante para prevenir ou minimizar a formação de tais compostos a altas temperaturas. Embora a formação de novos compostos seja inevitável nos processos de fritura, o grau de instauração do óleo, especialmente a quantidade de ácidos graxos polinsaturados, é fundamental para determinar a velocidade e o grau de degradação, além da tendência à polimerização deste óleo (MARMESAT et al., 2012). Por esta razão, as indústrias de batata frita utilizam o óleo de algodão no processo de fritura, pois este possui um perfil de ácidos graxos mais adequado para esta operação unitária, pois é mais saturado que a maioria dos óleos disponíveis no mercado e com maior relação custo/benefício.

Nos processos de fritura, há uma simultânea transferência de calor e massa entre o óleo e o alimento. A troca de umidade do alimento para o óleo, em consequência, absorção do óleo pelo alimento, causam alterações no teor de umidade das partes envolvidas, sendo que o tempo, a temperatura de fritura, bem como a porosidade e o teor de umidade do alimento, influenciam nessa maior ou menor troca de umidade (DEBNATH et al., 2012). O aumento do teor de umidade do óleo, portanto, varia em relação ao alimento utilizado no processo e o número de ciclos de fritura. Aumento da viscosidade do óleo nos processos de fritura, por exemplo, está relacionado com o aumento de compostos polares no meio, resultantes das reações de polimerização (BOUCHON, AGUILERA, PYLE, 2003; MOYANO, PEDRESCHI, 2006).

O óleo de algodão analisado apresentou baixos teores de ácidos graxos oxidados, 37% menos que o limite máximo definido para o óleo de algodão novo (Tabela 1). Esse valor está proporcionalmente ligado ao índice de acidez (ácidos graxos livres), que por sua vez, influenciará no índice de saponificação da matéria graxa. Para o processo de fabricação de sabões, tanto em escala laboratorial quanto industrial, a determinação destes índices auxiliam na padronização das formulações, além de garantir a eficiência da reação de saponificação, que resultará na elaboração de um sabão de qualidade.

A matéria graxa residual, apresentou um teor de $185,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ (Tabela 1), seguindo o regulamento técnico fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, o índice de saponificação do óleo de algodão varia entre de 189 e 198 (BRASIL, 1999). Comparando esses valores com o índice encontrado para o óleo de algodão após ser utilizado no processo de fritura, observa-se que este valor está abaixo do encontrado. Provavelmente devido aos efeitos da fritura sobre a estrutura do óleo, como quebra e diminuição do comprimento das cadeias dos ácidos graxos componentes dos triacilglicerídios, com complexação e polimerização com outros componentes, diminuindo o índice de saponificação. Pois, o índice de saponificação está associado ao peso molecular médio, de todos os ácidos graxos que compõe o óleo, sendo representado, pela quantidade em gramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de óleo (KIM et al., 2010). Por outro lado, cada óleo vegetal apresenta um valor específico para esta variável, que é dependente das características genéticas (cultivar), condições climáticas, de cultivo e de colheita, entre outras.

Em geral, os óleos vegetais apresentam um teor de 0,5-2,5% de matéria insaponificável, embora já se tenha observado quantidades maiores, como de 5-6% (FARHOOSH, TAVASSOLI-KAFRANI, 2010). A quantidade de matéria insaponificável encontrado para o óleo de algodão foi 46% maior que o padrão estabelecido para óleo de

algodão novo pela legislação brasileira (Tabela 5). A fração insaponificável é constituída por hidrocarbonetos, terpenos, álcoois, esteróis, tocoferóis entre outros compostos fenólicos. Estes últimos componentes citados de certa forma apresentam ação antioxidante e retardam a degradação dos ácidos graxos (GOPALA et al., 2003; FARHOOSH, TAVASSOLI-KAFRANI, SHARIF, 2010).

A determinação do índice de saponificação foi muito importante para o desenvolvimento das formulações de sabão, pois a partir do valor encontrado para este índice, calculou-se o teor de hidróxido de potássio e de sódio, necessário para neutralizar a quantidade específica do óleo de algodão adicionado às formulações, garantindo a eficiência da reação de saponificação. Parâmetros como, o índice de saponificação, matérias insaponificáveis, índice de peróxido devem estar baseados no mais recente informe técnico liberado pela Anvisa, para a utilização e descarte de óleos/ gorduras de fritura, da Anvisa (BRASIL, 2004). Internacionalmente muitos países adotaram os parâmetros da German Society for Fat Research (DGF), para o descarte deste resíduo.

A Tabela 6 apresenta o perfil dos ácidos graxos encontrados no óleo de algodão residual, quantificados por cromatografia gasosa. De acordo com a tabela, o óleo de algodão apresentou um total de 14 ácidos graxos, sendo 1 deles não identificado (0,21%), 5 saturados (28,2%) e 8 insaturados (71,51%), totalizando 100% de ácidos graxos.

Dentre os ácidos graxos insaturados encontrados, destacou-se o ácido linoléico (C18:2 ligação CIS, ômega 6 – N6) e o oléico (C18:1, ligação CIS, ômega 9 - N9). Em relação aos saturados, o ácido palmítico (C16:0), foi o ácido graxo de maior proporção. A amostra apresentou ainda um ácido graxo não identificado (AG NI), devido ao padrão utilizado não conter este ácido específico para identificação.

Tabela 6. Ácidos graxos encontrados no óleo de algodão residual após o descarte em indústria de batata frita, valores médios e desvio-padrão.

Ácido Graxo	Óleo de Algodão (%)	Desvio-padrão (+/-)
C14:0	0,78	0,07
C16:0	24,3	0,13
C16:1 N-7	0,38	0,07
C18:0	2,81	0,01
C18:1 C6	0,06	0,09
C18:1 C N-9	16,98	0,01
C18:1 C11N-7	0,42	0,6
C18:2 TN-6	0,28	0,33
C18:2 C N6	53,08	0,01
AG NI	0,25	0,28
C20:0	0,23	0,03
C18:3 N3	0,07	0,09
C18:3 N-6	0,24	0,15
C22:0	0,12	0,00
TOTAL	100	

Como já relatado, durante o processo de fritura por imersão, os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas. Eles podem hidrolisar, formando ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou oxidar, formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas. Ainda podem decompor-se em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol, e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos. O nível de alteração depende, sobretudo, das características do alimento, da absorção de ar e da temperatura utilizada e, como consequência, a degradação será tanto maior quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo ou gordura e quanto maior sua insaturação (TAKEOKA et al., 1997; SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

Pode-se verificar, que o processamento térmico causou quebra nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, resultando na formação de alguns ácidos graxos saturados,

quando os resultados obtidos são confrontados com os do Quadro 4. Corsini et al. (2008) verificaram um aumento da porcentagem de ácidos graxos saturados e diminuição dos ácidos graxos polinsaturados, em óleos utilizados em frituras.

Quadro 4. Perfil de Ácidos Graxos de alguns óleos vegetais

Óleos vegetais	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Soja	2,3-13,3	2,4-6	17,7-30,8	49-57,1	2-10,5
Canola	1,5-6	1-2,5	52-66,9	16,1-31	6,4-14,1
Girassol	3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74	-
Algodão	21,4-26,4	2,1-5	14,7-21,7	46,7-58,2	-

Adaptado: KNOTHE et al., 2006

Warner et al (1997) analisando o efeito da composição dos ácidos graxos em óleos de algodão e girassol com alto teor de ácido oléico em frituras de batatas *chips* e palito, observaram que a deterioração dos óleos usados para a fritura de batatas *chips* foi bem menor que a dos óleos usados na fritura de batatas tipo palito, o que pode estar relacionado com a grande reposição de óleo na fritura de batata *chips* e também a pela quantidade maior de água liberada nas batatas tipo palito. Na indústria onde o óleo residual foi coletado, existe a produção de batata chips e palha, que ainda libera mais água de que palito, possibilitando maior grau de deterioração do óleo residual. Portanto, o controle de qualidade da indústria é rigoroso, para evitar a perda de qualidade da batata frita.

De acordo com DZIEZAK (1989), o ácido oléico é o mais comum dos ácidos graxos monoinsaturados e, está presente nos principais óleos vegetais comercializados, como o de algodão, girassol, milho, soja etc. Entretanto, o ácido graxo insaturado linoléico (ácido graxo polinsaturado) é o principal componente dos óleos vegetais de soja, algodão e girassol, podendo corresponder a 57%, 58% e 74% deste ácido em suas composições (KNOTHE et al., 2006). Com relação ao ácido graxo polinsaturado linolênico, pode-se dizer que é encontrado em quantidade apreciáveis em sementes oleaginosas, como soja, milho, canola (KARVALAKIS; ANASTOPOULOS; STOURNAS, 2011; KNOTHE et al., 2006), portanto,

com valores quase que inexpressivos para o óleo de algodão. O que esta de acordo com o perfil de ácidos graxos obtidos neste estudo para o óleo de algodão.

O óleo de soja, por exemplo, por apresentar grande quantidade de ácidos graxos polinsaturados, como o linoléico e linolênico, apresenta grande propensão à oxidação e degradação quando utilizado em processos de fritura, portanto a estabilidade térmica dos óleos vegetais é influenciada pelo grau de instauração da matéria graxa (KANAVOURAS; CERT; HERNANDEZ, 2005). O óleo de algodão, comercial, apresenta teores desejáveis de ácido oléico (monoinsaturado), baixos de linoléico (polinsaturado) e praticamente ausente de ácido linolênico (polinsaturado), tornando-se indicado para os processos de fritura, devido sua maior estabilidade oxidativa, em função dos níveis adequados desses ácidos graxos (Quadro 4).

A respeito da estabilidade térmica dos óleos vegetais, sabe-se que o grau de insaturação de um óleo exerce grande influência sobre a reatividade dos ácidos graxos, como afirma Kanavouras; Cert; Hernandez (2005). Os óleos vegetais apresentam altos índices de ácidos graxos insaturados e polinsaturados, portanto, são mais susceptíveis às oxidações. Observa-se na tabela 2, que o óleo de algodão, comercial, apresenta teores desejáveis de ácido oleico e linoléico e praticamente ausente de ácido linolênico, tornando-se indicado para os processos de fritura, devido sua maior estabilidade oxidativa, em função dos níveis adequados desses ácidos graxos. ARAIN et al. (2009) confirmou esta maior estabilidade oxidativa do óleo de algodão, quando comparado com dois óleos convencionais.

De acordo com Jorge et al.(2005), óleo de algodão, apresenta cerca de 0,2% de ácido linolênico, se comparado à outro óleos vegetais, como o de girassol (0,15%), milho (0,70%), soja (4,52 - 6,8%), palma (0,4%), canola (7,29%), gergelim (0,36%), arroz (1,10%) e oleína de palma (0,3%), podemos verificar a diferença da capacidade oxidativa de cada um e, determinar que o óleos de canola e soja, são inadequados para os processos de fritura (MACHADO, GARCIA, ABRANTES, 2008; FARHOOSH; KENARI, 2009).

O ácido linolênico (poli-insaturado) apresenta três duplas ligações, portanto, é mais propenso à oxidação, a taxa de oxidação é de 100 para o ácido oléico, 1.200 para o ácido linoléico e de 2.500 para o ácido linolênico, portanto, com o decorrer do processo de fritura, os óleos são degradados e compostos polares são formados, reduzindo os níveis de todos os ácidos graxos insaturados (linolênico, linoléico, oléico) (GUPTA, 2005; MACHADO et al. 2007; SANIBAL, MANCINI FILHO, 2004).

O processo de fritura é difícil de ser controlado até mesmo em escala laboratorial, devido à quantidade de fatores que podem interferir na decomposição dos ácidos graxos do

óleo de fritura. O tipo do alimento a ser frito, o tempo e a temperatura do processo, a escolha da fritadeira (convencional ou elétrica) e a qualidade dos óleos utilizados, são alguns interferentes (CHOE; MIN, 2007). Devido a estes fatores, um mesmo tipo de óleo aplicado em um processo de fritura, pode apresentar características físico-químicas bem diferentes.

A presença de ácidos gordos trans (AGT) em óleos vegetais podem estar relacionado a duas condições específicas, como o processo de hidrogenação, onde a utilização parcial do hidrogênio aumenta o ponto de fusão do produto, gerando ácidos graxos trans-octadecenóico e isômeros geométricos (principalmente ácido elaidico, C 18:1 n-9 trans). Como segunda possibilidade, tem-se o tratamento térmico, que leva à formação de isômeros, de ácido linoleico e linolênico na forma trans (VIGNERON et al., 2006). O óleo de algodão residual apresentou 0,28% de ácidos graxos trans (C18:2 T – N6), ressaltando as boas condições em que este óleo se encontrava (baixas concentrações de ácidos graxos saturados e de ácidos trans), proveniente de um tratamento com ótimas condições de controle (temperatura e tempo de exposição do alimento ao óleo).

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS SABÕES

5.2.1 Solubilidade dos sabões líquidos em água, acetona, metanol, etanol, éter de petróleo e clorofórmio.

As figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 ilustram o grau de solubilidade em água, acetona, metanol, etanol, éter de petróleo e clorofórmio, respectivamente, dos sabões líquidos experimentais com pH 8, 10, 12 e 14 elaborados com óleo residual de fritura de batatas fritas e hidróxido de potássio.

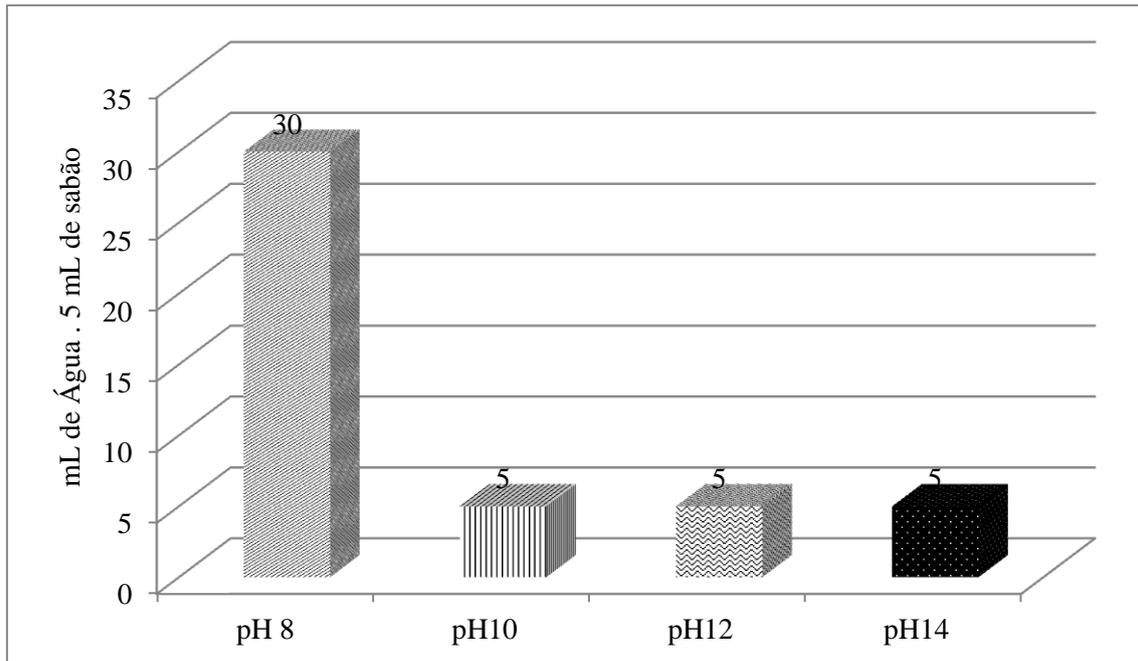


Figura 12. Solubilidade em água (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

Os sabões são constituídos por sais de diversos ácidos graxos, encontrados principalmente na forma de triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal. O grau de saturação da cadeia carbônica, bem como o tamanho de sua cadeia (números de carbonos) influencia em uma das principais propriedades dos sabões, a solubilidade. A uma dada temperatura, a solubilidade de um sabão puro em água varia inversamente com o seu número de átomos de carbonos saturados, logo a presença de insaturações na cadeia carbônica, também aumenta a capacidade deste sabão em solubilizar-se em água e solventes orgânicos (RITTNER, 1995, p. 67; TZOCHEVA et al., 2012). De acordo com os ácidos graxos encontrados (Tabela 6) para o óleo de algodão residual, pode-se detectar uma concentração de 83% de ácidos graxos insaturados e 23% de saturados. Assim, existe uma tendência natural de que com sabão líquido produzido com esta matéria-prima, apresentasse boa solubilização, devido a quantidade de ácidos graxos insaturados, o que pôde ser constatado nos sabões experimentais elaborados com KOH principalmente de pH 10 e 12 e 14 foi que são produtos rapidamente solúveis (Figura 12).

A capacidade de uma substância de solubilizar-se em água é dependente das suas características moleculares, bem como da sua capacidade de formar pontes de hidrogênio com a molécula de água, sendo que a solubilidade aquosa é diretamente proporcional ao número de pontes de hidrogênio existente na molécula do soluto (MARTINEZ; AMIDON, 2002). O

sabão líquido experimental elaborado com KOH de pH 8 necessitou de uma quantidade de água seis vezes maior do que os demais tratamentos para garantir o mesmo grau de solubilização (Figura 12), ou seja, até que a solução ficasse translúcida e sem precipitados. Portanto, pode-se supor que a saturação da massa desse sabão, ocasionada pela adição do ácido clorídrico e conseqüentemente maior formação de sal (KCl), na etapa de processamento da correção do pH, diminuiu o grau de solubilização do sabão líquido experimental elaborado com KOH em água e em alguns solventes polares, como metanol e acetona (Figuras 13 e 14, respectivamente).

Patel e Suresh (2008), estudaram o efeito de alguns solventes como o etanol e metanol, bem como do pH, concentração salina e resíduos de ácidos graxos na descoloração e solubilização de alguns compostos. Os autores explicam que a capacidade de um solvente diluir ou solvatar um determinado soluto depende de suas propriedades termodinâmicas e físicas, tais como constantes dielétricas, momentos dipolo, concentração salina do meio, viscosidade entre outros. Além do mais, a taxa de solvatação do solvente, exerce grande influência na solubilização das substâncias, a acetona, por exemplo, por ser um solvente polar aprótico (não apresentam hidrogênios dissociáveis), tem a característica de formar grupos aniônicos não solvatados, podendo inclusive causar o descoloramento de alguns compostos.

A viscosidade do meio não foi um fator determinante para impedir a solubilização das amostras, já que o sabão de pH 14 (Tabela 19 da análise de viscosidade) apresentou a maior viscosidade entre os quatro tratamentos e foi o sabão que melhor solubilizou-se nos diferentes solventes analisados.

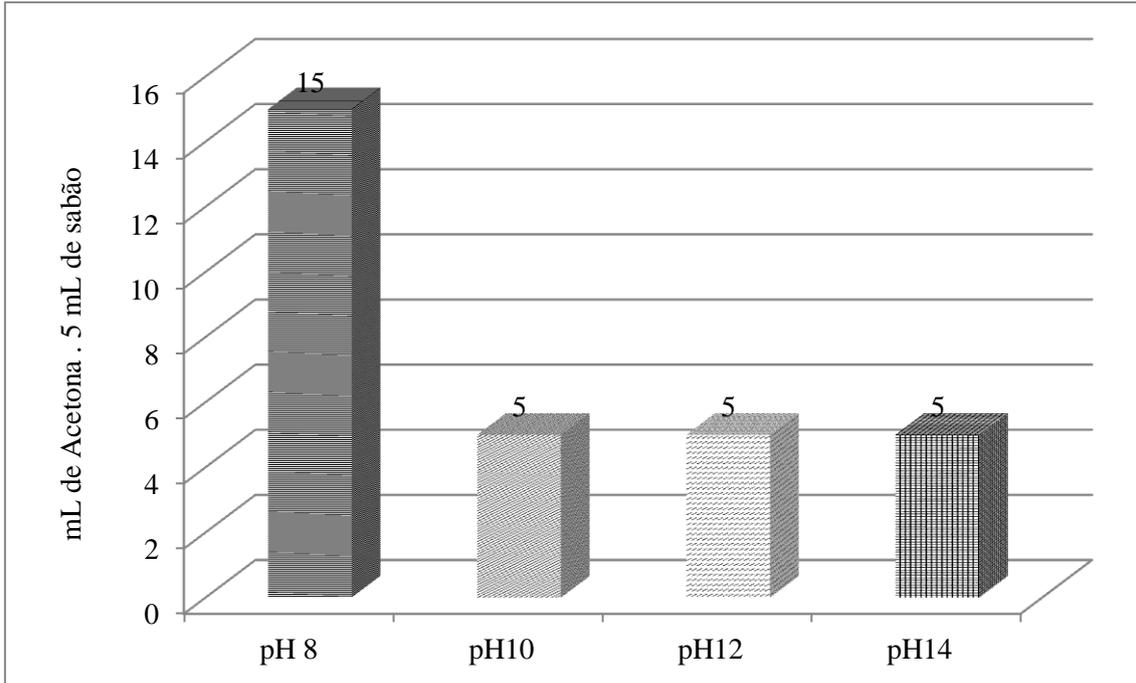


Figura 13. Solubilidade em acetona (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

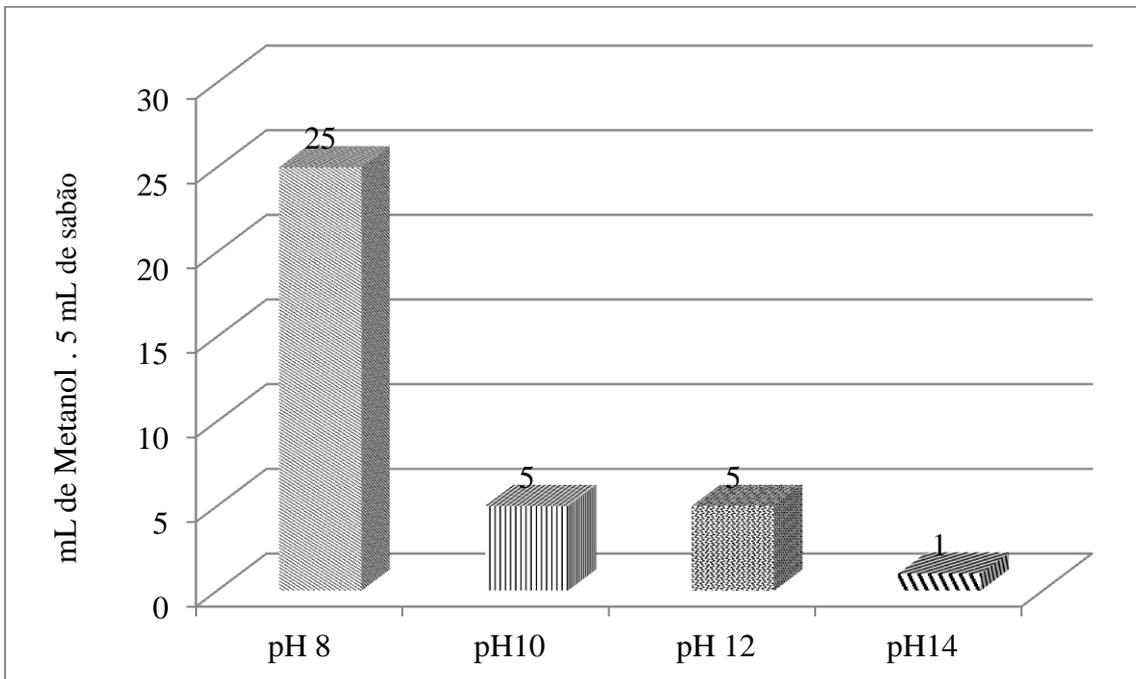


Figura 14. Solubilidade em metanol (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

As propriedades tensoativas dos sabões são sempre exercidas em soluções aquosas, portanto, é necessário que um sabão seja solúvel em água, pelo menos de 0,1 a 0,3%, que são as concentrações mínimas usuais no processo de lavagem com água (RITTNER, 1995). Neste trabalho, todos os sabões experimentais elaborados com KOH apresentaram solubilidade em água bem acima desse limite mínimo (16,7-100%), portanto, todos podem ser utilizados em soluções de limpeza, possuindo potencial comercial.

Em relação à solubilidade em acetona, o sabão líquido experimental elaborado com KOH de pH 8 também diferiu dos demais tratamentos, sendo 200% menos solúvel (Figura 13), caracterizando-se como limitadamente solúvel em acetona, enquanto os demais (pH 10, 12 e 14) como rapidamente solúveis. Novamente o sabão líquido experimental de KOH e com pH 8 também foi menos solúvel em metanol do que os demais tratamentos, necessitando de uma quantidade cinco vezes maior do solvente, em relação à massa para garantir sua solubilidade, quando comparado com os sabões líquidos de pH 10 e 12 e de 25 vezes em relação ao de pH 14 (Figura 14).

De acordo com a tabela de solubilidade (Tabela 3 materiais e métodos), o sabão de pH 8 pode ser classificado como limitadamente solúvel em acetona e metanol, já os de pH 10 e 12 foram rapidamente solúvel em ambos solventes, e o de pH 14 foi classificado como rapidamente solúvel para acetona e muito rapidamente solúvel em metanol, sendo neste solvente necessário apenas 1 mL para diluí-lo.

A solubilidade dos sabões pode estar diretamente ligada às características de composição deste tensoativos (aniônicos), bem como de suas viscosidades e características dos solventes. Os tensoativos aniônicos e catiônicos apresentam uma interação de natureza eletrostática repulsiva, o que permite a sua maior capacidade de solubilizar-se em substâncias variadas, diferentemente dos tensoativos não iônicos, onde não há repulsão eletrostática entre as cabeças hidrofílicas micelares, diminuindo essa capacidade de solubilização significativamente (ARGENTO, 2009).

O sabão com pH 14, devido a maior presença do grupo hidroxila (OH), devido a correção do pH ter exigido maior quantidade de KOH que nos demais tratamentos, teve sua solubilização também em metanol e também em etanol e éter de petróleo facilitada (Figuras 15 e 16). Esta característica está relacionada com a maior capacidade de formação de pontes de hidrogênio desta molécula, nos solventes próticos, que conseqüentemente, apresentam boa capacidade de dissolver íons como os dos grupos hidroxilas.

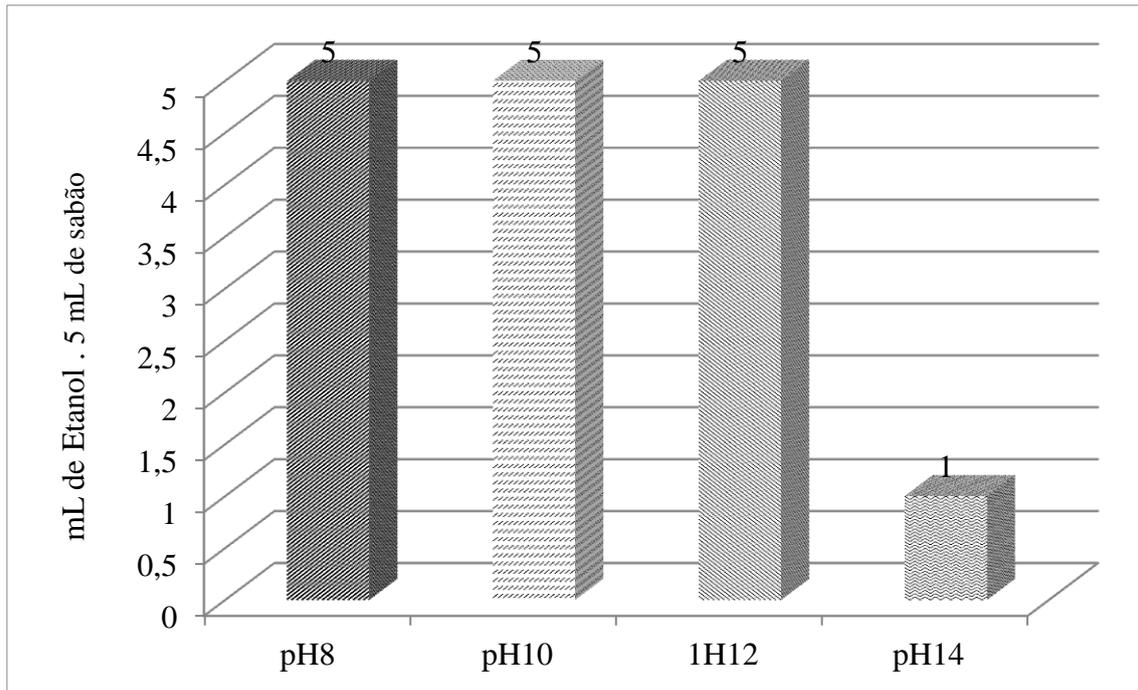


Figura 15. Solubilidade em etanol (mL do solvente. 5 mL⁻¹de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

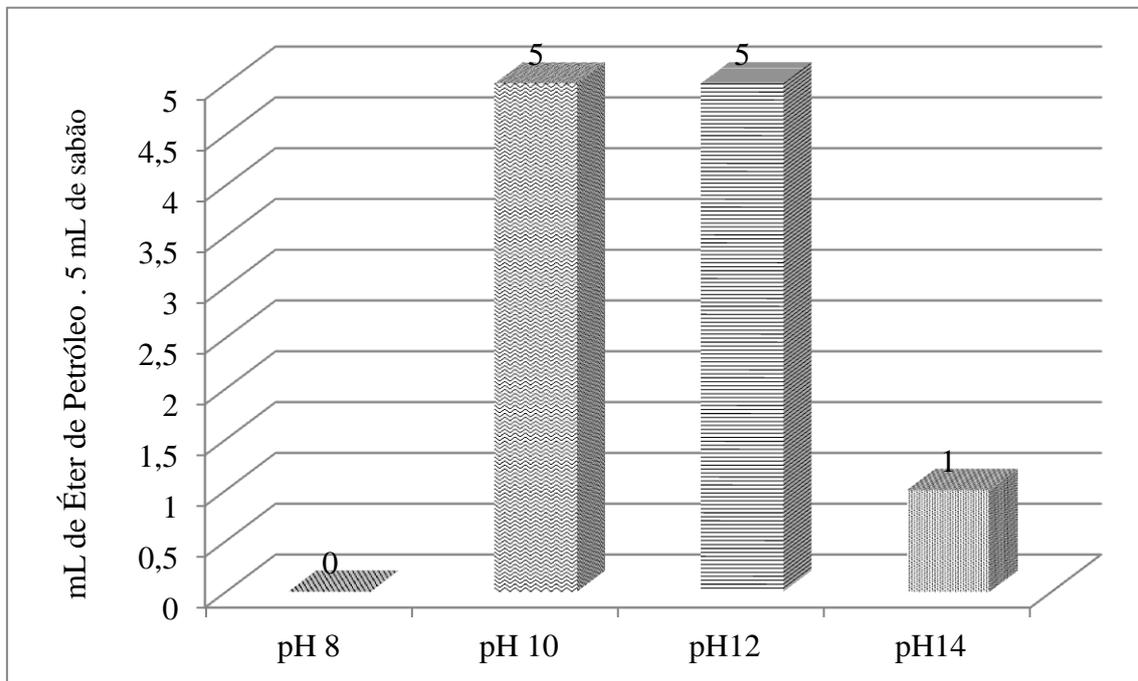


Figura 16. Solubilidade em éter de petróleo (mL do solvente. 5 mL⁻¹de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

Sais de potássio e sódicos no geral são substâncias que auxiliam na dissolução de ácidos e bases fracas, entretanto a presença de ésteres na solução causa redução da dissociação das substâncias, bem como a presença de impurezas presentes (GIBALDI, 1991).

A viscosidade dos sabões é um parâmetro bastante influenciado pela etapa de processamento, sendo as características desta variável afetadas pela temperatura e teor de eletrólitos (RITTNER, 1995), como já relatado. Os sabões líquidos formulados com KOH e óleo de fritura com pH 8 e 14 apresentaram viscosidades completamente diferentes, sendo que a viscosidade menor (pH 8), não facilitou na maior dissolução do sabão em relação à água, à acetona e ao metanol. Já o sabão de pH 14, que encontrava-se na forma de gel, solubilizou-se facilmente em 5 mL de água ou acetona (Figuras 12 e 13) e em 1 mL de metanol ou éter de petróleo, a ponto de formar uma solução líquida (Figuras 14 e 15).

Portanto, pode-se observar que a solubilidade foi dependente da concentração iônica do meio, muito mais do que da viscosidade dos sabões líquidos experimentais. Correlacionando-se que a concentração iônica do pH 8 (H^+ e Cl^-) proveniente do ácido adicionado, que causou saturação da massa, a ponto de diminuir a quantidade de moléculas com sítios ligantes disponíveis para a água, acetona e metanol, diminuindo assim a eficiência da solubilidade nesses solventes desse tratamento (Figuras 12, 13 e 14).

Traçando-se um paralelo com os óleos comestíveis, estes são limitadamente solúveis em etanol absoluto à temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas, gorduras normais são rapidamente solúveis neste solvente. A presença de ácidos graxos livres, glicerídeos de ácidos graxos de baixo peso molecular, mono e diacilglicerídeos, aumentam a solubilidade de óleos e gorduras em etanol (MORETTO; FETT, 1998, p. 109). A solubilidade em etanol foi similar entre os sabões líquidos experimentais de KOH com pH 8, 10 e 12, e estes produtos solubilizaram rapidamente neste composto orgânico, enquanto o sabão com pH 14 mostrou-se muito rapidamente solúvel (Figura 15 e Tabela 3).

A natureza química dos solventes tem grande influência sobre a capacidade de solubilização de moléculas, sendo que moléculas de volume molar menor tendem a ser mais solúveis ou polares, do que as moléculas maiores (apolares), além de levar em consideração o tipo de ligação intermolecular envolvida (HASSEN, 2007). O etanol apesar de apresentar massa molar maior que o metanol, possui boa capacidade de solubilização em substâncias polares e apolares, devido a essas interações intermoleculares. Os sabões por também serem moléculas com extremidades polares e apolares em sua cadeia tornam-se facilmente diluídos neste solvente mesmo em concentrações baixas.

O sabão líquido experimental de KOH com pH 8 não foi capaz de solubilizar-se em éter de petróleo, a adição do solvente à massa do sabão formou precipitados brancos, que se aderiram ao fundo do recipiente, dificultando sua solubilização. Para os demais tratamentos, o solvente conseguiu solubilizar as amostras sem formação de precipitados ou turvação no meio (Figura 16). A solubilidade em éter de petróleo foi similar entre os sabões líquidos experimentais de KOH com pH 10 e 12, e estes produtos solubilizaram rapidamente neste composto orgânico, enquanto o sabão com pH 14 mostrou-se muito rapidamente solúvel (Tabela 3).

A hipótese levantada para a resposta insolúvel em éter de petróleo do sabão líquido experimental com pH 8, está novamente em função das forças eletrostáticas criadas no meio devido à adição de ácido à massa. O que não ocorreu nos sabões com pHs maiores. O sabão com pH 14, devido a maior presença do grupo OH, teve sua solubilização também em éter de petróleo facilitada.

O sabão apesar de ser um produto derivado de uma matéria graxa (triacilglicerídeos), após a reação de saponificação, forma sal e glicerol como produtos da reação e estes possuem características tensoativas como já citado. O clorofórmio é um solvente utilizado para a extração lipídica, sendo, portanto apolar, e pouco solúvel em substâncias polares como os sabões. Para que haja solubilização de um soluto, é necessário que haja interações intermoleculares entre as moléculas do soluto e do solvente na mesma ordem de grandeza. Termodinamicamente falando, em um processo espontâneo de solubilização entre dois componentes diferentes, é necessário que a energia livre de mistura seja nula ou negativa (HASSEN, 2007; NOVO 2012).

Os tratamentos diluídos em clorofórmio tornaram-se insolúveis, a ponto de formar gás e precipitado no interior do erlenmeyer, modificando, portanto a estrutura física e química do tensoativo (Figura 17).

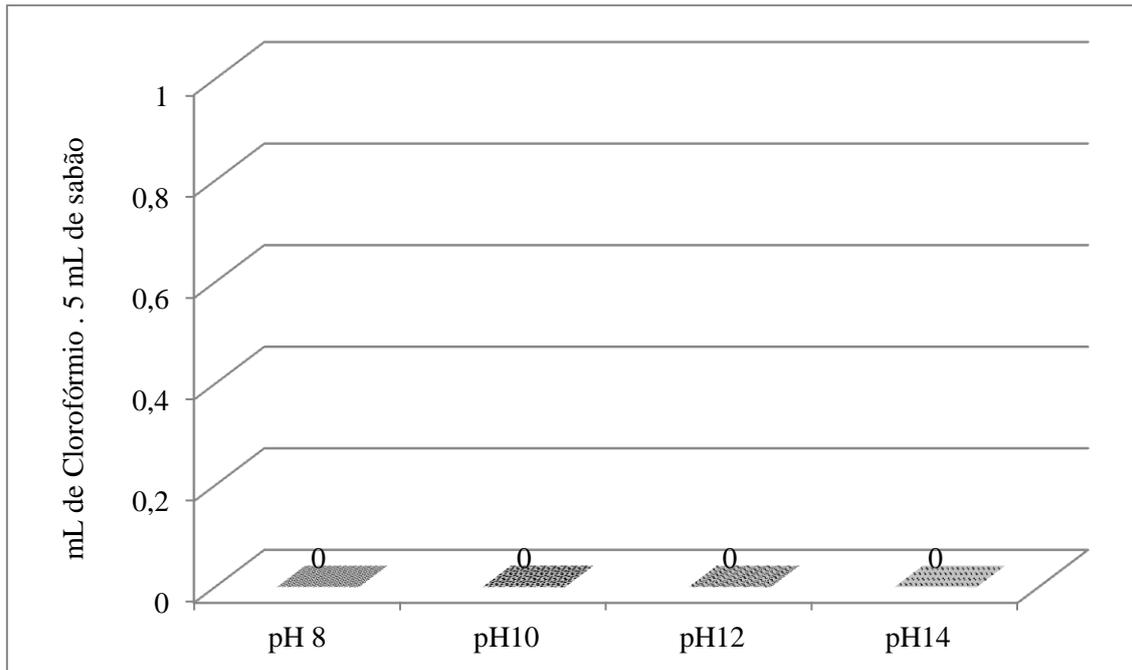


Figura 17. Solubilidade em clorofórmio (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH em função do pH.

O clorofórmio alterou também a coloração original do sabão para branco, resposta já observada para as frações insolúveis em éter de petróleo (pH 8), com a diferenciação para este solvente, de que o produto não deixou de apresentar característica líquida, o que não aconteceu em éter, já que o precipitado branco formado, obteve característica sólida, com grande aderência na superfície do erlenmeyer. A Tabela 7 apresenta os dados médios obtidos para a solubilidade em água, metanol, acetona, éter de petróleo, etanol e clorofórmio dos sabões líquidos comerciais.

Os sabões comerciais, que apresentaram pH de 8 (marca 1) e 9 (marca 2), no geral foram classificados como muito rapidamente solúvel e rapidamente solúvel (água, metanol, acetona e etanol) e insolúveis nos solventes apolares (clorofórmio e éter de petróleo). Tais características estão relacionadas com os tensoativos utilizados nestas formulações (sintéticos), favorecendo o grau de solubilidade destes sabões em diferentes solventes, mesmo que em pHs baixos.

