

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



ERICA FERREIRA SILVA

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE SABÃO OBTIDO DE RESÍDUO DE
ÓLEO DE COZINHA POR DIFERENTES ROTAS QUÍMICAS DE
SAPONIFICAÇÃO**

São Luís

2023

ERICA FERREIRA SILVA

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE SABÃO OBTIDO DE RESÍDUOS DE
ÓLEO DE COZINHA POR DIFERENTES ROTAS QUÍMICAS DE
SAPONIFICAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez

São Luís

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Ferreira Silva, Erica.
AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE SABÃO OBTIDO DE RESÍDUO DE ÓLEO
DE COZINHA POR DIFERENTES ROTAS QUÍMICAS DE SAPONIFICAÇÃO
/ Erica Ferreira Silva. - 2023.
46 f.

Orientador(a): Harvey Alexander Villa Vélez Alexander
Villa Vélez.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2023.

1. Reciclagem. 2. Reologia. 3. Saponificação. I.
Alexander Villa Vélez, Harvey Alexander Villa Vélez. II.
Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VELEZ
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr(a). DIANA MARIA CANO HIGUITA

Prof. Dr. JAIVER EFREM JAIMES FIGUEROA
DEEQ/CCET/UFMA

04 de agosto de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas diversas oportunidades, por cuidar tão bem de mim não me deixando perder as esperanças mesmo em fases difíceis e pelas pessoas boas que colocou em meu caminho para que eu pudesse chegar até aqui e realizar esse sonho.

À toda a minha família, em especial a minha avó Maria da Conceição ou carinhosamente como era chamada: Dona Mariquinha, *in memória*, minha tia Rejane a quem devo grande parte da minha vida, minha mãe, meu avô e minha irmã e madrinha Elisângela que mesmo longe sempre se fez perto meu padrinho Agildo e tia Janaína por me darem suporte na maior parte de tempo de curso me “me adotando” e tratando como filha, meus primos-irmãos principalmente Anne Helen, Laura, Mariana e Beatriz que não soltaram a minha mão, estavam sempre presentes incentivando, apoiando, puxando a orelha quando necessário, entendendo e compartilhando experiências que enriqueceram minha caminhada, que não mediram esforços para que eu pudesse trilhar esse caminho e obter a tão sonhada graduação, sem eles não teria sido possível. Agradeço ao meu orientador que com certeza foi um dos maiores incentivadores, com muitos conselhos, apoio, oportunidades e se mostrava sempre solícito e empático ao longo dessa caminhada.

Aos professores da Engenharia química por todo conhecimento compartilhado e interesse pelo aprendizado do aluno, principalmente aos das matérias mais complicadas das quais algumas eu tive dificuldades em assimilar ou apenas transmitir nas provas, vocês são parte importante da construção de uma carreira de sucesso que eu almejo seguir.

Aos meus amigos de curso em especial Jullyane Moreira, Felipe Costa, Camila Bispo e Rute Sayuri Kano que foram essenciais para que eu não desistisse, e Kelle Jéssica que deu alguns suportes na pesquisa.

Aos amigos que já tinha, aos que conheci ao longo do tempo de curso, que por motivos de arriscar esquecer o nome de algum não citarei nenhum, mas saibam que foram e são muito importantes, minha rede de apoio que incentivaram perto ou de longe, entenderam quando eu não estava por perto ou disponível para vê-los, mas que mesmo as vezes com a distância nada mudava, às pessoas que passaram pela minha vida que não ficaram por pertencerem a caminhos, escolhas e ou condutas diferentes das minhas, aos que permanecem, vocês tem um lugar especial na minha vida, todo o meu agradecimento.

*“Por onde for o teu passo que lá esteja o teu
coração”*

Pe Fábio de Melo

SILVA, Erica Ferreira. **Avaliação reológica de sabão obtido de resíduo de óleo de cozinha por diferentes rotas químicas de saponificação**. 2022. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

No Maranhão e no Brasil são descartados milhares de litros de óleos usados, seja advindo da indústria alimentícia ou doméstica, acarretando diversos problemas de contaminação fluvial, e assim prejudicando não apenas o futuro das gerações, bem como o presente, pois é um agente que dificulta o tratamento da água para consumo humano nas estações de tratamento. Portanto é de extrema importância que se comece a buscar alternativas que possam reduzir os impactos causados ao uso dessa substância, como o reaproveitamento e reciclagem. A produção de sabão tem sido uma via eficiente de reutilização desses óleos. A ideia surgiu de um projeto da Liga Acadêmica de Engenharia química da UFMA- Campus Bacanga como uma alternativa de renda para comunidades periféricas e essa pesquisa serviu como base de capacitações para integrantes da mesma. O presente trabalho tem como objetivo analisar rotas químicas para produção do sabão líquido produzido através de óleos de resíduos domésticos pelo método de saponificação, bem como avaliar características em cada composição observando também sua reologia e fazendo a comparação com os modelos teóricos encontrados na literatura. Assim foi determinada a viscosidade das 3 rotas que se mostraram eficientes, através de um viscosímetro rotacional Brookfield, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados pelo modelo da Lei de potências determinando o comportamento dos sabões, onde o sabão S2 nas temperaturas de 40°C e 50°C; o sabão S3 nas 3 temperaturas e sabão S5 na temperatura de 50°C se comportaram como viscoplásticos com índices de determinação do fluido $0 < n < 1$, já os sabões S2 na temperatura 30°C e S5 na temperatura de 30°C e 40°C apresentaram comportamento dilatante, com índices de determinação do fluídos $n > 1$, também analisando a influência da temperatura e da adição de sais em cada uma.

Palavras-chave: Saponificação, reologia, reciclagem.

SILVA, Erica Ferreira. **Rheological Evaluation of Soap Obtained from Kitchen Oil Residue through Different Chemical Saponification Routes**. 2022. 46 p. Bachelor's Thesis in Chemical Engineering, Center for Exact and Technological Sciences, Federal University of Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

In Maranhão and Brazil, thousands of liters of used oils are discarded, whether originating from the food industry or households, leading to various issues of river contamination. This not only adversely affects future generations but also the present, as it hinders the treatment of water for human consumption at treatment facilities. Consequently, it is of utmost importance to begin seeking alternatives that can reduce the impacts caused by the use of this substance, such as reuse and recycling. Soap production has proven to be an efficient avenue for reutilizing these oils. The idea emerged from a project by the Academic League of Chemical Engineering at UFMA - Bacanga Campus, serving as an income alternative for peripheral communities. This research has also served as the foundation for training its members. The present study aims to analyze chemical routes for the production of liquid soap generated from domestic kitchen oil residue through the saponification method. It also aims to assess the characteristics of each composition, while also observing their rheology and making comparisons with theoretical models found in the literature. Consequently, the viscosity of the three efficient routes was determined using a Brookfield rotational viscometer. The experimentally obtained data were adjusted using the Power Law model to determine the behavior of the soaps, where Soap S2 at temperatures of 40°C and 50°C, Soap S3 at all three temperatures, and Soap S5 at a temperature of 50°C exhibited viscoplastic behavior with fluid determination indices of $0 < n < 1$. Conversely, Soaps S2 at 30°C and S5 at temperatures of 30°C and 40°C demonstrated dilatant behavior, with fluid determination indices $n > 1$, also analyzing the influence of temperature and the addition of salts in each case.

Keywords: Saponification, rheology, recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do glicerol, ácidos graxos e triacilglicerol.....	6
Figura 2. Esquema de influência da temperatura na taxa de reação.....	9
Figura 3. Gradiente de velocidade de um fluido Newtoniano.	11
Figura 4. Reogramas genéricos para fluidos independentes do tempo.....	12
Figura 5. Fluxograma do processo de saponificação.....	16
Figura 6. Óleo doméstico reciclável utilizado nos ensaios.....	16
Figura 7. Ensaio 1.....	17
Figura 8. Ensaio 2.....	17
Figura 9. Ensaio 3.....	17
Figura 10. Ensaio 4.....	17
Figura 11. Sabão R, 3 e 2 respectivamente.....	21
Figura 12. Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra S2 nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■).....	25
Figura 13. Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra S3 nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■).....	25
Figura 14. Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra SR nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■).....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaios pilotos de sabão líquido.....	16
Tabela 2 – Ensaios derivados do sabões 2, 3 e R.	17
Tabela 3 – Resultados dos testes piloto.	20
Tabela 4 – Ensaios derivados dos testes pilotos em T=ambiente e banho maria.	20
Tabela 5 – Resultados experimentais dos Reogramas amostras S2, S3 e SR.....	22
Tabela 6 – Resultados da modelagem dos reogramas das formulações com o modelo Lei da Potência.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
KCl	Cloreto de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
PH	Potencial Hidrogeniônico
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada

LISTA DE SÍMBOLOS

IS	índice de saponificação
A	volume do titulante em miligramas
B	volume gasto na titulante m miligramas
M	massa de hidróxido de potássio em gramas x mol x miligramas
m	massa da amostra em gramas
IA	índice de acidez
c	concentração molar
v	volume da solução em miligramas
$gmol$	gramas x mol
g	gramas
mL	mililitros
F	Força de cisalhamento
A	área de superfície
τ_{yx}	tensão de cisalhamento
μ	viscosidade Newtoniana
γ_{yx}	taxa de cisalhamento
dV_x	numerador do gradiente de velocidade
dy	denominador do gradiente de velocidade
τ	tensão de cisalhamento
K	coeficiente do consistência do fluido em Pascal x (segundo ⁿ)
n	índice de comportamento do fluido
μ_a	viscosidade aparente

