UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia Químico-Farmacêutica

Aspectos tecnológicos da síntese de carbonato de glicerila
e a avaliação de algumas de suas propriedades físico-
químicas

Rossana Giudice Ribeiro de Araujo

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz

São Paulo
2011

ROSSANA GIUDICE RIBEIRO DE ARAUJO

Aspectos tecnológicos da síntese de carbonato de glicerila e a
avaliação de algumas de suas propriedades físico-químicas

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz
orientador/presidente

1º. examinador

2º. examinador

São Paulo, _____ de _____.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, que sempre me apoiaram e incentivaram, e a todos os meus professores, que muito contribuíram para a minha formação

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Bronislaw Polakiewicz, pela confiança, dedicação, auxílio e orientação durante todo o decorrer deste trabalho.

Aos professores do departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pelo incentivo e colaboração.

À amiga Adriana Maia Bezerra e ao amigo Dennis Chicoma Lara, por todo companheirismo, paciência, dedicação e incentivos constantes.

Aos amigos e companheiros de laboratório, de pós-graduação e iniciação científica pela amizade e companheirismo.

A todos meus familiares, ao meu namorado Eli e amigos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial.

Às agências de fomento Capes e CNPQ pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço a todos que, de alguma maneira, colaboraram para a realização deste trabalho.

Obrigada!

“Cada dia sabemos mais e entendemos menos.”

Albert Einstein

Resumo

Tendo em vista a busca por matérias-primas de fontes renováveis e menos poluentes, e o crescente aproveitamento de subprodutos gerados por estas fontes, surgiu o interesse em estudar a síntese do carbonato de glicerina a partir da glicerina obtida como subproduto principal na fabricação de biodiesel. Sintetizou-se este composto no Laboratório de Química Orgânica Aplicada. Este tensoativo não é disponível no Brasil e possui propriedades cosméticas interessantes, que, no entanto, ainda devem ser mais exploradas na atualidade. No estudo, adicionou-se o carbonato a sabões líquidos obtidos a partir dos ácidos graxos provenientes dos óleos de soja e de mamona. Os sabões produzidos apresentaram baixa alcalinidade, reduzindo, assim, as adições de agentes químicos que podem ser agressivos à pele, como mostraram os resultados parciais. A partir do planejamento experimental, verifica-se a influência da temperatura e o tempo de reação da síntese do carbonato, assim como o tipo de catalisador utilizado. Análises de espectroscopia vibracional Raman e infravermelho, juntamente com ensaios de viscosidade, mostraram que a temperatura ideal para a carboxilação é de 140 °C, sendo que o tempo reacional deve ser de 6 a 7 h, utilizando-se como catalisador o sulfato de magnésio. Demonstrou-se também, a sensibilidade das duas técnicas na identificação dos picos das reações de síntese de carbonato de glicerila. Comparativamente, foram realizados testes de espuma dos sabões adicionados de carbonato de glicerila e de lauril sulfato de sódio. De um modo geral, a adição de carbonato de glicerila aos sabões propiciou a formação de uma espuma mais densa e persistente. A utilização de água dura reduziu o volume de espuma formado para todas as amostras. Comparando os dois óleos vegetais, soja e mamona, percebeu-se que os sabões produzidos a partir de óleo de mamona apresentaram menor formação de espuma. A adição de dietanolamina reduziu significativamente a estabilidade das espumas em todas as amostras. Estudos reológicos demonstraram que o tensoativo carbonato de glicerila é um fluido newtoniano, comportamento semelhante ao da glicerina pura.

PALAVRAS-CHAVE: sabão, tensoativos, óleo de soja, óleo de mamona, carbonato de glicerila.

Abstract

In order to search for raw materials from cleaner and renewable sources, and the growing use of byproducts generated by these sources, has appeared the interest in studying the synthesis of glycerol carbonate from glycerol obtained as a main byproduct in the manufacture of biodiesel. This compound was synthesized at the Laboratory of Applied Organic Chemistry. This surfactant is not available in Brazil and has interesting cosmetic properties, which, however, should be more exploited at present. In the study, carbonate was added to liquid soaps from the fatty acids from soybean oil and castor oil. Soaps produced had low alkalinity, thereby reducing the additions of chemicals that can be aggressive to the skin, as partial results showed. From the experimental design, the influence of temperature and reaction time of the synthesis of carbonate is investigated, as well as the type of catalyst used. Analysis of partial Raman vibrational spectroscopy, together with viscosity experiments showed that the optimal temperature for carboxylation is 140 °C, and the reaction time should be from 6 to 7 h, using magnesium sulphate as the catalyst. It also demonstrated the sensitivity of both techniques in identifying the peaks of the reactions of synthesis of glycerol carbonate. In comparison, foam tests were made of soaps added glycerol carbonate and sodium laurylsulfate. Overall, the addition of glycerol carbonate to soap provided the formation of denser and persistent foam. The use of hard water reduced the volume of foam formed for all samples. Comparing the two vegetable oils, soy and castor bean, it was noticed that soaps produced from castor oil had lower foaming. The addition of diethanolamine significantly reduced the stability of foams in all samples. Rheological studies demonstrated that the surfactant glycerol carbonate is newtonian fluid, behavior similar to that of pure glycerin.