Tabela 7. Solubilidade em água, acetona, metanol, éter de petróleo, etanol e clorofórmio dos sabões líquidos comerciais.

Solubilidade (mL)	Sabão líquido comercial 1	Sabão líquido comercial 2
Água	1	1
Acetona	1	1
Metanol	1	5
Éter de Petróleo	1	0
Etanol	1	1
Clorofórmio	0	5

A estrutura química de um surfactante exerce grande influência nas suas propriedades de solubilidade, sendo que os tensoativos ou surfactantes sintéticos aniônicos (C12) são altamente solúveis em água, pelo fato de que em alguns grupos há substituição do grupo hidrofóbico por sais como, por exemplo, o de potássio (BAJOUK; SKOLD, 2003), aumentando ainda mais sua capacidade de solubilização em solventes polares.

As figuras 18, 19, 20, 21, 22 e 23 expressam o grau de solubilidade dos sabões líquidos saponificados com NaOH em função do pH. Os sabões deste ensaio diferiram do anterior em relação à sua viscosidade, sendo muito mais viscosos que os anteriores, e na coloração final do produto, sendo que os sabões com NaOH, obtiveram coloração branca e os de KOH, de mel claro (apêndice B). Estas diferenças estão relacionadas aos sais formados pelo agente saponificador ou saponificante (sais sódicos ou potássicos).

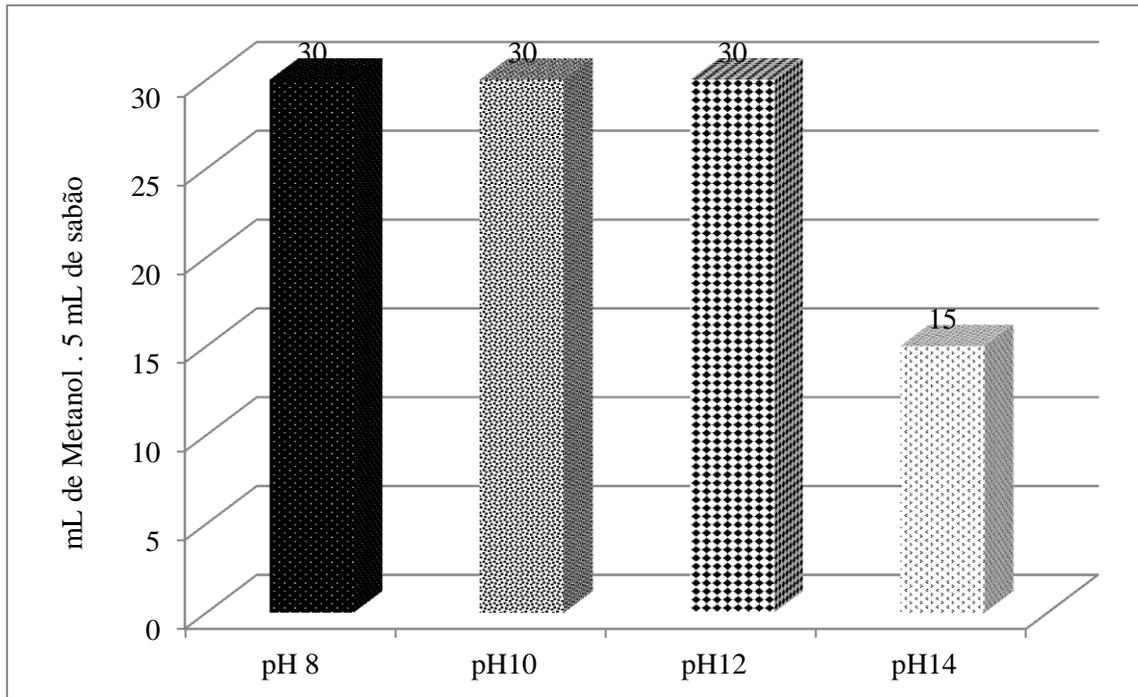


Figura 18. Solubilidade em metanol (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

Os sabões líquidos experimentais elaborados com NaOH foram classificados como praticamente insolúvel (pH8, 10 e 12) e limitadamente solúveis em metanol (pH14) (Tabela 3 e Figura 18). Este fato está relacionado com a característica do sal formado na reação de saponificação. Os sais de sódio no geral são menos solúveis em solução aquosas que os sais de potássio (RAMOS; CAVALHEIRO; CHIERICE, 2008), isto explica a menor capacidade de solubilização dos tratamentos do ensaio 2, se comparado com os do Ensaio1, para o solvente analisado. Todas as formulações de sabões líquidos de NaOH apresentaram massas menos homogêneas se comparadas com as de KOH, podendo-se observar formação de precipitados e grumos no seu interior, provenientes da reação de saponificação e da etapa de correção do pH, que prejudicaram sua solubilidade. Foi necessário adicionar o limite máximo do solvente, para obter soluções translúcidas e sem precipitados na maioria dos tratamentos. A viscosidade destes sabões líquidos com NaOH foi maior do que as do ensaio anterior, apresentando grande dificuldade ao escoamento e maior facilidade de aderência à superfície do erlenmeyer.

Em relação à solubilidade em etanol (Figura 19), o sabão de pH 8 foi caracterizado como limitadamente solúvel, detectando novamente, a dificuldade de dissolução ou ionização, deste pH em solventes variados. Neste sabão, além dos sais sódicos formados pela base (reação saponificação), observou-se a formação de um novo sal, o NaCl, proveniente do ácido

(HCL), causando uma saturação ainda maior da massa, que diminui sua capacidade de solubilização. Barnakar (1992) relata que quanto maior for a viscosidade do meio, menor será a capacidade deste meio em dissolver moléculas, já que as moléculas dissolvidas tem seu trânsito dificultado pela viscosidade, principalmente naqueles meios onde há ocorrência de processos de difusão.

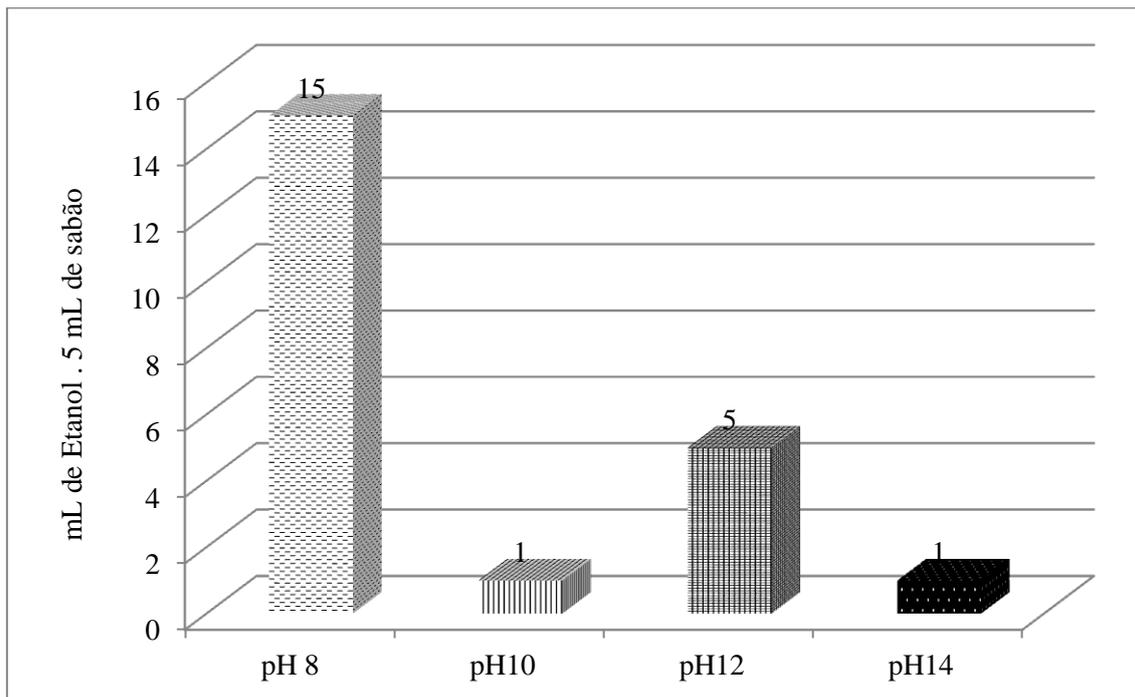


Figura 19. Solubilidade em etanol (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

Contudo, foi possível concluir novamente, que a viscosidade do meio, não foi o fator determinante na solubilidade dos tratamentos, mas sim a concentração iônica do meio e polaridade do solvente aplicado, já que o sabão de pH 8 (NaOH), apresentou viscosidade maior que os sabões de pH 10 e 12 e foi caracterizado como limitadamente solúvel. Os tratamentos de pH 10 e 14 diferiram em sua viscosidade e também na concentração iônica, mas foram classificados como muito rapidamente solúveis em etanol, ou seja, com a mesma capacidade de solubilização, enquanto o com pH 12 foi denotado como um sabão rapidamente solúvel em etanol (Tabela 3).

Os solventes orgânicos exercem grande influência na difusividade das substâncias, que é dependente de fatores como velocidade de hidratação dos prótons e constante dielétrica do meio (PINES; FLEMING, 1991). O sabão líquido experimental de NaOH e pH 14 foi

considerado insolúvel em éter de petróleo (Figura 20), por ter apresentado pontos insolubilizados nas amostras, que apresentaram característica de talhada na solução. Estes pontos insolúveis foram provenientes da massa branca esponjosa formada na superfície de todas as repetições de pH 14 (ensaio 2). Os demais sabões líquidos se solubilizaram em éter de petróleo, caracterizando-se como solúvel (pH 12) e rapidamente solúvel (pH 8 e 10) neste solvente (Tabela 3).

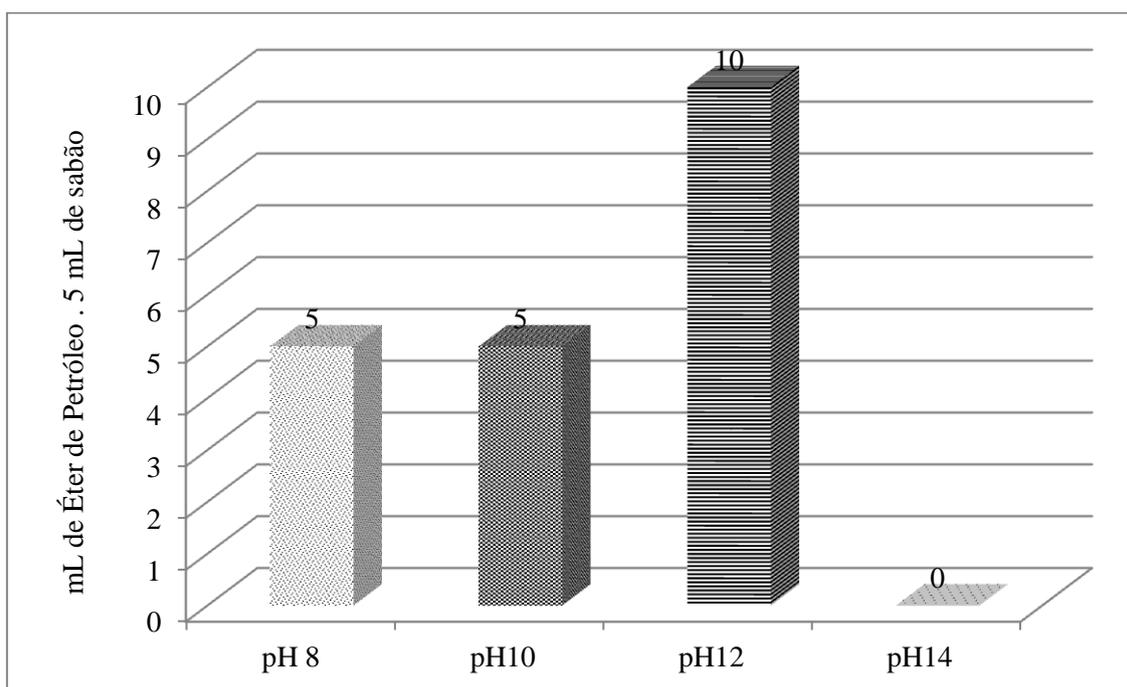


Figura 20. Solubilidade em éter de petróleo (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

A acetona sendo um solvente orgânico aprótico, como já relatado anteriormente, foi capaz de solubilizar apenas dois tratamentos elaborados com NaOH, sendo que, o sabão de pH 8 foi considerado limitadamente solúvel em acetona, enquanto o de pH 14 foi considerado muito rapidamente solúvel (Figura 21 e Tabela 3). Esta característica vai de encontro ao grau de protonação das moléculas dos tensoativos, ao passo de que, pHs elevados tendem a ionizar mais as moléculas (MITRIONOVA et al., 2012), portanto aumenta-se a capacidade de solubilização destes compostos.

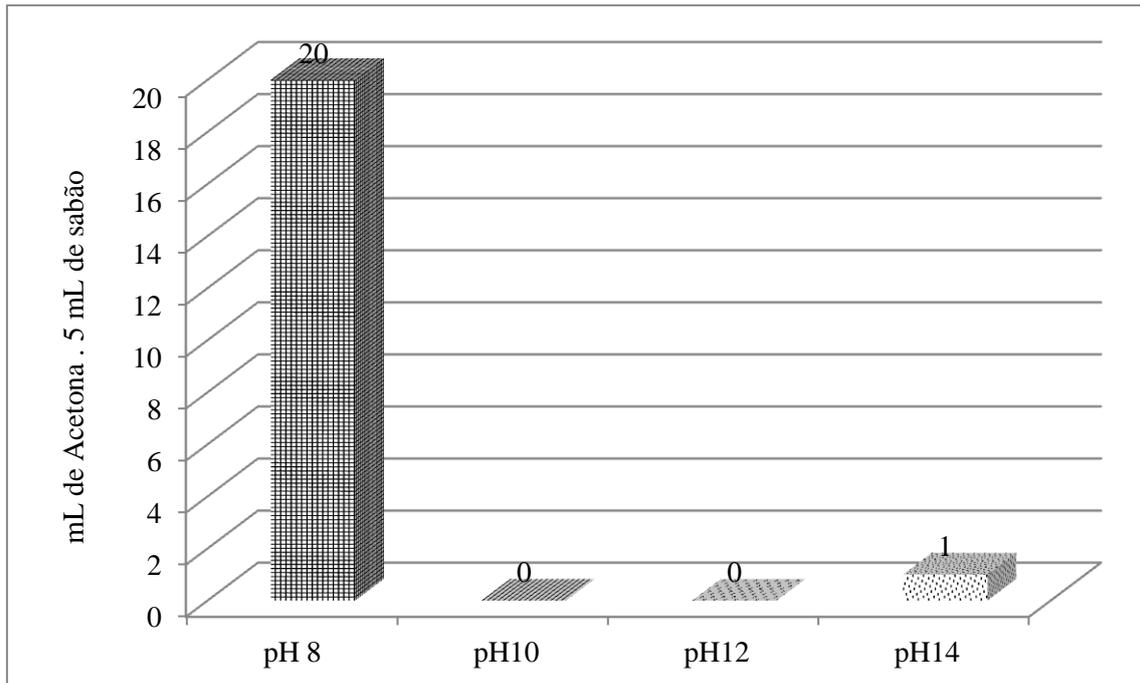


Figura 21. Solubilidade em acetona (mL do solvente. 5 mL^{-1} de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

Átomos de carbonos fracamente dissolvidos em água, ou não iônicos, tendem a precipitar (forma cristalizada) quando em contato com solventes polares, ou água. A turvação da solução também pode ser identificada pela presença de produtos não ionizáveis ou cristalinos. Sais carboxilatos como os de sódio e potássio, tendem a aumentar o pH quando em solução devido a protonação do meio. O abaixamento do pH favorece a maior ionização dos prótons e conseqüentemente a não solubilização deste tensoativos no meio, que podem aparecer na forma de precipitados ou turvação da solução (KRALCHEVSKY et al., 2008).

O sabão de pH 14 apresentou uma polaridade maior em relação aos outros tratamentos, fato relacionado ao grupo hidroxila ionizável, resultante da base adicionada na correção do pH. Já no sabão de pH 8, esta polaridade diminui conforme ocorre a adição do ácido, que saturou o meio, devido a elevada concentração de sais na massa.

Com exceção do pH 12 (rapidamente solúvel), todos os demais tratamentos deste ensaio, foram caracterizados como insolúveis em clorofórmio. A distribuição do soluto no solvente ou a capacidade dele de formar micelas (apolar) neste mesmo solvente depende das características do próprio soluto. Um soluto ionizável apresentará boa capacidade de solubilização em água ou solventes polares, solutos não ionizáveis a tendência é a formação de micelas ou solubilização em frações polares (KRALCHEVSKY ET AL., 2007).

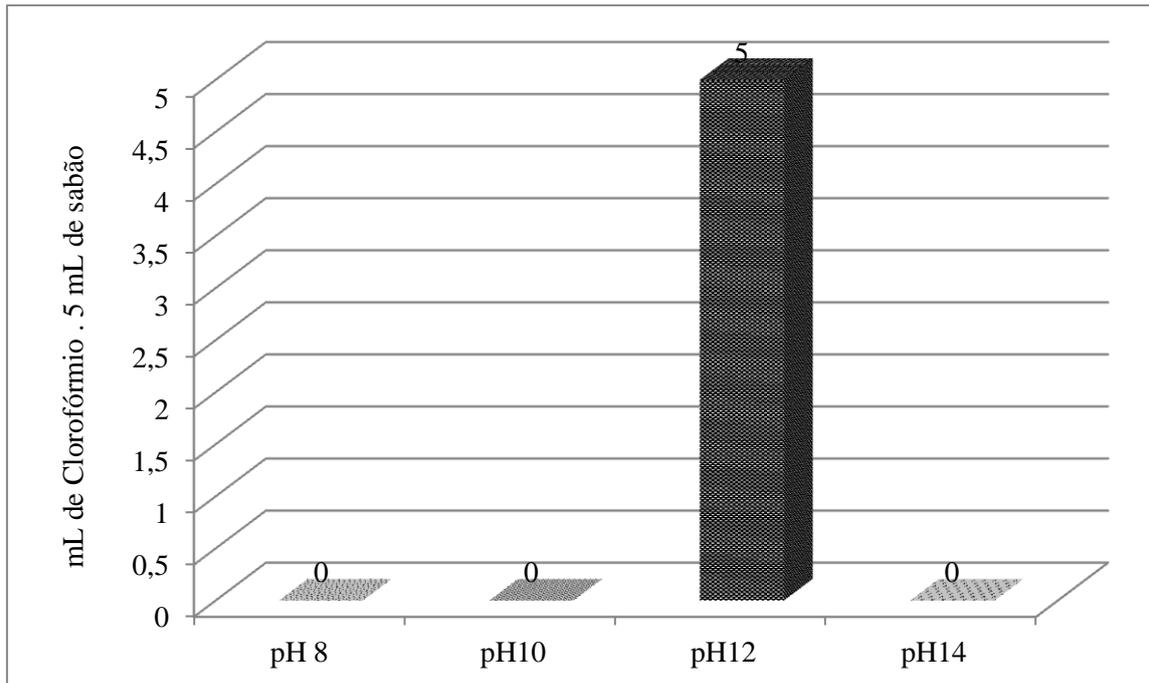


Figura 22. Solubilidade em clorofórmio (mL do solvente. 5 mL^{-1} de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

Sabe-se que os sabões de sódio são menos solúveis em soluções aquosas que os de potássio, devido aos seus sais formados. O sabão líquido de NaOH com pH 14, apesar de ter sido caracterizado como solúvel em água, apresentou melhor capacidade de solubilização nos solventes orgânicos, necessitando de menor quantidade dos solventes para garantir sua total dissolução (Figura 23 e Tabela 3).

Algumas sujidades podem ser removidas de determinadas superfícies com o auxílio de solventes, que apresentam a capacidade de diluir este contaminante. Solventes polares por exemplo (misturas de água e álcool), são muito utilizados na dissolução de materiais iônicos, como os sais (polares), entretanto solventes apolares (hidrocarbonetos clorados), são utilizados para remover contaminantes apolares (como o óleo). Misturar solventes com polaridades diferentes é uma prática muito utilizada e facilita na remoção de contaminantes polares e apolares, sendo que a capacidade de um solvente em remover determinada sujidade depende do grau de dissolução do mesmo (MATTOX, 1998). O mesmo acontece com os sabões, a capacidade dos solventes de dissolverem o tensoativo, depende da afinidade do reagente químico com o sal formado, e a polaridade da molécula.

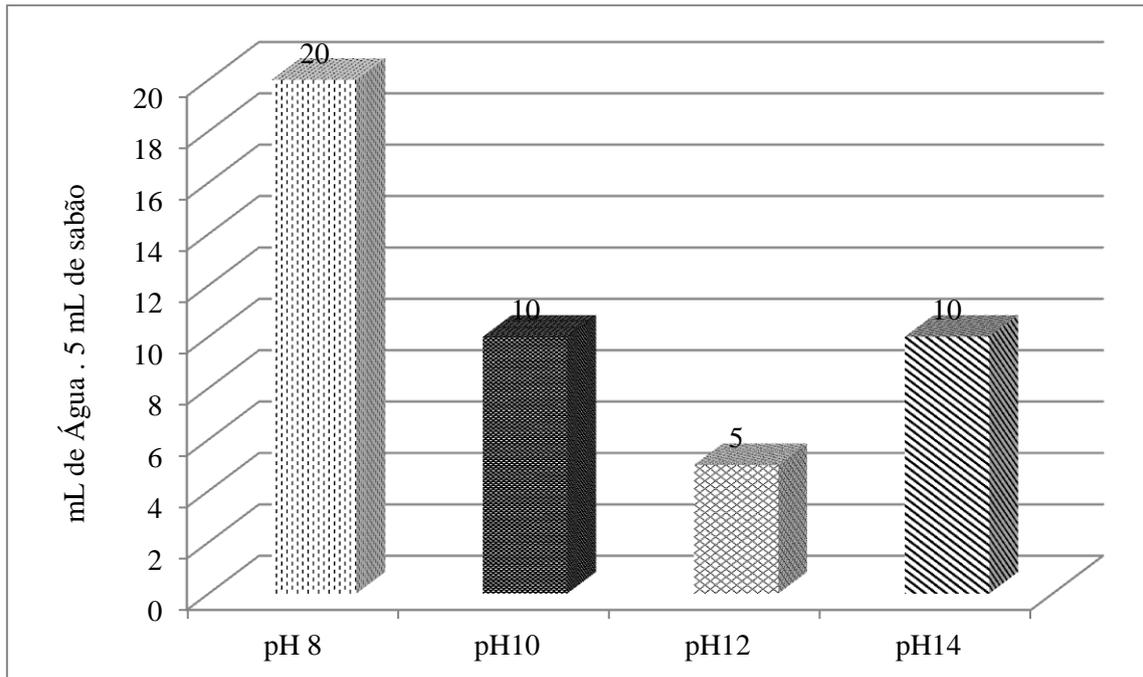


Figura 23. Solubilidade em água (mL do solvente. 5 mL^{-1} de sabão) dos sabões líquidos de NaOH em função do pH.

Se relacionarmos o grau de protonação dos sabões, em relação aos pHs extremos (pH 8 e pH14), poderemos observar que o pH influenciou na solubilidade dos sabões. Entretanto, a concentração salina do meio também foi determinante para esta propriedade. O sabão pH 12, foi a formulação que apresentou a menor concentração de sais dentre os quatro tratamentos, já que não foi necessário, adicionar o ácido para baixar o pH para esta formulação, sendo que, a concentração salina nesta massa, esta relacionado com os sais sódicos, formados durante a etapa de saponificação. As figuras a seguir (Figuras 24 e 25), fazem uma comparação do grau de solubilidade das formulações nos dois ensaios.

O sabão líquido experimental elaborado com NaOH de pH 8 caracterizou-se por apresentar solubilidade limitada para a maioria dos solventes, incluindo para a água, hipótese levantada em função da concentração iônica da massa. Se compararmos os gráficos de solubilidade (Figura 24 e 25) dos dois ensaios, poderemos perceber a influência do sal formado (NaOH/ KOH), no grau de solubilidade dos sabões.

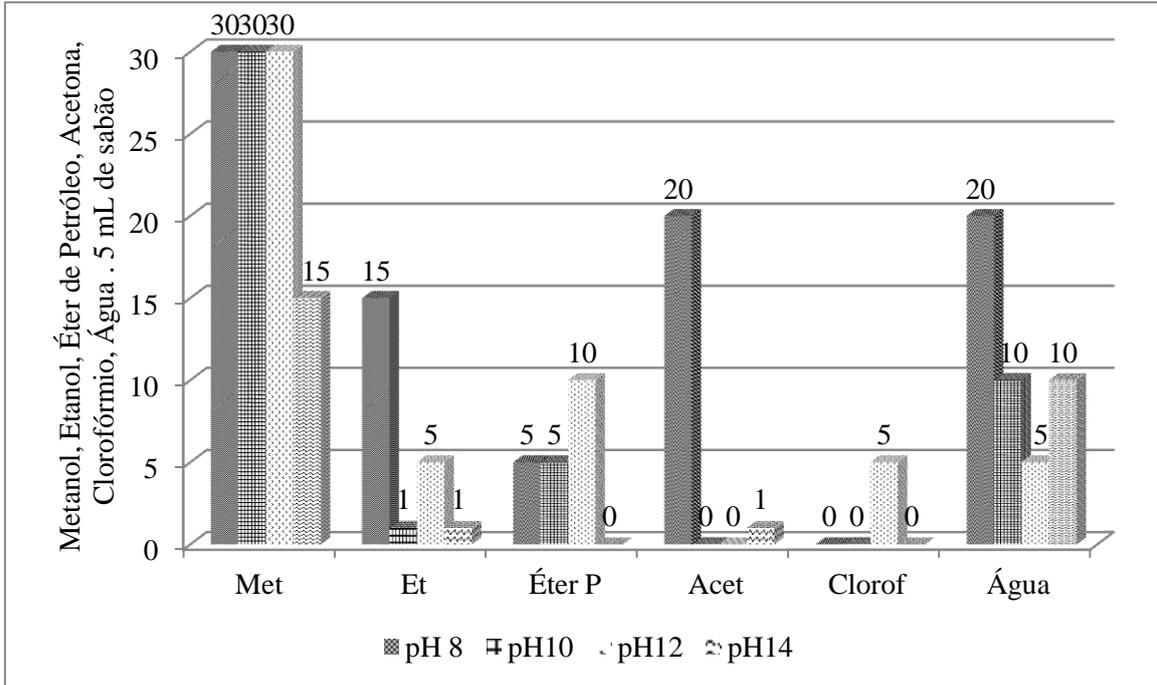


Figura 24. Solubilidade em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de NaOH com pHs 8, 10, 12 e 14.

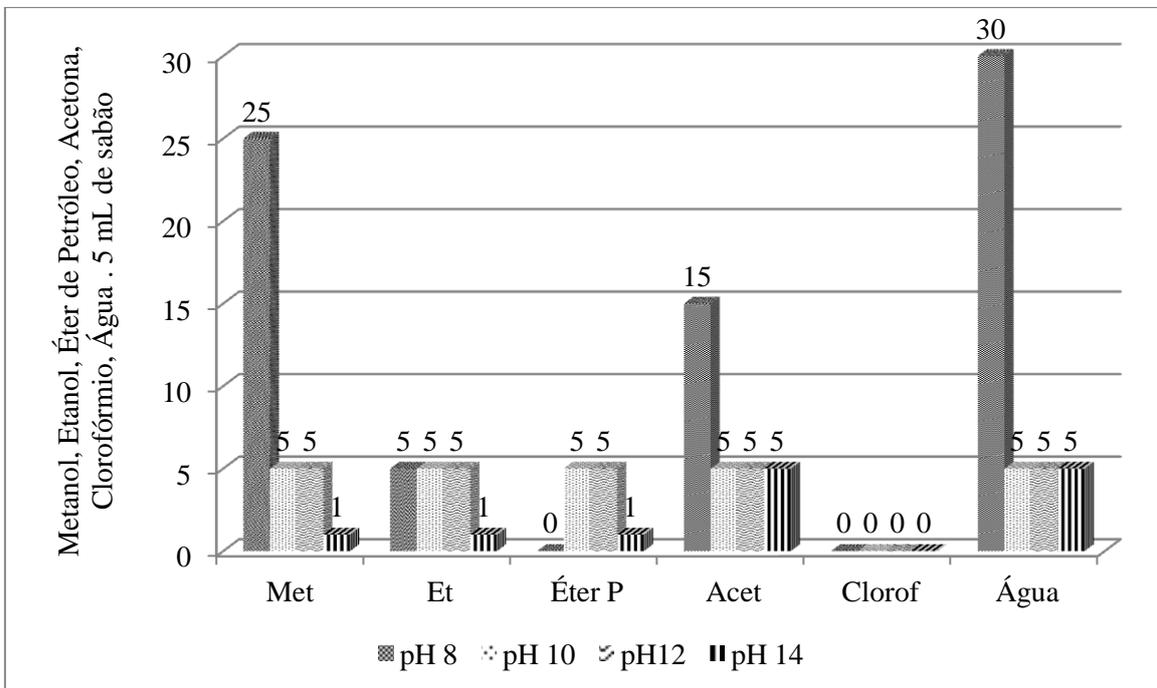


Figura 25. Solubilidade em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água (mL do solvente. 5 mL⁻¹ de sabão) dos sabões líquidos de KOH com pHs 8, 10, 12 e 14.

Quando dois líquidos imiscíveis entram em contato, uma interface é formada entre os líquidos, por ação de forças de van der Waals entre as moléculas diferentes, o que causa desbalanceamento das forças de atração, que pode resultar em modificações químicas das substâncias (RITTNER, 1995). Substâncias em estado amorfo, cristalino ou polimorfo (cristais com arranjos espaciais diferenciados) apresentam solubilidades diferenciadas, sendo capazes de alterar as propriedades físicas dos componentes (GIBALDI, 1991). A diferenciação dos estados das massas dos sabões de sódio e de potássio, portanto, interferiram na capacidade destas moléculas de solubilizar.

Alguns estudos apontam que solubilizar os ácidos graxos de cadeia longa em soluções aquosas, por meio de surfactantes, está entre as técnicas ambientalmente seguras para a utilização destes biocompostos, além de contribuir para o surgimento de novas aplicações para os tensoativos ou surfactantes. Os ácidos graxos são muito utilizados em produtos de limpeza pessoal, principalmente na forma de sabões de sódio e potássio, a grande vantagem de se utilizar estes compostos, não está relacionado com a sua capacidade de solubilizar em água, mas sim pela facilidade de modificação de suas propriedades de superfície, como por exemplo, alterando o comprimento da cadeia do surfactante, permite-se obter produtos com características diferentes de solubilidades e poder espumante, entre outros (FAMEAU et al., 2012; KLEIN; TOURAND; KUNZ, 2008). As figuras do grau de solubilização dos tratamentos encontram-se no apêndice C.

5.2.2 Poder espumante

Alguns testes de controle de qualidade, que avaliam o poder de limpeza de sabões e detergentes, relacionam a capacidade do produto em formar espuma, como um dos indicativos de boa qualidade. Segundo Filha, Costa e Bizzo (1999), esse conceito é falho quando aplicado sozinho para avaliar o poder de limpeza de sabões, pois existem sabões com alto poder de limpeza e que quase não formam espumas e que só atuam bem em grandes quantidades de água. Todavia, há aqueles que formam grande quantidade de espuma e apresentam baixo poder de limpeza. Para um sabão de uso doméstico, propriedades como solubilidade em água à temperatura ambiente, espumação (tipo e persistência de espuma) e detergência (relacionada à capacidade de remoção de sujeira) são alguns dos principais fatores que devem ser detectados no produto para avaliação de sua qualidade (RITTNER, 1995). Os sabões líquidos, nos dois ensaios, apresentaram boa capacidade de formação de espuma, diferindo estatisticamente no tamanho da espuma (mm) e no tempo de estabilização da mesma.

No geral as bolhas foram classificadas como pequenas e médias, de acordo com a Figura 2 (materiais e métodos), podendo-se encontrar de ambos os tipos em uma mesma solução. Esta característica foi observada nos dois experimentos, diferindo um do outro pelo aparecimento de uma bolha grande isolada na interface, sendo que a viscosidade dos sabões provavelmente teve influência na capacidade dos mesmos de formar espuma.

A espuma, segundo Mitrinova et al.(2012), pode ser considerada uma propriedade física dos sabões, sendo uma resposta da inter-relação de forças gravitacionais, de capilaridade e de forças viscosas dissipativas. As tabelas 8 e 9, apresentam os valores relativos à capacidade espumante (comprimento em milímetros da espuma imediatamente após a agitação) e a estabilização da espuma, ou capacidade espumante 5 min após a agitação, das soluções elaboradas com sabão líquido experimental de NaOH, em função do pH medido no processamento dos sabões.

Em relação à capacidade espumante, pode-se observar que as soluções com os sabões líquidos experimentais de pH 8 e 12, quando em solução com concentração de 5%, não diferiram estatisticamente, apresentando os menores valores. Já os demais tratamentos foram significativamente diferentes, sendo o sabão líquido com pH 14, o que obteve o maior comprimento de espuma (em mm). As soluções com concentração de 25% apresentaram volume maior de espuma se comparados com a solução de 5%, como já esperado, por apresentar maior concentração do tensoativo na solução. O tratamento com maior capacidade espumante nesta concentração de solução, foi aquele com pH 14 e o menor com pH 8, que diferiram entre si. Os demais tratamentos não diferiram entre si, nem dos demais.

Tabela 8. Capacidade espumante (mm) obtida imediatamente após a agitação de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de algodão residual de fritura de batata fritas e KOH, em função do pH, aferido após a etapa de correção no processamento.

Concetração da solução (%)	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos			
	pH8	pH10	pH12	pH14
5	7,4 ^{Cb} ± 2,51	22,0 ^{Ba} ± 4,90	11,8 ^{Cb} ± 1,09	42,6 ^{Ab} ± 9,15
25	28,6 ^{Bab} ± 20,26	41,8 ^{ABa} ± 17,57	31,6 ^{ABa} ± 7,09	54,2 ^{Aa} ± 5,12
45	41,0 ^{Aa} ± 19,53	46,0 ^{Aa} ± 17,82	37,8 ^{Aa} ± 17,37	55,4 ^{Aa} ± 4,45

¹ Valor médio seguido do desvio-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Se a capacidade espumante dos tratamentos for analisada de maneira individualizada, pode-se verificar que o sabão líquido experimental de pH 8 foi o que menos formou espuma entre as formulações, esta propriedade pode estar sendo influenciada pelo pKa dos ácidos graxos que compõe a cadeia carbônica do sabão, juntamente com a elevada viscosidade desta formulação (Tabela 19 da viscosidade). Esta resposta também foi verificada no estudo de Petrova; Tcholakova e Denkov (2013), quando os autores avaliaram o efeito do pH (6 à 10), na capacidade espumante de surfactantes aniônicos sintéticos, embora os autores não tenham observado nenhum efeito significativo para a espumabilidade e estabilidade dos surfactantes em função do pH, eles detectaram que em pHs mais baixos (6 e 8) as moléculas se encontraram altamente carregadas (abaixo dos pKas das moléculas), favorecendo uma diminuição desta propriedade.

Alguns estudos apontaram que as principais propriedades dos tensoativos são afetadas pela concentração hidrogeniônica do sabão. Algumas características como viscosidade máxima de superfície e boa espumabilidade são observadas quando o valor do pH do sabão esta próximo aos valores de seus pKas. Quando o pH do sabão fica abaixo dos pKas dos ácidos graxos componentes do sabão, podem haver ausência ou baixa de capacidade espumante dos sabões. Além do mais, pH próximos ou iguais ao pKa do ácido graxos, podem influenciar positivamente nas propriedades dinâmicas da espuma, aumentando inclusive, a estabilidade das mesmas no tempo (KANICKY et al. 2000; KANICKY; SHAH, 2003; DENKOV; SUBRAMINIAN; GUROVICH, 2005; KRALCHEVSKY, 2007).

O pKa está associado ao equilíbrio químico das substâncias, ou seja, ocorre quando a concentração iônica do meio é de cerca de 10^{-7} M a 25 °C, sob essas condições, a solução assume seu estado de neutralidade, com pH de 7. Portanto, o pKa é uma relação entre as constantes de equilíbrio de ionização, em função das constantes de equilíbrios de dissociação (k_a) das substâncias, ou também é designado como o valor do pH ao qual a metade da substância encontra-se na sua forma não dissociada (ERDEMGIL et al., 2007; GARRIDO; RÀFOLS; BOSCH,2006). Segundo Oliveira (2008), quando o equilíbrio ácido-base é alcançado, podem-se detectar transições estruturais importantes, que estão relacionadas com a conformidade molecular das substâncias, sendo o pKa determinado sobre a resposta elétrica em função do estado de agregação dos compostos (dímeros, trímeros, oligômeros etc), por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. Os pKas dos sabões deste trabalho estão relacionados com os pKas dos principais ácidos graxos encontrados no óleo de algodão residual colhido após a fritura de batatas fritas (Tabela 2). Não se sabe ao certo o pKa do

ácido linoléico, mas estudos apontam que ácidos graxos complexados ou quando em superfícies carregadas (ionizadas), interferem na ionização dos ácidos graxos aumentando significativamente seu pKa, mesmo que em pH neutro. Ácidos graxos não complexados, podem apresentar pKa de 4,5. Quando favorecidas as interações iônicas, seu pKa podem subir para quase 8. Ácidos graxos insaturados como o linoléico e o oléico apresentam uma capacidade de dissociação 10 vezes maior do que os saturados, favorecendo a modificação de seus pKas (HAMILTON, 1998; BRUNALDI, 2000).

Além do pH, a capacidade de um sabão de formar espuma pode ser influenciada pela tensão superficial do surfactante e da viscosidade do meio. Segundo Mitrinova et al. (2012), em estudo sobre as propriedades de espuma e de superfície de tensoativos com ácidos graxos variados, a tensão superficial dos sabões é influenciada pelo pH, onde pHs mais elevados tendem a obter tensões superficiais maiores do que sabões com potencial hidrogeniônicos mais baixos. Esta correlação relaciona-se com a protonação do meio (menor), que irá aumentar a capacidade espumante desses tensoativos. Entretanto, segundo estes autores, a viscosidade também exerce grande influência na tensão superficial do meio. Espumas viscosas tendem a diminuir a tensão superficial (mesmo para soluções de pH mais altos), favorecendo a formação de espumas.

Estes critérios vão de encontro com os valores obtidos para a capacidade espumante dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo residual de fritura e KOH, onde o produto que apresentou maior capacidade espumante foi os de pH 14 (tratamento 4) (Tabela 19 viscosidade), cuja a viscosidade foi a maior do que a dos demais tratamentos com KOH neste estudo. Além do mais, o abaixamento do pH provavelmente influenciou o pKa das moléculas de ácidos graxos, alterando as propriedade espumante dos sabões.