SUMÁRIO

	CONTRA CAPA.....	ii
	BANCA EXAMINADORA.....	iii
	FICHA CATALOGRÁFICA.....	iv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	EPÍGRAFE.....	vi
	RESUMO.....	vii
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE FIGURAS.....	ix
	LISTA DE TABELAS.....	x
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xi
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
	SUMÁRIO.....	xiii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1	Reciclagem.....	04
3.2	Óleo de cozinha como resíduo.....	04
3.3	A química dos óleos.....	05
3.4	Produção de sabão.....	06
3.5	Efeito da concentração de NaOH e adição de sais no processo de saponificação.....	07
3.6	Efeito da temperatura no processo de saponificação.....	08
3.7	Reologia.....	09
3.7.1	CLASSIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	10
3.7.1.1	Fluidos independentes do tempo.....	12
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	14
4.1	Material.....	14
4.2	Local da pesquisa.....	14
4.3	Instrumentos/equipamentos/software utilizados.....	14

4.4	Análises, métodos e procedimentos experimentais.....	14
4.5	Análise Reológica.....	17
4.6	Matemática e análise estatística.....	18
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
6	CONCLUSÃO.....	27
7	REFERÊNCIAS.....	28

1 INTRODUÇÃO

A questão do lixo está se tornando um dos problemas mais graves da atualidade, pois além de muitos desses materiais demorarem para se decompor na natureza, podem contaminar mares e rios colocando em risco o abastecimento de água potável. A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma o lixo em insumos, processo conhecido como “*upcycling*”, com diversas vantagens ambientais. No caso do óleo de cozinha utilizado em restaurantes, bares, lanchonetes, pastelarias, hotéis e residências em geral, é descartado de forma inadequada em esgotos, agravando problemas ambientais e gerando custos adicionais para as prefeituras. Diante desse contexto, já é possível identificar algumas iniciativas para reciclagem de óleo comestível usado no Brasil, uma vez que, empresas utilizam esses resíduos na fabricação de sabões (SILVA et al., 2010).

A produção de sabão na forma sólida através do óleo de cozinha já é comumente utilizada e conhecida, porém, na sua forma líquida ainda é pouco vista como um derivado do reaproveitamento o óleo. Assim, surge a necessidade de avaliar o efeito do processo de saponificação e do comportamento das matérias primas na elaboração deste tipo de produto. Para entender o processo é necessário destacar a natureza e características dos reagentes. Para a saponificação, uma base forte é adicionada ao óleo, obtendo-se produtos como ésteres metílicos de ácidos graxos e glicerol, os quais em meio ácido, alcalino ou com adição de sais, originam as diferentes bases dos sabões (SOVIA et al., 2020; LI et al., 2020; ALVAREZ-SERAFINI; TONETTO, 2019).

Assim, na formulação são adicionados emulsificantes, estabilizantes, corantes, reguladores de pH, entre outros excipientes, que dão as diferentes características aos sabões líquidos. Essas formulações são avaliadas conforme os métodos estabelecidos a fim de caracterizar e classificar o tipo de produto conforme a normativa reguladora vigente. Uma dessas caracterizações é através do comportamento reológico.

Na avaliação reológica se estuda o comportamento fluidodinâmico desse sabão obtido pelo método de saponificação, bem como as diferentes formulações/composições de acordo com a resposta comportamental da sua viscosidade quando aplicada uma tensão de cisalhamento, à temperatura constante (DELGADO et al., 2006).

Segundo Franco et al., (2006), na avaliação reológica as propriedades estruturais e físicas

podem ser alcançadas a partir de uma seleção adequada dos ingredientes, mas também de uma otimização do processo. Nesse sentido, é relevante entender como o desenvolvimento da microestrutura da base saponificada contribui para várias propriedades funcionais e reológicas dos sabões formulados.

Até agora, a maioria dos estudos realizados sobre a reologia dos sabões são propriedade não divulgada pelas indústrias. Assim, o presente trabalho de conclusão de curso visa a compreensão do comportamento reológico de rotas químicas de saponificação do óleo de cozinha, buscando eleger o que melhor se adequa as normas dos produtos saneantes dispostas pela ANVISA.

2 OBJETIVOS

As pesquisas do programa de Gestão Ambiental (PGA)(2012) do Ministério Público Federal um litro de óleo de cozinha pode contaminar um milhão de litros de água. Pois o óleo impede troca de oxigênio e mata seres vivos como plantas, microrganismos e peixes, além de impermeabilizar o solo, uma das causas das enchentes. (ZUCATTO et al, 2013).

Por isso busca-se formas para diminuir os impactos causados pelo descarte inadequado dele na natureza, além do descarte adequado, rotas de reaproveitamento químico são empregadas, como a produção de sabão ou de biodiesel através do óleo doméstico usado.

O processo de fritura produz diversos compostos de degradação que alteram as características do óleo e são responsáveis por mudanças físicas e químicas, como aumento da viscosidade, alteração da cor como algumas das alterações físicas e aumento dos ácidos graxos livres, compostos carbonílicos, produtos de alto peso molecular e diminuição das insaturações como alterações químicas (CORSINI et al, 2008).

O estudo visa contribuir para as pesquisas de comportamento reológico do sabão obtido através do óleo reutilizado, diminuindo os impactos na natureza através da avaliação da viabilidade química e econômica do processo.

Ainda são escassas as pesquisas sobre a reologia dos sabões líquidos produzidos bem como dos sabões produzidos a partir de óleo doméstico reciclado, por isso surgiu-se a necessidade de analisar o comportamento fluidodinâmico de rotas químicas de sabão líquido produzido através do óleo reciclado.

2.1 Objetivo geral

Avaliar o perfil reológico de rotas químicas no processo de saponificação de resíduos de óleo de cozinha.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar as rotas químicas de saponificação com e sem adição de sais minerais;
- Avaliar fisicamente as fases obtidas no processo de saponificação;
- Determinar a viscosidade do sabão obtido pelas diferentes rotas de saponificação a diferentes níveis de temperatura;
- Modelar o perfil reológico dos sabões obtidos pelas diferentes rotas de saponificação a diferentes níveis de temperatura;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reciclagem

Os espaços urbanos têm aumentado juntamente com o crescimento populacional de alguns em alguns países, no Brasil a taxa de crescimento populacional em 2021 foi de 0,5% maior que em países como os Estados Unidos e Austrália, segundo o banco mundial (2021), isso se dá por diversas razões, expectativa de vida, maior taxa de vacinação, entre outros. Com isso a quantidade de lixo gerada também está crescendo demasiadamente, e se faz necessário o uso de alternativas que visem diminuir os impactos causados por consumos desordenados, o primeiro deles é a busca do consumo consciente, que visa implementar a cultura de que o capitalismo sem responsabilidade pode comprometer o presente como também futuras gerações, outra alternativa que não se dissocia da anterior a reciclagem, que visa aumentar a cadeia de vida de um produto o transformando em matéria-prima novamente.

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2022) o Brasil produziu 81,8 milhões de toneladas de lixo em 2022, o que equivale a aproximadamente 380,7 kg de lixo por pessoa, sendo que nem 10% desse lixo é reciclado, alternativas que as grandes cidades criaram foram os Ecopontos, locais de entrega voluntária de itens tanto recicláveis como não recicláveis.

De acordo com a Secretaria de Municipal de informação e Tecnologia (SEMIT, 2023) em São Luís existem 25 Ecopontos ativos que recebem desde materiais eletrônicos a óleo de cozinha usado, porém, existindo um limite diário da quantidade de itens que poderão ser entregues, que no caso do óleo de cozinha são 6 litros por dia.

Além dos Ecopontos está disponível a coleta seletiva programada, que ocorre por meio de agendamento junto à prefeitura, a população de São Luís ainda não está habituada a fazer a separação do lixo que pode ser consequência de não haver políticas de coleta eficientes, falta de incentivos fiscais que estimulem pessoas físicas e jurídicas a optarem pelo descarte adequado do lixo e a delimitação da quantidade a ser coletada pelo serviço de coleta da prefeitura da cidade, que é a partir de 100 litros, o que equivale a um saco de lixo grande (SEMIT, 2023).

3.2 Óleo de cozinha como resíduo

De acordo com as pesquisas de Reis et al., (2007), o óleo de cozinha utilizado repetidas vezes em frituras por imersão sofre degradação acelerada pela alta temperatura do processo, tendo como resultado a modificação de suas características físicas e químicas, tornando-se escuro, viscoso, com a sua acidez aumentada e desenvolvendo um odor desagradável, passando

à condição de exaurido, quando, então, não é mais adequado para novas frituras e, portanto, convertendo-se em um resíduo.

O óleo é utilizado no preparo de alimentos de muitos restaurantes e casas, e por não ser descartado de maneira adequada, acaba causando diversos problemas, podendo afetar lençóis freáticos e mananciais de abastecimento de água potável, quando descartados no solo sem tratamento (ALAMINI; BARBADO, 2008).