KEY-WORDS: soap, surfactants, soybean oil, castor oil, glycerol carbonate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Motivações e Relevância do Estudo	2
1.4. Divisão do texto	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Os biocombustíveis e o mercado de glicerina	5
2.1.1. Purificação da Glicerina	11
2.2. Fabricação de sabões, seus mecanismos de limpeza e características da pele humana	11
2.2.1. Reação de saponificação: obtenção de sabões	11
2.2.2. O sabão e os tensoativos: mecanismos de ação	13
2.2.3. A função da espuma	21
2.2.4. pH dos sabonetes	22
2.2.5. Biodegradabilidade dos sabões	23
2.2.6. A Pele	24
2.3. Propriedades cosméticas envolvendo sabonetes	25
2.3.1. Emoliência	25
2.3.2. Consistência e espessamento	26
2.3.3. Irritabilidade da pele	27
2.3.4. Características organolépticas	28
2.4. Os óleos vegetais, aditivos e suas propriedades	28
2.4.1. Os óleos vegetais: soja e mamona	29
2.4.2. Dietanolamina (DEA)	30
2.4.3. Cloreto de sódio, ácido cítrico, corantes e essências	30
2.4.4. Carbonato de glicerila	31
2.4.4.1. Carbonato de glicerila como solvente	32
2.4.4.2. Síntese de Carbonatos Orgânicos	33
2.4.4.3. Propriedades físico-químicas dos carbonatos	38
2.4.4.4. Manuseio e estocagem dos carbonatos orgânicos	38
3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	39
3.1. Materiais e equipamentos	39
3.1.1. Equipamentos de desodorização	39
3.1.2. Espectrômetro Raman	41
3.1.3. Espectrômetro de Infravermelho	42
3.1.4. Reômetro	43
3.2. Métodos	45
3.2.1. Preparação dos ácidos graxos e reação de saponificação	45
3.2.2. Preparação do carbonato de glicerila	47
3.2.3. Realização dos testes de espuma dos sabões	48
3.2.4. Realização do teste de viscosidade	49
3.2.5. Ensaios exploratórios	51
3.3. Planejamento Experimental	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Ensaios exploratórios	55
4.1.1. Viabilidade de técnica espectroscópica Raman como técnica de caracterização química no acompanhamento de reações de carboxilação	57
4.2. Resultados do planejamento experimental	63
5. CONCLUSÕES PARCIAIS	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

O carbonato de glicerila é um tensoativo não-iônico e foi sintetizado no Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada a partir de glicerina e uréia. Dentre suas diversas aplicações e vantagens, que serão descritas em mais detalhes na revisão bibliográfica, destacam-se as propriedades cosméticas: a promoção de um toque seco e de sensação sedosa e aveludada na pele, devido a sua capacidade de deslizamento e brilho (Bell et al., 1957).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), cosméticos são “produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado” (Brasil, 2005, 2000, 1999, 1977).

Dentro deste contexto, surge o sabão, cosmético destinado à limpeza. Ele foi inventado no ano de 600 a.C. pelos fenícios, que usavam terra argilosa contendo calcário ou cinzas de madeira: era um sabão pastoso. Já o processo de saponificação das gorduras surgiu por volta de 1800, sendo que primeiro sabonete, o "Roger & Gallet", foi uma invenção dos primos Harley Procter e James Gamble em 1879 (Baspeyras, 2002).

Assim, o produto mais usado no mundo se apresenta sob várias formas, tipos, tamanhos, cores, e que além de limpar a pele, possui outras funções como hidratação e proteção, graças a aditivos a ele incorporados (Shreve, Brink, 1977).

O carbonato de glicerila foi então sintetizado para ser adicionado a sabões produzidos a partir de óleos de soja e mamona, para posterior caracterização físico-química, tanto dos carbonatos obtidos como dos sabões. A reação de síntese do carbonato foi avaliada por meio de espectroscopias vibracionais Raman e infravermelho, sendo avaliados os parâmetros tempo de reação, temperatura e tipo de catalisador.