As cadeias carbônicas dos ácidos graxos presentes na matéria-prima exercem influência direta nas propriedades dos sabões, como na capacidade de formar espuma, característica relacionada às tensões superficiais do meio (alta ou baixa). A relação entre tensão superficial baixa e elasticidade superficial alta, resulta em espumas estabilizadas. Esta relação acontece principalmente quando o número de moléculas não ionizadas no meio é baixo, como ocorre em pHs mais elevados (acima do pKa do ácido graxo) (MITRINOVA et al., 2012; TZOCHEVA et al., 2012). O ácido linoleico (C18:2), é o principal ácido graxo do óleo de algodão residual (Tabela 2), portanto, foi o ácido graxo que determinou as principais propriedades dos sabões (poder espumante, solubilidade e tensoativo). A capacidade de modificação da tensão superficial do meio em contrapartida com a maior propriedade de

solubilização, são os principais fatores que favoreceram a capacidade espumante do sabão de pH 14.

A Tabela 9 apresenta o grau de estabilização das espumas dos sabões líquidos experimentais elaborados com agente saponificador KOH, que depois de agitadas foram deixadas 5 min em repouso.

Tabela 9. Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de algodão residual de fritura de batata fritas e KOH com diferentes valores de pH, após 5 min a agitação.

Concentração da solução (%)	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos			
	pH8	pH10	pH12	pH14
5 ¹	6,8 ^{Cb} ± 2,59	18,2 ^{Ba} ± 4,55	11,6 ^{BCb} ± 0,89	38,2 ^{Ab} ± 11,03
25	22,6 ^{Bab} ± 12,22	38,0 ^{ABa} ± 18,56	27,0 ^{Bab} ± 7,28	49,2 ^{Aab} ± 3,27
45	39,4 ^{Aa} ± 20,0	39,6 ^{Aa} ± 14,64	34,6 ^{Aa} ± 15,03	50,0 ^{Aa} ± 1,87

¹ Valor médio seguido dos desvio-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Com exceção do sabão líquido experimental com KOH de pH 10, que não apresentou diferença estatística entre as soluções com diferentes concentrações avaliadas (5, 25 e 45%), todas os demais tratamentos diferiram estatisticamente entre as concentrações de 5% e 45%, sendo a estabilidade da espuma maior na solução menos concentrada, se comparados com o ensaio anterior. Enquanto as soluções com concentração de 25% não foram estatisticamente diferentes das demais em relação à capacidade de estabilização das espumas formada 5 min após a agitação.

Em relação à estabilidade de espuma, na solução com concentração de 45% os tratamentos não diferiram entre si. Nas demais concentrações a maior estabilidade de espuma foi observada no sabão líquido experimental de KOH com pH 14 e pH 8. Sabões com características mais viscosas tendem a formar espumas mais viscosas e conseqüentemente mais estáveis (MITRINOVA et al., 2012). Essa correlação entre a viscosidade e estabilidade pode ser detectada neste trabalho, onde os sabões de maior viscosidade (8 e 14) foram os tratamentos que apresentaram maior estabilidade da espuma.

Os valores de capacidade espumante dos sabões líquidos experimentais de NaOH, verificados logo após e depois de 5 min da agitação, obtidos no ensaio dois estão organizados

nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Para a capacidade espumante dos tratamentos com NaOH, pode-se verificar que as soluções do tratamento 4, foram as que apresentaram a maior capacidade de formação de espuma, sendo significativamente diferente das demais, que não se diferenciaram, quando em solução de 5%. Para as soluções de 25% os tratamentos 2, 3 e 4 não diferiram, mas foram significativamente diferentes do tratamento 1 (que apresentou o menor valor). Em solução com concentração máxima do tensoativo (45%), os sabões pH 10 e 14, foram iguais, assim como os de pH 8 e 12. No geral, os sabões de NaOH apresentaram alta viscosidade, com grande resistência ao escoamento e solubilização, se comparados aos sabões de KOH. Se relacionarmos a hipótese levantada por Mitrinova et al., (2012), de que a viscosidade exerce influência na estabilidade das espumas e compararmos os tratamentos com KOH e NaOH, logo após a etapa de agitação, verificaremos que os tratamentos com o KOH, apresentaram maior capacidade espumante do que os com NaOH, podendo-se ressaltar que a viscosidade não interfere somente na estabilidade das espumas, mas também na formação.

Após 5 minutos da etapa de agitação, o tratamento 2 (pH 10), diminui o seu percentual de espuma em 9% (solução 45%), tornando-se estatisticamente diferente do tratamento 4, o que não foi observado na tabela anterior. Os demais tratamentos, não sofreram alterações a ponto de mudarem suas diferenças estatísticas. As espumas que mais diminuíram de tamanho foram as do pH 8 e 10, nas soluções de 45% de concentração, chegando a perder 10,2 mm e 9,4 mm, respectivamente.

Tabela 10. Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de óleo composto (soja e algodão) residual de fritura de batata fritas e NaOH com diferentes valores de pH, logo após a agitação.

Concetração da solução (%)	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos			
	pH8	pH10	pH12	pH14
5 ¹	6,2 ^{Bb} ± 2,28	16,0 ^{Ba} ± 5,70	22,0 ^{Ba} ± 6,08	38,4 ^{Aa} ± 17,04
25	7,2 ^{Bb} ± 1,79	15,0 ^{Aa} ± 9,9	16,0 ^{Aab} ± 3,67	36,4 ^{Aa} ± 26,41
45	27,8 ^{Ba} ± 17,11	32,4 ^{Aba} ± 23,08	13,4 ^{Bb} ± 4,34	60,0 ^{Aa} ± 12,70

¹ Valor médio seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Tabela 11. Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos obtidos a partir de óleo composto (soja e algodão) residual de fritura de batata fritas e NaOH com diferentes valores de pH, após 5 minutos da agitação.

Concetração da solução (%)	Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos			
	pH8	pH10	pH12	pH14
5 ¹	5,0 ^{Ba} ± 2,91	14,8 ^{Ba} ± 6,72	18,8 ^{Ba} ± 5,12	36,4 ^{Aa} ± 16,62
25	6,2 ^{Ba} ± 2,17	14,0 ^{ABa} ± 8,37	15,4 ^{ABa} ± 3,21	35,6 ^{Aa} ± 26,01
45	17,6 ^{Ba} ± 14,24	23,0 ^{Ba} ± 19,08	13,2 ^{Ba} ± 3,96	59,8 ^{Aa} ± 12,68

¹ Valor médio seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Apesar de a capacidade espumante dos sabões com NaOH, ter sido menor do que as dos sabões com KOH, o tempo de estabilização das espumas foi maior, ou seja, durante os 5 min em que as espumas permaneceram em repouso, houve baixa variação (mm) do tamanho em relação ao término da agitação. A estabilidade das espumas pode ser afetada por muitos fatores, dentre eles está a capacidade de adsorção do tensoativo na superfície, como já relatado, ou seja, a expansão superficial ocorre de maneira muito rápida, sendo necessário que os tensoativos se adsorvam nesta interface e consigam manter a mesma concentração superficial, para que a espuma ocorra e se estabilize. Após a espuma formada, a estabilização dinâmica depende de fatores como viscosidade do meio e elasticidade do filme formado, sendo que a viscosidade exerce um fator determinante para a estabilização das espumas, pelo fato de diminuir a velocidade de drenagem, processo do qual provoca diminuição da camada do filme da espuma formada e ruptura da bolha. Todavia, uma viscosidade elevada do filme, interfere na elasticidade do filme, devido à baixa capacidade de adsorção do tensoativo na superfície, prejudicando a formação de espuma (EXEROWA; KRUGLYAKOV, 1998). Esta hipótese, confirma a resposta dos tratamentos com NaOH terem apresentado maior estabilidade em suas bolhas e menor capacidade de formação de espuma, se comparados com os tratamentos com KOH.

As bolhas de sabões formadas nesse ensaio classificaram-se como médias e pequenas, podendo ser observadas as duas em uma mesma solução. A Tabela 12 expressa os valores encontrados para a capacidade espumante de duas marcas de sabões líquidos comerciais.

Tabela 12. Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos comerciais com diferentes pH, imediatamente após a agitação e 5 min após a agitação.

		Capacidade espumante (mm) de soluções de sabões líquidos comerciais					
Sabões comerciais	pH	Imediatamente após agitação			5 min após a agitação		
		5%	25%	45%	5%	25%	45%
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
1	¹ 8	25±0,7	42±2,82	72±8,48	24±2,5	38±1,2	60±4,3
(Marca A)							
2	9	44±0,8	65±3,3	86±2,8	40±5,4	62±2,6	71±3,7
(Marca B)							

¹ Valor médio seguidos dos desvios-padrão.

Os sabões líquidos comerciais utilizados para comparação com os sabões experimentais neste trabalho foram sintéticos, ou seja, utilizam-se de tensoativos como lauril éter sulfato de sódio, alquil éter sulfato de sódio, tensoativos aniônicos, entre outros, em suas composições. Alguns pesquisadores relatam que a estabilização da espuma de sabões com ácidos graxos puros (sabões naturais) é bem menor do que em sabões constituídos por tensoativos sintéticos, já que os tensoativos naturais (ácidos graxos) podem sofrer alterações ao longo do tempo, reduzindo sua capacidade de formar espuma em pHs altos e baixos (BIANCE; COHEN-ADDAD; HÖHLER, 2009).

Na comparação dos tensoativos sintéticos com os sabões líquidos experimentais verificou-se a maior capacidade que os produtos comerciais têm de formar espuma. Estes produtos apresentam maior capacidade espumante do que os naturais, devido a sua composição. Além do mais, as baixas viscosidades (sabões comerciais), favoreceram a adsorção destes tensoativos na interface, formando bolhas grandes e com boa estabilidade. Se verificarmos na Tabela 12, o sabão comercial que menos estabilidade apresentou foi o de pH 8 e 9, com 45% de concentração, este fato está relacionado a menor viscosidade deste sabão em relação ao comercial de pH 9, sendo que este, é um dos fatores que afetam na estabilidade das espumas, como já relatado.

É muito importante determinar a capacidade espumante de um sabão, pois esta propriedade influencia no destino final do produto. Existem processos, onde a utilização de um sabão que apresenta grande capacidade de formação de espumas não é o ideal. Algumas

indústrias alimentícias, como os laticínios, preferem utilizar sabões que apresentam pouca capacidade espumante, pois isto facilita o processo de enxágue, além de diminuir os custos do processo de higienização (água necessária para remover a espuma). Segundo Venturelli (2008), um processo onde a espuma é favorável, é na flotação de minérios, pois a espuma favorece a suspensão de partículas na superfície, auxiliando no processo. Os sabões experimentais, portanto, apresentaram capacidade diferenciadas de formação de espuma, possibilitando a utilização destes tensoativos em vários processos de limpeza, ou seja, em processos onde a espuma é desejável e em processos onde há necessidade de se utilizar um produto com esta propriedade reduzida.

5.2.3 Poder de limpeza

Os processos de limpeza utilizam a água, como componente principal e insubstituível para a remoção das sujidades de uma superfície qualquer, sendo que vários fatores podem influenciar na limpeza de um sistema. Dentre os fatores, têm-se as substâncias que atuam nas interfaces do sistema e influenciam na limpeza, como os surfactantes, inibidores de redeposição, antiespumantes e muitos outros. Algumas substâncias apresentam capacidade de reagir quimicamente com a sujidade do meio, auxiliando no processo de limpeza, como alvejantes, enzimas e álcalis livres. Entretanto, alguns eletrólitos, ou íons, que estão presentes na própria água, podem diminuir a solubilidade de alguns tensoativos e dificultar a limpeza. A temperatura e a energia mecânica estão entre os principais fatores que influenciam no processo de limpeza (RITTNER, 1995). A tabela 13 apresenta o percentual de limpeza, para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em função da concentração da solução de limpeza (5, 25 e 45%) e do pH do sabão (8, 10, 12 e 14), aferido logo após a etapa de correção no processamento.

Em soluções de sabão com 5% de concentração não houve diferença significativa entre os tratamentos, mas houve em soluções com 25% e 45%. Os maiores valores foram observados nos sabões líquidos experimentais com pH 14. Para solução com 25% e 45% de sabão, correspondente aos pHs 8, 10 e 12 não observou-se diferença significativa, com exceção da solução com 25% do sabão com pH 10 que não diferiu do pH 14. As soluções de 5, 25 e 45% não diferiram em relação ao poder de limpeza quando se utilizou o leite desnatado. Portanto, a menor concentração (5%) pode ser utilizada para a obtenção do mesmo poder de limpeza de leite desnatado que as soluções de 25 e 45%. O fato de a matéria

orgânica apresentar baixos teores de gordura facilitou a sua remoção a ponto da solução de menor concentração ter suficiente eficiência.

Apesar de se ter poucos estudos científicos a respeito do poder de limpeza de sabões em geral, muitos autores apontam que a referência para um sabão de qualidade, está na sua capacidade de interagir com água e com os íons do meio, ou seja, sua capacidade de dissolução, que conseqüentemente favorecerá em suas propriedades (solubilidade, capacidade espumante e poder de limpeza) (LIN et al., 2005; KRALCHEVSKY et al.; 2008).

Tabela 13. Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.

Concentração da solução de limpeza (%)	Poder de limpeza, para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais (%)			
	pH8	pH10	pH12	pH14
5 ¹	92,1 ^{Aa} ± 3,1	92,9 ^{Aa} ± 3,2	93,2 ^{Aa} ± 3,2	97,1 ^{Aa} ± 1,9
25	92,9 ^{Ba} ± 1,7	95,3 ^{ABa} ± 2,4	93,3 ^{Ba} ± 1,6	98,7 ^{Aa} ± 0,9
45	85,1 ^{Ba} ± 1,7	83,9 ^{Ba} ± 3,3	82,1 ^{Ba} ± 2,5	98,1 ^{Aa} ± 2,0

¹Valores expressos em média seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Pode-se perceber que os tratamentos com KOH, apresentaram boa capacidade de remoção da sujeira, com variação do poder de limpeza ao redor de 19%. Foi possível verificar uma tendência de um acréscimo do poder de limpeza dos sabões conforme o aumento de pH. Os dados demonstram, portanto, que as soluções mais alcalinas auxiliam na remoção de matérias orgânicas, com teores baixos de gordura, independentemente das concentrações dos tensoativos (5, 25 ou 45%). Soluções alcalinas são usualmente empregadas no processo de limpeza CIP (clean in place), de laticínios devido à alta capacidade destas substâncias em remover esta matéria orgânica (BOYCE; WALSH, 2012). Portanto, esta afirmação submete a idéia de que os sabões líquidos de pH 14 poderiam ser facilmente empregados nos sistemas CIP, de muitas indústrias que utilizam soluções alcalinas nos processos de limpeza, como em laticínios.

Em relação aos pHs 10 e 12 a proximidade na capacidade de limpar destes sabões, esta relacionada com o abaixamento do pH 12 para aproximadamente 10, após 24h do

processamento, interferindo portanto nesta propriedade do sabão em questão, esta relação será melhor discutida no tópico de alcalinidade livre dos sabões.

Provavelmente, se a temperatura da água utilizada na lavagem (25 °C), fosse maior, seria o suficiente para se conseguir 100% de limpeza, para as soluções de sabão com menor concentração, visto que a concentração da solução não foi o fator determinante para a remoção da sujidade. Nos sistemas de limpezas fechados (CIP), a temperatura do agente saneante (solução alcalinas), é de 40°C, esse processo tem como objetivo aumentar a eficiência da limpeza (BOYCE; WALSH, 2012).

A tabela 14 apresenta a capacidade das soluções dos tratamentos com KOH de limpar superfícies mais gordurosas, utilizando o leite integral, como sujidade representativa. As concentrações das soluções de sabão experimental com KOH de diferentes pHs também não afetaram o poder de limpeza quando utilizou-se o leite integral. Apenas a concentração de 5% da solução de sabão líquido experimental (pH 14) apresentou diferença estatística, com menor poder de limpeza do leite integral em relação às soluções mais concentradas. Portanto, estas obtiveram os melhores percentuais de remoção da sujidade e não diferiram entre si. Apesar de não ter sido detectado diferença estatística significativa, para o sabão com pH 8, o poder de limpeza da solução com 25% foi ao redor de 6% superior ao da solução com 5%. O sabão líquido experimental com KOH e pH 14 apresentou o maior poder de limpeza do leite integral seco quando em solução de 45% de concentração. Diferindo dos sabões de pH 10 e 12, enquanto que o sabão de pH 8 não diferiu dos demais, nas soluções de 5 e 25%.

Tabela 14. Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.

Concentração da solução de limpeza (%)	Poder de limpeza, para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais (%)			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
5 ¹	85,8 ^{ABa} ± 5,7	78,9 ^{Ba} ± 7,6	77,1 ^{Ba} ± 6,1	93,1 ^{Ab} ± 1,7
25	90,9 ^{ABa} ± 7,6	83,8 ^{Ba} ± 6,4	81,3 ^{Ba} ± 9,3	98,6 ^{Aa} ± 1,4
45	85,1 ^{Ba} ± 7,3	83,9 ^{Ba} ± 4,1	82,1 ^{Ba} ± 7,8	98,1 ^{Aa} ± 0,9

¹ Valores expressos em média seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey (p ≤ 0,05).

A tabela 15 demonstra os percentuais de limpeza, para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, das soluções de sabão líquido experimental formuladas com NaOH. Pode-se observar que não houve diferença estatística entre as soluções com diferentes concentrações em cada tratamento (pH), indicando que a menor concentração da solução foi eficiente no processo de limpeza dos materiais vítreos. A capacidade de limpeza destes tratamentos, assim como nos tratamentos do ensaio anterior foi alta, variando de 88 à 99,9%. O sabão líquido experimental com NaOH e pH 14 apresentou o maior poder de limpeza do leite desnatado seco, quando em solução de 45% de concentração, não diferindo dos sabões de pH 10 e 12, na concentração de 25%, e do sabão com pH 12, na concentração com 25%. As soluções de sabão com pH 14 removeram quase que por completo o leite desnatado da superfície vítrea, indicando boa capacidade de limpeza nas condições utilizadas.

Comparando-se as duas tabelas (leite desnatado e integral), pode-se observar que a capacidade de limpeza dos sabões foi praticamente a mesma para as duas matérias orgânicas, com pouca variação nos percentuais de limpeza, ressaltando a eficiência dos sabões na remoção destes tipos de sujidades.

Tabela 15. Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.

Concentração da solução de limpeza (%)	Poder de limpeza, para superfície de vidro suja com leite desnatado seco, de soluções de sabões líquidos experimentais (%)			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
5 ¹	92,8 ^{ABa} ± 3,0	88,1 ^{Ba} ± 4,5	96,1 ^{Aa} ± 2,3	98,6 ^{Aa} ± 2,1
25	89,1 ^{Ba} ± 4,7	93,2 ^{ABa} ± 6,4	96,5 ^{ABa} ± 2,4	99,8 ^{Aa} ± 0,4
45	94,3 ^{Ba} ± 1,8	92,1 ^{Ba} ± 5,2	97,7 ^{Ba} ± 1,2	99,9 ^{Aa} ± 0,8

¹ Valores expressos em média seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Apesar de pouco significativo, pode-se verificar novamente, que houve certa influência do pH no poder de limpeza das superfícies, sendo que conforme o pH aumentava,

maior foi a capacidade dos sabões com NaOH de limpar. Esta mesma característica foi relatada por outros autores (ANG et al. 2011; MO et al., 2010), confirmando o ocorrido neste estudo, que a eficiência da limpeza de membranas foi aumentada conforme o aumento no pH da solução. Potenciais hidrogeniônicos iguais ou acima de 11, promovem desprotonação dos grupos funcionais presente nas sujidades, favorecendo o processo de limpeza (pelo NaOH), por meio da hidrólise e solubilização das sujidades, já que o agente químico torna as camadas das sujidades mais porosas, facilitando a transferência da mesma (ANG et al. 2011).

Industrialmente a etapa de higienização é realizada combinando-se três procedimentos básicos, que diferem de indústria para indústria de acordo com a sujidade encontrada, este procedimento resulta em uma higienização química, física e biológica. A higienização química é sempre a etapa inicial, sendo responsável por remover toda a sujidade superficial, além de ter o objetivo de facilitar a remoção da sujeira para as próximas etapas (enxágue e sanitização). Os agentes empregados podem ser surfactantes, agentes álcalis ou ácidos, desinfetantes, quelantes, combinações de produtos químicos, entre outros. Entretanto as condições de limpeza (tempo, temperatura e pressão), são fundamentais para garantir a eficiência desejada do agente químico (KAZEMIMOGHADAM; MOHAMMADI, 2007; MOHAMMADI; MADAENI; MOGHADAM; 2003). Essas etapas de higienização são empregadas tanto em processos de limpeza fechados (CIP), quanto nos abertos. Visto o potencial dos sabões líquidos experimentais com KOH e NaOH de limpar sujidades com teores de gorduras variados, submete-se a idéia, de que os mesmos poderiam ser amplamente utilizados nos processos de limpeza industrial, principalmente os sabões líquidos com pH mais elevado, como os de pH 14, já que apresentaram os melhores percentuais de limpeza.

De acordo com a Resolução nº 59, de 17 de dezembro de 2010 (BRASIL, 2010), os sabões líquidos experimentais com pH 14 não poderiam ser utilizados para uso doméstico, devido seu pH corrosivo. Entretanto os demais sabões (8 e 10), poderiam ser utilizados no processo de higienização de lugares públicos como bares, restaurantes, cozinhas, na limpeza de chão, paredes e até mesmo utensílios. Devido o abaixamento do pH 12 para 10, nos dois ensaios (KOH/ NaOH), não pode ser avaliado este pH, na sua total integridade, entretanto, a sua aplicação também estaria voltada para o uso industrial, devido aos seus pHs serem maior que 11,5, perante a legislação vigente (BRASIL, 2010).

Como já relatado, para as sujidades provenientes de laticínios, a melhor opção é a lavagem alcalina, seguida por uma lavagem ácida, podendo-se inclusive utilizar enzimas (antes da lavagem química), para melhorar a eficiência do processo de limpeza. A escolha do agente químico ou do tensoativo a ser empregado na etapa de higienização deve levar em

conta a estabilidade química do produto, capacidade de solubilização em água, baixo custo, além de apresentar capacidade de dissolver precipitados, sem danificar a superfície a ser limpa (KAZEMIMOGHADAM; MOHAMMADI, 2007). A utilização dos sabões líquidos com KOH e NaOH, para este tipo de indústria, seria uma excelente forma de aplicação, visto que os processamentos de limpeza industrial (altas temperaturas e pressão), poderiam aumentar ainda mais a eficiência dos sabões naturais, podendo-se inclusive trabalhar com a hipótese de eliminação de uma etapa na higienização, a adição da solução de soda, já que o sabão (pH14), poderia ser empregado como único saneante, dispensado a etapa da adição da solução alcali. Além do mais, os sabões naturais, favorecem o desenvolvimento sustentável, pois utilizam resíduos industriais perigosos, como o óleo de fritura, para sua elaboração, podendo ser descartados nas redes de esgoto devido sua natureza biodegradável.

A tabela 16 apresenta o poder de limpeza de superfície vítrea suja com leite integral (sujidade mais gordurosa) das soluções dos sabões líquidos experimentais formulados com NaOH. A solução de sabão com pH 8 (tratamento 1) obteve menor capacidade de limpeza do que os demais tratamentos. O tratamento 2 não diferiu dos demais tratamentos. Os tratamentos 3 e 4 não diferiram entre si e apresentaram maior capacidade de remoção da sujidade, devido a sua alcalinidade livre, que favorece a remoção desta sujidade, como já discutido anteriormente.

Também não houve diferença do poder de limpeza do leite integral em cada tratamento em relação à concentração da solução. Novamente pode-se associar, que a concentração das soluções em ambos os ensaios, não foi o fator que determinou a melhoria da capacidade de limpeza dos sabões, sendo o potencial hidrogeniônico o fator que mais influenciou esta resposta, podendo-se observar um aumento gradual do poder de limpeza com o aumento do pH.

Tabela 16. Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão, aferido logo após a etapa de correção no processamento.

Concentração da solução de limpeza (%)	Poder de limpeza, para superfície de vidro suja com leite integral seco, de soluções de sabões líquidos experimentais (%)			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
5 ¹	70,6 ^{Ba} ± 5,0	81,2 ^{Ba} ± 13,8	99,5 ^{Aa} ± 0,7	97,8 ^{Aa} ± 3,9
25	79,7 ^{Ba} ± 7,5	87,1 ^{ABa} ± 16,0	97,9 ^{Aa} ± 2,6	99,1 ^{Aa} ± 0,9
45	78,2 ^{Ba} ± 7,1	87,5 ^{ABa} ± 13,5	97,9 ^{Aa} ± 2,6	99,5 ^{Aa} ± 1,1

¹ Valores expressos em média seguidos dos desvios-padrão; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha e letras minúsculas na mesma coluna são significativamente diferentes pelo Teste Tukey ($p \leq 0,05$).

Possíveis modificações no procedimento da análise como aumento da temperatura da água na etapa de enxágue, poderiam ter melhorado ainda mais a capacidade de remoção das sujidades, indicando que o método foi eficiente para apontar variações das respostas, mas talvez não tenha sido adequado para avaliar a real capacidade dos sabões de limpar. Já que como relatado anteriormente, a temperatura e a energia mecânica estão entre os principais fatores que influenciam na limpeza de superfícies.

Comparando-se os dois tipos de sabão líquido experimental (KOH / NaOH), verificou-se que as diferenças nos percentuais de limpeza para o leite desnatado foram pequenas, podendo-se inferir que ambos apresentaram a mesma eficiência de limpeza neste tipo de sujidade orgânica. Entretanto, nas sujidades com maior teor de gordura, a diferença entre os percentuais de limpeza foram maiores. Somente o sabão com NaOH de pH 8 apresentou menor capacidade de limpeza do leite integral seco se comparado com o mesmo tratamento do KOH, todos os demais sabões líquidos experimentais de NaOH (com pH 10, 12 e 14) obtiveram, ainda que com pouca variação, maior capacidade de limpeza deste tipo de sujidade.

Quando se comparou os valores de poder de limpeza obtidos entre os sabões líquidos comerciais (Tabela 17), observou-se que os tensoativos sintéticos (sabões comerciais de pH 8 e 9) apresentaram capacidade de remoção da sujeira similar, com ligeira diferença positiva para a marca B nas concentrações de 5 e 45% para leite desnatado e 5 e 25% para leite integral. Entretanto, ambas as marcas comerciais apresentaram proximidade em seus percentuais de limpeza. Com uma diferença máxima de 9,2% em relação à solução de 5% de

concentração. A proximidade do poder de limpeza destes produtos está relacionada com a composição dos tensoativos que formam esses sabões, que também apresentaram certa similaridade.

Quando o sabão líquido comercial de pH 8 (marca A) foi comparado com os sabões experimentais de pH 8 em relação ao poder de limpeza, verificaram-se diferenças. Para o leite desnatado, o sabão experimental de NaOH foi mais eficiente nas concentrações de 5 e 45% (7% e 0,6%, respectivamente) e o de KOH somente na concentração de 5% (6,3%). Já para o leite integral, o sabão comercial foi mais eficiente em relação aos sabões líquidos experimentais de KOH e NaOH, de 7,1 a 12,7% e de 18,8 a 24,7%, respectivamente, em função da concentração da solução. Outras comparações não foram realizadas, pois não foram avaliados sabões líquidos comerciais com pH 10, 12 e 14.

Tabela 17. Poder de limpeza (%), para superfície de vidro suja com leite desnatado e integral seco, de soluções de sabões líquidos comerciais, em função da concentração da solução de limpeza e do pH do sabão líquido.

Poder de limpeza para superfície de vidro (%)				
Concentração da solução de limpeza (%)	Suja com leite desnatado seco		Suja com leite integral seco	
	pH 8 (marca A)	pH 9 (marca B)	pH 8 (marca A)	pH 9 (marca B)
¹ 5	85,8 ± 6,5	95,0± 2,9	95,3± 1,2	97,0± 1,9
25	95,7± 2,9	91,5± 1,8	98,00± 3,4	100,0± 1,4
45	93,7± 0,9	94,4± 0,9	97,8± 1,5	95,0± 2,4

¹ Valores expressos em média seguidos dos desvios-padrão.

Como já relatado, uma das hipóteses levantadas para a maior eficiência do poder de limpeza, está na maior capacidade de solubilização dos sabões sintéticos, em relação aos naturais. Tal característica garante menor formação de precipitados e maior estabilização das soluções, resultando em maior poder de limpeza do tensoativo, o que pode ser confirmado pelo estudo de Friedman e Wolf (1996). Segundo estes autores, a escolha do agente tensoativo bem como suas concentrações determina tanto as propriedades de limpeza dos sabões, quanto a sua capacidade de formar espuma, de plasticidade e compatibilidade com a pele. Sendo que sabões naturais, ou seja, aqueles que não utilizam tensoativos sintéticos apresentam uma

desvantagem, que em situações adversas, como determinadas concentrações salinas e iônicas (íons proveniente da água), podem formar precipitados e dificultar a limpeza. Entretanto, estes autores observaram que sabões de sais de potássio, apresentam capacidade de limpeza maior do que os sais de sódio, devido à maior capacidade de dissolução dos sais, melhorando as propriedades plásticas do sabão, o que não ocorreu nesta pesquisa.

Os sabões líquidos experimentais, apresentaram boa capacidade de limpar superfícies desengorduradas e encrostadas, com um percentual de limpeza que variou de 80-99%, indicando que estes produtos podem ser empregados tanto como produtos de uso doméstico (pH menor), quanto de uso industrial (pH maior).

5.2.4 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade que exerce influência na capacidade de escoamento de um fluido, sendo ela relacionada com a taxa de deformação deste fluido em relação à sua resistência ao escoamento. Valores baixos de viscosidade são atribuídos a substâncias que fluem facilmente, em contrapartida valores altos são atribuídos às substâncias pastosas (CHENLO et al., 1997; NGUYEN et al. 2008). A tabela 18 e a figura 26, expressam os valores médios obtidos das para viscosidades dos sabões líquidos experimentais saponificados com NaOH de pH 8, 10, 12 e 14. No apêndice E, foram disponibilizados os valores individuais das cinco repetições de cada tratamento dos ensaios com NaOH e KOH.

Tabela 18. Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).

RPM	Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
0,5	41124	21520	21102	5803
1	30394	13820	11582	2879
2	18911	9440	6728	1692
2,5	15626	7280	6058	1446
4	10954	4700	4827	1040
5	8878	3352	4384	964
10	5361	1352	2714	598
20	3145	694	1484	350
50	1575	342	754	270
100	867	214	443	132

Obs.: Foi utilizado o *spindle* S64 para as formulações de pH 8 (repetição 1, 3, 4 e 5), pH 10 (em todas as formulações), pH 12 (repetições 1; 3 e 4) e pH 14 (todas as formulações). O *spindle* S62 (amostras com viscosidade menor), foi utilizado nas repetições 2 (pH 8), 2 e 5 (pH 12).

A viscosidade máxima foi manifestada no sabão líquido experimental saponificado com NaOH de pH 8, em contrapartida a viscosidade mínima foi conseguida com o de pH 14. Algumas repetições dos sabões de NaOH com pH 8 e 12, no final do processamento, apresentaram grande diferença em suas viscosidades, a ponto de ser necessário trocar de *spindle* (de S64 para S62) para conseguir gerar a leitura no viscosímetro, o *spindle* S62, foi utilizado neste ensaio (NaOH) para amostras com viscosidades menores. Tal procedimento causou a diferenciação dos valores de viscosidade (cP), entre as repetições de um mesmo tratamento e, conseqüentemente, o aumento dos desvios-padrão entre as formulações (Tabelas E1, E2, E3 e E4 do apêndice E), o que inviabilizou a realização da análise de variância e teste Tukey entre os tratamentos. Uma vez que os números não representam a mesma grandeza de viscosidade. Também se pode notar que apesar de ter sido realizado uma padronização de todas as etapas do processamento dos sabões, não foi observada semelhança entre algumas repetições com o uso do mesmo *spindle*, em relação às viscosidades obtidas. Este fato está relacionado com a etapa de saponificação dos sabões naturais, que dificultou a elaboração de produtos idênticos, devido à incapacidade de se controlar os produtos da reação e a velocidade em que eles foram formados. Esta, portanto, é uma desvantagem de não se utilizar tensoativos sintéticos. O abaixamento brusco do pH na saponificação (de aproximadamente 12 para 8), causou saturação na massa dos sabões do tratamento com pH 8 (NaCl formado), formando massas brancas e com bastante facilidade de aderir à superfícies. Estudos apontam que a concentração salina de um meio, independente do próton formado (catiônico ou aniônico), favorece o aumento da viscosidade de soluções devido essa maior saturação do meio (HOLTHUSEN et al., 2012).

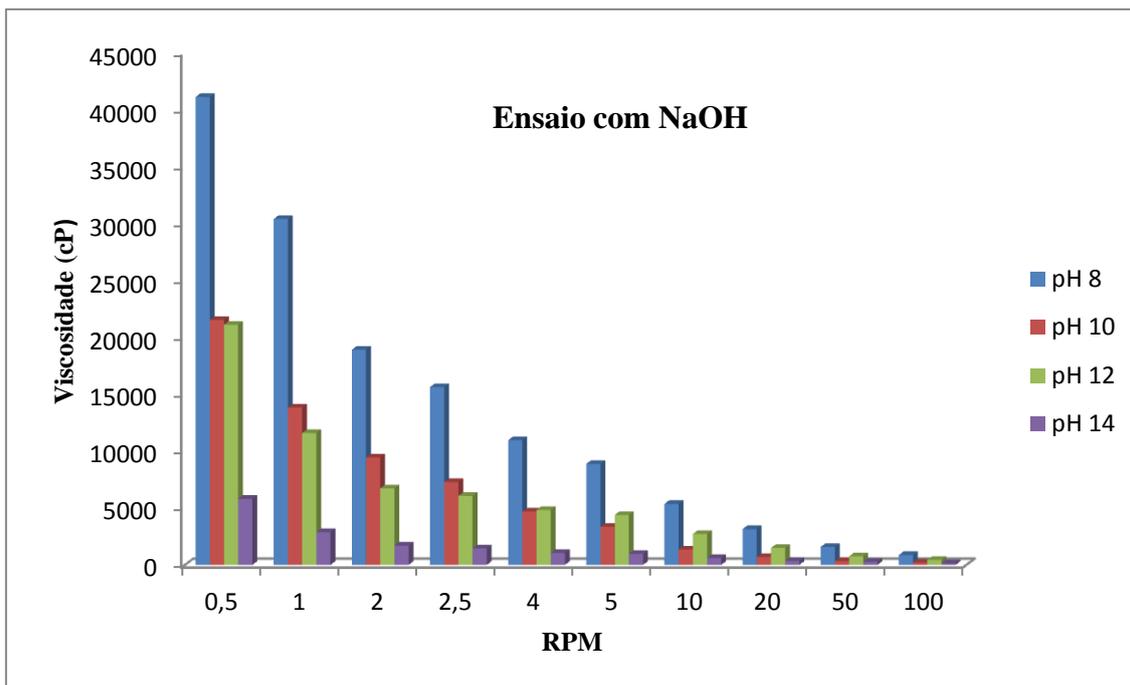


Figura 26. Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e NaOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).

A diferenciação da concentração iônica (sais) das formulações, esteve relacionada com a quantidade de ácido e da base adicionada na etapa da correção do pH. A adição de ácido às massas, causou um aumento da propriedade reológica (viscosidade), como verificado no sabão de pH 8, podendo-se inferir que quanto menor o pH, maior a viscosidade das massas. A semelhança de viscosidade entre os sabões líquidos de pH 10 e 12, está relacionado ao abaixamento do pH 12 para aproximadamente 11, após 24 h do processamento (esta característica será melhor verificada no item 5.3 da discussão dos resultados).

O sabão de pH 8, além de conter em sua formulação a presença dos íons dos sais de sódio (saponificação), também formaram sais de íons conjugados, como o NaCl, tal característica favoreceu a saturação do meio (grande concentração de sai), bem como o abaixamento do pH favoreceu a maior protonação do meio. Oliveira (2008), explica que em sistemas com mais de uma substância protonada, ocorre um aumento maior da saturação do meio, devido ao número de moléculas ionizáveis.

Temperatura, pH e concentração são algumas das características que interferem na viscosidade dos surfactantes, por afetarem diretamente a estrutura micelar das moléculas tensoativas. A desestruturação das micelas causa uma diminuição da viscosidade dos

tensoativos. Os pHs mais alcalinos corroboram para essa desestruturação, causando uma diminuição da viscosidade em relação a pHs mais ácidos (MINGZHENG et al., 2012). Tal característica também pode ser observada na viscosidade dos sabões líquidos experimentais com NaOH, de pHs 12 e 14 deste trabalho, que apresentaram viscosidades menores do que os sabões de pH 8 e 10. A influência do pH na viscosidade, foi principalmente observada para os sabões de pH 14, que apresentaram os menores valores de cP.

Os tratamentos com NaOH, obtiveram características de fluidos não newtonianos pseudoplásticos segundo a definição de Holdsworth (1971), ou seja, a viscosidade diminuiu conforme houve aumento da velocidade de agitação (rpm) (Tabela 18 e Figura 26). A Tabela 19 e a Figura 27, apresentam os valores médios para a viscosidade dos sabões líquidos experimentais saponificados com KOH e pH 8, 10, 12 e 14 (corrigido no processo).

Tabela 19. Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).

RPM	Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
0,5	17000	16,0	2720	10040
1	14640	7,6	640	9600
2	8460	5,6	400	9460
2,5	6496	5,3	515	9408
4	4810	5,9	700	9350
5	4208	4,5	560	9248
10	2712	3,3	628	9036
20	1986	3,2	574	8760
50	1228	4,2	609	4860
100	843	5,7	644	4235

Obs.: As formulações de pH 8 e 14 utilizaram o *spindle* S64. Para as de pH 10 e 12 foi necessário a utilização do *spindle* S61 (amostras mais líquidas).