Segundo Lopes (2009), o óleo de cozinha quando é jogado diretamente na pia pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente, se o produto for descartado nas redes de esgoto poderá encarecer o tratamento dos resíduos em até 45% e o que permanece nos rios poderá provocar a impermeabilização dos leitos e do solo, isso contribui para que ocorram as enchentes. Além de causar impermeabilização do solo, o óleo quando jogado a céu aberto, contribui para o efeito estufa, pois trata-se de um composto orgânico que, ao sofrer decomposição por microrganismos, tem-se como resultado a emissão de metano na atmosfera, retendo vinte vezes mais energia que o dióxido de carbono.

Já Pitta Junior et al. (2009) enunciam que o óleo de cozinha pode servir como matéria prima para produções diversas, como biodiesel, tintas, óleos para engrenagens, sabão, detergentes, entre outros, e o seu ciclo reverso pode trazer vantagens competitivas e evitar a degradação do meio ambiente e problemas no sistema de tratamento de água e esgotos.

O reaproveitamento do óleo para produzir sabão é considerado a mais simples produção tecnológica obtida a partir da reciclagem, fazendo com que haja um ciclo de vida desse produto (RABELO, 2008).

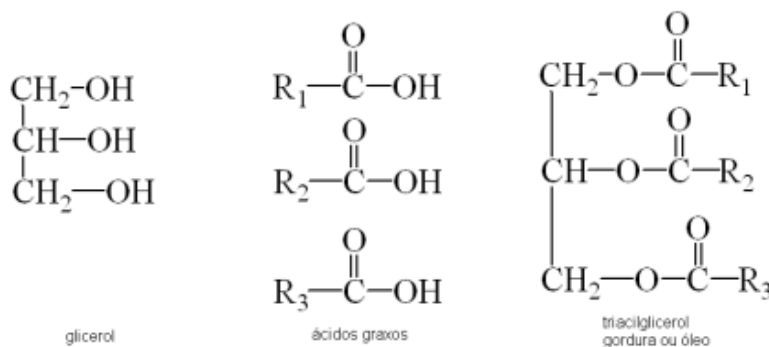
3.3 A química dos óleos

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005) define óleos vegetais e gorduras vegetais como: produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura (ver Figura 1). Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura de 25°C e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25°C.

Óleos e gorduras também se diferem pela predominância ou não de saturações em seus glicerídeos de ácidos, que no caso dos óleos predominam os de ácidos insaturados e no caso das gorduras os saturados. Assim como a gordura é encontrada sólida em temperatura de 25°C, é mais utilizada para produção de sabões também na forma sólida.

Como o processo de fritura altera algumas características do óleo, causando degradação da sua estrutura também conferindo odor, faz-se o uso de algumas técnicas de tratamento para que possa ser utilizado como matéria-prima novamente, como a filtração evitando que possíveis partículas contaminem e causem efeitos indesejáveis no produto final.

Figura 1 - Estrutura do glicerol, ácidos graxos e triacilglicerol.



Fonte: BRUICE, P. Y. 2006, pg.490.

3.4 Produção de sabão

O processo de produção do sabão com óleo ocorre por hidrólise, que é uma reação do óleo com a água com formação de diglicerídeos de ácidos graxos livres, e que depende da quantidade de água introduzida no processo, da temperatura, do número de utilizações óleo e da sujidade do óleo. Se a hidrólise for realizada com NaOH ou KOH, o fenômeno é pelo processo de saponificação, e dá origem a sabões com sais de sódio (Na⁺) ou de potássio (K⁺), e, ao invés de ácidos graxos, ácidos orgânicos de cadeias longas, entre 4 a 20 átomos de carbono (FREITAS; FIGUEIREDO, 2000; GIL; CARDOSO, 1989). Os sais de sódio, potássio ou lítio dos ácidos alifáticos de cadeia longa (C₁₅ a C₁₈), constituem os sabões (ARNAUD, 1979).

Apesar da reação de saponificação ser apresentada como uma única reação, ela ocorre em passos diferentes: primeiro, pressupõe-se a quebra de ligações da molécula de triglicerídeos pela hidrólise alcalina, seguida da formação do álcool (glicerol) e de um sal a partir do-ácido graxo da molécula e presença de KOH em solução (DIAS, 2013).

O índice de saponificação, definido com o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar 1 g de óleo ou gordura (HARTMAN; ESTEVES, [s.d.]), permite a caracterização dos óleos, para que se quantifique a de base a ser utilizada para saponificar todo o conteúdo lipídico de uma amostra, o que o torna específico para cada óleo, constituindo-se importante critério de identificação. A Eq. (1), mostra índice de saponificação:

$$IS = \frac{(A-B) \cdot [KOH] \cdot M_{KOH}}{m} \quad (1)$$

Onde, A é o volume de titulante gasto na titulação do branco (mL), B é o volume gasto na titulação com a amostra (mL), M_{koh} é a massa de hidróxido de potássio em (gmol×mL); e m a massa da amostra de óleo (g).

Por observação, quanto maior o índice de saponificação, menor a massa de triglicerídeo a ser utilizada, tendo cada óleo ou gordura características específicas, também possuirá um índice inerente.

Um outro parâmetro importante quando se avalia óleos ou gorduras, é o índice de acidez (IA , Eq. (2)), definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres, que ocorrem em 1g de óleo ou gordura (HARTMAN; ESTEVES, [s.d.]). É um indicador importante para avaliar o estado de deterioração, pois mede a quantidade de ácidos graxos constituintes do óleo, encontrados no produto

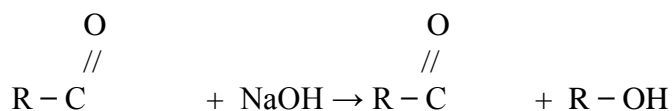
$$IA = \frac{56,1 \cdot c \cdot v}{m} \quad (2)$$

Onde, 56,1 é a massa molar de KOH, c é a concentração molar da solução de KOH (gmol); v é o volume da solução usada para titulação (mL); e m massa da amostra do óleo ou gordura utilizada (g).

3.5 Efeito da concentração de NaOH e adição de sais no processo de saponificação.

De acordo com Oliveira (2005) as concentrações elevadas de NaOH favorecem a conversão de reagente em produto, que no caso é o sabão, afetando a cinética da reação aumentando a velocidade da reação.

Porém, segundo a lei de Arrhenius que define o hidróxido de sódio como uma base forte, dissolvendo-se em água resulta na dissociação de íons hidróxido OH^- que com a reação de saponificação a hidroxila se liga ao grupo éster para formar a glicerina, enquanto o sódio para formar o sal do ácido graxo, no caso, o sabão, aumentando-se a concentração do hidróxido além de favorecer o aumento da velocidade da reação, também aumentaria o PH do produto por conta das hidroxilas dissociadas. (DIAS, 2013)





A adição de sais como cloreto de sódio (NaCl) ajuda na separação das fases no processo de saponificação, dilatando as moléculas do tensoativo aumentando assim, a viscosidade do sabão, ou seja, conferindo textura mais consistente e favorecendo assim a formação de um sabão sólido (NETO, DEL PINO, 1997).

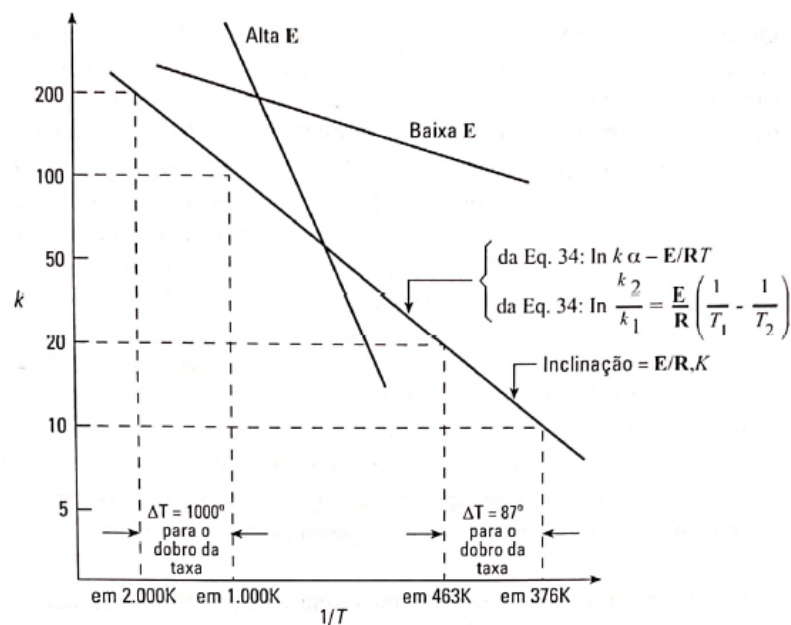
Os sais mantidos juntos formam uma rede cristalina, pois são compostos por átomos ou grupos de átomos com cargas, confirmando o conceito de aumento da viscosidade, entretanto, se dissolvido em água, que é um solvente de alta constante dielétrica as ligações que envolvem esses cristais se enfraquecem dissociando as substâncias e liberando partículas com carga ou íons preexistentes, resultando nos chamados eletrólitos fortes. ((MEDHAM, DENNEY, BARNEY, THOMAS, 2022, p. 10)

Os sais de ácidos e bases conjugadas em sua maioria quando dissolvidos em solução aquosa podem interagir com os íons da água, fazendo com que a solução resultante nem sempre seja neutra, podendo conferir também caráter alcalino ou ácido, dependendo da natureza do sal. ((MEDHAM, DENNEY, BARNEY, THOMAS, 2022, p. 17).