1.2. Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho são a síntese e caracterização físico-química de carbonato de glicerila e a fabricação de sabões líquidos a partir de óleos vegetais (soja e mamona). Posteriormente, objetiva-se avaliar as propriedades físico-químicas dos sabões com e sem a adição de carbonato de glicerila, como descrito no próximo parágrafo.

Técnicas vibracionais Raman e espectroscopia em infravermelho (IR), e testes de viscosidade, pH e de espuma foram propostas para avaliar a evolução das reações químicas e caracterizar tanto os carbonatos como os sabões. Comparativamente, foi avaliada a formação de espuma de sabões dos óleos vegetais adicionados de lauril sulfato de sódio, tensoativo normalmente encontrado em formulações.

Foram estudadas diversas rotas para a síntese do carbonato para a eleição da melhor via que tomou por base aspectos ambientais (eco toxicidade) e econômicos (custo das matérias-primas). As rotas estudadas estão descritas em maior detalhe na revisão bibliográfica, e, ao final deste Capítulo, é enfatizada a rota escolhida.

Adicionalmente, foi proposta a desodorização dos carbonatos de glicerila, testando-se diversos métodos, a desodorização em tela, em frascos lavadores e em placa plana. Isso porque, conforme será descrito mais adiante, a reação libera gás amônia, de cheiro irritante. As amostras elaboradas podem conter eletrólitos e/ou glicerina não reagente, no entanto, a purificação dos carbonatos não é necessária para alguns fins cosméticos.

1.3. Motivações e Relevância do Estudo

Tendo em vista o crescente mercado de biocombustíveis, em que o biodiesel é uma das principais alternativas e tem como subproduto a glicerina, torna-se importante desenvolver novos mercados para este produto, que é gerado em grandes quantidades.

Diversas reações, tais como, oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, dentre outras, transformam a glicerina em diversos produtos com aplicações interessantes, conforme será descrito em mais detalhes na revisão bibliográfica. Dentre estas, inclui-se a carboxilação, por meio da qual é obtido o carbonato de glicerila,

composto que foi estudado neste trabalho, sendo que sua primeira patente data de 1957, proposta por Bell Jr. e colaboradores. Este tensoativo, no entanto, ainda não é produzido no Brasil, fator que motivou o estudo de sua síntese.

Os sabões líquidos formulados atualmente contêm alquil-sulfatos, entretanto, estes podem ser irritantes à pele. O carbonato adicionado aos sabões líquidos, então, é uma opção interessante à substituição destes, sendo o mais encontrado o lauril sulfato de sódio. (Effendy, Maibach, 1996).

O Brasil apresenta condições favoráveis ao cultivo de oleaginosas, o que torna o processo de fabricação de sabões a partir dessas matérias-primas, economicamente favorável (Santos et al., 2004). Além disso, o emprego de óleos e agentes tensoativos de origem vegetal garantem ao formulador o desenvolvimento de produtos seguros e compatíveis com a pele (Kumieda et al., 1996). E, ao consumidor, a utilização de produtos de origem natural é um interessante apelo mercadológico. Pesquisas mostraram que há um grupo considerável de consumidores que adotam os produtos de origem natural por associarem a eles uma maior segurança e acreditam que eles ajudem a preservar o planeta (Goursaud et al., 2008, Ribeiro, 2008).

Assim, surgiu a proposta de formular sabões líquidos alcalinos a partir dos óleos vegetais de soja e mamona, com posterior incorporação do carbonato de glicerila e avaliação físico-química dos sabões obtidos.

1.4. Divisão do texto

A apresentação do trabalho encontra-se dividida em seis capítulos. No Capítulo 2 encontra-se a *revisão bibliográfica*, que consta de um estudo acerca dos bicomcombustíveis, com enfoque na produção de biodiesel e glicerina, da fabricação dos sabões e seus mecanismos de ação, das principais propriedades cosméticas envolvendo sabonetes e óleos vegetais, e, por fim, um aprofundamento sobre os carbonatos orgânicos, enfocando especialmente o carbonato de glicerila e suas rotas de síntese.

O Capítulo 3, intitulado *materiais, equipamentos e métodos*, consiste de um resumo sobre os equipamentos utilizados, da procedência das matérias-primas, de cálculos realizados para as formulações dos sabões e carbonatos e de um planejamento

experimental, que objetivou a avaliação da influência de variáveis, a fim de aperfeiçoar o processo.