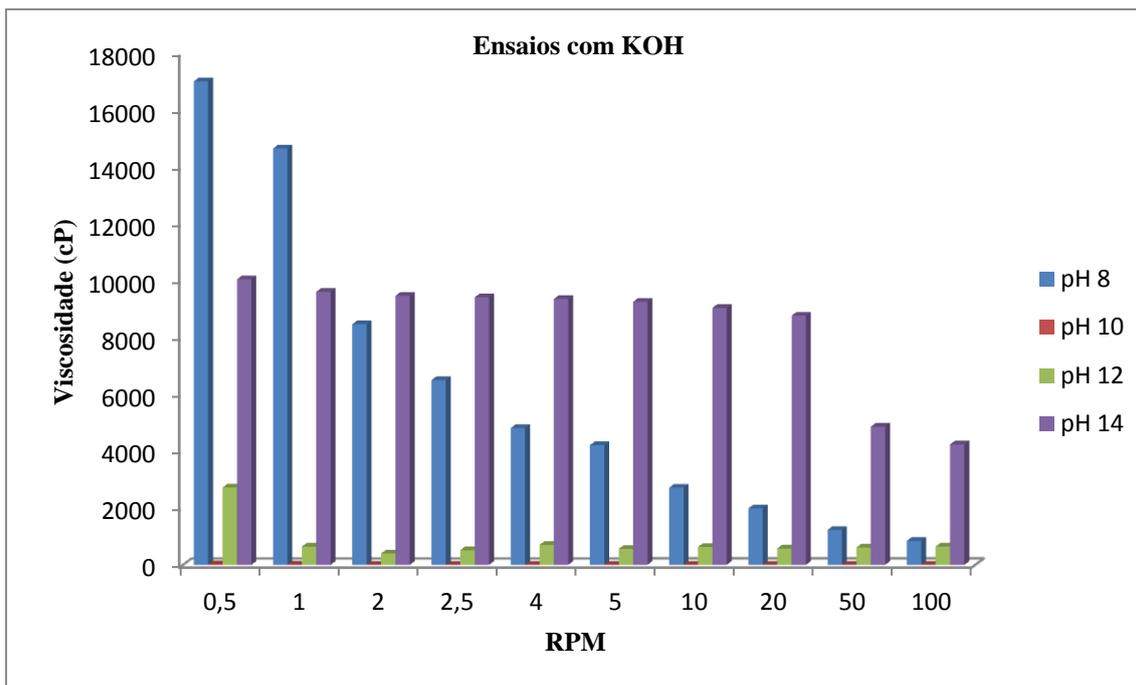


Figura 27. Viscosidade média (cP) dos sabões líquidos experimentais formulados com óleo residual de fritura e KOH, em diferentes velocidades de homogeneização (0,5 – 100 rpm) e pH (corrigidos no processo).

De acordo com os dados, percebeu-se que os sabões líquidos experimentais formulados com o agente saponificador KOH de pH 8 e 14 (aferidos imediatamente após o processamento) apresentaram os maiores valores de viscosidade e os de pH 10 e 12 os menores, sendo que os tratamentos 1 e 4 utilizaram o mesmo *spindle* (S64), que é usado em produtos mais viscosos se comparado ao *spindle* S61, em todas as suas repetições, assim como os tratamentos 2 e 3 (*spindle* S61), usado para produtos menos viscosos em relação ao *splindle* S64, indicando a similaridade nestes tratamentos específicos.

A hipótese levantada para a diferenciação da viscosidade entre as repetições está relacionada novamente com a impossibilidade de se controlar os produtos e velocidade da reação de saponificação. Em consequência, pode-se verificar, que quanto maior é a concentração iônica ou protonação do meio (pH 8 e 14), como já relatado anteriormente, mas difícil é de se obter repetições idênticas entre os tratamentos. Nas massas dos sabões onde a carga iônica foi menor (pH 10 e 12) as repetições apresentaram maior similaridade. Segundo Adebajo; Akanni (2001), a extensão da interação dos íons em solução é a principal causa que afeta a diferenciação entre os produtos e suas viscosidades em sabões, sendo que a viscosidade é influenciada pelos coeficientes da interação de íons em solução e pelas

interações eletrostáticas. Portanto, quanto maior a concentração iônica (principalmente relacionado aos sais) maior será a viscosidade destes produtos.

Os tratamentos com KOH apresentaram comportamentos menos viscosos do que os sabões com NaOH, entretanto a características destes fluidos foi de estabilização da viscosidade conforme o aumento do rpm. Thurston e Davis (1979), em seu estudo com tensoativos sintéticos a base de potássio, observaram uma tendência da viscosidade em se tornar constante e com certo decréscimo às altas taxas de cisalhamento. Esta característica pôde ser verificada como uma tendência geral nos valores de viscosidade em função da rotação do viscosímetro neste trabalho. Todavia, observou-se em concentrações maiores do sal de potássio uma elasticidade mensurável da viscosidade e tendência ao aumento da viscosidade conforme o aumento da taxa de cisalhamento.

Quando comparados os sabões líquidos experimentais com pH 8 e 10 deste ensaio, pode-se observar que a concentração dos sais de potássio nestas duas massas são as mesmas (proveniente da base adicionada na etapa de saponificação), entretanto a concentração iônica diferencial está relacionada ao Cl^- (proveniente do HCl da etapa de correção do pH). Portanto, o sal formado neste ensaio é o KCl e o íon Cl^- . Pouco se sabe do efeito dos íons de cloro na viscosidade de tensoativos, sendo que estudos apontam que o efeito do cloro na viscosidade depende das suas interações, ou seja, sozinho ele não é capaz de influenciar ativamente na viscosidade, embora a presença deste grupo aniônico exerça algum aumento na viscosidade (BAASNER; SCHMIDT; WEBB, 2012; GARDAS; COUTINHO, 2008).

As médias de viscosidade do sabão líquido experimental com KOH e pH 12 (Tabela 19) foram maiores do que as de pH 10 e menores que as de pH 8. Em relação às suas repetições, apresentaram proximidade nos valores da viscosidade, com apenas uma divergência entre as repetições (repetição 5), que foi a repetição que apresentou a maior viscosidade avaliada neste pH (Anexo E, Tabela E7). O *spindle* utilizado nesta análise foi o S61, assim como a do pH 10, indicando que estas formulações apresentaram viscosidade bem reduzida.

O grau de dissociação das moléculas ajuda a aumentar a viscosidade das substâncias (ISHIZUKA et al., 2009). Com base nesta afirmação e de que os sais ligados aos grupamentos ácidos apresentam pouca capacidade de dissociação, é que se formulou uma das hipóteses para o aumento diferenciado da viscosidade da formulação de pH 14. Os sabões de pH 10 e 12, levaram em sua composição, concentrações pequenas de ácido, não apresentando uma concentração iônica a ponto de saturar a massa e ocasionar um aumento da viscosidade destes

sabões. O sabão de pH 14, obteve uma concentração elevada de base (etapa da correção de pH), influenciando no aumento da viscosidade deste tratamento.

A formulação de sabão líquido experimental com KOH de pH 14, apresentou uma aparência de gel, portanto bastante viscosa, sendo necessário a utilização do *spindle* S64. De acordo com Kamoun et al. (2002), substâncias hidrótopas, utilizadas comumente para melhorar a estabilização e solubilização de tensoativos, apresentam forte tendência à geleificação, ou então podem reduzir a viscosidade dos tensoativos a “ponto de nuvem”, ou seja, geram líquidos mais estáveis e com características mais solúveis. Estas características puderam ser observadas nos sabões líquidos de pH 14 com KOH e NaOH, a diferença é que no tratamento com KOH, a sabão assumiu forma de gel e com NaOH, apresentou essa consistência de nuvem citada, tornando o sabão mais líquido e com maior capacidade de dissolução. Podendo-se inclusive ressaltar que o tipo do sal em conjunto com pHs alcalinos, podem favorecer o aparecimento destas características em substâncias tensoativas aditivadas, já que todos os demais tratamentos continham o hidrótopo (uréia) em suas formulações. Substâncias tensoativas apresentam a característica de aumentar a viscosidade dos meios onde se encontram. Os tensoativos naturais ou sintéticos são sais com característica iônica determinada (cátions, ânions, sem cargas ou com as duas cargas na mesma molécula), sendo que, a quantidade do tensoativo, bem como o grau de ionização (favorece reações dissociativas) deste com as moléculas do meio, interfere na viscosidade destas substâncias (CLARO et al., 2008). Portanto, por menor que seja a concentração iônica do meio, a tendência dos sabões líquidos experimentais com NaOH foi de apresentar alta viscosidade, devido a característica do sal sódico. Os sais de sódio e potássio carboxílicos, quando dissociados, além dos íons de Na⁺ e K⁺, apresentam frações da molécula do ácido que não são capazes de se dissociar. Entretanto, é o grau de dissociação do sal que irá influenciar na viscosidade de soluções, estudos apontam que os íons de sódio tendem a aumentar a viscosidade do meio, muito mais do que os íons de potássio (CHMIELEWSKA; WYPYCH-STASIEWICZ; BALD, 2005). Esta característica também pode ser verificada neste trabalho, quando as formulações com NaOH, apresentaram viscosidade maior, do que os sabões elaborados com KOH. Podendo-se ressaltar a melhor empregabilidade do agente saponificador KOH, na produção de sabões líquidos naturais.

Os sabões líquidos do ensaio com NaOH, obtiveram de maneira geral, viscosidade alta, se comparados com os ensaios elaborados com KOH, característica relacionada com a ionização ou hidrólise dos sais presente nestes tratamentos, que interferem na viscosidade de soluções, devido a solvatação iônica (CHMIELEWSKA; WYPYCH-STASIEWICZ; BALD,

2005), como já relatado. Entretanto, apesar de alta, a viscosidade dos tensoativos, as formulações de pH 12 e 14 (NaOH) foram relativamente menores que os sabões de pHs mais baixos deste mesmo ensaio, fato relacionado com a ocorrência de mudanças nas formas das micelas destes tensoativos, que conseqüentemente diminuíram a viscosidade das massa.

Saber a viscosidade do tensoativo é fundamental para sua aplicação. Tendo como exemplo prático, os processos de limpeza fechados (*Clean in place* - CIP), que necessitam conhecer a viscosidade do tensoativo empregado na etapa de higienização, para determinar a potência do fluxo de bombeamento do tensoativo até a área a ser limpa. O potencial de bombeamento, segundo Laughlin (1994), é proporcional à queda de pressão, que por sua vez relaciona-se com a viscosidade do fluido.

Diferentemente dos tratamentos com NaOH, a viscosidade dos tratamentos com KOH, foi influenciada pela quantidade de hidrogênio ionizável, em conjunto com a concentração salina do meio, já que os sabões de pH 8 (alta concentração de KCl) apresentaram viscosidade maior do que os de 10 e 12, em contrapartida os sabões de pH 14, foram os mais viscosos, com textura de gel, relacionado tanto com a característica do hidrótopo adicionado, quanto com o número de hidroxilas, presentes na solução. Estes fluidos puderam ser caracterizados assim como os do ensaio anterior, como não newtonianos, entretanto com características de fluidos dilatantes, ou seja, a viscosidade aumentou com o acréscimo da agitação (rpm) (SHARMA et al. 2000).

5.3 ANÁLISE QUÍMICA DOS SABÕES

5.3.1 Determinação do pH e Alcalinidade/ Acidez livre dos sabões

As interações eletrostáticas dos tensoativos iônicos são dependentes de vários fatores, como pH do meio, concentração do tensoativo, tamanho da cadeia hidrocarbônica, temperatura e complexação da molécula. A capacidade do tensoativo de interagir com outras moléculas está ligada às suas interações eletrostáticas, que são responsáveis por influenciar em algumas propriedades particulares dos tensoativos, como na capacidade de formação micelas e na forma de se comportar em determinadas soluções (ASADOV et al., 2012). Como já relatado anteriormente as interações eletrostáticas são dependentes do pH, portanto, a tabela 20 apresenta os valores dos pHs 24 h após a etapa de correção de pH, ocorrida no processamento dos sabões.

Tabela 20. Potenciais hidrogeniônicos após 24h da correção do pH dos sabões líquidos elaborados com óleo residual de fritura e KOH ou NaOH em função do pH corrigido.

Agente Saponificador	pH após 24 h da correção em função do pH do sabão líquido ao final da etapa de correção no processamento			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
KOH ¹	8,90 ± 0,03	10,39 ± 0,02	10,35 ± 0,02	12,56 ± 0,02
NaOH	8,52 ± 0,08	10,24 ± 0,10	11,65 ± 0,04	12,92 ± 0,03

¹Valores expressos pela média seguida do desvio-padrão.

Pode-se perceber que os sabões líquidos experimentais corrigidos para pHs 8 e 10 apresentaram um aumento do pH após 24 h, enquanto que os sabões com pH 10 e 12 uma redução, tanto naqueles elaborados com KOH quanto nos com NaOH. Este fenômeno pode ser explicado porque não foram utilizados soluções tamponantes para controlar o pH do meio. A não adição destes sais controladores de pH, teve o objetivo de avaliar a influência dos sais presentes no meio (K⁺ e Na⁺) na estabilização do pH, visto que alguns autores relataram que o pH do meio pode desestabilizar íons catiônicos, em contrapartida, esses íons também podem auxiliar na estabilização do pH de soluções (PEZRON et al., 1990).

Nos ensaios realizados, observou-se que após algumas horas as soluções perderam estabilidade e o potencial hidrogeniônico variou em resposta às interações eletrostáticas do meio. O papel dos tampões (sais) é de manter a concentração dos ânions na solução, tendo como base sua constante de dissociação (pK_a) (GRAFE; POWER; KLAUBER, 2011).

Soluções muito alcalinas caracterizam-se por apresentar força iônica elevada, o que favorece as interações eletrostáticas. Sabe-se que as alterações no pH são decorrentes das variações nas concentrações de íons de hidrogênio (H₃O⁺) presentes nas soluções, provocados pelos seus coeficientes de atividade ou seja, hidrogênios ionizáveis (GALSTER, 1991). O pH é definido por uma função logarítmica, que se baseia na atividade do próton da solução, ou seja, o pH de uma solução diluída é referente a atividade do próton, em função do seu coeficiente molar, portanto a diferença de uma unidade na escala de pH corresponde a uma diferença de concentração de 10 vezes mais (BUCK et al., 2002).

Além do mais as moléculas de glicerol, são ligeiramente ácidas, podendo provocar o abaixamento do pH em soluções não tamponadas (CHUY; BELL, 2006). Este fato em conjunto com a baixa estabilidade das soluções alcalinas são as hipóteses levantadas para o abaixamento excessivo dos pHs nos tratamentos 3 e 4 (pH 12 e 14, respectivamente).

Entretanto, as soluções ácidas, apesar de mais estáveis (protonação das moléculas), apresentam maior capacidade catalítica do que as soluções alcalinas (LI; LIU; POPOV, 2010), tal reação de degradação pode ter gerado íons de H⁺ a ponto de favorecer o aumento do pH das massas de pHs 8 e 10, após 24 h. A tabela 21 expressa os valores obtidos para alcalinidade ou acidez dos sabões líquidos experimentais elaborados com agente saponificar KOH ou NaOH, em função do pH corrigido durante o processamento.

Existe hoje uma infinidade de produtos saneantes destinados a diversos usos (doméstico ou industrial), sendo que esses produtos podem ser constituídos pelas mais variadas formulações químicas e formas (líquido, pó, sólido, aerossóis, pastas e suspensões). As formulações podem ser altamente concentradas ou diluídas, e com ampla faixa de pH (altamente ácidos ou básicos). A escolha do produto depende de uma série de fatores, como a superfície a ser limpa, o tipo e a concentração do tensoativo. Sabões alcalinos podem provocar corrosão de produtos ou superfícies metálicas. Metais como zinco, alumínio, cobre e bronze, são corroídos por bases fortes e geralmente são limpos com produtos de baixa alcalinidade. Os sabões ácidos também podem danificar superfícies, como o mármore (SHENG-LIN; XIAO-LIN, Z; MING-MING, 2010; SZEWCZYK; WISNIEWKI, 2007).

Tabela 21. Alcalinidade ou acidez livre dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo residual de fritura e KOH ou NaOH em função do pH 8, 10, 12 e 14 corrigido durante o processamento .

Agente Saponificador	Acidez livre* em função do pH do sabão líquido			
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 14
KOH ¹	2,71 ^{A*} ± 0,09	0,26 ^{B*} ± 0,03	-	-
NaOH	3,53 ^{A*} ± 0,24	0,21 ^{B*} ± 0,02	-	-
	Alcalinidade livre** em função do pH do sabão líquido			
KOH ¹	-	-	0,12 ^{B**} ± 0,01	12,08 ^{A**} ± 0,7
NaOH	-	-	1,30 ^{B**} ± 0,12	32,04 ^{A**} ± 3,60

¹Valores expressos pela média seguida do desvio-padrão; Letras diferentes na mesma linha representam médias diferentes pelo Teste F (p ≤ 0,05); *Acidez em ácido oléico (p/p); ** Alcalinidade em hidróxido de sódio (p/p).

Alguns tensoativos sintéticos utilizam substâncias álcalis, para melhorar a capacidade de tensão superficial e conseqüentemente aumentar a eficiência de limpeza

(BIRD, 1995). A diferença de alcalinidade livre observada nos tratamentos com pH 14 (KOH / NaOH), está relacionada com os potenciais de ionização das bases. O NaOH é considerado como uma base forte (potencial alcalino maior do que o KOH), portanto quando em solução, tem a capacidade de desprotonar-se mais rapidamente, resultando em aumento da carga iônica (HELLER-KALLAI, 2001).

Segundo a Resolução nº 40 da Anvisa, de 5 de julho de 2008 (BRASIL, 2008), para produtos de limpeza e afins, os sabões e detergentes líquidos específicos (para lavar louças, com venda livre) o pH deve estar compreendido entre 5,5 e 9,5. Sendo que, tanto para as formulações que apresentarem valor de pH entre 5,0 e 5,5 quanto para as de pH mais elevados (9,5 e 10,0) devem ser apresentados estudos dermatológicos que garantam a segurança desses produtos, nas condições de uso propostas. Lava-louças líquidos destinados ao uso profissional que sejam corrosivos, devem apresentar características como serem coloridos (para não ser confundidos com água, quando formulados sem cloro), não apresentar alterações no seu odor característico quando formulados com cloro, sendo que estes produtos não podem ser confundidos com produtos alimentícios, cosméticos ou medicamentos.

A Resolução nº 163 da Anvisa, de setembro de 2001 (BRASIL, 2001), não faz nenhuma restrição quanto ao valor de acidez ou de alcalinidade livre em sabões, mas apenas quanto ao pH destes produtos. Sendo que os produtos que possuem valores de pH em solução a 1% p/p (25 °C) menor ou igual 2, devem ser considerados como altamente ácidos e os de pH maior ou igual a 11,5 altamente básicos.

Os sabões líquidos de pH 8 e 10 deste trabalho (KOH e NaOH), segundo a Resolução nº 59, de 17 de dezembro de 2010 (BRASIL, 2010), se enquadram na classe de substâncias de risco I, ou seja, não apresentam características de corrosividade, atividade antimicrobiana, ação desinfestante (capacidade de eliminar pragas), além de não apresentarem em sua formulação ácidos inorgânicos (fluorídrico; nítrico; sulfúrico; ou seus sais que os liberem nas condições de uso do produto). Já os sabões de pH 12 e 14 classificam-se com risco II, pois apresentam pH igual ou maior que 11,5 além de características de corrosividade, atividade antimicrobiana, ação desinfestante, podendo serem formulados com os sais inorgânicos citados no risco anterior.

5. 4 EFEITO ANTIMICROBIANO DOS SABÕES

As bactérias necessitam manter seu pH citoplasmático em equilíbrio para garantir sua integridade funcional, o que está relacionado com a estrutura funcional das proteínas citoplasmáticas que as formam. A maioria das bactérias podem crescer em ampla faixa de pH (5,5 – 9,0), mantendo em equilíbrio o seu pH citoplasmático (6 - 7,8 aproximadamente). Entretanto, a presença de alguns íons, como de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺), podem favorecer o equilíbrio homeostático do pH, mesmo que em pHs extremos. Muitas bactérias patogênicas, como a *E. coli*, conseguem sobreviver em pHs alcalinos. A mudança brusca do pH (de alcalino para ácido) pode causar perda da viabilidade celular, devido ao estresse sofrido pelas bactérias (FARRELL; FINKEL, 2003; PADAN et al., 2005). A tabela 22 relata as concentrações dos sabões líquidos experimentais elaborados com óleo residual de fritura e KOH capazes de inibir o *S. aureus* e *E. coli*, em função do pH do produto, medido imediatamente após a etapa de correção no processamento.

Tabela 22. Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos experimentais, formulados com óleo residual de fritura e KOH, capaz de inibir culturas de *Staphilococcus aureus* e *Escherichia coli*, em função do pH, medido após a etapa de correção no processamento.

Microrganismo ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração Inibitória Mínima ¹ (μL do sabão líquido por mL dos reagentes)			
	pH8	pH10	pH12	PH 14
<i>S. aureus</i>	0,090	0,090	0,090	0,090
<i>E. coli</i>	0,045	0,090	0,090	0,090

¹ Valores expressos em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do sabão líquido

Os sabões líquidos experimentais elaborados com óleo residual de fritura e KOH foram capazes de inibir as culturas de *S. aureus* apenas na coluna do teste CIM que correspondia a 100% da concentração do sabão ou equivalente a 0,09 μL do sabão, equivalente a quantidade em miligrama do sabão por mililitro de reagente, citados nos materiais e métodos. Já para a cultura de *E. coli*, a menor concentração capaz de inibir o microrganismo foi de 50% (0,045 μL por mL dos reagentes), correspondente ao sabão líquido experimental de pH 8 (tratamento 1). Este efeito pode ser visualizado na figura 28.

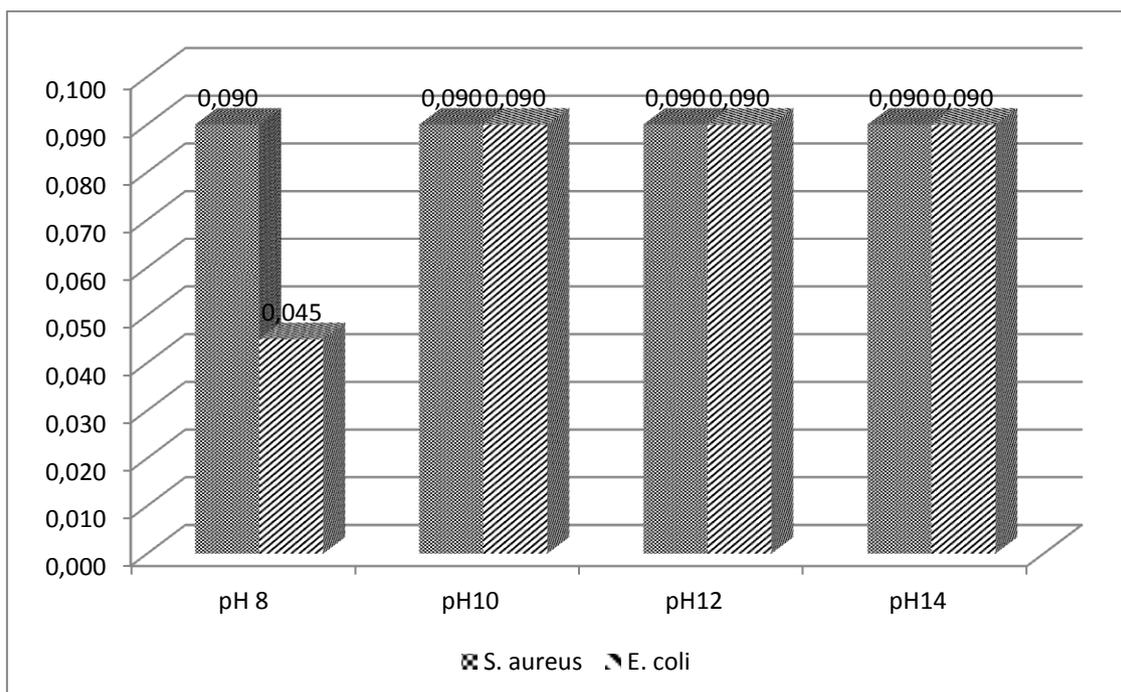


Figura 28. Concentração mínima inibitória (μL do sabão líquido por mL dos reagentes) das soluções de sabões líquidos experimentais, elaborados com óleo de fritura residual e KOH, capaz de inibir culturas de *S. aureus* e *E. coli*, em função do pH medido imediatamente após a etapa de correção no processamento.

Muitos são os fatores que favorecem a adaptação ou a inibição bacteriana, tais como, pH, temperatura, atividade de água, concentração salina, agentes químicos, tipo de estresse sofrido, tempo de exposição, composição da parede celular e estado fisiológico do microrganismo (WALLIN-CARLQUIST et al., 2010; SCHELIN, 2011). O *E. aureus*, por exemplo, consegue sobreviver em atividade de água (a_w) que varia de 0,83 à 0,86, e levadas concentrações salinas (até 20%), podendo suportar pHs extremos (4 – 10) e temperaturas que vão de 6 a 48°C (ADAMS; MOSS, 2008). De acordo com os dados obtidos, tanto a *E. coli*, quanto o *S. aureus* apresentaram resistência a pHs alcalinos. Tal característica pode estar relacionada com o equilíbrio homeostático provocado pelos íons de K^+ , favorecendo a sobrevivência desses microrganismos até determinada concentração do tensoativo. Entretanto, a *E. coli* foi inibida por uma menor concentração da solução do sabão líquido experimental com pH 8 (tratamento 1). Este fato pode estar relacionado com a concentração iônica e salina do meio, a ponto de interferir na integridade da membrana citoplasmática do microrganismo, causando a morte celular. Assim como no ensaio com KOH, os tratamentos com NaOH foram avaliados quanto sua capacidade de inibir os mesmos microrganismos (Tabela 23 e Figura 29).

Tabela 23. Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos experimentais, formulados com óleo residual de fritura e NaOH, capaz de inibir culturas de *Staphilococcus aureus* e *Escherichia coli*, em função do pH medido após a etapa de correção no processamento.

Microrganismo ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração Inibitória Mínima ¹ (μL do sabão líquido por mL dos reagentes)			
	8	10	12	14
<i>S. aureus</i>	0,090	0,005	0,022	0,022
<i>E. coli</i>	0,090	0,022	0,022	0,045

¹ Valores expressos em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do sabão líquido

No ensaio dos sabões líquidos com NaOH, concentrações mais baixas apresentaram maior capacidade de inibir os microrganismos. Segundo Kandasamy; Larson (2006), íons de Na^+ e Cl^- , apresentam ações antimicrobianas importantes, mesmo que em concentrações baixas. O NaCl, foi o principal sal formado nos tratamento com o NaOH (Na proveniente da base e Cl proveniente do ácido na etapa de correção), esta característica explica a maior capacidade antimicrobiana dos sabões com NaOH do que os com KOH. Estudos apontam que alguns sanitizantes clorados, sem especificação de pH, a base de sódio (hidrogênio carbonato de sódio; dióxido de carbono de sódio) apresentaram capacidade de inibir biofilmes de microrganismos como *E. coli* e *S. aureus* (BAE; BAEK; LEE, 2012). Entretanto, vale ressaltar que a capacidade antimicrobiana desses sanitizantes clorados apresenta eficiência muito maior do que o sabão analisado, pelo fato de estarem trabalhando com concentrações mais elevadas da substância química antimicrobiana e na sua forma pura.

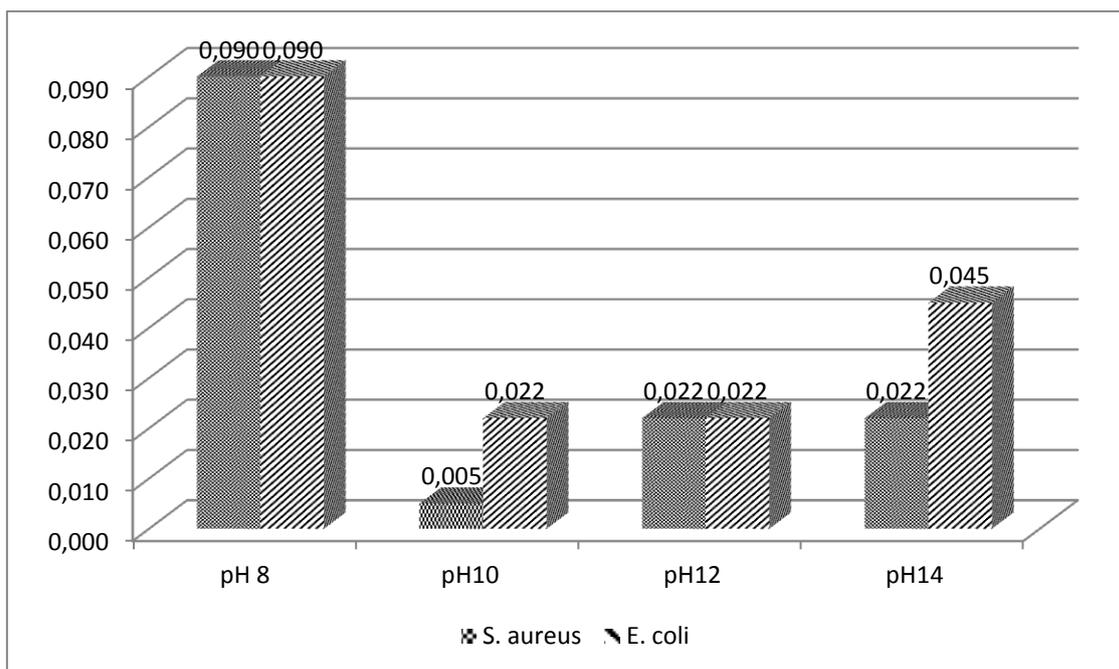


Figura 29. Concentração inibitória mínimo (μL do sabão líquido/ mL dos reagentes) das soluções de sabões líquidos experimentais, elaborados com óleo de fritura residual e NaOH, capaz de inibir culturas de *S. aureus* e *E. coli*, em função do pH medido imediatamente após a etapa de correção no processamento.

A menor concentração inibitória foi observada na solução de 6,25% (0,005 μL do sabão líquido por mL dos reagentes) do sabão de pH 10 (tratamento 2), inibindo o *S. aureus*. Este mesmo microrganismo somente foi inativado pelos sabões de pH 12 e 14 em soluções com 25% de concentração (0,022 μL do sabão líquido/ mL dos reagentes). Enquanto para a *E. coli*, a concentração da solução do sabão de pH 14 teve que ser maior (50%) do que as utilizadas com o *S. aureus*, para conseguir inibir o microrganismo. Em relação ao pH 8, comparando-se este tratamento com o do ensaio anterior, poderemos verificar que o sabão líquido de KOH, conseguiu inibir a *E. coli*, com 50% do sabão, já no ensaio com NaOH, ambos os microrganismos foram inativados apenas com a concentração máxima do sabão (100%), mostrando a resistência da *E. coli* para os sabões com NaOH, neste pH e com esta concentração de íons, especificamente de sódio. Portanto, confirma-se que não apenas a concentração salina do meio, mas também o potencial hidrogeniônico, exerce influência no potencial bacteriostático dos sabões.

Como já relatado, os sabões que utilizaram NaOH como agente saponificador apresentaram maior eficiência que aqueles formulados com KOH (Figuras 28 e 29). Este fato se deve à maior ação antimicrobiana dos íons de Na^+ . Não foram encontrados estudos científicos apontando que os sabões líquidos naturais sejam substâncias desinfetantes

eficientes, tal como os ácidos e álcalis puros. Neste estudo observou-se um efeito limitado dos sabões naturais, principalmente dos elaborados com KOH. Entretanto, existem muitos compostos químicos que podem aumentar a eficiência bactericida de produtos devido à suas substâncias tóxicas aos microrganismos, ou seja, atuam como venenos protoplasmáticos. Segundo Jones (1999), alguns compostos como sais halogênicos (cloro e iodo), álcoois (etílico e isopropílico 70%), compostos fenólicos (ácidos carbólicos e hexa-cloro-fenol-hexil-resorcinol), sais de metais (mercúrio e cromo), compostos quaternários de amônia, entre outras substâncias químicas atuam como eficientes ingredientes antimicrobianos. Com base neste contexto pode-se inferir, que a adição de alguns destes compostos nas formulações experimentais provavelmente possa ampliar a capacidade antimicrobiana dos sabões com sódio e potássio, podendo causar uma diminuição nas concentrações dos sabões e ainda ser capaz de inibir os microrganismos avaliados, tornando-os também sabões com capacidade antimicrobiana nas concentrações utilizadas comercialmente.

Segundo o RDC n° 35 da Anvisa, de 16 agosto de 2010, que serve como guia para orientação de consumo de saneantes (BRASIL, 2003), substâncias saneantes apresentam a característica de limpar superfícies inanimadas. Esta classificação é utilizada tanto para sabões e detergentes (removedores de sujidades) quanto para produtos desinfetantes (antimicrobianos). Sendo que os produtos desinfetantes são classificados de acordo com a sua capacidade de inibir determinados microrganismos. No caso de *E. coli* e *S. aureus*, o desinfetante é classificado como de nível intermediário, ou seja, deve apresentar a capacidade de destruir bactérias vegetativas, vírus e fungos em um tempo determinado. Dentre as classificações dos produtos saneantes com ação antimicrobiana destacam-se os produtos desinfetantes (mata todos os microrganismos patogênicos, mas não suas formas esporuladas em superfícies inanimadas), sanitizantes (reduz o número de bactérias a níveis seguros), desodorizantes (apresenta substância com atividade antimicrobiana capaz de controlar odores desagradáveis), fungicida (letal pra fungos), germicida (letal para microrganismos, principalmente os patogênicos). O sufixo “cida”, indica que o produto tem a característica de matar os microrganismos.

A tabela 24 apresenta os valores da concentração inibitória mínima observados para os sabões líquidos comerciais avaliados. Pode-se perceber que os tensoativos sintéticos aniônicos, tanto de pH 8 quanto de pH 9, conseguiram inibir os microrganismos, embora apenas nas colunas onde continha 100% de concentração do sabão, indicando a tendência destes microrganismos resistirem a esses produtos. Os sabões líquidos comerciais obtiveram efeito antimicrobiano para *E. coli* inferior ao do sabão líquido experimental formulados com

KOH de pH 8 e igual para os demais sabões. Também os sabões líquidos comerciais foram inferiores para ambos os microrganismos avaliados nesta pesquisa quando comparados com os sabões líquidos experimentais obtidos com agente saponificante NaOH de pHs 10, 12 e 14 (Tabela 23).

Tabela 24. Concentração Inibitória Mínima (CIM) dos sabões líquidos comerciais, com pH 8 e 9, capaz de inibir culturas de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Microrganismo ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Concentração Inibitória Mínima ¹ (μL do sabão líquido/ mL dos reagentes)	
	pH 8 (marca A)	pH 9 (marca B)
<i>S. aureus</i>	0,090	0,090
<i>E. coli</i>	0,090	0,090

Existem muitos tensoativos sintéticos (iônicos), que atuam como agentes antimicrobianos, além de serem utilizados como detergentes. Esta característica está relacionada com as substâncias químicas ligadas à cadeia, como por exemplo, o quaternário de amônia, que auxilia na função bactericida (COLOMER et al., 2011; LAATIRIS et al., 2008). Além disso, uma nova classe de tensoativos vem sendo utilizada industrialmente, são os chamados tensoativos gêmeos, ou seja, são duas caudas de tensoativos hidrofóbicos e duas cabeças hidrofílicas ligadas por meio de ligações adjacentes à molécula de cabeça hidrofílica. Estas substâncias apresentam maior capacidade de formar micelas e de reduzir a tensão superficial, se comparados com os seus correspondentes homólogos convencionais de cadeia única. Tal estruturação favorece a ação antimicrobiana dos tensoativos, além de melhorar sua propriedade espumante e sua solubilidade (MATSUOKA et al., 2011; SOHRABI; BAZYARI; HASHEMIANZADEH, 2010; MANET et al., 2010; SIDDIQUI et al., 2011).

Li et al. (2012), estudaram a atividade antimicrobiana de soluções com tensoativos iônicos, e segundo os autores a ação antimicrobiana é dependente do comprimento hidrofóbico das cadeias dos tensoativos, bem como da concentração das mesmas. Sendo que a diminuição da concentração resulta na diminuição da capacidade antimicrobiana do tensoativo, ao passo que, cadeias alquilas longas, não possuem atividade antimicrobiana, já cadeias de tamanho médio, a atividade antimicrobiana é bastante característica. Assim, novos estudos, utilizando outros óleos residuais, com perfil de ácidos graxos com maior quantidade

de cadeias curtas devem ser realizados para verificar a possibilidade de aumentar a eficiência dos sabões naturais em relação ao efeito antimicrobiano, principalmente em relação aos patogênicos.

Seguindo as determinações da legislação brasileira, os sabões líquidos com KOH, NaOH e os comerciais, apresentaram ação desinfetante, mesmo que necessitando de altas concentrações do produto para a obtenção da característica. Contudo os sabões naturais líquidos experimentais apresentaram maior capacidade inibitória do que os tensoativos sintéticos, com destaque para as formulações com NaOH de pH 10, 12 e 14.

5.5 CINÉTICA DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO DO PROCESSAMENTO

5.5.1 pH em função do tempo

O processamento dos sabões foi dividido em três etapas, como já relatado nos materiais e métodos. O pH foi a variável de controle do processamento, que permitiu avaliar o andamento das etapas, sendo que cada etapa apresentou pHs específicos que as caracterizaram (anexo F). Os valores do pH em função do tempo de cada etapa do processo, foi avaliado quanto à ordem de reação (ordem zero, primeiro e segunda ordem), a contante de reação (k) obtida na regressão linear de cada um dos tratamentos, foi responsável por determinar a inclinação das retas. Para gerar as equações das ordens de reação, foram utilizados os valores de pH (de cada etapa), LN (logaritmo neperiano) e o inverso do pH (1/pH) em função do tempo (em minutos). Os critérios de avaliação para o ajuste dos modelos cinéticos foram o coeficiente de regressão (R^2) e o erro médio relativo [P (%)], que foi baseado nos valores do pH obtidos durante o processamento, em função do tempo, de acordo com a equação a seguir.

$$P = \frac{100}{N} \sum_{t=1}^N \frac{|pH_{pre,t} - pH_{exp,t}|}{ST_{exp,t}} \quad \text{Equação (8)}$$

Na qual:

P = Erro médio relativo

N = número de pontos experimentais

pH_{pre} = são os valores preditos pelo modelo

pH_{exp} = são os valores observados experimentalmente

As Tabelas 25, 26, 27 e 28, apresentam os valores médios obtidos das equações de ordem zero, primeira e segunda ordem da etapa 1, 2 e 3 do processamento dos sabões de pH 8, 10, 12 e 14, com NaOH.

Tabela 25. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 8.

pH 8 - NaOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R^2	K^2	Erro %
8	1	Ordem zero	$Y = 0,0092x + 5,7625$	0,7782	0,0092	1,57
	1	Primeira ordem	$y = 0,0015x + 1,7515$	0,7693	0,0015	1,10
	1	Segunda ordem	$y = -0,0002x + 0,1735$	0,7584	-0,0002	2,10
	2	Ordem zero	$y = 0,0204x + 11,175$	0,5979	0,0204	4,97
	2	Primeira ordem	$y = 0,0017x + 2,4157$	0,4792	0,0017	2,59
	2	Segunda ordem	$y = -0,0002x + 0,0904$	0,6254	-0,0002	8,49
	3	Ordem zero	$y = -0,019x + 12,858$	0,1446	-0,019	14,08
	3	Primeira ordem	$y = -0,0027x + 2,6482$	0,3277	-0,0027	8,68
	3	Segunda ordem	$y = 0,0003x + 0,0654$	0,3995	0,0003	22,99

Pode-se perceber que os modelos cinéticos que melhor se ajustaram às alterações do pH durante o processamento, foram às equações de primeira ordem, com os menores valores de erro médio relativo (menores que 10%). Devido a proximidade dos valores de R^2 entre as equações, o erro médio auxiliou na escolha do melhor modelo cinético. No apêndice F, estão dispostos os gráficos de cada ordem de reação dos tratamentos deste ensaio. Os valores negativos de K^2 em alguns modelos indicaram a declividade da reta, observado principalmente nas equações de segunda ordem. Segundo Kotz, Treichel Jr (2002), a inclinação da reta é a constante de velocidade de ordem zero, primeira e segunda ordem, sendo determinada a partir do coeficiente angular da reta.