3.6 Efeito da temperatura no processo de saponificação.

A temperatura é um dos fatores que afetam as reações químicas em solução, influenciando na velocidade da reação que cresce com o aumento da temperatura, agindo como um catalisador e otimizando o tempo de reação, o que em algumas reações é ideal para atingir o resultado desejado em menor tempo. (MEDHAM, DENNEY, BARNEY, THOMAS, 2022, p. 9)

Figura 2 - esquema de influência da temperatura na taxa de reação.



Fonte: Levenspiel 2000 pag. 21.

Outro fator que pode ser influenciado pela temperatura é a solubilidade, que tende a aumentar com o aumento da temperatura, podendo haver diferenças significativas ou não, a depender das características da substância, como no caso do efeito do íon comum, que diminui a solubilidade a um valor insignificante, que torna a influência da temperatura desprezível. ((MEDHAM, DENNEY, BARNEY, THOMAS, 2022, p. 23)

Nos sais quando aquecidos até o ponto de fusão, as forças que atuam para manter a estrutura cristalina são enfraquecidas, dissociando a solução e liberando partículas com carga, assim como acontece na dissolução. (MEDHAM, DENNEY, BARNEY, THOMAS, 2022, p.10)

3.7 Reologia

Acredita-se que a palavra “reologia” tenha sido utilizada pela primeira vez por Eugene C. Bingham (*circa* 1928), que também descreveu o lema da matéria como “*παντα ρει*” (“*panta rhei*”, a partir dos trabalhos de Heráclito, filósofo pré-socrático que viveu por volta de 500 a.C.), cujo significado é “tudo escoa” (REINER, 1964 apud STEFFE, 1996). A reologia estabeleceu-se como a ciência da deformação e do escoamento da matéria, sendo considerado como o estudo da maneira como os materiais respondem às tensões aplicadas ou à deformação. Na indústria alimentícia, a compreensão da reologia é fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento de produtos, metodologia de processo e da qualidade do produto final. Informações sobre as

propriedades reológicas dos alimentos são necessárias para as seguintes áreas na indústria alimentícia (STEFFE, 1996):

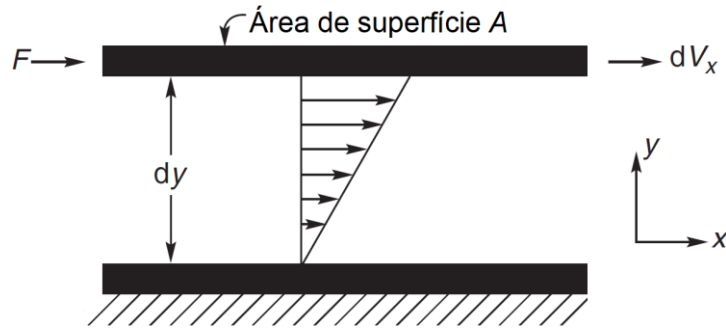
- Cálculos para a engenharia de processos, envolvendo grande variedade de equipamentos, tais como tubulações, bombas, extrusoras, agitadores, revestimentos, trocadores de calor, homogeneizadores, calandras e viscosímetros;
- Determinação da funcionalidade do ingrediente no desenvolvimento de produto;
- Controle da qualidade do produto final ou intermediário;
- Teste de vida de prateleira;
- Avaliação da textura do produto pela correlação com os dados sensoriais;
- Análise das equações reológicas de estado ou equações constitutivas.

3.7.1 CLASSIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Os fluidos podem ser classificados de duas maneiras, de acordo com a resposta à pressão externa aplicada ou aos efeitos produzidos sob a ação de uma tensão de cisalhamento. Para o primeiro tipo, classificam-se os fluidos em compressíveis ou incompressíveis, dependendo ou não se o volume de um elemento do fluido é dependente da pressão. Enquanto a compressibilidade influencia o comportamento dos gases, os líquidos podem ser considerados incompressíveis e a resposta à tensão de cisalhamento é mais importante (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

A Figura 2 mostra uma fina camada de fluido entre duas paredes planas de distância dy . Em condições estacionárias, o fluido é submetido ao cisalhamento pela aplicação da força F , balanceada por uma força de atrito interna igual e oposta no fluido. Para um fluido incompressível e Newtoniano em escoamento laminar, a tensão de cisalhamento (τ_{yx}) resultante é igual ao produto da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_{yx}$) pela viscosidade dinâmica do fluido (μ). Neste caso, é possível expressar a taxa de cisalhamento como gradiente de velocidade ($-dV_x/dy$) na direção perpendicular à força de cisalhamento (CHHABRA; RICHARDSON, 2008). Ambas as relações descritas estão expressas na Eq. (3).

Figura 3 - Gradiente de velocidade de um fluido Newtoniano.



Fonte: Chhabra e Richardson (2008) (traduzido pelo Autor).

$$\frac{F}{A} = \tau_{yx} = \mu \left(-\frac{dV_x}{dy} \right) = \mu \dot{\gamma}_{yx} \quad (3)$$

A constante de proporcionalidade da Eq. (3), μ , é chamada de viscosidade Newtoniana, e é independente da taxa ($\dot{\gamma}_{yx}$) ou tensão de cisalhamento (τ_{yx}), sendo dependente apenas da temperatura e pressão. A curva de τ_{yx} versus $\dot{\gamma}_{yx}$ é denominada curva de escoamento. Para um fluido Newtoniano, essa curva é uma linha reta, de inclinação constante μ , passando pela origem; portanto, ela é suficiente para descrever o comportamento do escoamento de fluidos Newtonianos a um dado valor de temperatura e pressão. Gases, solventes orgânicos simples, soluções salinas de baixo peso molecular, sais e metais fundidos são exemplos de fluidos Newtonianos (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

Um fluido não newtoniano é aquele cuja curva de escoamento é não linear e/ou não passa pela origem. Portanto, a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento ($\tau_{yx}/\dot{\gamma}_{yx}$), denominada viscosidade aparente (μ_a) não é constante para uma dada temperatura e pressão, mas é dependente das condições do escoamento, tais como geometria do escoamento, tensão de cisalhamento, e até do histórico cinemático do elemento do elemento de fluido sob consideração. Aos fluidos newtonianos, eles podem ser agrupados em uma das classificações mostradas a seguir (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

- a) Fluidos cuja taxa de cisalhamento em qualquer ponto pode ser determinada apenas pelo valor da tensão de cisalhamento daquele ponto naquele instante. Esses fluidos podem ser denominados como independentes do tempo (de escoamento), puramente viscosos, inelásticos ou fluidos newtonianos generalizados (FNG);
- b) Fluidos mais complexos cuja relação entre tensão e taxa de cisalhamento depende, além das variáveis citadas, do tempo de duração da tensão do histórico cinemático. São denominados fluidos dependentes de tempo;

- c) Substâncias que apresentam características de fluidos ideais e sólidos elásticos, apresentando recuperação elástica parcial após deformação. São denominados fluidos viscoelásticos.

Nos tópicos a seguir, serão feitas breves explicações acerca dos três tipos de fluidos comentados por Chhabra e Richardson (2008).

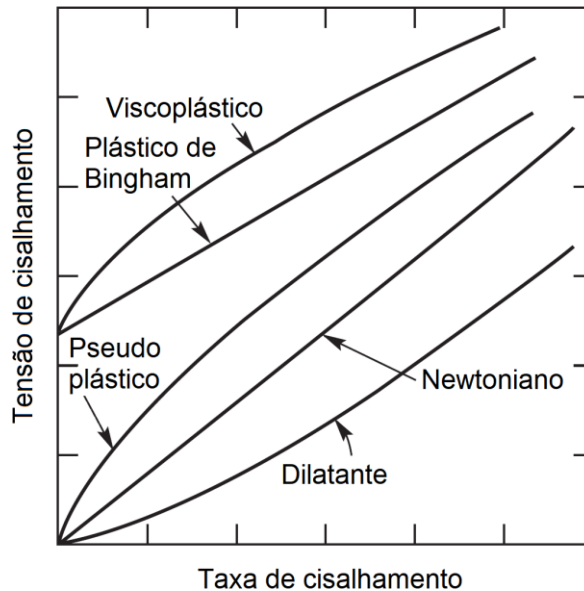
3.7.1.1 Fluidos independentes do tempo

A Figura 3 mostra o gráfico contendo exemplos genéricos de todas as configurações possíveis para os fluidos independentes do tempo. Para fluidos cujo reograma passa pela origem, é possível descrevê-los matematicamente pelo modelo de Ostwald de Waele, também chamado de Lei da potência. Curvas descritas por esse modelo em um gráfico log-log são lineares. A Eq. (4) descreve a tensão de cisalhamento em função da taxa, enquanto a Eq. (5) descreve a viscosidade aparente (μ_a) (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Figura 4 - Reogramas genéricos para fluidos independentes do tempo.



Fonte: Chhabra e Richardson (2008)

Para as Eqs. (4) e (5), K é o coeficiente de consistência do fluido ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$) e n é o índice do comportamento do fluido. Para valores de $0 < n < 1$, o fluido é dito pseudoplástico e o fluido torna-se menos viscoso conforme o aumento da taxa; para valores de $n > 1$, o fluido é dito

dilatante e o fluido torna-se mais viscoso conforme o aumento da taxa; caso $n = 1$, o fluido é dito Newtoniano e a viscosidade é independente da taxa.