Já o Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos com sua respectiva discussão. Neste capítulo encontram-se os gráficos de Raman e de IR e tabelas de viscosidades dos carbonatos de glicerila sintetizados de acordo com ensaios exploratórios e planejamento experimental. Ele apresenta, também, os resultados obtidos da desodorização das amostras de carbonatos, uma breve dissertação sobre os sabões obtidos, os testes de espuma de amostras de sabões com e sem a adição de carbonatos e os perfis reológicos das amostras de carbonatos sintetizados. Além disso, nele se encontram algumas propostas para trabalhos futuros.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas, em que são expostas todas as fontes consultadas para a elaboração deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de atualizar e revisar a literatura acerca do trabalho em questão e também para fins de aprofundamento teórico foi feita extensa leitura de livros e artigos científicos. Este estudo serviu de base não somente para o embasamento teórico como também para o planejamento experimental, contribuindo, assim, para o melhor aproveitamento dos recursos oferecidos pelo laboratório.

Nos tópicos a seguir serão expostos itens que foram considerados interessantes ao trabalho, são eles: os biocombustíveis e o mercado da glicerina; fabricação de sabões, seus mecanismos de limpeza e características da pele humana; propriedades cosméticas envolvendo sabonetes; óleos vegetais, aditivos e suas propriedades.

As aplicações ao composto sintetizado, o carbonato de glicerila, merecem destaque maior e são descritas mais minuciosamente. Elas são extensas e promissoras, porém estão em fase de desenvolvimento conforme mostram os artigos estudados e resumidos a seguir.

2.1. Os biocombustíveis e o mercado de glicerina

A transformação da biomassa em combustíveis e produtos químicos é cada vez mais popular em todo o mundo, como uma forma de mitigar o aquecimento global e também como forma de diversificação da matriz energética. Isso porque ela é um recurso renovável, fonte de carbono neutro, e os combustíveis derivados de biomassa geralmente possuem queima mais limpa do que os combustíveis fósseis. E ela pode corresponder de 20 a 90% do total de energia demandada pelo mundo (Briens et al., 2008).

Vários processos podem ser utilizados para a conversão de biomassa em energia. Ela pode ser queimada, transformada em gás de combustível por meio de combustão parcial, transformada em biogás por meio de fermentação, convertida para bio-álcool por meio de processos bioquímicos, convertida em biodiesel, pirolisada em um bio-óleo ou transformada em um gás de síntese a partir do qual os produtos químicos e combustíveis são sintetizados.

Muitos tipos de biomassa podem ser convertidos em combustíveis e produtos químicos, como por exemplo, madeira, culturas agrícolas, dejetos animais, resíduos de madeira, resíduos agrícolas, resíduos de processamento de alimentos, dentre outros. A madeira em si pode contribuir para a produção de 40 a 115 *eletrojoules* (EJ) de energia por ano (Parikka, 2004; Berndes et al., 2003).

Plantações de culturas específicas para a produção de energia podem gerar de 120 a 180 EJ por ano, porém existe a preocupação de que este fim seria um “desperdício” podendo provocar a falta de alimento no mundo, já que a cultura, em vez de ser utilizada para a alimentação, seria utilizada para a produção de energia. Como alternativa, pode-se utilizar os resíduos agrícolas e florestais que, juntos, podem contribuir para a geração de até mais que 270 EJ por ano (Berndes, 2003; Yamamoto et al., 1999).

Dentre os vários tipos de biocombustíveis destaca-se o biodiesel, produzido por meio da reação de transesterificação a partir da maioria dos óleos animais e vegetais, sendo que os últimos são fontes mais rentáveis para sua produção. Os óleos mais utilizados são os comestíveis, como o de soja (*Glycine max*), mamona (*Ricinus communis*), colza (*Brassica napus*) e palma (*Elaeis guineensis*) (Canoira et al., 2006).

As algas que crescem em lixo também estão sendo investigadas para a produção deste combustível (Xu et al., 2006). Há também outros óleos e gorduras, não comestíveis, que podem ser utilizados, porém, os processos para obtenção do biocombustível ainda são muito complexos (Canakci, Gerpen, 2001).

A reação de transesterificação utiliza catalisadores básicos, geralmente hidróxido de sódio ou de potássio, e alcoóis como metanol ou etanol e gera como subproduto a glicerina, matéria-prima do carbonato de glicerila, cuja produção e aplicação serão discutidas posteriormente.

Porém, estes catalisadores ficam como resíduos na glicerina, (sais inorgânicos) então, para contornar este inconveniente, há estudos que visam à aplicação de catalisadores sólidos, permitindo, assim, a obtenção de glicerina mais pura.