Tabela 26. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação,

da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 10.

pH 10 - NaOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R ²	K ²	Erro %
10	1	Ordem zero	$y = 0,0093x + 6,1181$	0,4148	0,0093	2,55
	1	Primeira ordem	$y = 0,0015x + 1,8094$	0,4096	0,0015	1,67
	1	Segunda ordem	$y = -0,0002x + 0,1641$	0,4046	-0,0002	3,31
	2	Ordem zero	$y = 0,035x + 9,8269$	0,703	0,035	10,36
	2	Primeira ordem	$y = 0,0032x + 2,291$	0,7022	0,0032	5,42
	2	Segunda ordem	$y = -0,0003x + 0,1006$	0,7012	-0,0003	14,31
	3	Ordem zero	$y = -0,0213x + 13,617$	0,3532	-0,0213	12,03
	3	Primeira ordem	$y = -0,0019x + 2,6283$	0,3567	-0,0019	5,82
	3	Segunda ordem	$y = 0,0002x + 0,0706$	0,3596	0,0002	15,34

O modelo cinético que melhor se ajustou ao processamento do sabão de pH 10 com NaOH, foi o de primeira ordem, sendo que os menos valores do erro médio relativo foram responsáveis pela escolha deste modelo. Valores baixos de erro médio relativo indicam exatidão dos resultados (LOMAURO, BAKSHI, LABUZA, 1989).

Tabela 27. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R²), constante de velocidade (K²), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 12.

pH 12 - NaOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R ²	K ²	Erro %
12	1	Ordem zero	$y = 0,0122x + 6,1476$	0,8311	0,0122	2,35
	1	Primeira ordem	$y = 0,002x + 1,8147$	0,8285	0,002	1,65
	1	Segunda ordem	$y = -0,0003x + 0,1631$	0,8254	-0,0003	3,41
	2	Ordem zero	$y = 0,0405x + 9,6427$	0,8015	0,0405	11,15
	2	Primeira ordem	$y = 0,0036x + 2,2769$	0,6758	0,0036	5,98
	2	Segunda ordem	$y = -0,0003x + 0,1022$	0,803	-0,0003	16,16
	3	Ordem zero	$y = 0,0127x + 11,36$	0,5043	0,0127	5,68
	3	Primeira ordem	$y = 0,0011x + 2,4289$	0,5011	0,0011	2,80
	3	Segunda ordem	$y = -9 \times 10^{-05}x + 0,0879$	0,5084	-9×10^{-05}	7,36

Os valores obtidos para o R², foram os maiores até agora apresentados, observados principalmente, na etapa 1 e 2 do processamento (pH 12 com NaOH), indicando um bom ajuste na regressão (TRYOLA, 2008). Observou-se também que as inclinações das retas para os modelos de segunda ordem foram decrescentes, apresentando valores negativos para o constante de velocidade (K).

Tabela 28. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R²), constante de velocidade (K²), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com NaOH, com pH 14.

pH 14 - NaOH						
pH	Etapa	Ordem de	Equação	R ²	K ²	Erro %

		Reação				
	1	Ordem zero	$y = 0,0071x + 5,845$	0,79	0,0071	1,52
	1	Primeira ordem	$y = 0,0012x + 1,765$	0,786	0,0012	1,03
	1	Segunda ordem	$y = -0,0002x + 0,1713$	0,7822	-0,0002	2,00
14	2	Ordem zero	$y = 0,0754x + 8,3452$	0,6654	0,0754	20,54
	2	Primeira ordem	$y = 0,0067x + 2,1607$	0,647	0,0067	11,19
	2	Segunda ordem	$y = -0,0006x + 0,1128$	0,6608	-0,0006	30,88
	3	Ordem zero	$y = 0,0019x + 12,13$	0,3496	0,0019	2,81
	3	Primeira ordem	$y = 0,0002x + 2,4957$	0,3402	0,0002	1,17
	3	Segunda ordem	$y = -1 \times 10^{-05}x + 0,0824$	0,3303	-1×10^{-05}	3,02

Para o tratamento 4 (pH 14), houve um aumento (maior que 10%) do erro médio relativo, para a etapa 2 do processamento, indicando maior dispersão nos valores do pH durante esta fase (Figura F9 do apêndice F). O modelo que melhor se ajustou a este processamento foi novamente o de primeira ordem, com os menores valores para o erro médio experimental. As tabelas a seguir (e figuras F11 à F21 do apêndice F) expressam os dados obtidos para a cinética do pH em função do tempo de processamento dos sabões líquidos de pH 8, 10, 12 e 14, com KOH.

Tabela 29. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 8.

pH 8 - KOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R^2	K^2	Erro %

	1	Ordem zero	$y = 0,0144x + 5,6166$	0,9547	0,0144	0,47
	1	Primeira ordem	$y = 0,0024x + 1,7256$	0,9482	0,0024	0,040
	1	Segunda ordem	$y = -0,0004x + 0,1781$	0,9414	-0,0004	0,52
8	2	Ordem zero	$y = -0,0099x + 15,186$	0,6284	-0,0099	3,03
	2	Primeira ordem	$y = -0,0007x + 2,7207$	0,6197	-0,0007	1,25
	2	Segunda ordem	$y = 5E-05x + 0,0658$	0,615	0,00005	3,94
	3	Ordem zero	$y = -0,0243x + 12,105$	0,3373	-0,0243	34,21
	3	Primeira ordem	$y = -0,0017x + 2,4188$	0,211	-0,0017	11,44
	3	Segunda ordem	$y = 0,0003x + 0,0802$	0,4141	0,0003	24,62

Pode-se observar que houve um aumento dos valores de R^2 em relação aos do ensaio anterior (NaOH), indicando melhor ajuste dos valores na regressão (TRYOLA, 2008). A etapa 3 da formulação do sabão de pH 8, apresentou os menores valores de R^2 e consequentemente os maiores valores para o erro médio relativo, podendo-se verificar que o melhor modelo ajustado aos valores do pH foi o de primeira ordem.

Tabela 30. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 10.

pH 10 - KOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R^2	K^2	Erro %
	1	Ordem zero	$y = 0,0037x + 5,5452$	0,8048	0,0037	0,89

	1	Primeira ordem	$y = 0,0007x + 1,7122$	0,7953	0,0007	0,65
	1	Segunda ordem	$y = -0,0001x + 0,1806$	0,7858	-0,0001	1,25
10	2	Ordem zero	$y = -0,0149x + 15,614$	0,8695	-0,0149	3,98
	2	Primeira ordem	$y = -0,001x + 2,7489$	0,8721	-0,001	1,90
	2	Segunda ordem	$y = 6x10^{-05}x + 0,0646$	0,8641	$6x10^{-05}$	4,47
	3	Ordem zero	$y = -0,0347x + 14,871$	0,9363	-0,0347	26,22
	3	Primeira ordem	$y = -0,0031x + 2,7397$	0,9379	-0,0031	4,81
	3	Segunda ordem	$y = 0,0003x + 0,0606$	0,9385	0,0003	29,97

Diferentemente do tratamento 1 (pH 8), a etapa 3 do processamento do sabão de pH 10, apresentou valores altos de R^2 , indicando que o pH apresentou maior linearidade e proximidade durante o tempo da correção do potencial hidrogeniônico. O modelo de primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos valores obtidos para o pH do processamento, com os maiores valores de R^2 e menores do erro médio relativo.

Tabela 31. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 12.

pH 12 - KOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R^2	K^2	Erro %
	1	Ordem zero	$y = 0,0048x + 5,833$	0,3463	0,0048	1,43
	1	Primeira ordem	$y = 0,0009x + 1,7622$	0,3773	0,0009	0,97

	1	Segunda ordem	$y = -0,0002x + 0,1719$	0,4052	-0,0002	1,92
12	2	Ordem zero	$y = -0,03x + 16,109$	0,9232	-0,03	8,76
	2	Primeira ordem	$y = -0,0021x + 2,7842$	0,9259	-0,0021	4,14
	2	Segunda ordem	$y = 0,0001x + 0,0614$	0,9285	0,0001	11,44
	3	Ordem zero	$y = -0,0083x + 13,051$	0,3592	-0,0083	5,04
	3	Primeira ordem	$y = -0,0007x + 2,5705$	0,3597	-0,0007	2,26
	3	Segunda ordem	$y = 5 \times 10^{-05}x + 0,0764$	0,3602	5×10^{-05}	5,79

Tabela 32. Valores médios das equações de regressão, coeficientes de determinação (R^2), constante de velocidade (K^2), erro médio experimental (%) e ordem de reação, da cinética do pH em função ao tempo de processamento dos sabões líquidos saponificados com KOH, com pH 14.

pH 14 - KOH						
pH	Etapa	Ordem de Reação	Equação	R^2	K^2	Erro %
	1	Ordem zero	$y = 0,0096x + 5,435$	0,8299	0,0096	5,06
	1	Primeira ordem	$y = 0,0017x + 1,6926$	0,8249	0,0017	1,45
	1	Segunda ordem	$y = -0,0003x + 0,1841$	0,8195	-0,0003	2,70
14	2	Ordem zero	$y = -0,0202x + 15,853$	0,7914	-0,0202	5,69
	2	Primeira ordem	$y = -0,0014x + 2,7658$	0,79	-0,0014	2,71
	2	Segunda ordem	$y = 9 \times 10^{-05}x + 0,0627$	0,7883	9×10^{-05}	7,70
	3	Ordem zero	$y = 0,0015x + 12,884$	0,3969	0,0015	2,76
	3	Primeira ordem	$y = 0,0001x + 2,5559$	0,3938	0,0001	1,11
	3	Segunda ordem	$y = -8 \times 10^{-06}x + 0,0776$	0,3903	-8×10^{-06}	2,93

Os tratamentos 3 e 4 (pH 12 e 14), também foram melhor ajustados pela modelagem de primeira ordem, apresentando os maiores valores de R^2 e menores do erro médio relativo. Pode-se concluir, portanto, que todas as formulações realizadas, tanto com KOH quanto com NaOH, foram melhor ajustadas pelos modelos cinéticos de primeira ordem, caracterizadas principalmente pelos baixos valores de erro médio relativo.

6 CONCLUSÕES

O óleo de algodão residual apresentou baixos índices de degradação térmica, fato relacionado com as boas condições adotadas pela indústria alimentícia na etapa de fritura do qual ele é utilizado, bem como, do seu perfil de ácidos graxos (baixos teores de ácidos graxos polinsaturados, como o linolênico), que favorecem a menor saturação dos ácidos graxos e menor capacidade oxidativa.

O agente saponificante em conjunto com o pH (extremos) exerceu influência na viscosidade dos tratamentos (viscosidade máxima de 41124 cP, para o sabão de pH 8

saponificado com NaOH e mínima de 3,2 cP para os sabões de pH 10 com KOH). Os sabões com KOH, foram no geral, menos viscosos que os com NaOH, diferindo apenas no sabão de pH 14, que apresentou a maior viscosidade de todos os tratamentos (9600 cP). Contudo pode-se concluir que o KOH é a base mais indicada para o processamento de sabões líquidos elaborados com óleo vegetal de algodão.

As propriedades de solubilidade, formação de espuma e limpeza não foram significativamente influenciadas pela viscosidade das formulações, mas sim pela característica iônica do meio, relacionado principalmente pelo sal formado (sódicos ou de potássio). As respostas obtidas para as análises de solubilidade e capacidade espumante dos sabões com KOH foram melhores do que os com NaOH, relacionado-se com a maior interação iônica destes tratamentos. Apesar de ter apresentado valores bastante similares, o poder de limpeza dos sabões foi influenciado pelo agente saponificante NaOH, obtendo os maiores percentuais de limpeza com NaOH. Pode-se verificar também que a concentração da solução do sabão não influenciou na capacidade destes tensoativos de limpar, mas sim o seu pH, aumentando conforme houve um aumento do potencial hidrogeniônico.

Os sabões líquidos com KOH e NaOH foram capazes de inibir as bactérias avaliadas, quando em altas concentrações, podendo ser classificados como produtos saneantes com características desinfetantes, entretanto os tratamentos com NaOH (em especial o de pH 10), apresentaram maior capacidade de inibir o *S. aureus* e a *E. coli*, do que os com KOH, indicando que estes sabões apresentam maior ação desinfetante.

Os sabões líquidos saponificados com KOH e NaOH, apresentaram características tecnológicas favoráveis para a sua comercialização, sendo que os sabões líquidos com pHs mais alcalinos podem ser destinados para uso industrial, já que o pH elevado não permite que sejam manipulados por pessoas não treinadas. Os sabões com pHs menores (8 e 10), podem ser recomendados para o uso doméstico ou industrial, permitindo uma boa eficiência de sua aplicação.

REFERÊNCIAS

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo, 2010. Disponível em: http://www.abrelpe.org.br/noticias_detalhe.cfm?NoticiasID=905. Acesso em 09 de dez. 2011.

ADAMS, M. R.; MOSS, M. O. Bacterial agents of foodborne illness – *Staphylococcus aureus*. **Food microbiology**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. 398p.

ADEBAJO, M. O.; AKANNI, M. O. The electrical conductance and viscosity of Nigerian traditional soaps in alcoholic media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 194, n. 1–3, p. 97-110, 2001.

ALLAWZI, M.; ABU-ARABI, M. K.; AL-ZOUBI, H. S.; TAMIMI, A. Physicochemical characteristics and thermal stability of Jordanian jojoba oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Boulder, v. 75, n.1, p. 57-62, 1998.

ANDRADE, J. N.; MACEDO, J. A. B. **Higienização na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182 p.

ANG, W. S.; YIP, N. Y.; TIRAFERRI, A.; ELIMELECH, M. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: achieving higher efficiency with dual-step cleaning. **Journal of Membrane Science**, Pensilvania, v. 382, n. 1–2, p. 100-106, 2011.

ANG, W. S.; TIRAFERRI, A.; CHEN, K. L.; ELIMELECH, M. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. **Journal of Membrane Science**, Pensilvania, v. 376, p. 196–206, 2011.

AOAC. - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 17th ed. Washington, D.C.: AOAC, 2000.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S. 1990. [A.O.C.S. Official method Ca 6a-40].

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. 4. ed. Champaign, 1993. v. 3. A.O.C.S. Official method Cd 3d-63.

ARAIN, S.; SHERAZI, S. T.H.; BHANGER, M. I.; TALPUR, F. N.; MAHSAR, S. A. Oxidative stability assessment of Bauhinia purpurea seed oil in compararison to two conventional vegetable oils by differential scanning colorimetry and rancimat methods. **Thermochimica Acta**, Rostoc, v. 484, n. 1-2, p. 1-3, 2009.

ARGENTON, A. B. **Influência do grau de etoxilação no comportamento de álcoois secundários etoxilados**. 2009, 130f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ASADOV, Z. H.; RAHIMOV, R. A.; POLADOVA, T. A.; NASIBOVA, S. M.; GULIYEV, A. D.; ASADOVA, A. Z. Triethylenetetramine-based novel cationic surfactants and their complexes with anionic polyelectrolytes. **Journal of Molecular Liquids**, Bremen, v. 166, n. 1, p. 44-48, 2012.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant system: their chemistry, Pharmacy and Biology**. 1 ed., Londres: Chapman and Hall, 1983. 794 p.

BAE, Y. M.; BAEK, S. Y.; LEE, S. Y. Resistance of pathogenic bacteria on the surface of stainless steel depending on attachment form and efficacy of chemical sanitizers. **International Journal of Food Microbiology**, Torino, v. 153, n. 3, p. 465-473, 2012.

BAASNER, A.; SCHMIDT, B. C.; WEBB, S. L. Compositional dependence of the rheology of halogen (F, Cl) bearing aluminosilicate melts. **Chemical Geology**, St. Catharines, p. 1-12, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.020>.

BAILEY, R. A.; CLARK, H. M.; FERRIS, J. P.; KRAUSE, S.; STRONG, R. L. **Soaps, synthetic surfactants, and polymers**. Chemistry of the Environment, 2 ed., p. 193-221, 2002.

BAJOUK, B. M.; SKOLD, R. O. Association and solubility studies of mixed polyglycol ether surfactants in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 212, n.1, p. 65-77, 2003.

BARBOSA, L. G. A.; THOMÉ, H. V. Reaproveitamento do Óleo Residual de Fritura para Obtenção do Biodiesel. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**. Maringá, v.3, n.3, p. 323-340, 2010.

BARNAKAR, U. V. **Pharmaceutical Dissolution Testing**. New York, Marcel Dekker, Inc, 1992, 437p.

BARNEBEY, H. L.; BROW, A. C. Continuous fat splitting plants using the colgate-emery process. **Journal of the American Oils Chemists' Society**, Nova Iorque, v. 25, n. 3, p. 95-99, 1948.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**. Córdoba, v. 160, n. 2, p. 473 – 479, 2010.

BERSET, C.; CUVELIER, M. – E. Methods of Estimating the Degree of Lipid Oxidation and of Measuring Antioxidizing Power. **Sciences des Aliments**. Cachan, v. 16, n.3, p. 219-245, 1996.

BIANCE, A. L.; COHEN-ADDAD, S.; HÖHLER, R. Topological transition dynamics in a strained bubble cluster. **Soft Matter**, Londres, v. 5, n. 23, p. 4672 – 4679, 2009.

BIRD, R. W. Aqueous alkaline cleaners: a better alternative. **Metal Finishing**, Nova Iorque, v. 93, n. 3, p. 10, 12,14,16,18 e 20, 1995.

BOSKOU, D.; EMALDFA, I. **Frying of food: oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants biologically active compounds and high temperatures**. Boca Raton: CRC Press, 1999. 276p.

BOSKOU, D. **Frying fats**. In: Skorski, Z. E.; KOLAKWSKA, A. (Eds.), Chemical Functional Properties of Food Lipids. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 320-338, 2003.

BOUCHON, P.; AGUILERA, J. M.; PYLE, D. L. Structured oil-absorption relationships during deep-fat frying. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 9, p. 2711-2716, 2003.

BOYCE, A.; WALSH, G. Identification of fungal proteases potentially suitable for environmentally friendly cleaning-in-place in the dairy industry. **Chemosphere**, Shanghai, v. 88, n. 2, p. 211-218, 2012.

BOSKOU, D.; EMALDFA, I. **Frying of food:** oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants biologically active compounds and high temperatures. Boca Raton: CRC Press, 1999. 276p.

BOSKOU, D. **Frying fats.** In: Skorski, Z. E.; KOLAKWSKA, A. (Eds.), Chemical Functional Properties of Food Lipids. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 320-338, 2003.

BUCK, R.P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A. K.: BAUCKE, F. G. K.; BRETT, C. M. A.: MILTON, M. J. T.; MUSSINI, T.: NAUMANN, R.: PRATT, K.W.; SPITZER, P.; WILSON, G. S. Measurement of pH. Definition, standards and procedures. **Pure and Applied Chemistry**, Carolina do Norte, v. 74, n. 11, p. 2169–2200, 2002.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Normas para registros dos saneantes domissanitários com ação antimicrobiana.** D.O.U -Diário Oficial da União de 05 de novembro de 1988: ANVISA, 1988. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/15_88.htm. Acesso em: 08 ago. 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999.** Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de gorduras e óleos vegetais. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em 16 de set. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 163, de setembro de 2001.** Aprova o Registro Técnico para produtos saneantes fortemente ácidos e fortemente alcalinos. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/eb31c8004ba03bfbb946bbaf8fded4db/RDC+163_2001.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em: 26 de jan. 2013

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Orientação para os consumidores de saneantes.** Diário Oficial da União. 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/saneantes/cartilha_saneantes.pdf. Acesso em: 25 de jan. 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004.** Óleos e gorduras utilizados em frituras. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm. Acesso em 17 de jan. 2013.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005.** Disponível em: http://www.esa.ensino.eb.br/meioambiente/arquivos/CONAMA_RES_CONS_2005_358_resi_duo_hospitalar.pdf. Acesso em 05 de ago. 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Saneantes com ação antimicrobiana NBR ISO/ IEC 17025,** 2007: ANVISA. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/reblas/bio/anali/analitico_008.htm#13. Acesso em: 08 de ago. 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 40, de 5 de julho de 2008**. Regulamento Técnico para Produtos de Limpeza e Afins harmonizado no âmbito do Mercosul através da Resolução GMC no- 47/07. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1e808a8047fe1527bc0dbe9f306e0947/RDC+40.2008.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 26 de jan. 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 59, de 17 de dezembro de 2010**. Dispõe sobre os procedimentos e requisitos técnicos para a notificação e o registro de produtos saneantes e dá outras providências. Disponíveis em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/fd88300047fe1394bbe5bf9f306e0947/Microsoft+Word+-+RDC+59.2010.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 26 de jan. 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 35, de 16 agosto de 2010**. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para produtos com ação antimicrobiana utilizados em artigos críticos e semi-críticos. Diário Oficial da União. 2010. Disponível em: http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/U_RDC-ANVISA-35_160810.pdf. Acesso em: 25 de jan. 2013.

BRASIL. Portal Brasil. **Consulta pública ao Plano Nacional de Resíduos Sólidos, 2011**. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/09/01/ministerio-abre-consulta-publica-ao-plano-nacional-de-residuos-solidos>. Acesso em 28 de nov. 2011.

BRUNALDI, K. **Transporte de ácidos graxos e prótons através de membranas lipídicas planas**. 2000. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biomédicas), Instituto de Ciências Biomédicas de São Paulo, São Paulo, 2000.

CAMPOS, L.M.S. **Sistema de gestão e avaliação do desempenho ambiental: uma proposta de implementação**. 2001. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) Departamento de Engenharia de Produção de Sistemas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

CANACKI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, Miramar, v. 98, n. 1, p.183-190, 2007.

CANTARERO, S.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; O.; , A. NAVALÓN, A.; VÍLCHEZ, J. L.; CROVETTO, G.; VERGE, C.; FERRER, J. A. Improved sample treatment for the determination of insoluble soap in sewage sludge samples by liquid chromatography with fluorescence detection. **Talanta**, Washington, v. 82, n. 4, p.1548–1555, 2010.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; PEREIRA, G.; VAZQUEZ, J. Influence of concentration and temperature in the viscosity of aqueous solutions of Fe-2(SO4)(3) + KCl and Fe-2(SO4)(3) + K2SO4. **Afinidad**, Barcelona, v.54, n. 472, p. 475–478, 1997.

CHOE, E.; MIN, D. B Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, Chigado, v. 72, n. 5, p. 77-86, 2007.

CHMIELEWSKA, A.; WYPYCH-STASIEWICZ, A.; BALD, A. Viscosimetric studies of aqueous solutions of salts of carboxylic acids. **Journal of Molecular Liquids**, Bremen, v. 122, n. 1–3, 15, p. 110-115, 2005.

CHUY, S.; BELL, L. N. Buffer pH and pKa values as affected by added glycerol and sucrose. **Food Research International**, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 342-348, 2006.

CLARO, C.; MUÑOZ, J.; FUENTE, J.; JIMÉNEZ-CASTELLANOS, M. R.; LUCERO, M. J. Surface tension and rheology of aqueous dispersed systems containing a new hydrophobically modified polymer and surfactants. **International Journal of Pharmaceutics**, Londres, v. 347, n. 1-2, p. 45-53, 2008.

COLOMER, A.; PINAZO, A.; MANRESA, M. A.; VINARDELL, M. P.; MITJANS, M.; INFANTE, M. R.; PÉREZ, L. Cationic surfactants derived from l-lysine: effects of their structure and charge type on antimicrobial and hemolytic activities. **Journal of Medicinal Chemistry**, Michigan, v. 54, n. 4, p. 989 – 1002, 2011.

COMBE, N.; ROSSIGNOL-CASTERA, A. Huiles végétales et friture. **Cahiers de nutrition et diététique**, Paris, v. 45, n. 6, p. 44-51, 2010.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 2008.

COSTA, D. D.; SILVA, K. S. L.; OLIVEIRA, L. V. SOUSA, J. O. S.; VIEIRA, J. S. C. Efeito da alcalinidade nas propriedades físicas de um sabão acabado. In: Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2010, São Luiz. **Anais...** Disponível em: <http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNAPI2010/paper/viewFile/233/189>. Acesso em: 19 de jun. 2011.

CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. Gas liquid chromatography analysis of fatty acid composition of fats and oil: a total system for high accuracy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Nova Iorque, v. 64, n. 10, p. 1413-1417, 1987.

DEBNATH, S.; RATOGI, N. K.; GOPALA KRISHNA, A. G.; LORESH, B.R. Effect of frying cycles on physical, chemical and heat transfer quality of rice bran oil during deep-fat frying of poori: an indian traditional fried food. **Food and Bioproducts Processing**, London, v. 90, n.2, p. 249-256, 2012.

DARLA, D. R.; THOMPSON, L. D.; SHRIVER, B. J.; WU, C. K.; HOOVER, L. C. Nonhydrogenated Cottonseed Oil Can Be Used as a Deep Fat Frying Medium to Reduce *Trans*-Fatty Acid Content in French Fries. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 105, n. 12, p. 1927-1932, 2005.

DENKOV, N. D.; SUBRAMINIAN, V.; GUROVICH, D. A. Lips, Wall slip and viscous dissipation in sheared foams: effect of surface mobility, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 263, n. 1-3, p. 129 - 145, 2005.

DZIEZAK, J. Fats, oils, and fat substitutes. **Food Technology**, Chicago, v. 43, n. 7. p. 66-74, 1989.

ECÓLEO. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA SENSIBILIZAÇÃO, COLETA, REAPROVEITAMENTO E RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ÓLEO COMESTÍVEL. **Reciclagem do óleo**. Disponível em: <http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>. Acesso em 10 de dez. 2011.

ERDEMGIL, F. Z.; SANLI, S.; SANLI, N.; ÖZKAN, G.; BARBOSA, J.; GUITERAS, J.; Beltrán, J. L. Determination of pKa values of some hydroxylated benzoic acid sin methanol–water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. **Talanta**, Washington, v. 72, n. 2, p. 489–496, 2007.

EXEROWA, D.; KRUGLYAKOV, P. M. **Foams and foams films theory and experiment applications**. Studies in Interfaces Science, 5, Elsevier Science B.V, Amsterdam, 1998, 397 p.

FAMEAU, A. L.; , VENTUREIRA, J.; NOVALES, B.; DOULIEZ, J. P. Foaming and emulsifying properties of fatty acids neutralized by tetrabutylammonium hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 403, n. 1, p. 87–95, 2012.

FARRELL, M. J.; FINKEL, S. E. The growth advantage in stationary-phase phenotype conferred by rpo S mutations is dependent on the pH and nutrient environment. **Journal of Bacteriology**, Washington DC, v. 185, n.24, p. 7044– 7052, 2003.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H.; SHARIF, A. Antioxidant activity of the fractions separated from the unsaponifiable matter of bene hull oil. **Food Chemistry**, Barking, v. 126, n. 2, p. 583- 589, 2010.

FARHOOSH, R.; KENARI, R. E. Anti-rancidity effects of sesome and rice bran oils on canola oil during deep frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 86, n. p. 539-544, 2009.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H. Polar compounds of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of bne hull oil (HBO) and tertiary – butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. **Food Chemistry**. Barking, v. 122, n. p. 381-385, 2010.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, Padova, v. 26, n. 12, p. 487–494, 2006.

FILHA, A. M. B. B.; COSTA, V.G.; BIZZO, H. R . Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado . **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 9, n. 9, p.43-45, 1999. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/exper2.pdf> . Acesso em: 16 jun. 2011.

FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. Red gulamentacion of frying fats and oils. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.

FRIEDMAN, M.; WOLF, R. Chemistry of soaps and detergents: various types of commercial products and their ingredients. **Clinics in Dermatology**, Filadelfia, v. 14, n. 1, p. 7-13, 1996.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants – a review of oxidation. **Tribology International**, Londres, v. 40, n. 7, p. 1035-1046, 2007.

GALSTER, H. **pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation**. Weinheim, Germany: VCH, 1991. 356p.

GALVÁN, P. V.; RICO, D.P.; PASTOR, M. R. Temperature Effects in Anaerobic Biodegradation of Soaps in Anaerobic Screening Tests. **Tenside Surfactants Detergents**, Nettetal, v. 42, n. 1, p. 40–43, 2005.

GALVAÑ, P. J. V. **Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación de jabones**. 1996. 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade de Alicante, Alicante, 1996.

GANBI, H. H. A. Alteration in fatty acid profiles and formaion of some harmful compounds in hammour fish fillets and frying oil médium throughout intermitente deep-fat frying process. **World Applied Sciences Journal**. Dubai, v. 12, n.4, p. 536-544, 2011.

GARDAS, R. L.; COUTINHO, J. A. PA group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, Leeghwaterstraat, v. 266, n. 1–2, p. 195-201, 2008.

GARRIDO, G.; RÀFOLS, C.; BOSCH, E. Acidity constants in methanol/watermixtures of polycarboxylic acids used in drug salt preparations-potentiometric determination of aqueous pK(a) values of quetiapine formulated as hemifumarate. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, Järfälla, v. 28, n. 1-2, p. 118–127, 2006.

GRAFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, Cape Town, v. 108, n. 1–2, p. 60-79, 2011.

GIBALDI, M. **Biopharmaceutics and Clinical Pharmacokinetics**. 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991, 406p.

GOPALA KRISHNA, A. G.; PRASHANTH, P. A.; PRAGASAM, A.; RAGHAVENDRA, K. V; KHATOON, S. Unsaponifiable matter and oxidative stability of commercially produced india rice bran oils. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 10, n. 4, p. 329-340, 2003.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Formation of hydropexoxides and hydroxyalkenals during termal oxidative degradation of sesame oil monitored by próton NMR. **Europen Journal of Lipid Science and Technology**, Greifswald, v. 106, n. 10, p. 680-687, 2004.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Study by proton nuclear magnetic resonance of the thermal oxidation of oils rich in oleicacyl groups. **Journal of the American Oil Chemists ´ Society**, Nova Iorque, v. 82, n. 5, p. 349-355, 2005.

GUNTER, W. M. R. Minimização de resíduos e educação ambiental. In: Seminário Nacional de resíduos sólidos e limpeza pública, 7, Curitiba, 2000. **Anais**. Curitiba, 2000. p. 4 - 7.

GUPTA, M. K. Frying oils. In: SHAHIDI, F (Ed.). **Bailey's industrial oil & fat products**. New Jersey: John Wiley, 2005. v.4, cap.1.

GBURECK, U.; KNAPPEA, O.; GROVERB, L. M.; BARRALET, J. E. Antimicrobial potency of alkali ion substituted calcium phosphate cements. **Biomaterials**, Carolina do Norte, v. 26 n. 34, p. 6880–6886, 2005.

HAMILTON, J. A. Fatty acid transport: difficult or easy? **Journal of Lipid Research**, San Diego, v. 39, n. 3, p. 467-481, 1998.

HASSEN, C. M. **Hasen solubility parameters: a user's handbook**. Boca Ration: CRC Press, 2007, 519p.

HELLER-KALLAI, L. Protonation–deprotonation of dioctahedralsmectites. **Applied Clay Science**, Orleans, v. 20, n. 1–2, p. 27-38, 2001.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, Malden, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.

HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley, v.1, 2001.

HOLTHUSEN, D.; HAAS, C.; PETH,S.; HORN, R. Are standard values the best choice? A critical statement on rheological soil fluid properties viscosity and surface tension. **Soil and Tillage Research**, Kiev, v. 125, n. 1, p. 61-71, 2012.

HOUHOULA, D. P.; OREOPOULOU, V.; TZIA, V. The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cotton seed oil during deep-fat frying. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Davis, v. 83, n. 4, p. 314-319, 2003.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1691&id_pagina=1. Acesso em: 28 setembro de 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon; Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

ISHIZUKA, C.; AHMED, T.; ARIMA, S.; ARAMAKI, K. Viscosity boosting effect of added ionic surfactant in nonionic wormlike micellar aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 339, n. 2, p. 511-516, 2009.

JONES, R. D. Bacterial resistance and topical antimicrobial wash products. **American Journal of Infection Control**, Nova Iorque, v. 27, n. 4, p. 351-363, 1999.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: collaborative study. **Journal of AOAC International**, Nova Iorque, v. 75, p. 788-506, 1992.

JUÁEZ, M. D.; OSAWA, C. C.; ACUÑA, M.E.; SAMMÁN, N.; GONÇALVES, L. A. G. Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. **Food Control**. Reading v. 22, n. 12, p. 1920-1927, 2011.

KAMOUN, A.; CHAABOUNI, M.; SERGENT, M.; PHAN-TAN-LUU, R. Mixture design applied to the formulation of hydrotropes for liquid detergents. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Barcelona, v. 63, n. 1, p. 69-79, 2002.

KANAVOURAS, A.; CERT,A.; HERNANDEZ, R. J. Oxidation of Olive Oil under Still Air. **Food Science and Technology International**, London, v. 11, n. 3, p.183 - 189, 2005.

KANDASAMY, K. S., LARSON, R. G. Effect of salt on the interactions of antimicrobial peptides with zwitterionic lipid bilayers. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes**. Rehovot, v. 1758, n. 9, p. 1274-1284, 2006.

KANICKY, J. R.; PONIATOWSKI, A. F.; MEHTA, N, R.; SHAH, D. O, Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effect of chain length on the pKa of fatty acid salt solutions, **Langmuir**, Novo México, v. 16, n. 1, 172 - 177, 2000.

KANICKY, J. R.; SHAH, D. O. Effect of premicellar aggregation on the pKa of fatty acid soap solutions, **Langmuir**, Novo México, v. 19, n.6, p.2034 - 2038, 2003.

KARAVALAKIS, G.; ANASTOPOULOS, G.; STOURNAS, S. Tetramethyguanidine as na eficiente catalyst for transesterification of waste frying oils. **Applied Energy**, Vasteras, v. 88, n. 11, p. 3645-3650, 2011.

KARAKOSTA, C.; ASKOUNIS, D. Developing countries' energy needs and priorities under a sustainable development perspective: A linguistic decision support approach. **Energy for Sustainable Development**, Buenos Aires, 14, n. 4, 330–338, p. 2010.

KAZEMIMOGHADAM, M.; MOHAMMADI, T. Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry. **Desalination**, Johor, v. 204, n. 1–3, p. 213-218, 2007.

KIM, J.; KIM, DN.; LEE,SH.; YOO S-H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry**, Barking, v. 118, n. 2, p. 398-402, 2010.

KLEIN, R.; TOURAUD, D.; KUNZ, W.; Choline carboxylate surfactants: biocompatible and highly soluble in water. **Green Chemistry**, Londres, v. 10, n. 4, p. 433–435., 2008.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J.; RAMOS, L. P. (Ed.) 2006. **Manual de biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 304p.

KRALCHEVSKY, P. A.; DANOV, K. D.; PISHMANOVA, C. I.; KRALCHEVSKA, S. D.; CHRISTOV, N. C.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. A. Lips, Effect of the precipitation of neutral-soap, acid-soap, and alcanoic acid crystallites on the bulk pH and surface tension of soap solutions, **Langmuir**, Novo México, v. 23, n. 7, p. 3538 - 3553, 2007.

KRALCHEVSKY, P. A.; , BONEVA, M. P.; KRASSIMIR, P. A.; DANOV, K. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; LIPS, A. Method for analysis of the composition of acid soaps by electrolytic conductivity measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 327 n. 1, p.169–179 , 2008.

KOTZ, J. C; TREICHEL, JR., P. **Chemistry and chemical reactivity**. Química e reações químicas; 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, v. 2, 345 p.

KULIGOWSKI, J.; QUINTÁS, G.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Monitoring of polymerized triglycerides in deep-frying oil by on-line GPC-FTIR spectrometry using the Science based calibration multivariate approach. **Cromatographia**, Heidelberg, v.71, n. 3-4, p. 201-209, 2010.

KWIECIEN, J; HÁJEK, M.; SKOPAL, F. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. **Bioresource Technology**, Pardubice, v. 100, n. 23, p. 5555–5559, 2009.

LAATIRIS, A.; ACHOURI, M. E.; INFANTE, M. R.; BENSOUDA, Y. Antibacterial activity, structure and CMC relationships of alkanediyl ω -bis (dimethylammoniumbromide) surfactants. **Microbiological Reserch**, Copenhagen, v.163, n. 645, p. 645-650, 2008.

LAUGHLIN, R. G. **The Aqueous Phase Behavior of Surfactants**, Academic Press, 1994. 558p.

LI, X., LIU, G., POPOV, B. N. Activity and stability of non-precious metal catalysts for oxygen reduction in acid and alkaline electrolytes. **Journal of Power Sources**, Madison, v. 195, n. 19, p. 6373-6378, 2010.

LI, H.; YU, C.; CHEN, R.; LI, J.; LI, J. Novel ionic liquid-type Gemini surfactants: Synthesis, surface property and antimicrobial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 395, n. 1, p. 116-124, 2012.

LIN, B.; MCCORMICK, A. V.; DAVIS, H. T.; STREY, R. Solubility of sodium soaps in aqueous salt solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 291, n. 2, p. 543-549, 2005.

LIOUMBAS, J. S.; AMPATZIDIS, C.; KARAPANTSIOS, T. D. Effect of potato deep-fat frying conditions on temperature dependence of olive oil and palm oil viscosity. **Journal of Food Engineering**. Davis, v. 113, n.2, p. 217-225, 2012.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluations of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologies**, Londres, v. 18, n. 2, p. 112-122, 1985.

MACHADO, E. R.; MARMESAT, S.; ABRANTES, S.; DOBARGANES, C. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation na frying experiments. **Grasas y Aceites**, Sevilha, v. 58, n. 3, p. 283-288, 2007.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. C. D.; ABRANTES, S. Alterações dps óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, n. 4, p. 786-792. 2008.

MANET, S.; KARPICHEV, Y.; BASSANI, D.; KIAGUS-AHMAD, R.; ODA, R. Counterion effect on micellization of cationic gemini surfactants 14-2-14: hofmeister and othercounterions, **Langmuir**, Novo México, v. 26, n. 13, p. 10645 - 10656,2010.

MARMESAT, S.; MORALE, A.; VELACO, J. M.; DOBARGANES, C. Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation na frying. **Food Chemistry**. Barking, v. 135, n.4, p. 2333-2339, 2012.

MARTIN, J. C.; DOBORGANES. M. C.; NOUR, M.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; CHRISTIE, W. W. LAVILLONNIÈRE, F.; SÉBÉDIO, J. L. Effect of fatty acid positional distribution and triacylglycerol composition on lipid by-products formation during heat treatment. I. Polymer formation. **Journal of the American Oil Chemists´Society**. Nova Iorque, v. 75, n.9, p. 1065-1071, 1998.

MARTINEZ, M. N.; AMIDON, G. L. A mechanistic approach to understanding the factor affecting drug absorption: a review of fundamentals. **The Journal of Clinical Pharmacology**, Manitoba, v. 42, n. 6, p. 620-643, 2002.

MATTOX, D. M. **Cleaning**. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, p. 664-743, 1998.