Para fluidos cujo reograma não passa pela origem, é possível descrevê-los por um dos dois modelos matemáticos mostrados pelas Eqs. (6) e (7), que correspondem às Equações de Bingham e Herschel-Buckley, respectivamente. Esse tipo de fluido apresenta a propriedade de não escoar caso a tensão de cisalhamento esteja abaixo da crítica (τ_0), apresentando apenas deformação elástica (como se fosse um sólido). Após atingir essa tensão crítica, o material passa a escoar como líquido (CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

$$\tau = \tau_0 + \mu_B \dot{\gamma} \quad \text{para } \tau < \tau_0 \rightarrow \dot{\gamma} = 0 \quad (6)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad \text{para } \tau < \tau_0 \rightarrow \dot{\gamma} = 0 \quad (7)$$

A diferença entre os modelos está no comportamento do fluido após atingir a tensão crítica. No modelo de Bingham (Eq. (6)), o reograma aponta comportamento linear da tensão de cisalhamento, com inclinação μ_B ; enquanto, no modelo de Herschel-Buckley (Eq. (7)), o comportamento após a tensão crítica pode ser descrito pela lei da potência. O fluido cujo reograma segue o modelo da Eq. (6) é chamado de plástico de Bingham, enquanto o que segue o da Eq. (7) é chamado de viscoplástico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

No presente trabalho foi utilizado como matéria prima, óleo vegetal doméstico usado, coletado em residência localizada no bairro cohafuma na cidade de São Luís no Maranhão; hidróxido de potássio P.A (Merck, São Paulo, Brasil), hidróxido de sódio P.A (Merk, São Paulo, Brasil); glicerina bidestilada Usp vegetal (MV Química, São Paulo, Brasil); cloreto de potássio P.A (Merck, São Paulo, Brasil), cloreto de sódio P.A (Merck, São Paulo, Brasil).

4.2 Local da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Surfactantes do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão em São Luís do Maranhão-Campus Bacanga.

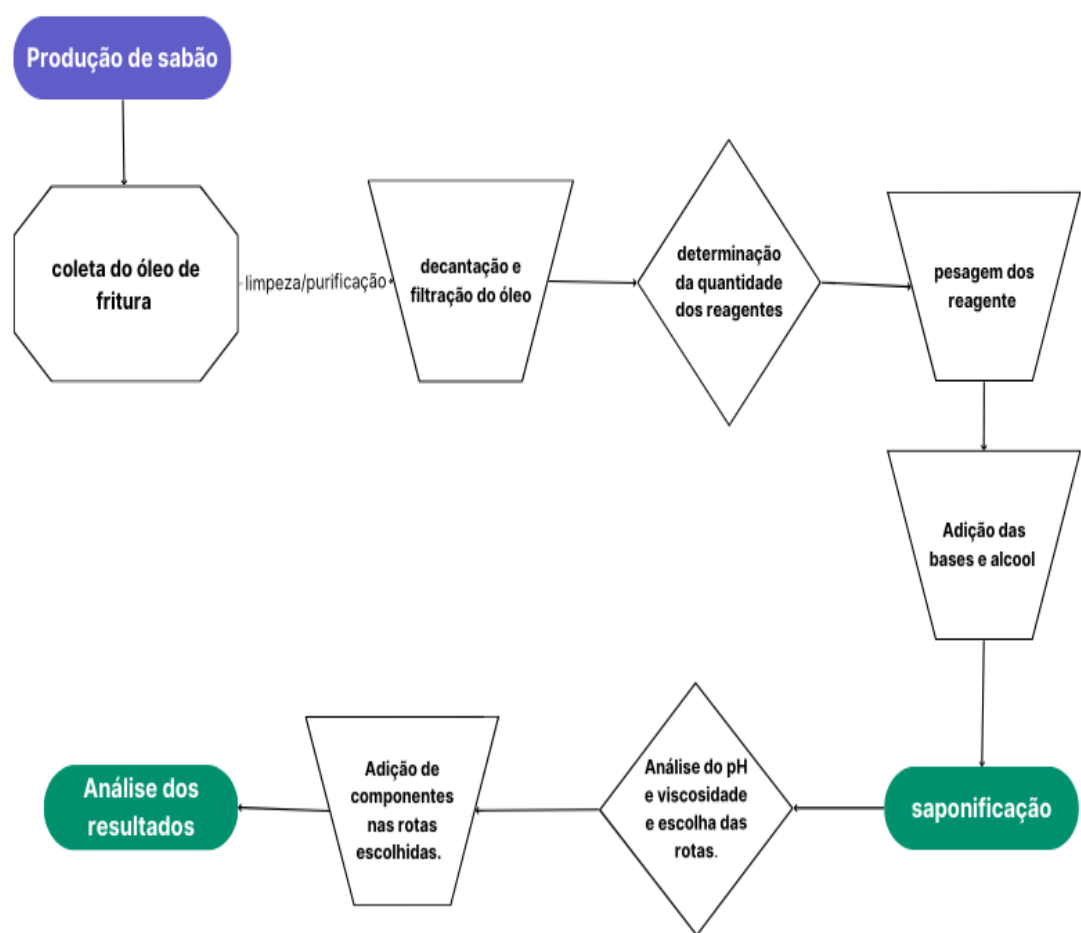
4.3 Instrumentos/equipamentos

Os equipamentos utilizados neste experimento foram: Viscosímetro (modelo DV- II+ Pro, Brookfield, USA); Tubos de ensaio de 50 mL; Banho Maria digital com capacidade de 2 Litros e temperatura de trabalho de até 200°C (Modelo SP-02/100ED/SPLABOR SP Labor, Brasil); Peneira de cozinha; Fitas indicadoras de Ph 0-14 (MERK, Brasil); pHmetro de bancada (modelo AT-355, Alfakit, Brasil) e Balança analítica digital - 0,0001 (Modelo Fa2204b-bi-220g x 0,0001g, Bioscale Touch, Portugal); vidrarias.

4.4 Análises, métodos e procedimentos experimentais

O óleo vegetal doméstico coletado passou por um processo inicial de decantação e filtração para retirada de partículas e impurezas existentes. A técnica empregada para produção do sabão foi a de saponificação, sendo que diferentes formulações foram preparadas para atenderem as boas práticas de fabricação e controle, preconizados pela Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) 67/2007 da (ANVISA).

Figura 5- Fluxograma do processo de saponificação.



Fonte: Próprio Autor (2023)

Figura 6 - óleo doméstico reciclável utilizado nos ensaios.



Fonte: Próprio autor(2023)

Na primeira parte do processo verificou-se as rotas de partida e observou-se as características o valor de PH que cada uma apresentou, contidos na Tabela 1.

Tabela 1: Ensaios pilotos de sabão líquido.

Ensaio	Óleo (ml)	NaOH(ml)	KOH(ml)	H ₂ O(ml)	Álcool (ml)
S1	200	80 – solução 60%	0	100	50
S2	200	26,2 -solução 100%	0	120	100
S3	200	13 - solução 100%	18,2-100%	300	150
S4	200	13,09 - solução100%	18,30-100%	200	0
S5	200	13 - solução 100%	18,0-100%	400	300

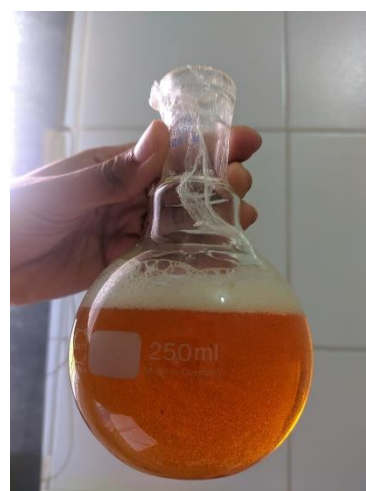
Fonte: Próprio Autor(2023).

Figura 7 - Ensaio S1.



Fonte: próprio Autor (2023).

Figura 8 - Ensaio S2.



Fonte: Próprio Autor(2023).

Figura 9 – Ensaio S3.

Figura 10 - Ensaio S4.



Fonte: Próprio Autor(2023).



Fonte: Próprio Autor(2023).

Com os resultados do ensaio piloto foram feitos novos testes subjacentes para comparar propriedades da adição de componentes.

Tabela 2: Ensaios derivados do sabões S2, S3 e SR.

Ensaio	Sabão (ml)	NaCl(ml) 100%	Glicerina(ml)	KCl(ml) 100%	Ácido ascórbico (ml)100%
S2.1	10	2	0	0	0
S2.2	10	0	2	0	0
S3.1	10	0	0	2	0
S5.1	10	0	0	0	5

Fonte: próprio autor(a) (2023).

Novamente foram realizados testes e avaliou-se as características como: o PH, textura, potencial de limpeza e produção de espuma e, posteriormente, a depender dos valores de PH de cada ensaio, fez-se a avaliação reológica dos ensaios que resultaram em características desejáveis.

4.5. Análise reológica

As amostras saponificadas que apresentaram melhores resultados (S2, S3, S5) foram avaliadas na faixa de tensão de cisalhamento de 1,0 a 3,33 s⁻¹ e temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Assim, a viscosidade aparente das amostras foi mensurada nessas condições em um viscosímetro Brookfield, utilizando um *spindle* S64 (LV4). As análises foram efetuadas com os ensaios já produzidos e com Ph's definidos.