MATSUOKA, K.; CHIBA, N.; YOSHIMURA, T.; TAKEUCHI, E. Effect of double quaternaryammonium groups on micelle formation of partially fluorinated surfactant, **Journal of Colloid Interface Science**, Chicago, v. 356, n. 2, 624 – 629,2011.

MERCADANTE, R.; CIELO, I. D.; SILVA, F. S.; RODRIGUES, K. F.; FRANZ, A. C.; HAHH, P.; BUENO, S. R. K. **Sabonetes líquidos: fabricando sabonetes líquidos – Projeto Gerart**, Unioste, 22p. 2009. Disponível em: <http://projetos.unioeste.br/projetos/gerart/apostilas/apostila8.pdf>. Acesso em 16 de set. 2012.

MINGZHENG, Z.; GUODONG, X.; JIAN, L.; LEI, C.; LIJUN, Z. Analysis of factors influencing thermal conductivity and viscosity in different kinds of Surfactant solutions. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Roma, v. 36, n. 1, p. 22-29, 2012.

MITRINOVA, Z.; TCHOLAKOVA, S.; GOLEMANOV, K.; DENKOV, N.; VETHAMUTHU, M.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. Surface and foam properties of SLES + CAPB + fatty acid mixtures: Effect of pH for C12–C16 acids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée Cedex, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.011>, 2012.

MO, Y. H.; CHEN, J. H.; XUE, W. C.; HUANG, X. Chemical cleaning of nanofiltration membrane filtrating the effluent from a membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, Hon Kong, v. 75, n. 3, p. 407–414, 2010.

MOHAMMADI, T.; MADAENI, S. S.; MOGHADAM, M. K. Investigation of membrane fouling. **Desalination**, Johor, v. 153, n.1, p. 155–160, 2003.

MORAIS, J. M. **Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O/A em etapa única empregando o óleo de canola e tensoativo não iônico derivado do óleo de rícino**. 2008. 230 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

MOYANO, P. C.; PEDRESCHI, F. Kinetics of oil uptake during frying of potato slices: effect of pretreatments. **LWT-Food Science Technology**. Zurique, v. 39, n. 3, p. 285-291, 2006.

MURTA, A. L. S.; GARCIA, A. **Reaproveitamento de óleo residual de fritura para produção de biodiesel na marinha**. Rio de Janeiro, RJ. 2009. 13 f. Disponível em: <https://www.casnav.mar.mil.br/spolm2009/artigos/artigos2009/028.pdf>. Acesso em: 06 maio 2011.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids**. Principles and applications. 2. ed. Wile - VCH, New York, 1999. cap. 8, p. 150.

NCCLS - NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS. **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically**; Approved Standard-Sixth Edition. NCCLS document M7-A6 (ISBN 1-56238-486-4). NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2003.

NGUYEN, C. T.; DESGRANGES, F.; GALANIS, N.; ROY, G.; MARÉ, T.; BOUCHER, S.; MINTSA, H. A. Viscosity data for Al₂O₃ – water nanofluid – hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? **International Journal of Thermal Sciences**, Houston, v. 47, n. 2, p. 103-111, 2008.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hassen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana de açúcar**. 2012, 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, H. P. Determination of pKa of dyes by electrical impedance spectroscopy. **Microchemical Journal**, Lake Charles, v. 88, n. 1, p. 32-37, 2008.

PADAN, E.; BIBI, E.; ITO, M.; KRULWICH, T. A. Alkaline pH homeostasis in bacteria: New insights. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, Rehovot, v. 1717, n. 2, p. 67-88, 2005.

PATEL, U. D.; SURESH, S. Effects of solvent, pH, salts and resin fatty acids on the dechlorination of entachlorophenol using magnesium–silver and magnesium–palladium bimetallic systems. **Journal of Hazardous Materials**, Nova Iorque, v. 156, n. 1-3, p. 308–316, 2008.

PAZ, I.; MOLERO, M. Catalytic effect of solid metal on thermal stability of olive oils. **Journal of American Oil Chemists Society**, Nova Iorque, v. 77, n.2, p.127-130, 2000.

PETKOVA, R.; TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D. Role of polymer-surfactant interactions in foams: Effects of pH and surfactant head group for cationic polyvinylamine and anionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, In Press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbr.2011.03.031>, 2013.

PEZRON, E.; CLAESSEON, P. M.; BERG, J. M.; VOLLHARDT, D. Stability of arachidic acid monolayers on aqueous salt solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 138, n. 1, p. 245-254, 1990.

PINES, E.; FLEMING, G. R. Proton transfer in mixed water-organic solvent solutions: correlation between rate, equilibrium constant, and the proton free energy of transfer. **Journal of Chemical Physics**, Filadelfia, v., 95, n. 5, p. 10448 – 10457, 1991.

PIRES, P. A. R. **Síntese e propriedades de soluções de tensoativos catiônicos derivados de (3 – diletilaminopropil) amidas de ácidos carboxílicos**. 2002. 163 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G.; CHIERICE, G. O. Estudos termoanalíticos de sais de sódio e potássio de ditiocarbamatos em atmosfera oxidante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1714-1718, 2008.

REFAAT, A. A.; ATTIA, N. K.; SIBAK, H. A.; EL SHELTAWY, S. T.; ELDIWANI, G. I. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Cairo, v. 5, n. 1, p.75-82, 2008.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**. São Paulo, v. 27, n. 1, p. 60 – 67, 2007.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 5, p. 1374 – 1380, 2007.

RITTNER, H. **Sabão Tecnologia e utilização**. 1ª. Edição, São Paulo: H. Rittner, 1995, 527p.

RIZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p.518-521, 2009.

ROUTH, H. B.; BHOWMIK, K. R.; PARISH, L. C.; WITKOWSKI, J. A. Soaps: from the phoenicians to the 20th century - a historical review. **Clinics in Dermatology**, Filadélfia, v. 14, n. 1, p. 3 - 6, 1996.

RUIZ- MÉNDEZ, M. V.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M. C. Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. **Grasas y Aceites**, Sevilha, v. 59, n. 4, p. 45–50, 2008.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South America**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 64-71, 2002.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RARTNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Hong Kong, v. 392, n.1-2, p. 472-435, 2011.

SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. **Dossiê técnico – sabões**. 2007. 27 p. Disponível em: <http://sbrt.ibict.br/acesoDT/79>. Acesso em 18 de maio de 2011.

SCHELIN, J.; WALLIN-CARLQUIST, N.; THORUP, M. C.; LINDQVIST, R.; BARKER, G. C.; RÅDSTRÖM, P. The formation of Staphylococcus aureus enterotoxin in food environments and advances in risk assessment. **Virulence**, Viena, v. 2, n. 6, p. 580–592, 2011.

SEAWARD'S, M. Theory of saponification. **Journal of the Franklin Institute**, Nuevo León, v. 34, n. 1, p. 58-62, 1842.

SEMA - SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE - AMAPÁ. **Sema realiza o primeiro teste de biodiesel no Amapá**. 08 de janeiro de 2011. Macapá, AP, 2011. Disponível em: http://www.sema.ap.gov.br/noticias/2011/noticia_08_01_2011.html. Acesso em: 2 maio 2011.

SHARMA, S. K.; MULVANEY, S. J.; RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience. 2000. 348p.

SHENG-LIN, Z.; XIAO-LIN, Z.; MING-MING, Z. Effects of alkaline cleaners and cleaning methods on the phosphate coating weight. **Metal Finishing**, Nova Iorque, v. 108, n. 2, p. 33-37, 2010.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. Editora Guanabara Koogan S.A, 4ª ed., Rio de Janeiro, RJ, 1997. cap. 28, p. 414- 428.

SIBIDÉ, S. S.; BLIN, J.; VOLLE, G.; MOTUZAS, J. Use of crude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines state of the art: literature review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 14, n.9, p. 2748-2759, 2010.

SIDDIQUI, U. S.; KHAN, F.; KHAN, I. A.; DAR, A. A.; KABIR-UD-DIN. Role of added counterions in the micellar growth of bis quaternary ammonium halide surfactant(14-s-14): 1H MR and viscometric studies. **Journal of Colloid Interface Science**, Chicago, v. 355, n. 1, p. 131-139, 2011.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n.1, p. 94-103, 1999.

SILVA, F. P.; CORSINI, M. S.; MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Qualidade do óleo de soja sob diferentes condições de fritura. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 21, n. 148, p. 86 - 91, 2007.

SILVA, R. C. **Preparação e caracterização dos produtos de reação entre o ácido algínico com mono, di e trietanolamina**. Avaliação da interação do derivado de monoetanolamina com fármacos. 2011. 163 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667 – 676, 2007.

SULIEMAN, A.; EL RAHMAN, M. A.; MAKHZANGY, EL. A.; RAMADAN, M. F. Antiradical performance & physicochemical characteristics of vegetable oils upon frying of French fries: a preliminary comparative study. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 13, n. p. 259-276, 2006.

SMEJKAL, Q.; SMEJKALOVÁ, L.; KUBIČKA, D. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, Belfast, v. 146, n.1, p. 155-160, 2009.

SPITZCOVSKY, D. **Resíduos no Brasil**. Publicado em 27 de abril de 2011. Disponível em: <http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/lixo/producaodestinacao-residuos-solidos-brasil-panorama-2010-abrelpe625938.shtml>. Acesso em 24 de out. 2011.

SRINIVAS, V.; RODLEY, G. A.; RAVIKUMAR, W. T.; TURNBULL, M. M.; BALASUBRAMANIAN, D. Molecular organization in hydrotrope assemblies. **Langmuir**, Novo México, v.13, n. 12, p. 3235-3239, 1997.

STATISTICA. StatSoft, versão 7, Tulsa, EUA, 2007.

STENDER, S.; DYERBERG, J. Influence of trans fatty acids on health. **Annals of Nutrition & Metabolism**. Monique, v. 48, n. 2, p.61-66, 2004.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M.; **Introduction to Organic Chemistry**, 4th ed., Macmillan: New York, 1992. 1256 p.

SILVAGNI, A.; FRANCO, L.; BAGNO, A.; RASTRELLI, F. Thermoinduced lipid oxidation of a culinary oil: a kinetic study of the oxidation products by magnetic resonance spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry A**. Evanston, v.114, n. 34, p. 10059-10065, 2010.

SOHRABI, B.; BAZYARI, A.; HASHEMIANZADEH, M. Effect of ethylene glycol on micellization and surface properties of Gemini surfactant solutions, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Marne la Vallée, v. 364, n. 1-3, p. 87-93, 2010.

SOLOMONS, T. W. G. FRIHLE, C. **Química orgânica 2**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap. 23, p.403-437.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 199- 210, 1998.

SALEH, A. M.; EL-KHORDAGUI, L. K. Hydrotropic agentes: a new definition. **International Journal of Pharmaceutics**, Londres, v. 24, n. 2-3, p, 231-238, 1985.

SZEWCZYK, G.; WISNIEWSKI, K. **Dish and Household Cleaning Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces**, Nova Iorque: Elsevier, p. 125-195, 2007.

TAKEOKA, G.R.; FULL, G.H.; DAO, L.T. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Nova Iorque, v. 45, n. 8, p. 3.244-3.249, 1997.

THONSSEM, E.G.; MCCUTCHEON, J.W. **Soaps and detergents**, Mcnair – Dorland, New York, 1949. 511 p.

THURSTON, G. B.; DAVIS, S. S. The viscoelastic properties of a soap-stabilized oil-in-water emulsion. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 69, n. 2, p. 199-208, 1979.

TIEN, H. T.; OTTOVA, A. L. The lipid bilayer concept and its experimental realization: from soap bubbles, kitchen sink, to bilayer lipid membranes. **Journal of Membrane Science**, Pensilvânia, v. 189, n. 1, p. 83–117, 2001.

TRYOLA, M. F. **Introdução à estatística**. Tradução Vera Regina Lima Freitas e Flores, 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 696p.

TZOCHEVA, S. A.; KRALCHEVSKY, P. A.; DANOV, K. D.; GEORGIEVA, K. D.; POST, A. J.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P. Solubility limits and phase diagrams for fatty acids in anionic (SLES) and zwitterionic (CAPB) micellar surfactant solutions . **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 369, n. 1, p. 274–286, 2012.

UCKO, D. A. **Química para as ciências da saúde: uma introdução à química geral, orgânica e biológica**. São Paulo: Manole, 1992. cap. 13, p. 398 - 431.

VENTURELLI, W. H. Estudo da atividade antiespumante de ésters etílicos derivados de óleos vegetais. 2008. 84 f. **Dissertação** (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

VIGNERON, P. Y.; CAIGNIEZ, J.; STOCLIN, B.; BREGNARD, J.P. L'huile de colza: une huile multi-usages en devenir. **OCL**, Bruxelas, v. 13, n. 4, p. 363-367, 2006.

ZHANG, Q.; SALEH, A. S. M.; CHEN, J.; SHEN, Q. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: a review. **Chemistry and Physics of Lipids**, Hamiton, v. 165, n. 6, p. 662-681, 2012.

WAGENER, K; NEL, J. G.; KONZELMAN, J.; BONCELLA, J. M. Acyclic diene metathesis copolymerization of 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene. **Macromolecules**, Minesota, v.23, n. 24, p.5155-5157, 1990.

WALLIN-CARLQUIST, N.; MÁRTA, D.; BORCH, E.; RADSTRÖM, P. Prolonged expression and production of *Staphylococcus aureus* enterotoxin A in processed porkmeat. **International Journal of Food Microbiology**, Torino, v. 141, n. 1, p. 69–74, 2010.

WANG, X.; RACKAITIS, M. Gelling nature of aluminum soaps in oils. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 331, n. 9, p. 335–342, 2009.

WINNIK, F. M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer-solutions and in other organized media. **Chemical Reviews**, Boulder, v. 93, n. 2, p. 587-614, 1993.

WARNER, K. Chemistry of frying oils. In: **Food Lipids: chemistry, nutricion and biotechnology**. 2nd Ed. New York: Marcel Dekker, 2002. Chap. 7, p. 205-221.

WWF-BRASIL – WORLD WILDLIFE FUND. **O que é desenvolvimento sustentável**. Disponível em: http://www.wwf.org.br/informacoes/especiais/imposto_de_renda_ecologico/. Acesso em 24 de jul. 2011

YENUMALA, S. R.; MAITY, S. K. Reforming of vegetable oil for production of hydrogen: a thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**. Chandler, v. 36, n. 18, p. 11666-11675, 2011.

APÊNDICE A - Protocolo experimental para análise de solubilidade em etanol, éter de petróleo, acetona, metanol, clorofórmio e água.

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionado 5 mL da amostra de sabão líquido com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Os erlenmeyers foram enumerados de 1 a 6 de acordo com a sequência fixa dos solventes (1-metanol, 2-etanol, 3-éter de petróleo, 4-acetona, 5-

clorofórmio e 6-água). Realizada a distribuição da amostra nos erlenmeyers, iniciou-se a adição dos solventes.

Foi elaborado um limite mínimo e máximo de solubilidade, que serviu de escala para parametrização da análise, sendo que, quando solúvel em 1 mL de solvente, o sabão seria caracterizado como muito rapidamente solúvel (limite mínimo) e 30 mL do solvente, praticamente insolúvel (o máximo) (Tabela 3). Foram realizados testes de diluições em várias quantidades (mL) máximas dos solventes, até se estipular que a ideal seria 30 mL.

Os solventes foram inseridos primeiramente no volume de 1 mL, passando em seguida para 5 mL, e posteriormente de 5 em 5 mL, finalizando com 15 mL. A cada mL da escala (1; 5; 5; 5; 15), o sabão era homogeneizado manualmente, durante 1 min e todas as alterações, ocorridas na cor, turvação (leve ou forte), formação de emulsões, precipitados e outras possíveis ocorrências foram anotados. O padrão solúvel foi determinado pela solução que estava isenta de grumos, precipitados, gases, e turbidez. O resultado foi expresso em quantidade do solvente (mL) necessário para diluir 5 mL da amostra (5mL/ mL).

Tabela A1. Grau de solubilidade do sabão

Grau de solubilidade	Volume do solvente (mL) para dissolver a amostra
Muito rapidamente solúvel	1
Rapidamente solúvel	5 (1:1)
Solúvel	10 (1:2)
Limitadamente solúvel	15 (1:3)
Praticamente insolúvel	30 (1:6)

Fonte: Moretto e Fett (1998, p. 109), adaptado.

APÊNDICE B – Diferenciação dos sabões líquidos com KOH e de NaOH.

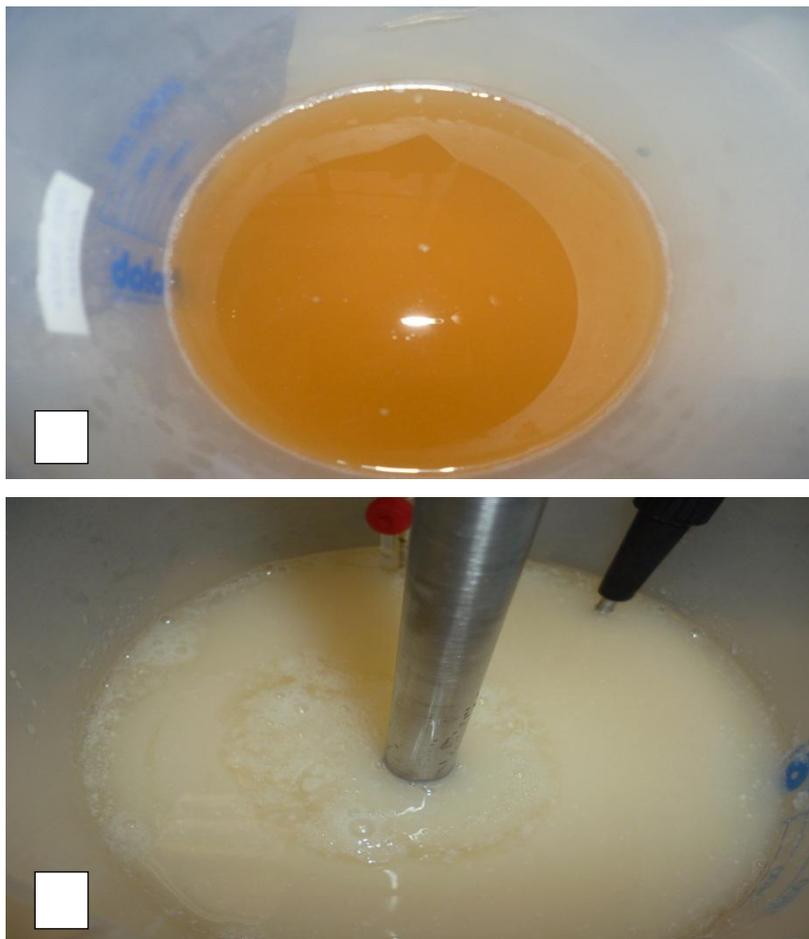


Figura B1. Sabão líquido com KOH (a) e NaOH (b) de pH 10.

APÊNDICE C - Fotos da análise de solubilidade dos sabões



Figura C1. Solubilidade dos sabões líquidos experimentais com KOH de pH 14 em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água respectivamente.



Figura C2. Solubilidade dos sabões líquidos experimentais com NaOH de pH 8 em metanol, etanol, éter de petróleo, acetona, clorofórmio e água respectivamente.

APÊNDICE D - Protocolo experimental para análise de poder espumante.

Três soluções dos sabões líquidos experimentais foram elaboradas, com concentrações de 5, 25 e 45%, em balões volumétricos de 100 mL, utilizando-se água destilada para completar o volume. Em seguida, 15 mL dessa solução foi adicionada à um tubo digestor (tubo de vidro para análise de proteínas) respectivamente, e agitados em vórtex (*Biomixer, QL – 901, Ribeirão Preto, Brasil*) por 2 min. A espuma formada foi medida com o auxílio de um régua, e o valor anotado em mm, a amostra permaneceu em repouso por 5 min., e então fez-se novamente a medição da espuma (mm). Com essa medição final, foi possível determinar o tempo de estabilidade das espumas das soluções dos sabões.

Utilizando o mesmo procedimento para o preparo das soluções de concentrações específicas (5, 25 e 45%), um sabão líquido comercial, foi utilizado como parâmetro para a avaliação das características das bolhas formadas dos sabões experimentais. As bolhas-padrão foram classificadas em grandes, médias ou pequenas. Esse parâmetro foi fotografado e anexado à metodologia, sendo analisado após a agitação em vórtex e após os 5 min de repouso. A tabela 4 mostra os critérios de avaliação para a análise de poder espumante do sabões líquidos.

Tabela B1. Poder espumante das formulações de sabões líquidos.

Critério de Avaliação	Especificações
*Altura da espuma	(mm)
*Espuma após 5 min. de formação	1 - Mesmo volume; 2 - Metade do volume; 3 – Ausência de bolhas;
*Características das bolhas formadas	1 - Grandes; 2 - Médias; 3- Pequenas;

*Comparação com duas marcas de sabões líquidos comerciais.

Tabela E1. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e NaOH de pH 8 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	44400	820	79600	19200	61600	41124	31683,9	77,0
1	31600	570	53000	19600	47200	30394	21218,6	69,8
2	22400	355	33800	11300	26700	18911	13198,2	69,8
2,5	19840	288	29040	9680	19280	15625,6	10973,3	70,2
4	13950	217,5	21050	5750	13800	10953,5	8083,3	73,8
5	12760	188	16280	4040	11120	8877,6	6591,8	74,3
10	8020	126	10200	2180	6280	5361,2	4148,9	77,4
20	5280	87	5560	1380	3420	3145,4	2394,4	76,1
50	2740	57,2	2736	632	1708	1574,6	1216,1	77,2
100	1618	45,1	1322	298	1054	867,4	671,8	77,4

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizados: S64 e S62 (repetição 2).

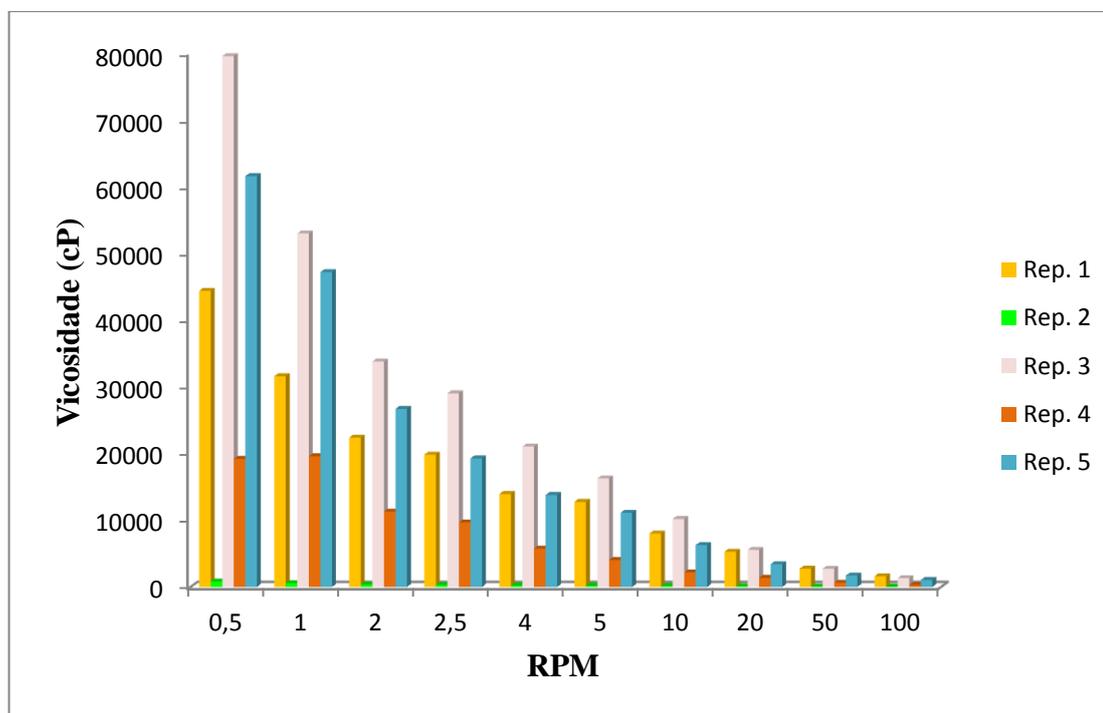


Figura E1. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 8 e suas respectivas repetições, saponificados com NaOH.

Tabela E2. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e NaOH de pH 10 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm)

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	16000	20400	22400	1800	30800	21520	5722,9	26,6
1	10100	12800	12600	11400	22200	13820	4807,5	34,8
2	9400	6000	8900	8400	14500	9440	3115,0	33,0
2,5	7280	2800	6400	7520	12400	7280	3432,1	47,1
4	4400	1650	3800	5350	8300	4700	2428,2	51,7
5	2680	1040	2240	4040	6760	3352	2186,4	65,2
10	1040	600	800	1560	2760	1352	865,1	64,0
20	500	450	410	760	1350	694	391,3	56,4
50	184	224	236	376	692	342,4	208,4	60,9
100	120	140	168	239,7	400	213,5	113,7	53,2

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S64.

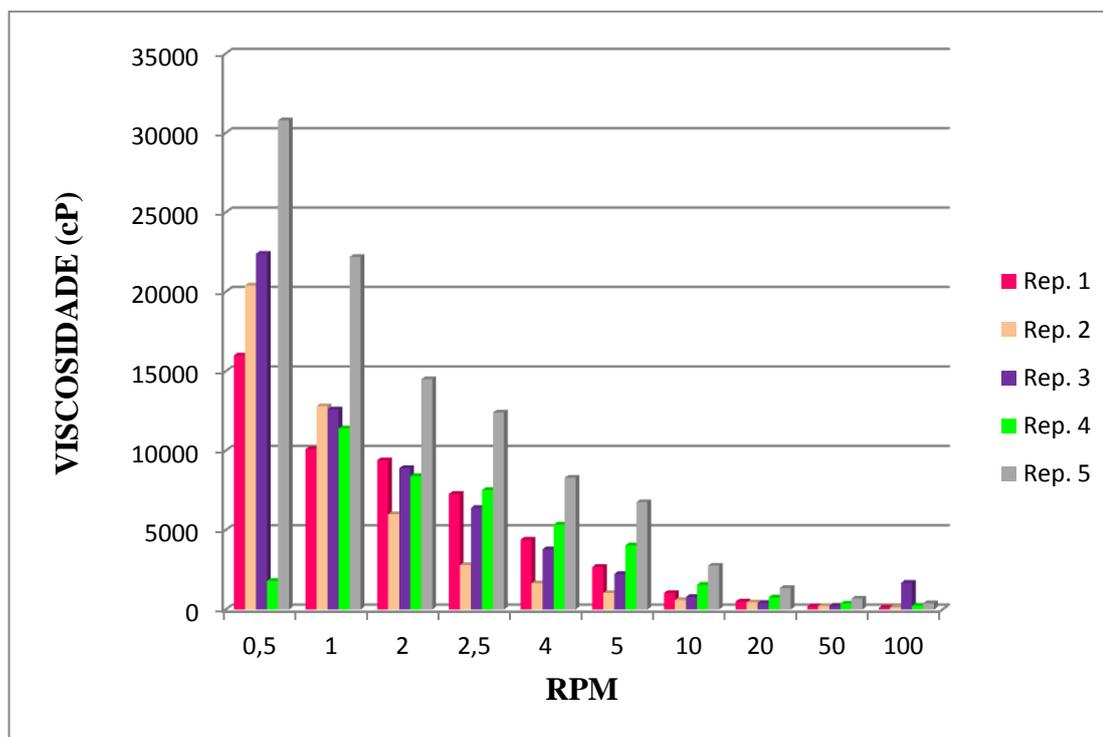


Figura E2. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 10 e suas respectivas repetições, saponificados com NaOH.

Tabela E3. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e NaOH de pH 12 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	12000	3260	34000	50400	5850	21102	20362,6	96,5
1	8000	2190	15200	28800	3720	11582	10867,4	93,8
2	4200	1320	10200	15600	2320	6728	6038,1	89,7
2,5	3600	1212	8880	14240	2357,3	6057,86	5434,4	89,7
4	2450	860	6800	12500	1527	4827,4	4874,5	101,0
5	2040	642	6200	11400	1638	4384	4459,8	101,7
10	960	385	3460	7920	843,3	2713,66	3148,8	116,0
20	510	186,7	1600	4695	430	1484,34	1875,3	126,7
50	256	105	808	2388	213,5	754,1	953,2	126,4
100	182	77,1	520	1300	136	443,02	509,1	114,9

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizados: S64 (repetição 1, 3 e 4); S62 (5 e 2).

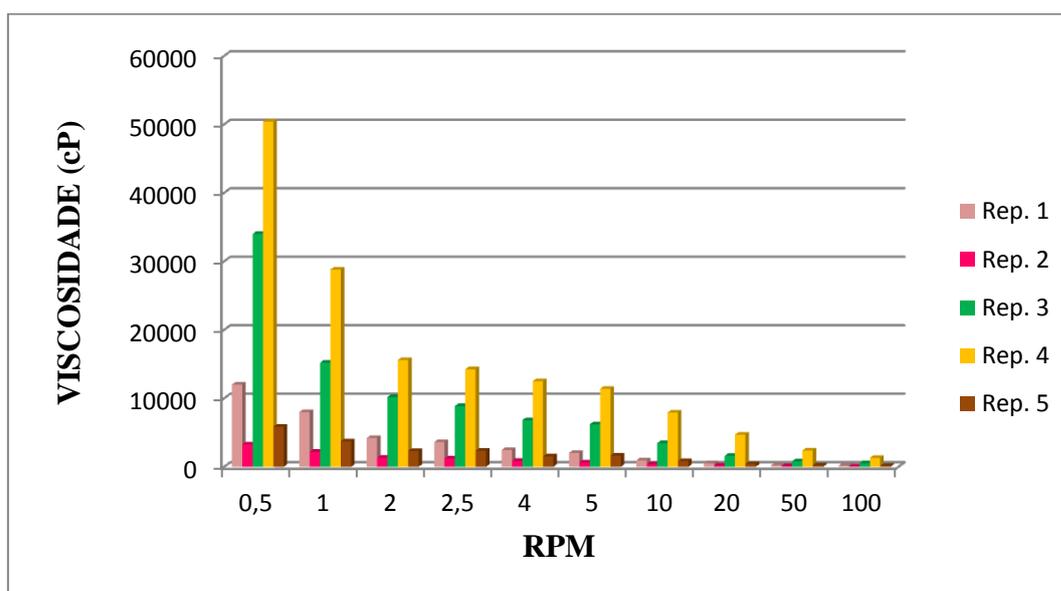


Figura E3. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 12 e suas respectivas repetições, saponificados com NaOH.

Tabela E4. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e NaOH de pH 14 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	4160	3520	8480	8533,3	4320	5802,66	2486,5	42,9
1	3246,7	2160	1360	4380	3246,7	2878,68	1156,3	40,2
2	1880	1360	820	2520	1880	1692	637,7	37,7
2,5	1632	1280	1056	1584	1680	1446,4	268,4	18,6
4	940	1040	800	1480	940	1040	260,4	25,0
5	816	920	804	1464	816	964	283,4	29,4
10	532	604	552	786	516	598	110,2	18,4
20	276	396	378	444	258	350,4	80,1	22,9
50	312	233,7	228,7	263	312	269,88	40,6	15,1
100	89,6	153,1	148,4	175	93,6	131,9	38,2	29,0

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S64.

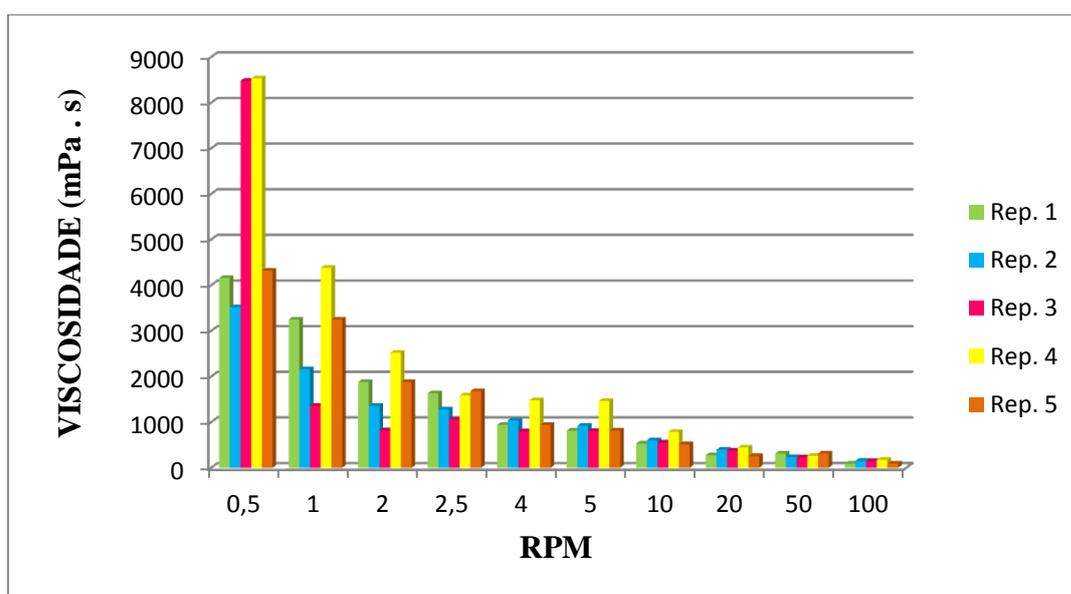


Figura E4. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 14 e suas respectivas repetições, saponificados com NaOH.

Tabela E5. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e KOH de pH 8 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	10800	4200	34000	33600	2400	17000	15652,5	92,1
1	7200	20400	23400	21600	600	14640	10134,5	69,2
2	3900	9900	15400	12800	300	8460	6254,0	73,9
2,5	3360	5600	13440	9840	240	6496	5224,4	80,4
4	2550	3600	10550	7200	150	4810	4091,1	85,1
5	2280	2920	9480	6240	120	4208	3674,6	87,3
10	1560	2280	5540	4120	60	2712	2152,1	79,4
20	1230	2262	3720	2690	30	1986,4	1412,1	71,1
50	720	2112	2040	1244	24	1228	887,2	72,3
100	534	1500	1290	873	18	843	593,4	70,4

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S64.

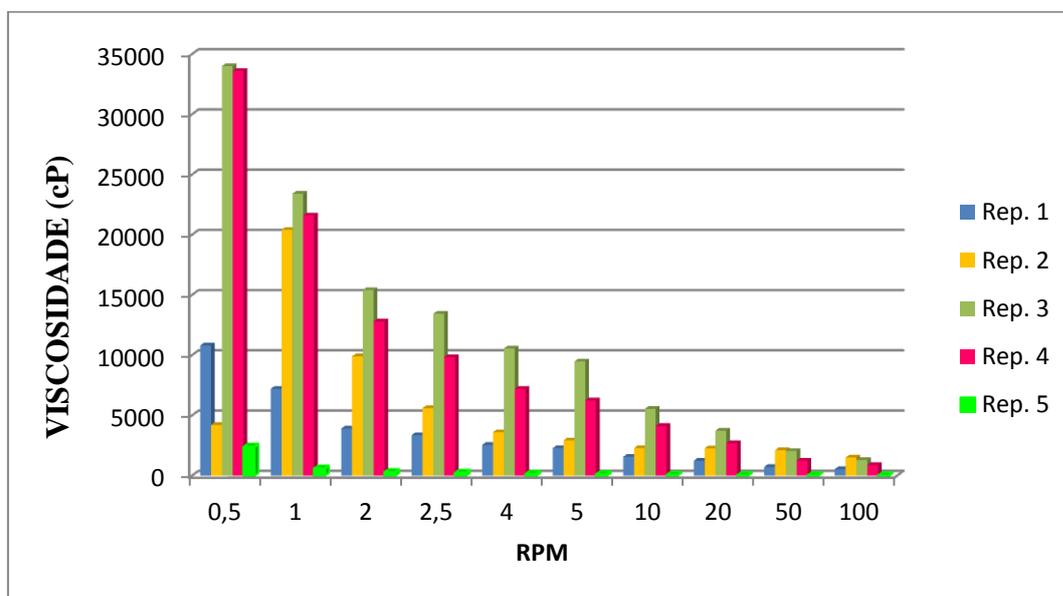


Figura E5. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 8 e suas respectivas repetições, saponificados com KOH.

Tabela E6. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e KOH de pH 10 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	28	12,0	12,0	16	12,0	16,0	6,9	43,3
1	14	6,0	6,0	6,0	6,0	7,6	3,6	47,1
2	12	5,0	3,0	5,0	3,0	5,6	3,7	66,3
2,5	10,4	3,9	3,2	4,0	4,8	5,3	2,9	55,7
4	9,5	4,5	4,0	6,5	5,0	5,9	2,2	37,6
5	8,8	3,7	2,4	3,6	4,0	4,5	2,5	55,3
10	5,8	3,0	2,0	3,2	2,6	3,3	1,5	44,0
20	4,1	3,2	2,5	3,3	2,7	3,2	0,6	19,7
50	4,4	3,9	3,9	4,7	4,0	4,2	0,3	8,2
100	5,6	5,6	5,8	6,1	5,6	5,7	0,2	4,0

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S61.

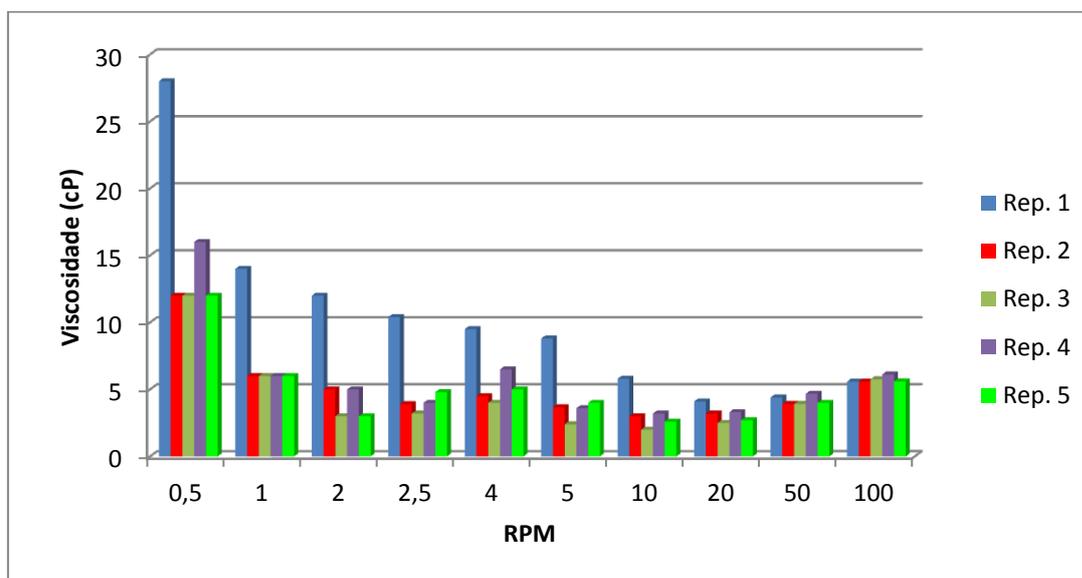


Figura E6. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 10 e suas respectivas repetições, saponificados com KOH.