4.6. Modelagem matemática e análise estatística

Os valores de viscosidade aparente em função da taxa de deformação (velocidade de agitação) obtidos foram ajustados pelo modelo da Lei da Potência (Eq. 4) para se conhecer o comportamento reológico do sabão líquido produzido a partir de óleo usado. Os dados foram tratados através do software Excel (Microsoft, Redmond, USA) por meio da ferramenta de regressão não linear do SOLVER. O coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo MRE (%) foram utilizados como critérios estatísticos para avaliar a qualidade do ajuste.

O parâmetro estatístico MRE (%) (Eq. 8) é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com um erro menor que 10% é considerado como de boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um erro entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002).

$$MRE = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^m \frac{Y_i - Y_i^*}{Y_i^*} \quad (8)$$

onde:

- Y e Y^* representam os valores experimentais e calculados, respectivamente
- m é o número de valores experimentais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes de saponificação

Dos ensaios piloto, 3 dos 4 sabões apresentam resultados satisfatórios, com os reagentes iniciais, sendo o pH deste neutralizados na Faixa de 5,5 a 10,0 conforme a Agência de (RDC ANVISA, 2021). As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados dos ensaios e suas respectivas características físicas tanto a temperatura ambiente como em banho maria a 80°C, respectivamente.

Tabela 3: resultados dos testes piloto.

Ensaio	Saponificou	Estado	Banho maria	pH
S1	Sim	Pastoso	Líquido	13,42
S2	Sim	Líquido	Líquido	9,36
S3	Sim	Líquido	Líquido	9,22
S4	Sim	Pastoso	Líquido	8,92
S5	Sim	Líquido	Líquido	9,74

Fonte: Próprio Autor (2023).

Tabela 4: Ensaios derivados dos testes pilotos em temperatura ambiente e banho maria.

Ensaio	Saponificou	Fases	Banho maria	pH
S2.1	Sim	Sólido	líquido	9,68
S2.2	Sim	Sólido	Sólido/líquido	10,02
S3.1	Sim	Pastoso	Líquido	9,40
S5.1	Sim	Líquido	Líquido	9,22

Fonte: Próprio Autor (2023).

Foi observado que os sabões com maior quantidade de álcool, mostraram mais transparência, o que constatou o poder clarificante do álcool de impedir que sejam formados cristais que resultam na diminuição da transparência do sabão.

Para o sabão com adição de sais, no caso do KCl o sabão saponificou mais rapidamente tornando mais viscosa a solução e em banho maria tornou-se mais líquida. Já com o NaCl ocorreu um efeito similar, sendo que a reação ocorreu rapidamente aumentando a viscosidade e o pH da solução pela dissociação das moléculas havendo separação de fase do sabão e da glicerina. No ensaio com a glicerina observou-se um sabão clarificado e mais pastoso e o pH

não mudou significativamente, já com adição do ácido ascórbico no ensaio R1, o pH diminuiu, o que era esperado pela lei de equilíbrio ácido-base e o sabão permaneceu líquido.

De acordo com Neto e Del Pino(1997) os sais aumentam a viscosidade do sabão pois dilatam as moléculas do tensoativo e favorecem a separação das fases, o que foi constado nos ensaios 2.1 e 3.1 na Tabela 4, onde a amostra 2.1 amostra com adição de cloreto de sódio apresentou duas fases, sendo uma fase de sabão sólido e a outra líquida e a amostra 3.1 também apresentou duas fases, sendo uma pastosa e a outra líquida a fase líquida de ambas as amostras são possivelmente glicerina, esse comportamento foi observado por Fernandes (2009) com sabão líquido produzido com volumes nas proporções 3,8:3:1:5=óleo:KOH:K₂CO₃:H₂O e adição de aproximadamente 8g de NaCl.

Figura 11 - Sabão S5, S3 e S2 respectivamente.



Fonte: Próprio Autor(2023).

5.2. Comportamento reológico

Das amostras saponificadas três foram selecionadas para avaliação do comportamento reológico, estas foram codificadas como S2, S3 e S5. Assim, a viscosidade para cada amostra foi determinada a diferentes taxas de deformação e três níveis de temperatura. A Tabela 5 apresenta os valores médios junto com o desvio padrão da triplicata.

Na Tabela 6, observa-se que a viscosidade da amostra S3 diminui a medida que aumenta a taxa de deformação, enquanto na amostra S5 na Tabela 5, foi observada um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de deformação. Este comportamento é comum para produtos viscosos e densos, visto que quanto mais esforço de cisalhamento aplicado no fluido haverá uma resposta ao movimento e inercia por parte dele mesmo.

Com respeito ao efeito da temperatura, esta não foi muito significativa para a amostras S3, enquanto que para a amostra S5 foi observado um incremento dos valores da viscosidade de aproximadamente 37% quando aquecida de 30°C para 40°C e, de aproximadamente 53% quando aquecida de 40°C para 50°C. Este efeito pode ser atribuído à composição das amostras, sendo que o álcool pode ser evaporado gradualmente nessas amostras, fazendo com que a tensão superficial entre as moléculas dos demais componentes diminuam, tornando a amostra mais viscosa. Este efeito da temperatura foi descrito por Fernandes (2009) com uma das proporções de 3,8:3:1 de óleo:KOH:K₂CO₃ e por Godinho (2021) em produtos cujo as formulações não foram informadas por motivo de confidencialidade.

Tabela 5: Resultados experimentais dos Reogramas das amostras S2 S3 e S5.

Formulação	γ (s ⁻¹)	30°C	40°C	50°C
S2	1	35,17±1,44	41,57±0,12	48,00±6,29
	1,17	34,40±1,21	42,33±0,31	47,55±5,32
	1,33	34,17±0,95	43,70±0,20	47,80±4,71
	1,5	34,10±0,17	44,30±0,30	48,00±4,46
	1,67	33,50±0,35	45,13±0,15	48,00±3,98
	2	32,83±1,04	47,03±0,15	50,50±4,36
	2,5	31,67±1,01	49,63±0,15	56,20±8,36
	3,33	30,40±0,46	53,17±0,46	61,40±7,13
S3	1	267,90±6,00	236,00±4,17	250,87±1,50
	1,17	267,37±6,18	235,50±2,40	249,00±6,65
	1,33	265,90±7,09	235,70±4,24	248,50±3,82
	1,5	264,83±6,56	235,25±0,92	248,10±1,32
	1,67	263,50±4,85	233,20±3,96	247,00±0,10
	2	262,57±4,93	229,50±0,71	246,17±0,46
	2,5	262,30±2,77	223,00±0,99	245,20±0,79
	3,33	259,57±0,95	222,20±7,07	242,13±0,65

	1	34,00±0,00	80,50±3,18	158,00±11,31
	1,17	33,80±0,29	83,00±10,61	153,40±8,49
	1,33	34,73±0,57	84,00±9,19	157,50±12,73
S5	1,5	35,10±0,17	85,50±20,51	151,30±8,49
	1,67	35,60±0,35	84,75±18,03	148,80±8,49
	2	37,13±0,12	84,00±3,75	147,00±8,49
	2,5	39,47±0,12	85,00±1,70	140,80±6,79
	3,33	42,83±0,12	87,85±2,19	138,30±8,91

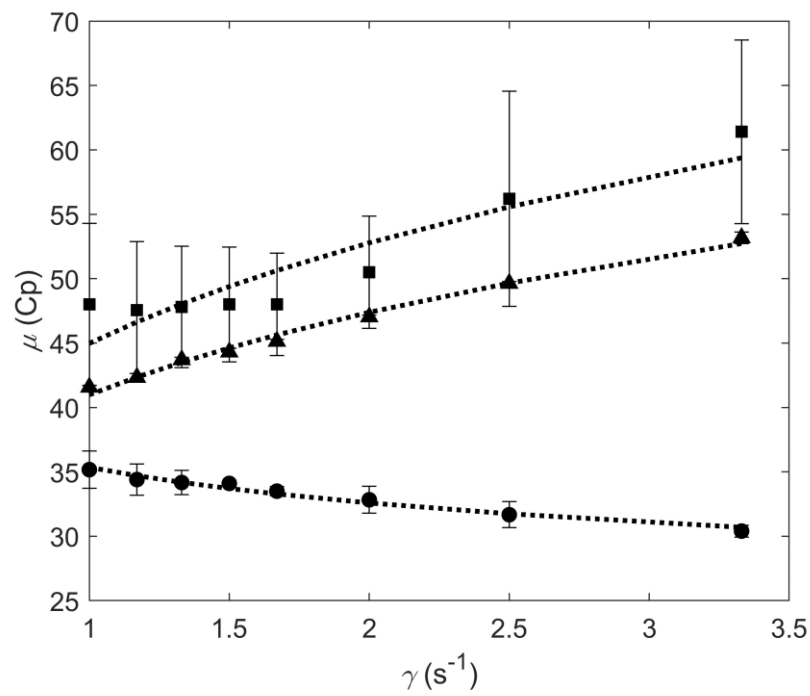
Fonte: Próprio autor(2023).

Com respeito à amostra S2 na Tabela 5, observa-se um valor de viscosidade menor comparada às demais amostras. Além disso observa-se que na temperatura de 30°C a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação apresentando comportamento pseudoplástico, enquanto nas temperaturas de 40° e 50°C apresenta comportamento de fluido dilatante, comprovando efeito da temperatura. Este mesmo comportamento foi observado por autores como Barnes, et al (1989) e Godinho (2021).