Tabela E7. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e KOH de pH 12 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	1200	1200	1600	1200	8400	2720	3179,9	116,9
1	600	600	600	800	600	640	89,4	14,0
2	400	400	400	400	400	400	0	0
2,5	320	413,3	400	480	960	514,6	255,4	49,6
4	450	400	350	500	1800	700	617,5	88,2
5	280	360	320	440	1400	560	473,3	84,5
10	280	220	260	920	1460	628	547,8	87,2
20	270	260	260	820	1260	574	453,0	78,9
50	388	404	412	936	904	608,8	284,4	46,7
100	576	570	582	922	570	644	155,5	24,1

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S61.

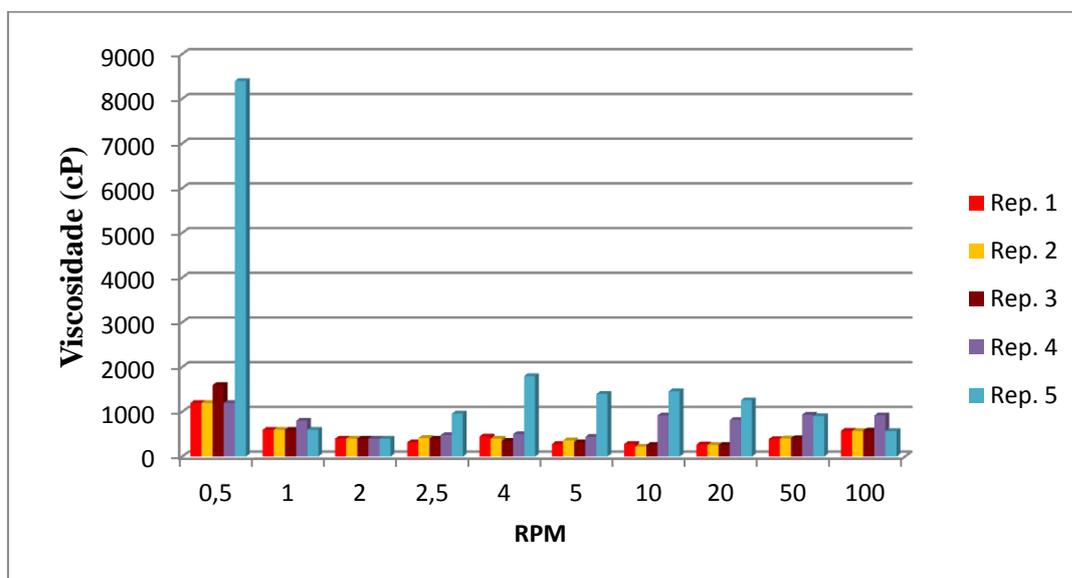


Figura E7. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 12 e suas respectivas repetições, saponificados com KOH.

Tabela E8. Viscosidade (cP) das repetições do sabão líquido experimental formulado com óleo residual de fritura e KOH de pH 14 (no final do processo), em função da velocidades do viscosímetro (0,5 – 100 rpm).

RPM	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	Média	DP	CV
¹ 0,5	16000	16000	8000	7200	3000	10040	5762,6	57,4
1	16000	16000	7200	6400	2400	9600	6118,8	63,7
2	16100	16100	6700	6000	2400	9460	6277,2	66,4
2,5	16080	16080	6640	5840	2400	9408	6295,5	66,9
4	16050	16050	6600	5700	2350	9350	6317,9	67,6
5	15960	15960	6440	5600	2280	9248	6321,5	68,4
10	15580	15580	6340	5460	2220	9036	6167,7	68,3
20	15080	15080	6170	5280	2190	8760	5955,4	68,0
50	5744	5744	5744	4960	2108	4860	1575,4	32,4
100	4952,6	4952,6	4952	4330	1988	4235,1	1284,7	30,3

¹ Valores em cP (centipoise) das 5 repetições, seguidos pela média, desvio-padrão e coeficiente de variação. Spindles utilizado: S64.

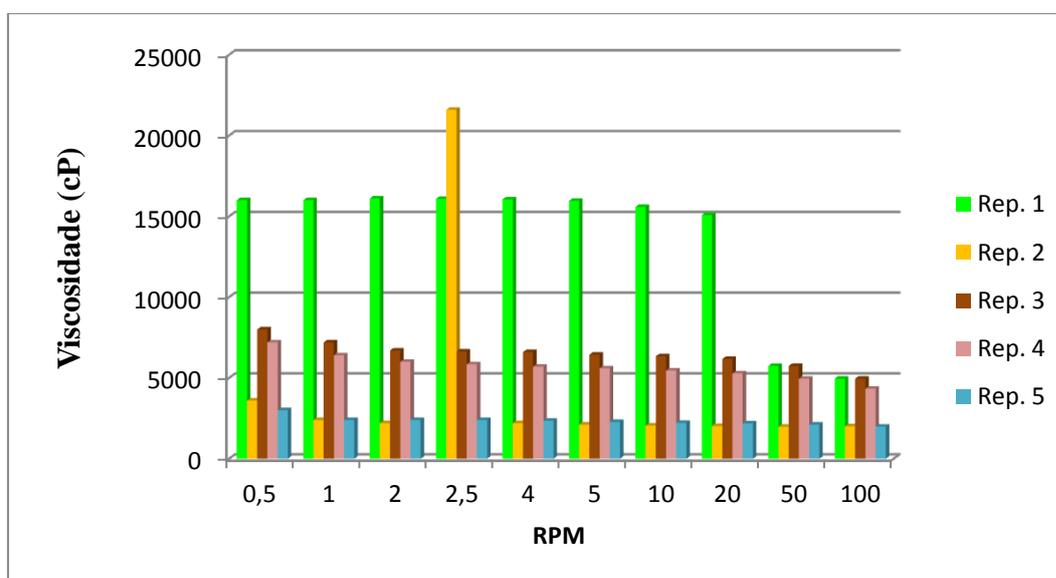


Figura E8. Viscosidade dos sabões líquidos de pH 14 e suas respectivas repetições, saponificados com KOH.

APÊNDICE F – Cinética do pH em função do tempo do processamento dos sabões líquidos com KOH e NaOH

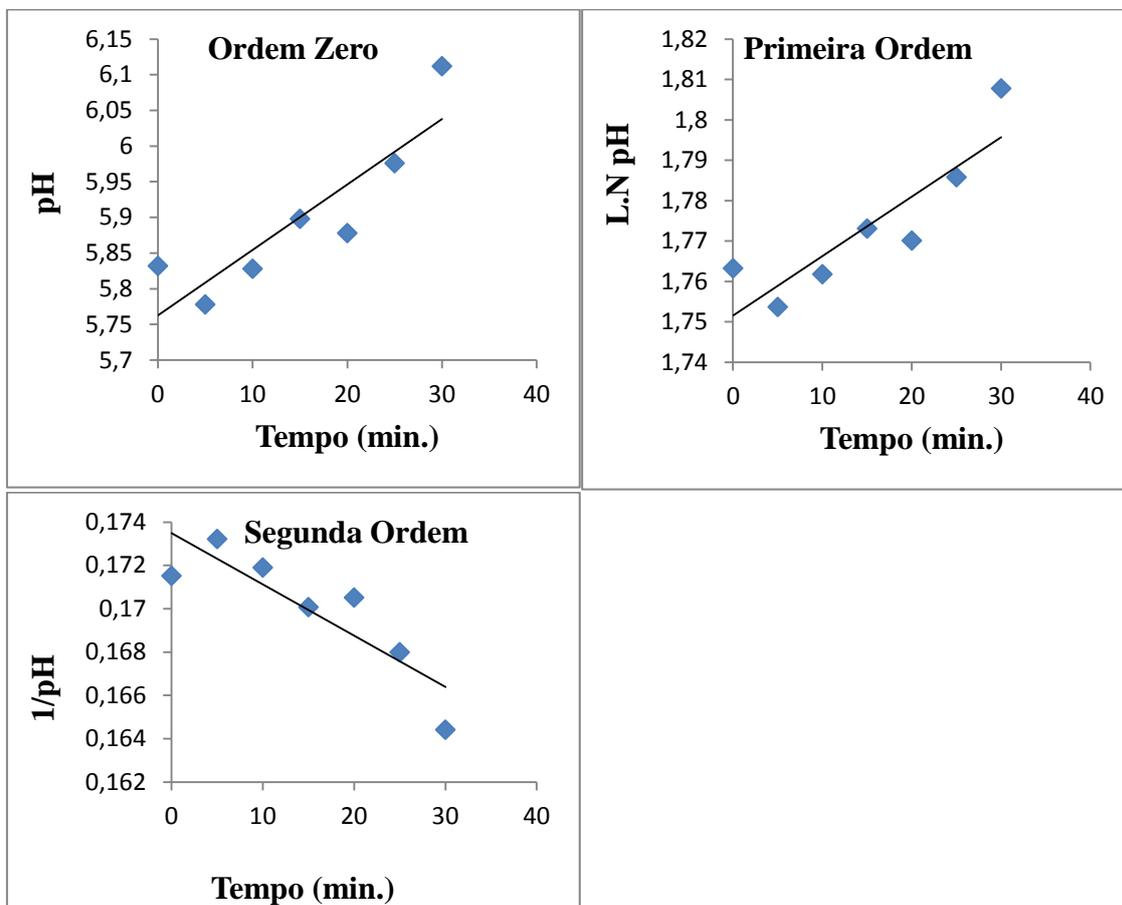
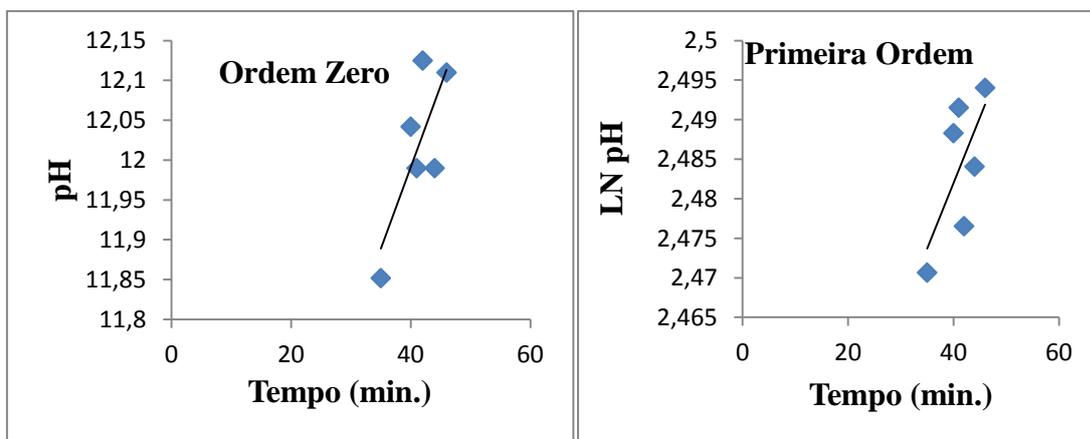


Figura F1. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



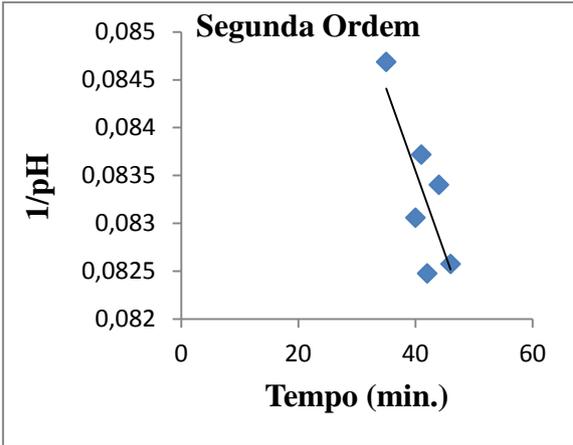


Figura F2. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

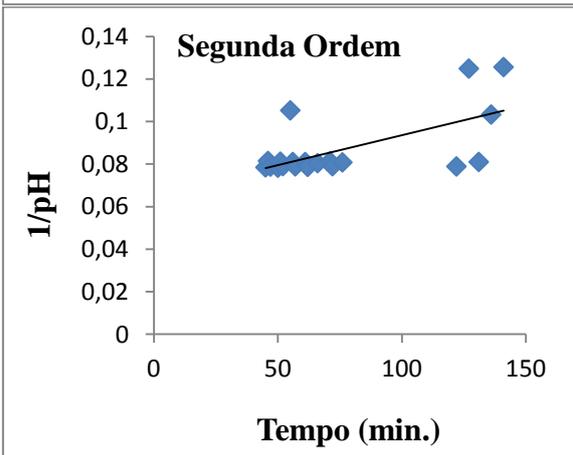
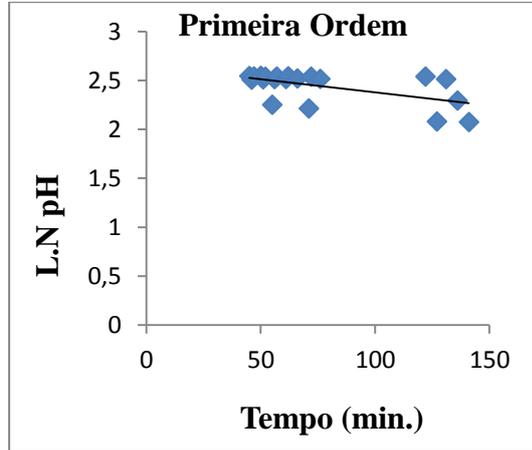
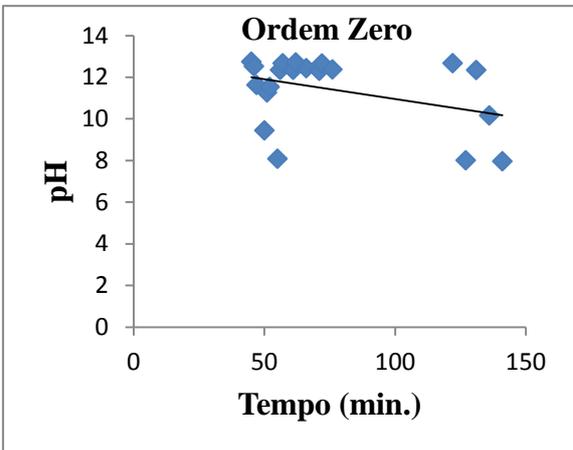


Figura F2. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

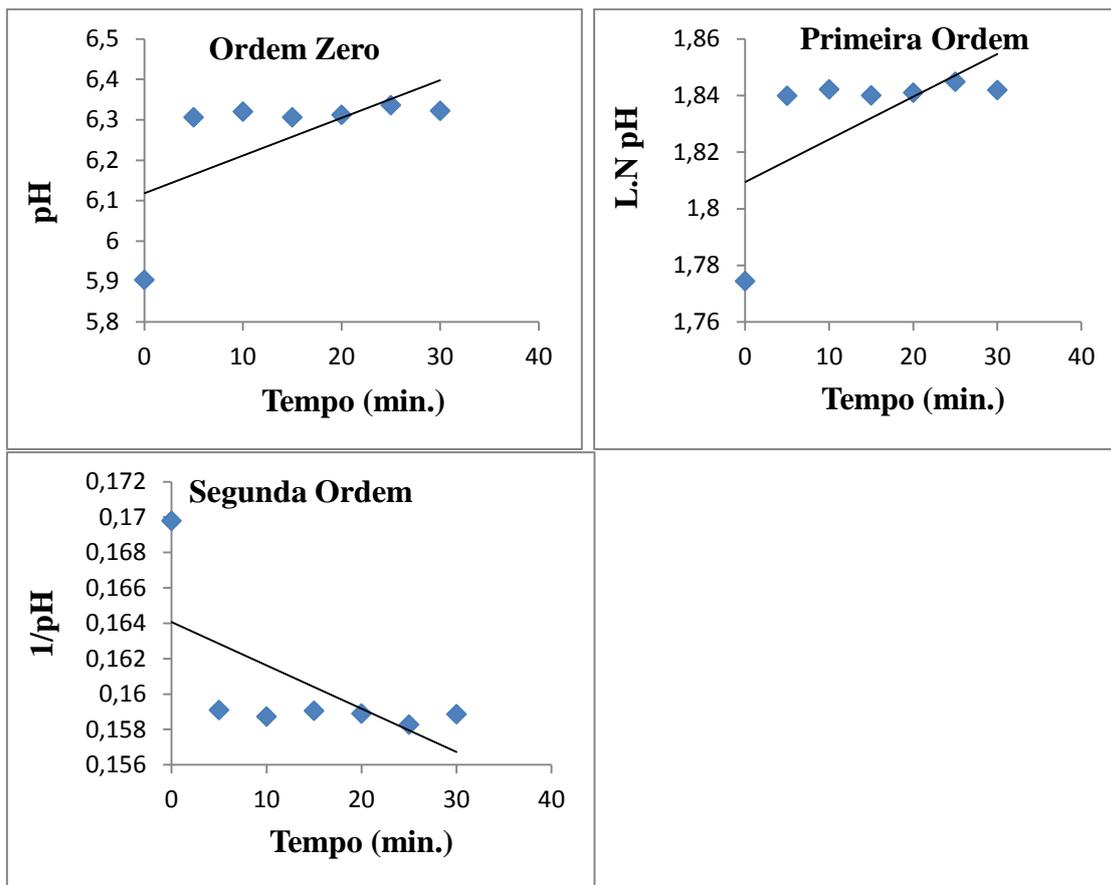
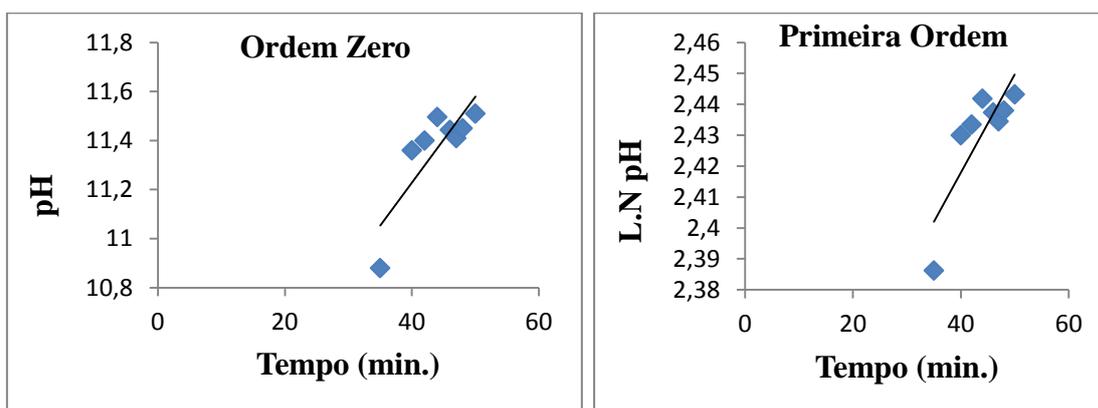


Figura F3. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



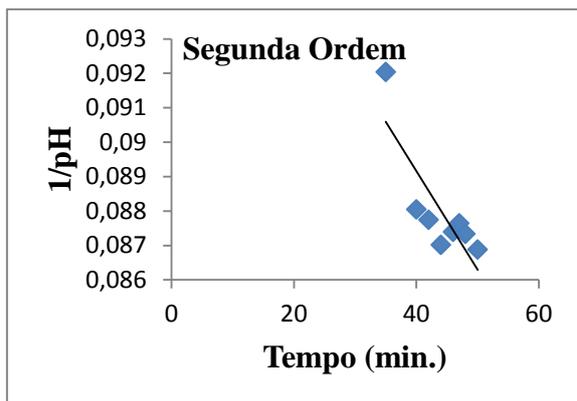


Figura F3. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

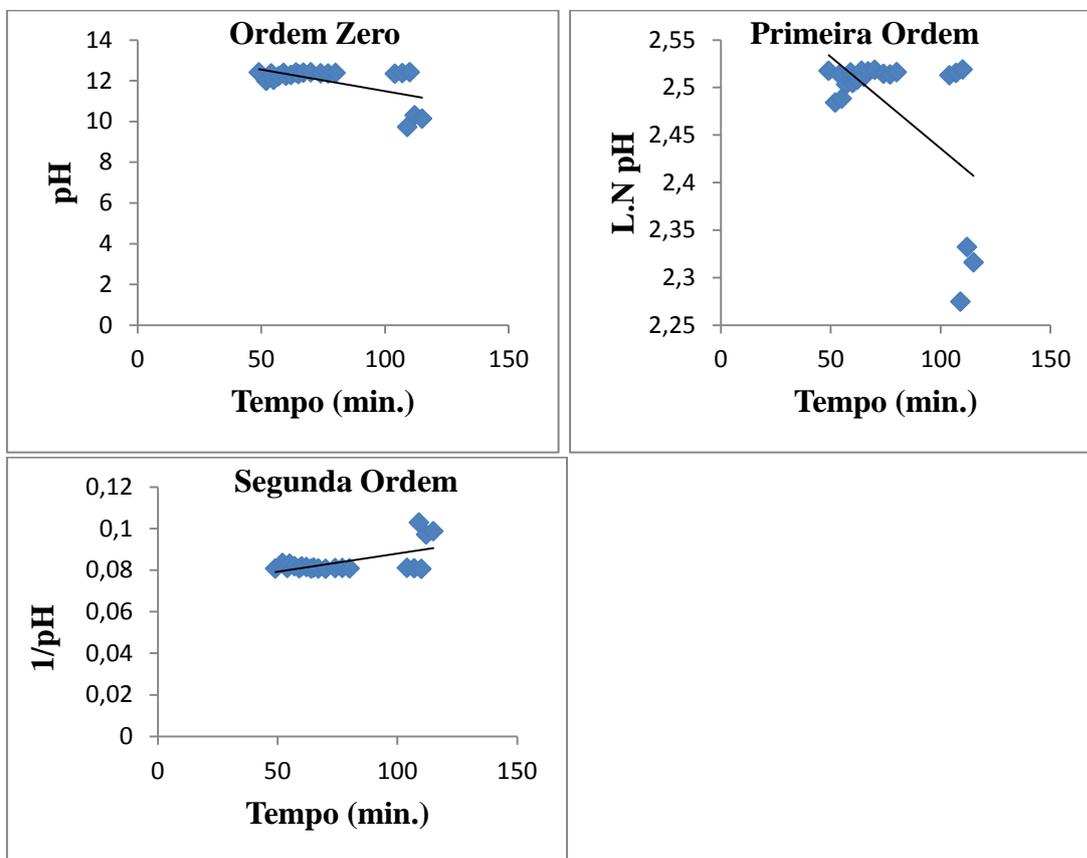


Figura F4. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

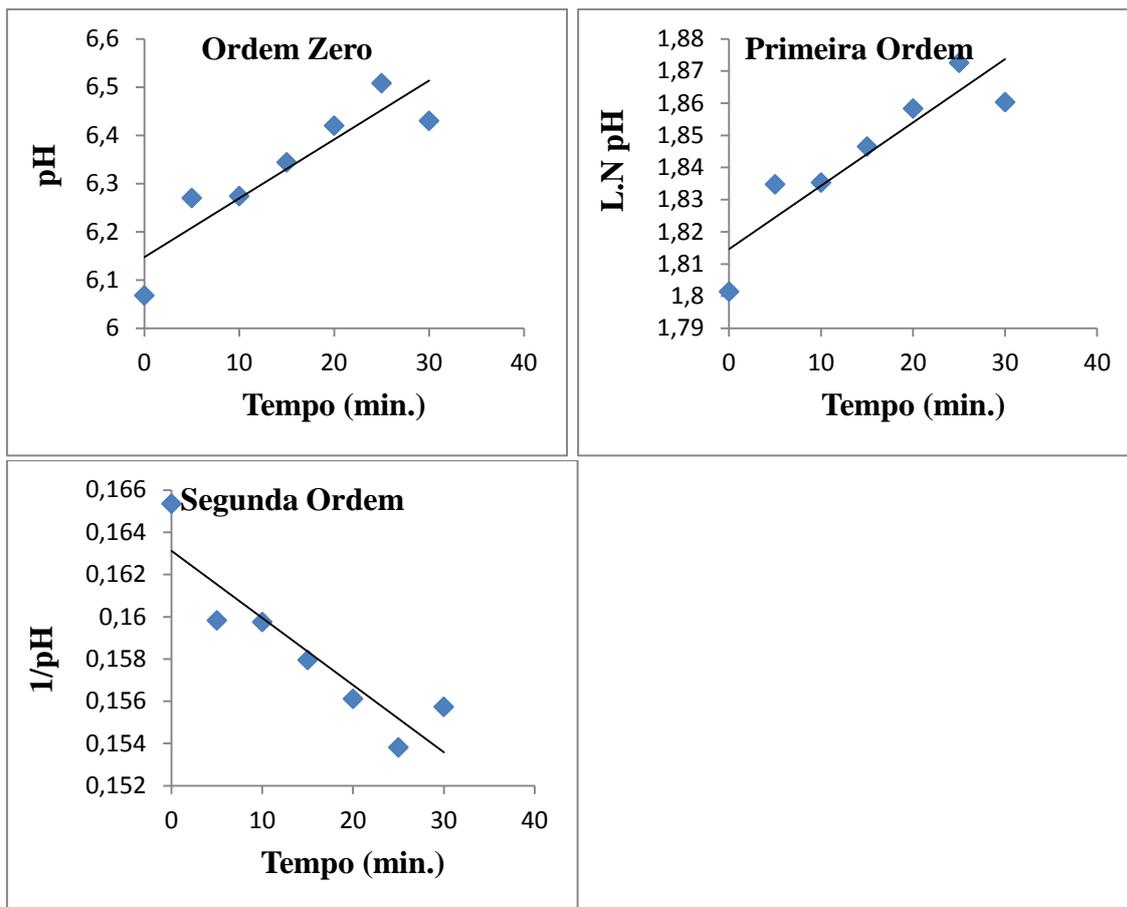
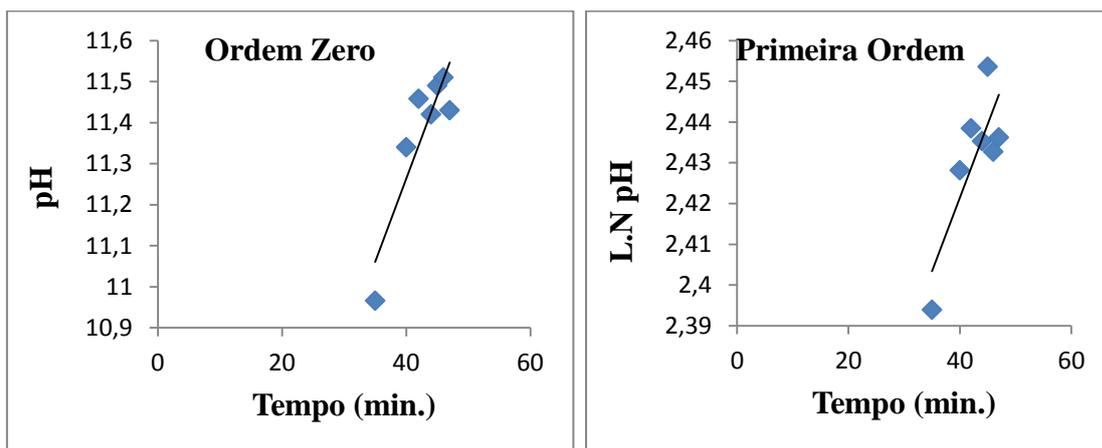


Figura F5. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



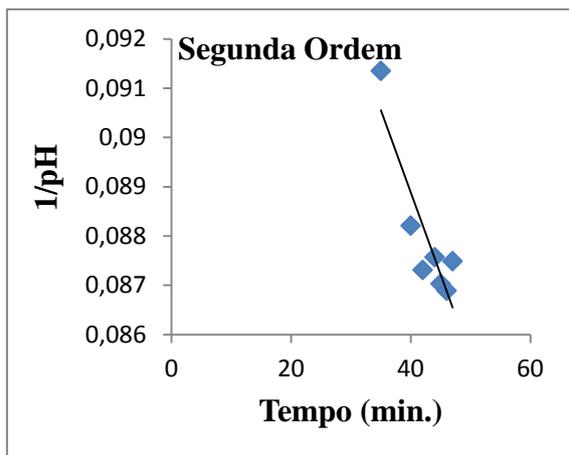


Figura F6. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

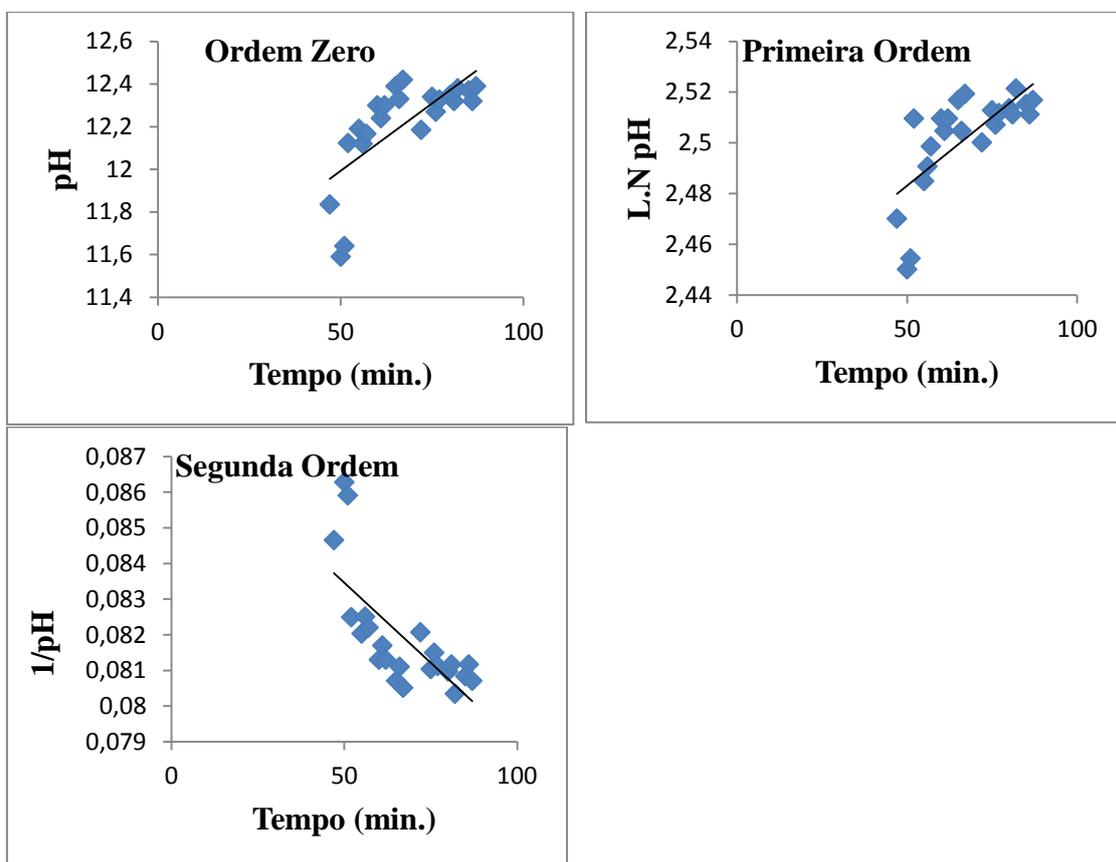


Figura F7. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

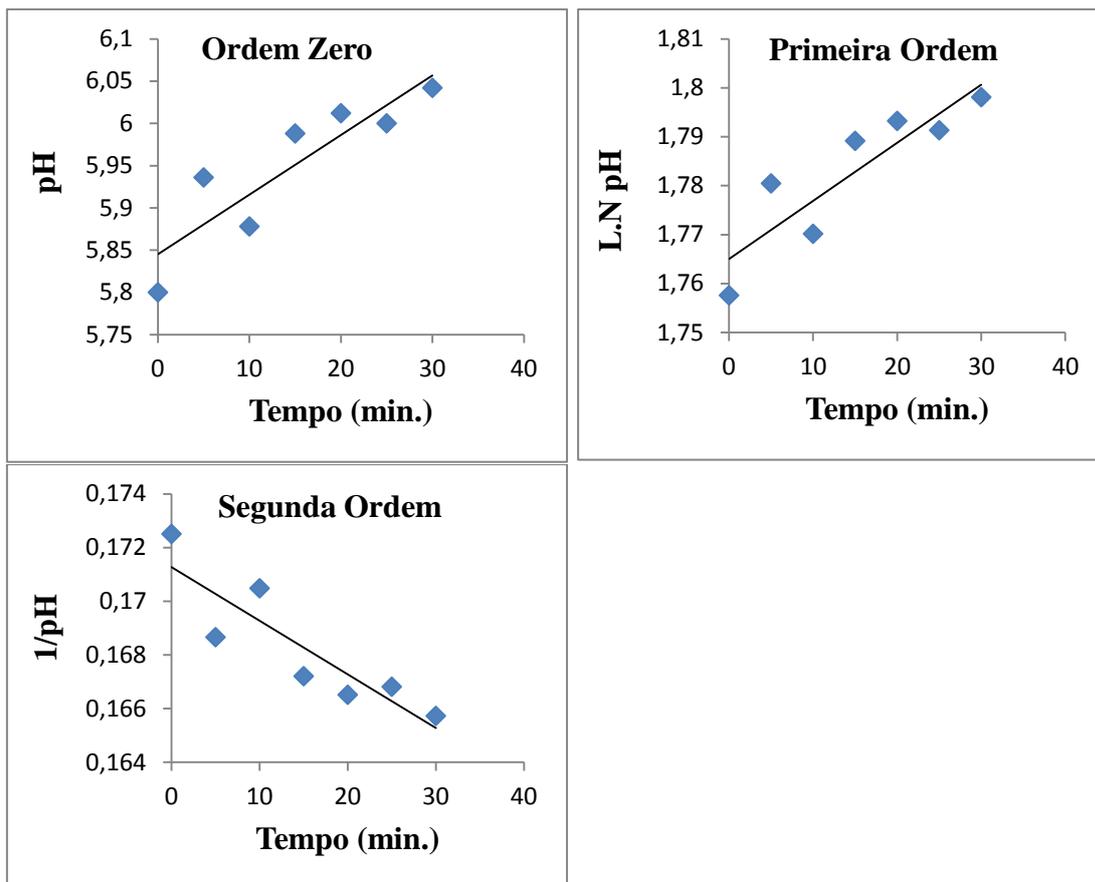
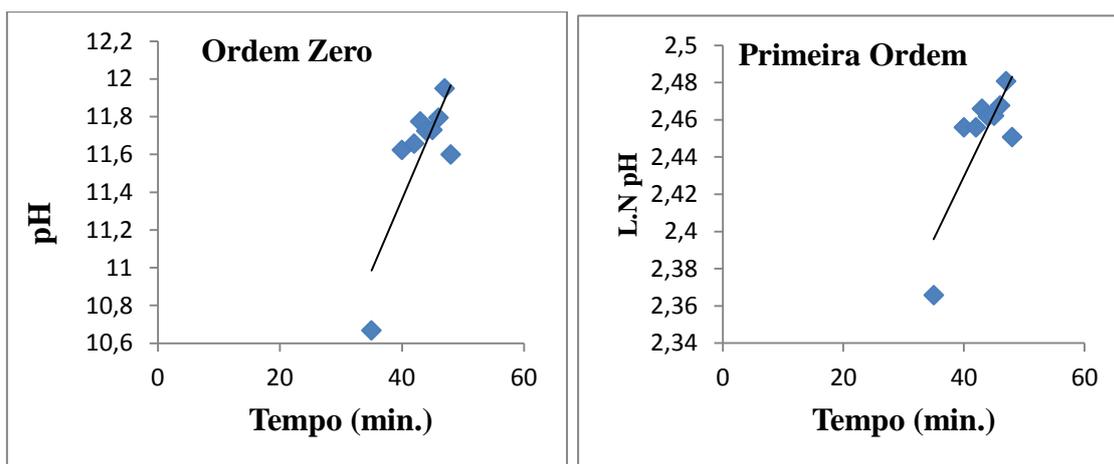


Figura F8. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



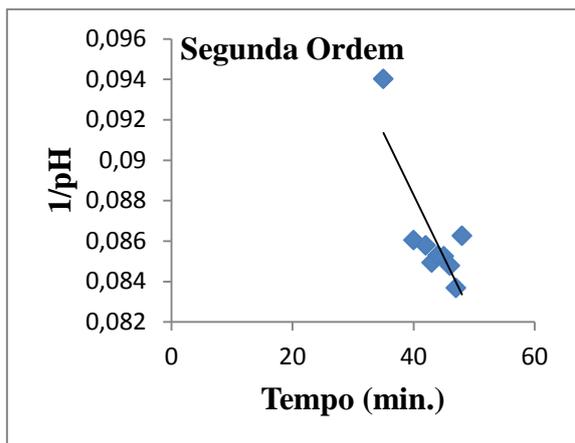


Figura F9. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

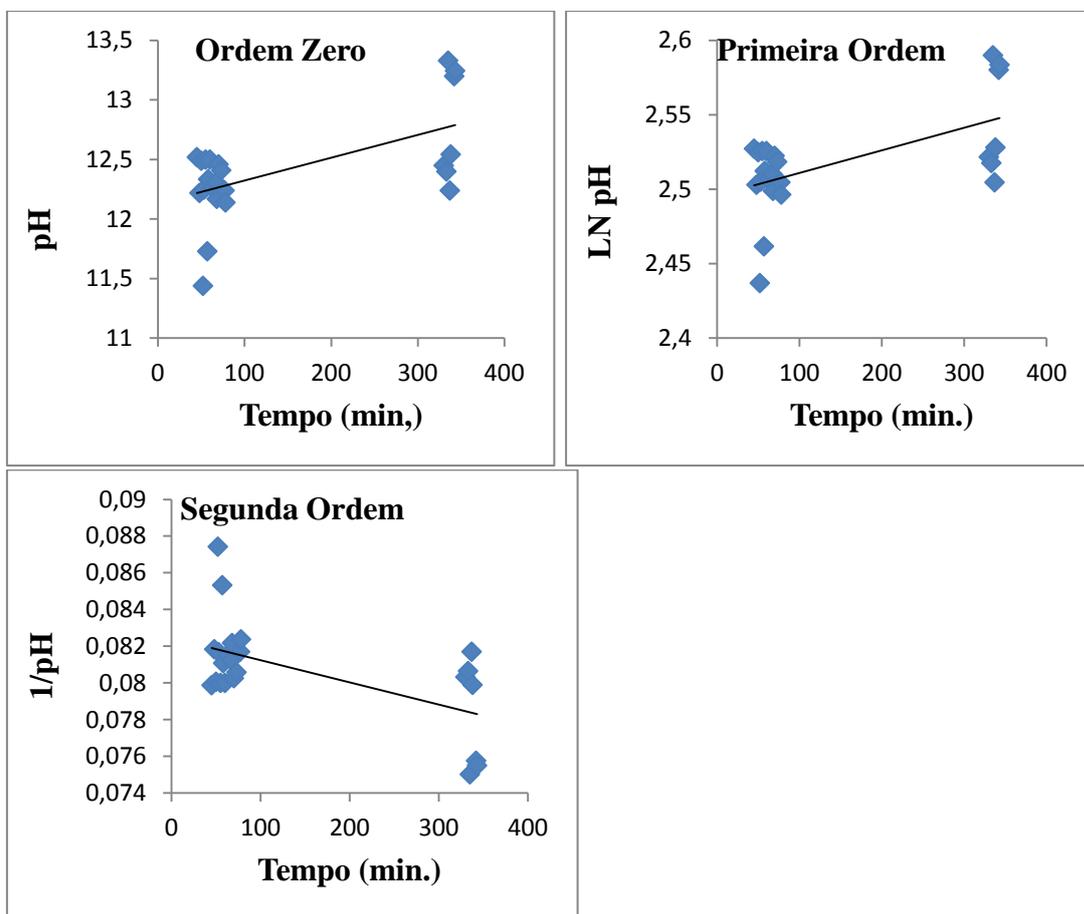


Figura F10. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com NaOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

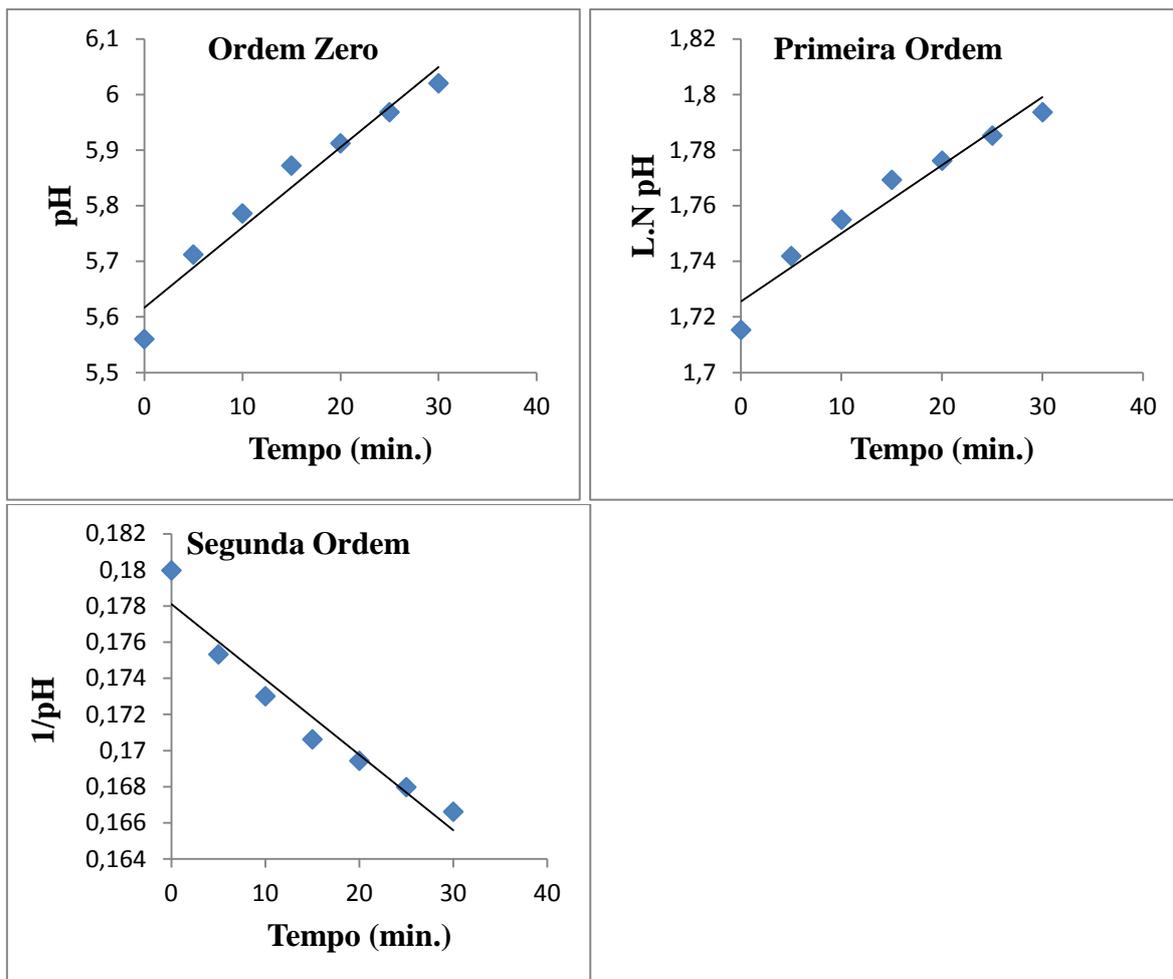
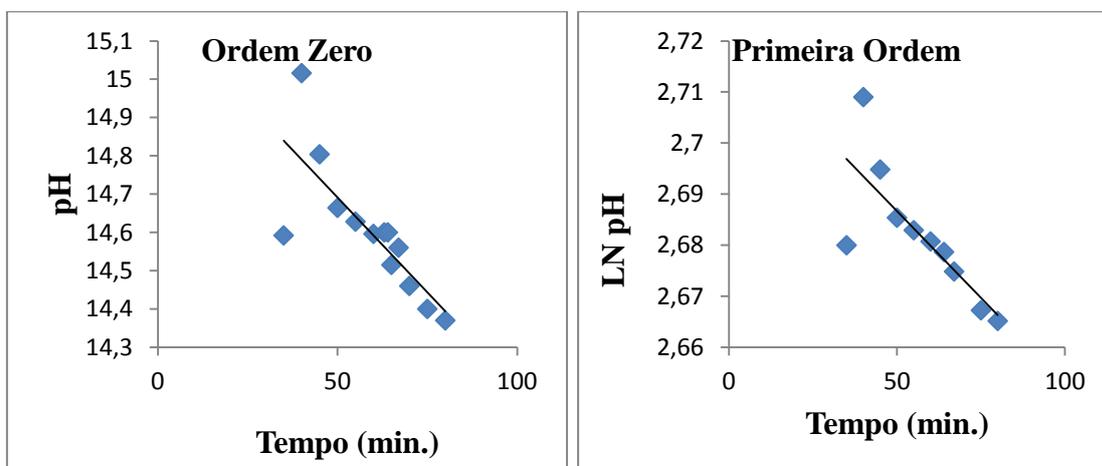


Figura F11. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



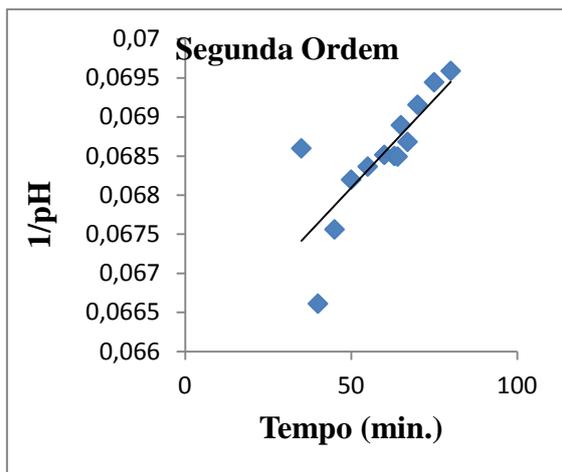


Figura F12. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

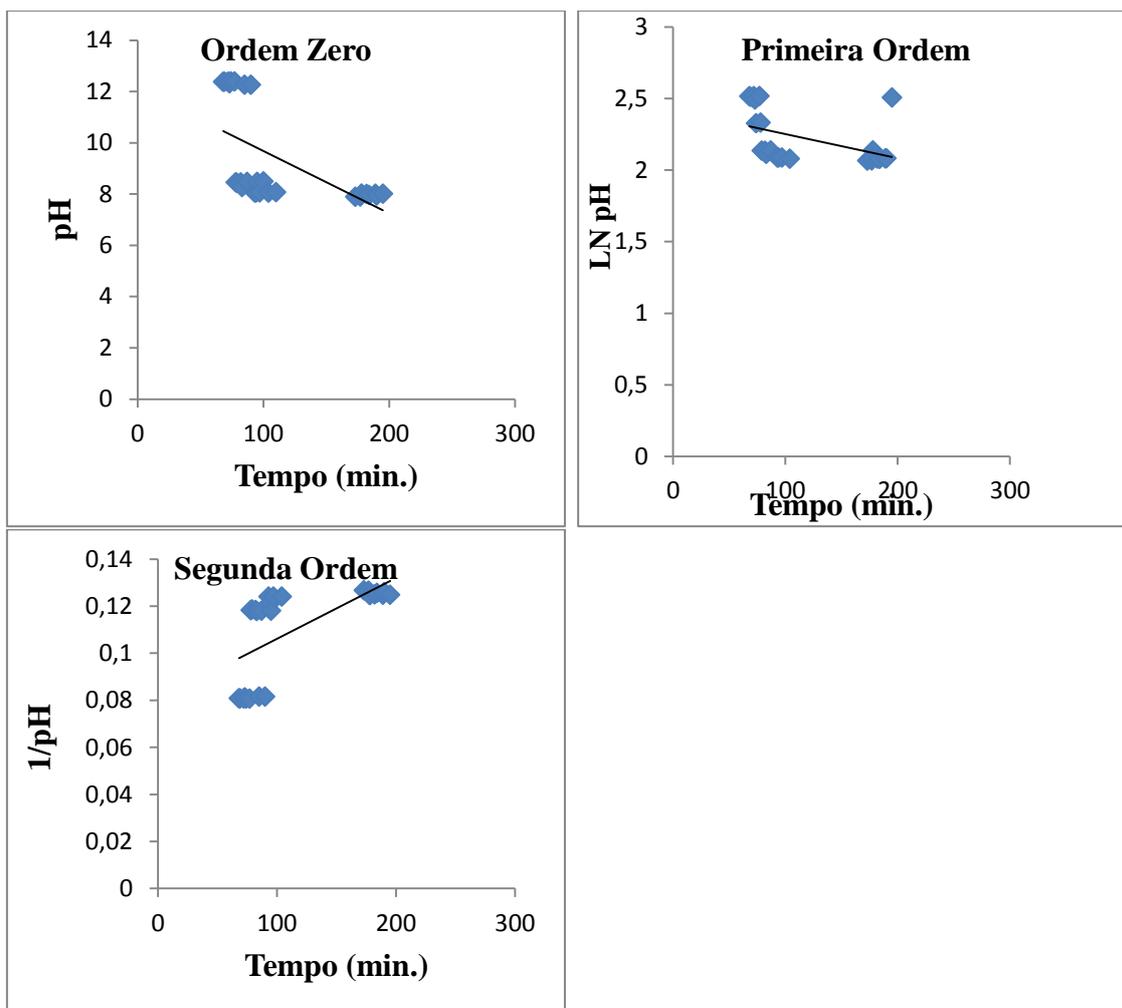


Figura F13. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 8 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

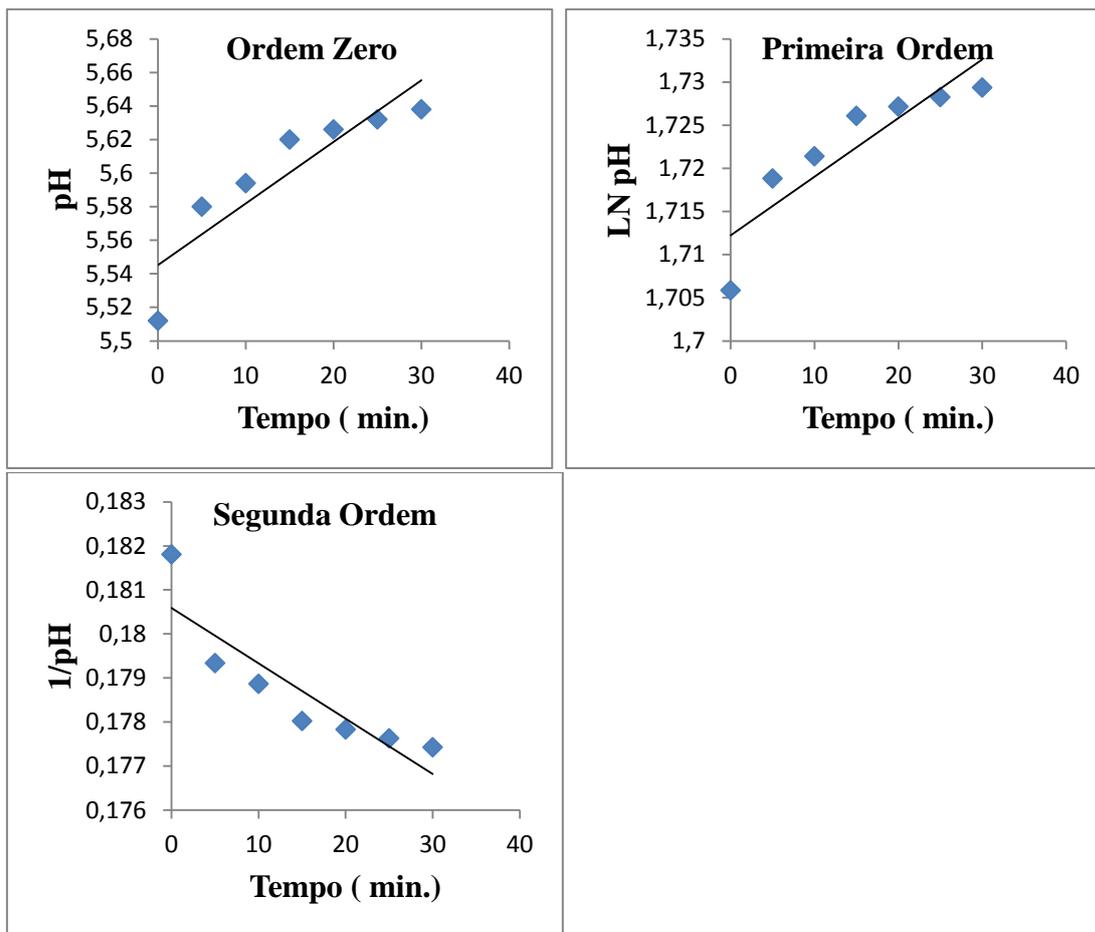
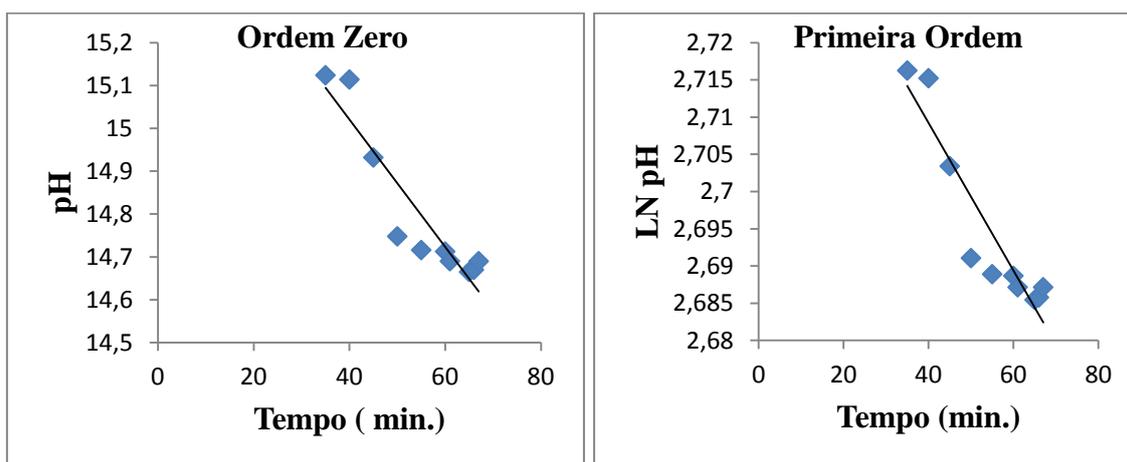


Figura F14. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



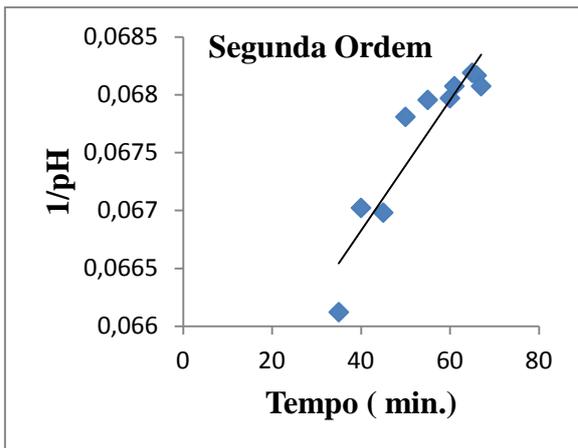


Figura F15. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

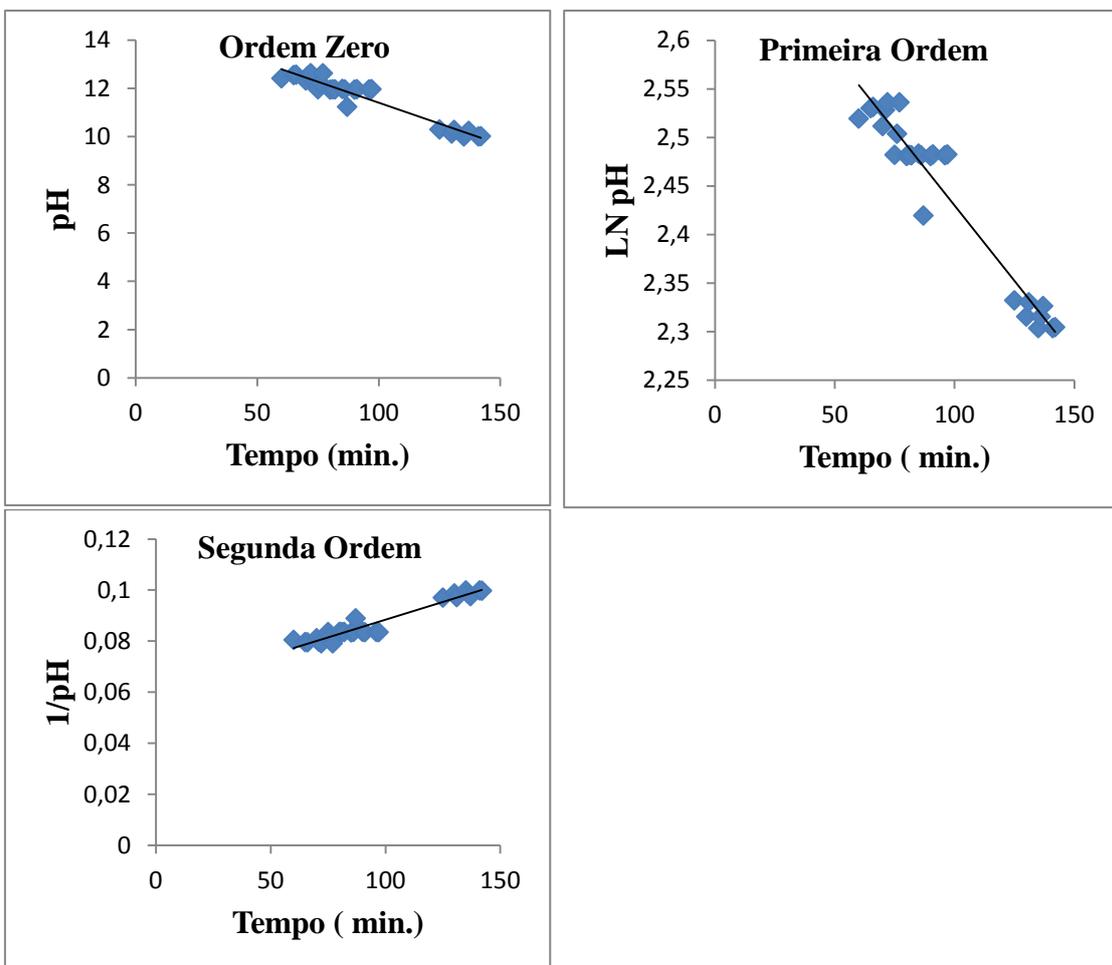


Figura F16. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 10 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

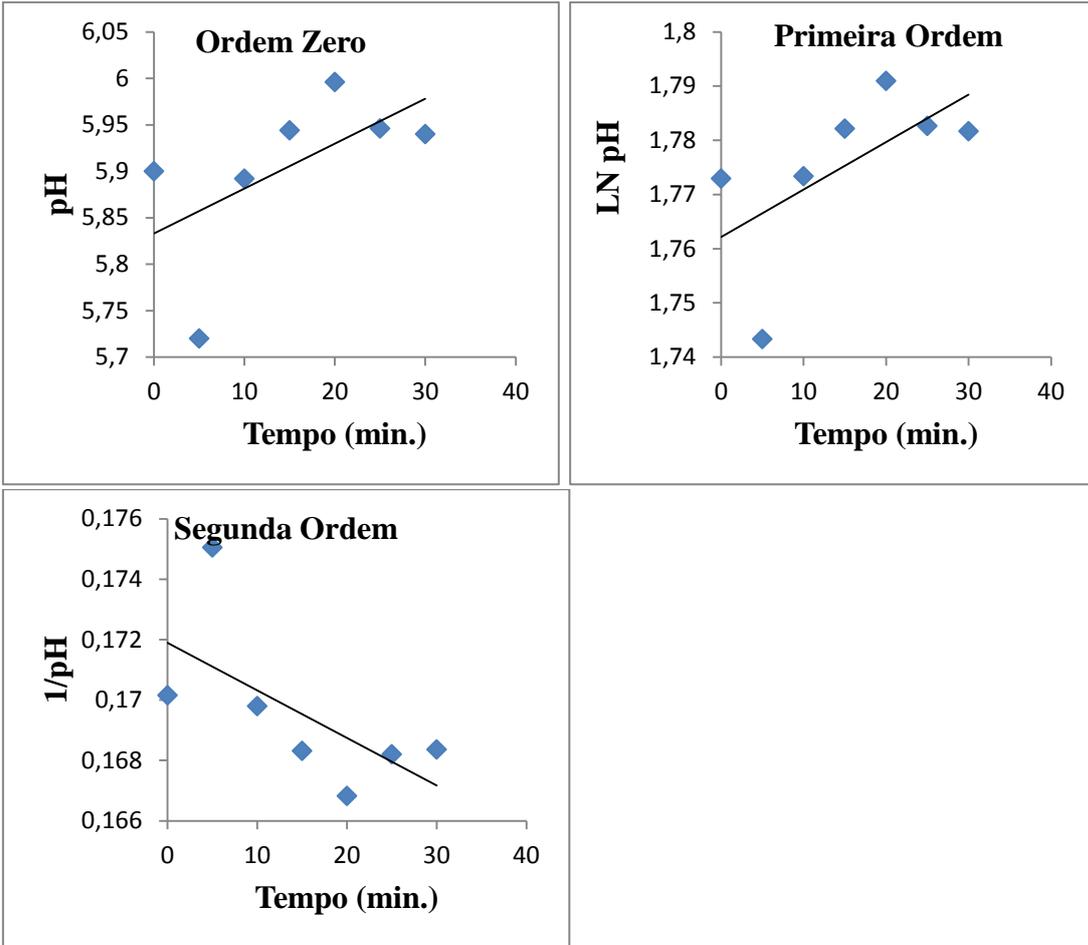
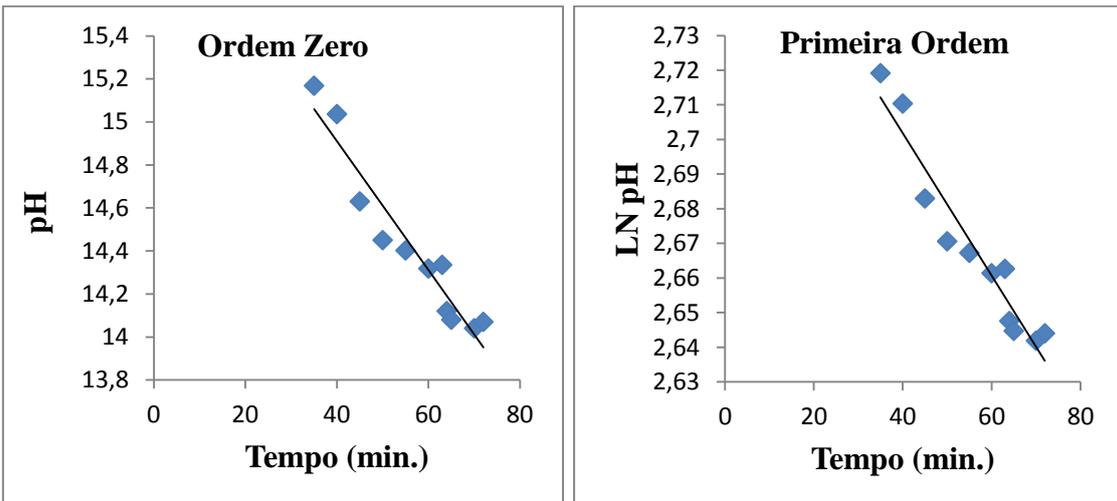


Figura F17. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



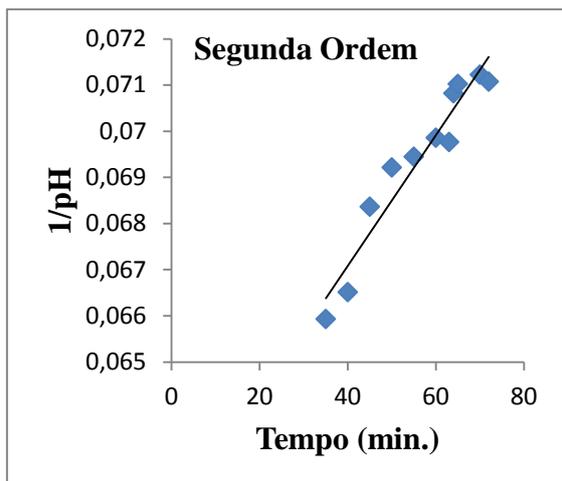


Figura F18. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

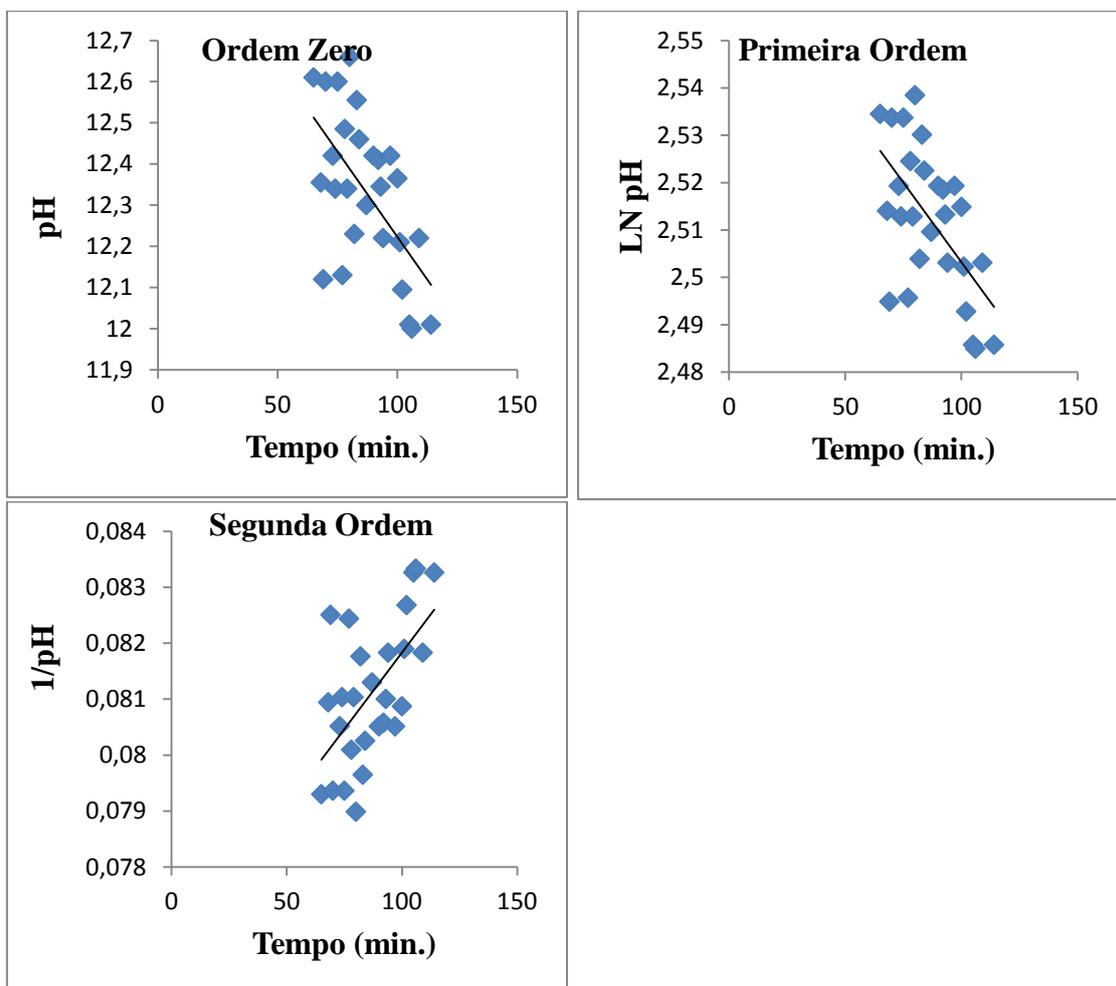


Figura F19. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 12 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

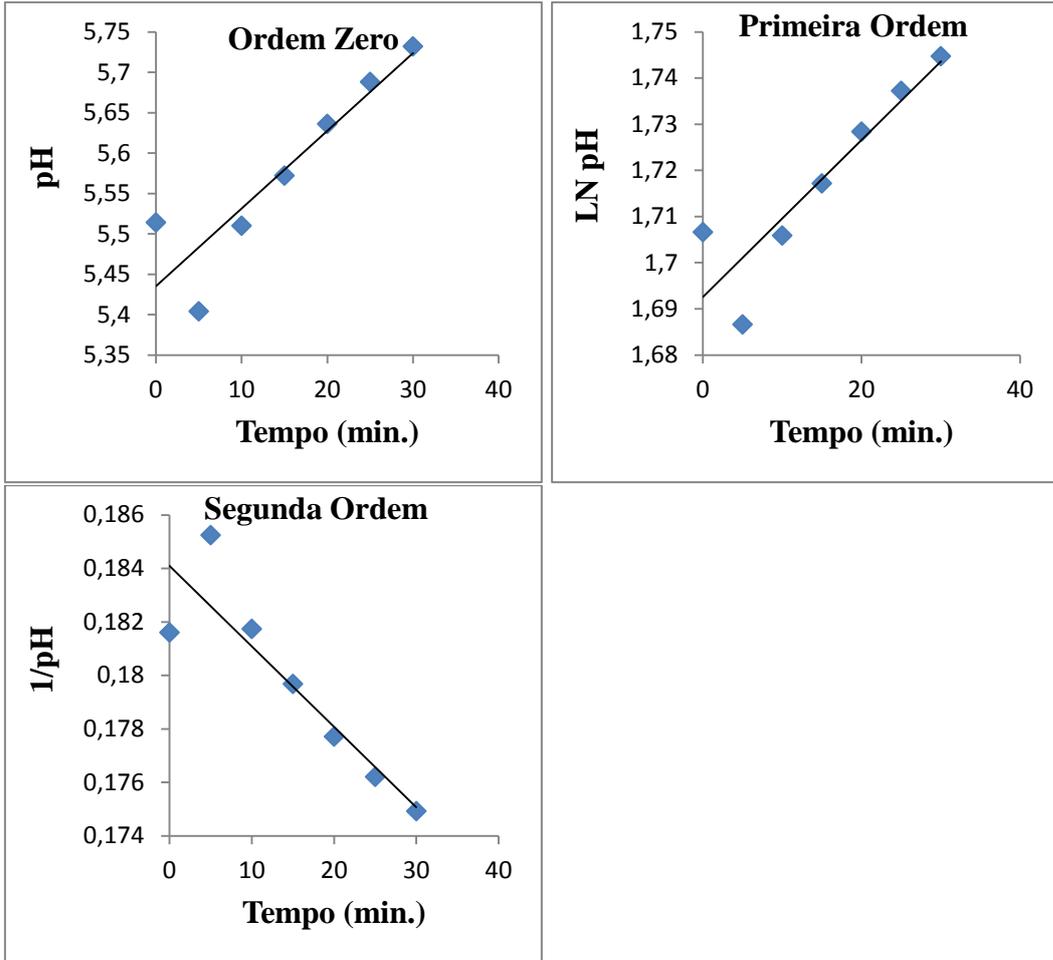
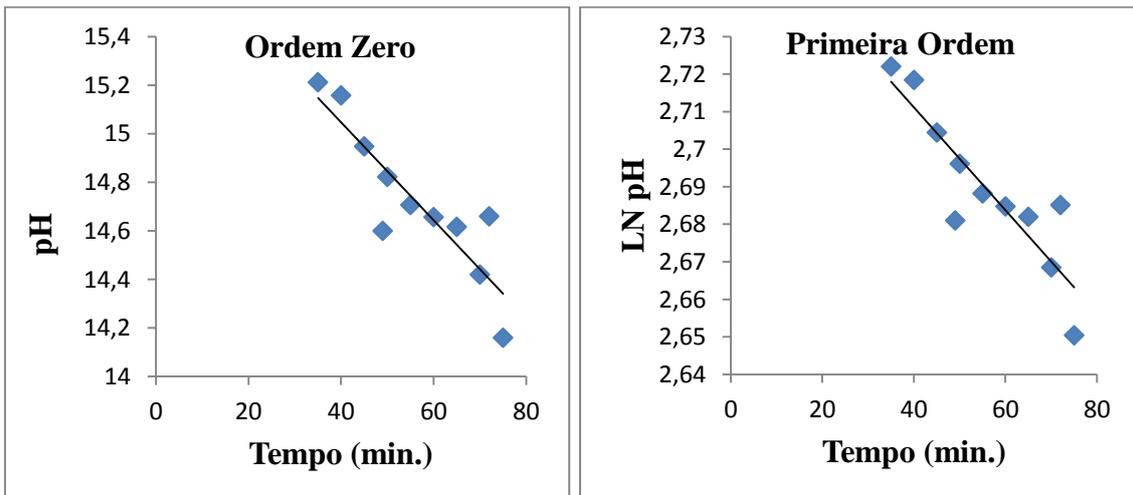


Figura F20. Valores médios da Etapa 1 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.



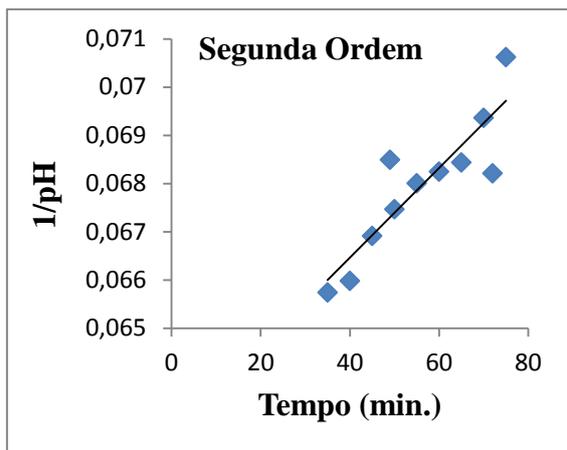


Figura F21. Valores médios da Etapa 2 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

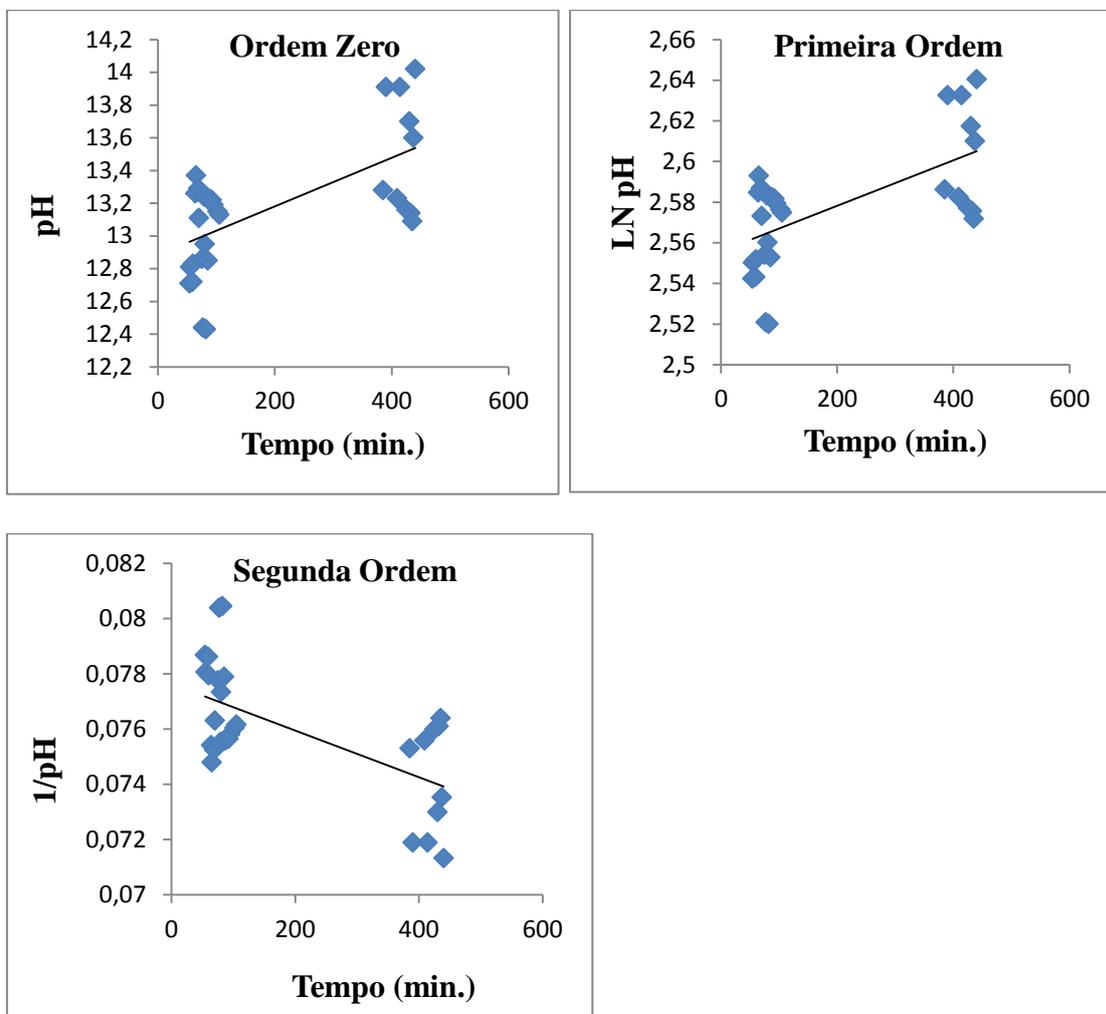


Figura F22. Valores médios da Etapa 3 do processamento dos sabões líquidos de pH 14 com KOH, nas equações de zero, primeira e segunda ordem.