5.3. Modelagem matemática

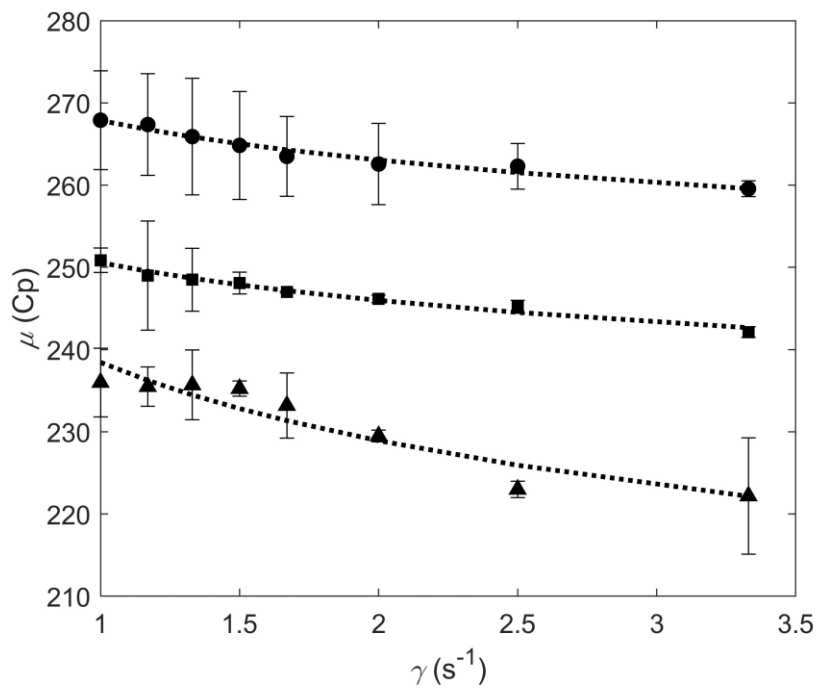
As rotas químicas utilizando o KOH apresentaram-se mais viscosas do que com o NaOH, o conceito de que os sabões com hidróxido de sódio são mais sólidos (FREITAS; FIGUEIREDO, 2000; GIL; CARDOSO, 1989). Porém isso pode ter ocorrido por conta das proporções de álcool e de água adicionados nas rotas dos sabões S3 e S5 serem maiores que a da rota do sabão S2. Os resultados mostrados na Figura 13, em que os sabões SR e sabão S3 apresentaram cor mais clara que o sabão S2 que possui menor quantidade de álcool na formulação também comprovam a teoria do poder clarificantes do álcool, que age como inibidor de crescimento dos cristais, impedindo a formação de cristais maiores que reduzem a transparência do sabão (RITTNER, 1995).

Figura 12- Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra S2 nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■). As barras indicam os desvios padrões das médias.



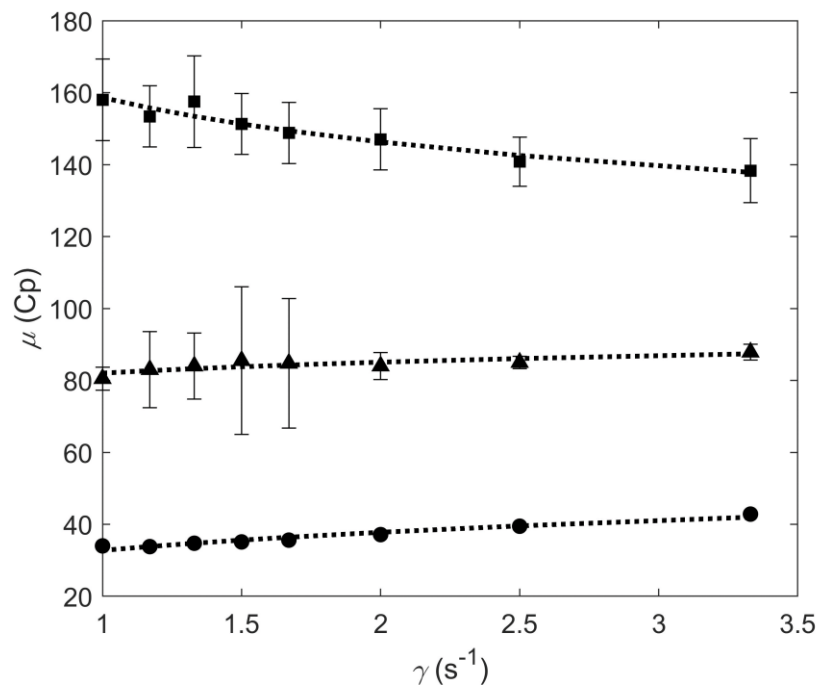
Fonte: Próprio Autor (2023).

Figura 13 - Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra S3 nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■). As barras indicam os desvios padrões das médias.



Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 14 - Viscosidade vs. tensão de cisalhamento para a amostra SR nas temperaturas de 30°C (●), 40°C (▲) e 50°C (■). As barras indicam os desvios padrões das médias.



Fonte: Próprio autor (2023).

É possível observar na Figuras 14, Figura 15 e Figura 16 que os reogramas não passam pela origem, apresentando comportamento não linear depois do ponto de tensão crítica, resultando no uso da lei de potência para modelar o sistema, os fluidos se comportam como viscoplásticos dependendo das características do sistema podem se apresentar pseudoplásticos ou dilatantes a exemplo a Figura 14 em que na temperatura de 30°C apresenta comportamento dilatante e agregando temperatura muda o comportamento para pseudoplástico.

A Tabela 8, apresenta os resultados dos parâmetros da modelagem dos reogramas das três amostras para os diferentes níveis de temperatura.

Tabela 6: Resultados da modelagem dos Reogramas das formulações com o modelo Lei da Potência.

Formulação	Parâmetros	30°C	40°C	50°C
S2	k	35,34	40,98	44,97
	η	0,88	1,21	1,23
	R^2	0,97	0,99	0,84
	<i>MRE</i> (%)	0,64	0,67	3,25
S3	k	267,86	238,44	250,57
	η	0,97	0,94	0,97
	R^2	0,96	0,88	0,97
	<i>MRE</i> (%)	0.13	0,66	0,14

S5	k	32,74	82,02	158,61
	η	1,20	1,05	0,88
	R^2	0,94	0,72	0,91
	<i>MRE</i> (%)	1,43	1,09	0,86

Fonte: próprio Autor(2023).

Da tabela acima se observa que o modelo Lei da Potência foi satisfatório para mensurar o comportamento reológico das amostras, mostrando valores de R^2 na faixa de 0,90-0,99 com exceção de três valores que podem ser atribuídos a erros na medição.

Segundo os valores do índice de comportamento do fluido encontrados para os 3 sabões em temperaturas diferentes, o sabão S2 na temperatura de 30°C apresenta comportamento de pseudoplástico em que se torna menos viscoso a medida que a taxa de deformação aumenta, já nas temperaturas de 40°C e 50°C, apresenta comportamento dilatante em que o fluido aumenta a viscosidade com o aumento da taxa de deformação. O sabão S3 e apresentou comportamento não Newtoniano pseudoplástico SR nas três temperaturas analisadas e o sabão SR apresentou comportamento dilatante nas temperaturas de 30° e 40° e em 50° comportamento pseudoplástico.

Assim, observando e analisando as características das rotas químicas testadas e comparando as características com as das normas técnicas dispostas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) as melhores proporções para a produção de sabão líquido foram a do sabão S2, sabão S3 e sabão S5, que resultaram em sabões líquidos estabilizados em fase líquida, com Ph dentro da faixa de 9-10, quantidade dos reagentes mais caros (hidróxidos) foram baixas, comparada a quantidades dos outros solventes.

Apesar de ter se obtido bons resultados nas rotas S2, S3 e S5, os outros testes buscados se comportaram de acordo com a teoria, a adição de sais aumentou a viscosidade pois as moléculas do tensoativo e do eletrólito resultando em uma maior resistência ao movimento e impedindo a separação das fases da glicerina e do sabão. O ácido ascórbico que é comumente conhecido como vitamina C conseguiu diminuir o pH sem modificar as outras características físico-químicas do sabão, o que o torna uma possibilidade de tornar esse sabão líquido sanitizante em sabonete cosmético em que mantém as características de limpeza e aproxima o pH ao da pele humana.

A influência da temperatura é significativa, a medida que se agrega temperatura ao sistema, há aumento da viscosidade aparente, porém com a adição dos sais essa força intermolecular perde a força e acontece a dissociação favorecendo a separação de fases, o que

é constatado nos ensaios 2.1 e 3.1 quando colocados em banho maria apresentaram-se na forma líquida e em temperatura ambiente o NaCl formou sabão sólido em uma das fases e KCl formou sabão pastoso em uma das fases por conta do KOH presente na solução responsável por conferir ao sabão um aspecto menos endurecido.

6 CONCLUSÃO

O estudo avaliou que o reaproveitamento do óleo residual doméstico coletado em residência de um dos bairros de São Luís do Maranhão, através da produção de sabão líquido, 3 das rotas químicas apresentaram resultados satisfatórios, constatando serem uma alternativa viável e de grande importância para reduzir os impactos causados pelo mesmo, os pontos positivos: diminuição da poluição em sistemas de esgotos e águas, bem como dos gastos despendidos para o tratamento dos mesmos, uma fonte rentável para as comunidades periféricas que foram a inspiração para a o tema dessa pesquisa, assim como para às indústria que obtém esse produto como rejeito.

A influência do álcool na formulação também foi constatada, nas rotas com maiores quantidades, apresentaram um sabão mais viscoso e menos escuro como que os demais. Também notou-se que nas rotas com maiores quantidades de álcool obteve-se menor energia de ativação.

Os sabões S2, S3 e S5 foram os sabões que apresentaram textura líquida coloração amarelada, de acordo com o esperado e o pH dentro da faixa das especificações da ANVISA.

A viscosidade dos sabões com maior proporção de NaOH foram maiores que as com adição de KOH, constatando que os sabões feitos de hidróxido de potássio se apresentam menos viscosos.

A modelagem do perfil reológico obtido dos sabões S2, S3 e S5 apresentaram dados aceitáveis com R2 próximo de 1, somente o sabão S2 na temperatura 50°C e S5 na temperatura de 40°C apresentaram R2 menor que 0,9, podendo ter sido erro na coleta de dados ou na medição.

A pesquisa como um todo apresentou resultado satisfatório apesar de

7 REFERÊNCIAS

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA 2010. BRUSCO, A.G. Sabonete líquido especial para higiene genital e restauração do pH da pele e mucosa. Disponível em: Acesso em: 20 jun. 2022.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA Higienização das mãos em serviços de saúde. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/hotsite/higienizacao_maos/manual_integra.pdf> Acesso em: 20 jun. 2022.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC Nº 585, de 10 de dezembro de 2021. Disponível em:<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/agenda-regulatoria/minutas-previas/arquivos/2022/rop-08-2022/minutardc_item2-4-5_rop08_22.pdf> Acessado em: 22 de março 2023

ANVISA. 2005. RESOLUÇÃO-RDC Nº 270- ANEXO: Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html> Acesso em: 30 nov. 2022.

ARNAUD, P. Curso de Química Orgânica. Dinalivro, Lisboa, Portugal, 1979.

ALAMINI, B.; BARBADO, N. Destinação correta para o óleo de fritura.In: SEMANA AMBIENTAL: ENCONTRO TÉCNICO-CIENTÍFICO, 5, Foz do Iguaçu, 2008. Resumos... Foz do Iguaçu: União Dinâmica de Faculdades Cataratas, 2008. p. 31. Disponível em: <<http://www.udc.edu.br/5semanaambiental.pdf>>. Acesso em: 28 jun. 2022.

ARNAUD, P. Curso de Química Orgânica. Dinalivro, Lisboa, Portugal, 1979.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE REOLOGIA. [S.l]. 2012. Reologia. Disponível em: <<http://www.reologiadobrasil.com.br/reologia.html>>. Acesso em 20 ago. 2018.

AZEVEDO, O. A. et al. **Fabricação de sabão a partir do óleo comestível residual: conscientização e educação ambiental**. 2009. XVIII Simpósio Nacional de Ensino de Física. Vitória, Espírito Santo.

BARNES, H.A.; HUTON, J.F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier Science, 1989, 199 p.

BIRD, R.B.; DAI, G.C; YARUSSO, B.J. **The rheology and flow of visco-plastic materials**. Rev Chem Eng, 1983, p. 1-70.

BLAIR, G. W. **Elementary rheology**. London and New York: Academic press, 1969, 158 p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Anvisa. Farmacopeia Brasileira. 1º Ed. v. 3, Brasília:

CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. **Reologia e suas aplicações industriais**. Instituto Piaget, 2001. 462p.

BRUCE, P. Y. Química Orgânica 4ª. Ed. Pearson Prentice e Hall, São Paulo- SP, 2006. Vol. 2

DA SILVA, C. M., e SILVA JUNIOR, T. L., & PINTO JUNIOR, I. M. (2019).

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS E SUA APLICABILIDADE NA INDÚSTRIA. *Caderno De Graduação - Ciências Exatas E Tecnológicas - UNIT - ALAGOAS*, 5(2), 285. Recuperado de <<https://periodicos.set.edu.br/fitsexatas/article/view/6798>>. Acesso em 28 jun. 2022.

CHHABRA, R.P.; RICHARDSON, J. *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications*. 2nd ed. Oxford (United Kingdom): Butterworth-Heinemann, 2008.

CORSINI, Mara da Silva et al. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v. 31, p. 956-961, 2008.

DIAS, D.J.B. **Processos de valorização energética de óleos e gorduras**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal 2013.

FERNANDES, Paulo César Azevedo et al. Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado. Dissertação de mestrado, Universidade de Porto. repositório institucional: repositorio-aberto.up.pt. p. 43. 2009.

FOX, ROBERT W. et. al. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 8a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FREITAS, A.C., FIGUEIREDO, P. **Conservação de Alimentos**. Texto não publicado, Livro de apoio à cadeira de Conservação de Alimentos. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2000.

GIL, V. e A. CARDOSO **Química 2º volume: Dinâmica química e transformações da matéria**. 4ª Edição, Gráfica de Coimbra, Lda., Coimbra, 1989.

GODINHO, Clara Barrosa Gonçalves Nunes. **Estudo do Comportamento Reológico de Produtos de Limpeza e Desinfecção**. 2021. Tese de Doutorado.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. São Paulo, SP: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, p. 1 - 54, [s.d.].

LEONARDI, G.R.; GASPAR, L.R; CAMPOS, P. M.B.G.M. Estudo da variação do pH da pele humana exposta à formulação cosmética acrescida ou não das vitaminas a, e ou de ceramida, por metodologia não invasiva. Anais Brasileiros de Dermatologia. Rio de janeiro, v. 77, n.5, p. 563-569, 2002.

JORGE, R. O. **Caracterização de azeites virgem extra “gourmet” varietais e “blends” comercializados no mercado do rio grande do sul**. 2010. 101 f. Tese (Doutorado em Ciências (Ciência e Tecnologia Agroindustrial))- Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS 2010.

LAHOUD, M.H; CAMPOS, R. Aspectos teóricos relacionados à reologia farmacêutica. Visão Acadêmica, Curitiba, n.1, Jun./2010.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. 3 Ed. Americana. São Paulo: Blucher, 2000

MEDHAM, J [et al.]. Et al. **VOGEL, Análise química quantitativa.** 6. Ed. RIO DE JANEIRO: LTC, 2022, 462. p.

MELLO, R. Como fazer sabões e artigos de toucador. 9ª ed., Cone Editora, São Paulo, p. 64, 1994.

MEZGER, T. G.**The Rheology Handbook: For users of rotacional and oscillatory rheometers.** 2nd ed.: Coatings Compendia. 298p. Hannover. 2006.

MACOSCO, C.W. **Rheology: principles, measurements and applications.** WILEY-VCH Publishers. New York. 568p. 1994.

NETO, O. G. Z; DEL PINO, J.C. Trabalhando a química dos sabões e detergentes. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Departamento de química, 1997.

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

OLIVEIRA, J.A. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de mineral carbonatítico. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro PRETO, 187 p.,2005.

PANORAMA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL 2022. São Paulo: ABRELPE, 2003-2022. Anual.

PITTA JUNIOR, O. S. R.; NOGUEIRA NETO, M. S.; SACOMANO, J. B.; LIMA, A. **Reciclagem do óleo de cozinha usado:** uma contribuição para aumentar a produtividade do processo. Keyelements for a sustainable world: Energy, water and climate change. 2ns

International Workshop –Advences in Cleaner Production. São Paulo, Brasil ,maio 2009. Disponível em:<="" span="">sessoes/4b/2/M.%20S.%20Nogueira%20-%20Resumo%20Exp.pdf>. Acesso em: 28 de jun. 2022.

RABELO, R. A.; FERREIRA, O. M. Coleta Seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial. Ambiente em Foco. Departamento de Engenharia–Engenharia Ambiental, Universidade Católica de Goiás-GO, 2008.

REINER, M. The Deborah Number. *Physics Today*, n. 62. 1964.

REIS, M. F. P.; ELLWANGER, R. M.; FLECK, E. **Destinação de óleos de fritura**. 2007

RITTNER, H. Sabão: tecnologia e utilização. 1. ed. São Paulo: Câmara Brasileira do livro. 1995.

SABESP. Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp. Disponível em: <<https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=82> >. Acesso em 18 nov. 2022.

SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2nd edition, 1998, 291p.

SEMIT. Secretaria Municipal de Informação e Tecnologia. Disponível em: <<https://saoluis.ma.gov.br/comitedelimpeza/conteudo/2174>>. Acesso em 23 jan. 2023

SEMIT. Secretaria Municipal de Informação e Tecnologia. Disponível em: <<https://saoluis.ma.gov.br/comitedelimpeza/conteudo/3390> >. Acesso em 23 jan. 2023.

SILVA, C.A.S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; ROMERO, L.A.F.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p.440-447, 2010.

STEFFE, J.F. *Rheological Methods in Food Engineering*. 2nd ed. Eat Lansing: Freeman Press, 1996.

TRIOLA, M.F. Introdução à Estatística. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1999. 410 p.

VAN WAZER, J. R.; LYONS, J.W.; KIM, K.Y.; COLWELL, R.E. **Viscosity and flow measurement: a laboratory handbook of rheology**. New York: Interscience Publisher, 1966, 406p.

ZUCATTO, Luis Carlos; WELLE, Iara; SILVA, Tania Nunes da. Cadeia reversa do óleo de cozinha: coordenação, estrutura e aspectos relacionais. **Revista de administração de empresas**, v. 53, p. 442-453, 2013.