A Axens, empresa multinacional fornecedora de tecnologias, catalisadores, produtos adsorventes, além de prestar serviços de consultoria e treinamento na área petroquímica, desenvolveu um processo que utiliza catalisadores enzimáticos imobilizados, que fazem do processo algo mais ambientalmente benéfico, e permitem a obtenção de glicerina mais pura, porém é custoso devido aos altos preços dos catalisadores (Marchetti et al., 2007; Royon et al., 2007; Fuduka, 2001). Há também

estudos acerca da obtenção de biodiesel por meio da hidrogenação catalítica dos óleos vegetais no lugar da transesterificação (Kalnes et al., 2007).

O biodiesel é bastante difundido na Europa, onde muitos carros de passeio possuem o motor movido a diesel. Nos últimos anos, a produção deste combustível tem dobrado a cada ano e em 2007, sua produção alcançou o patamar de 10 bilhões de litros.

No Brasil, estima-se uma demanda de 2771 toneladas de biodiesel para 2015, sendo que a partir de 2012, é obrigatória a mistura de 5% de biodiesel ao diesel comum, conforme mostra a Figura 1 (Queiroz, 2007):

Figura 1 - Estimativa da demanda de Biodiesel no Brasil até 2015 (Queiroz, 2007)

Vale ressaltar que, quando comparado ao bioetanol, o biodiesel é mais rentável, já que para a mesma quantidade de energia produzida por 1,0L de biodiesel são necessários 1,4 L de bioetanol. Além disso, sua utilização reduz a emissão de poluentes, exceto óxidos de nitrogênio, cuja emissão aumenta de 10 a 25%, quando comparada à do diesel comum (Swanson et al., 2007; Szybist et al., 2007).

Assim, tendo em vista o crescente mercado de biocombustíveis, em que o biodiesel é uma das principais alternativas, torna-se importante desenvolver novas aplicações para os derivados de glicerina, principal subproduto de sua fabricação. Isso porque se estima que em 2013 seja produzido um excedente de 150 mil ton/ano de glicerina (Mota, 2006), o que tornaria interessante sua aplicação na formulação de sabões, permitindo, assim, uma maior viabilidade na produção de biodiesel. E, com o aumento da produção de biodiesel, o preço da glicerina irá reduzir.

Isso porque, para cada 90 m³ de biodiesel produzidos a partir da transesterificação de óleos vegetais, são gerados em média 10 m³ de glicerina, o que

equivale a 10-12 % em peso (relação massa de glicerina/massa de biodiesel) (Mota, 2006).

A Procter & Gamble realizou uma projeção de produção de glicerina em 1,2 milhões de toneladas de glicerina para 2010, como mostra a Figura 2. E, ainda, projeções econômicas têm demonstrado que os custos líquidos de produção de B100 (biocombustível contendo 100% de biodiesel) podem ser reduzidos de US\$ 0,63 por litro para US\$ 0,35 por litro com agregação de valor da glicerina como subproduto (Tyson et al., 2004, Claude, 1999)

Figura 2 - Estimativa da produção global de glicerina até o ano de 2010 (Queiroz, 2007)

Tradicionalmente, a glicerina pode ser obtida como subproduto de quatro processos: manufatura de sabões, produção de ácidos graxos, produção de ésteres graxos e fermentação microbiana (como, por exemplo, no caso da fermentação de açúcares como frutose e glicose e também da conversão de lignocelulose em etanol) (Rogers et al., 2005, Gong et al., 2000, Morrinson, 2000). Ela pode ser também sintetizada a partir de óxido de propileno (Wang et al., 2001, Morrinson, 2000).

Por ser uma matéria-prima renovável e barata, processos de conversão para produtos úteis têm recebido uma grande atenção e, recentemente, vários exemplos têm sido citados como, por exemplo, a desidratação da glicerina para obtenção de acroleína induzida por ácido em água supercrítica (Ott et al., 2006), a oxidação da glicerina e dihidroxiacetona, assim como o ácido glicérico utilizando catalisadores de ouro suportados em carbono (Demirel et al., 2007), e produção de 1,3 – propanodiol por abordagem da engenharia metabólica.

Porém, embora muitos usos para a glicerina já tenham sido desenvolvidos, a maioria dos mercados destes produtos são pequenos e fragmentados. Mas o desenvolvimento do mercado de biodiesel pode ter um grande impacto (Herseczi et al., 2009). A Figura 3 mostra um esquema da produção de biodiesel, e a Figura 4 apresenta suas principais aplicações, em que se destaca a fabricação do carbonato de glicerila (Zhou et al., 2007):

Figura 3 - Esquema da produção de biodiesel, que possui como subproduto a glicerina (Herseczi et al., 2009)

Figura 4 - Principais aplicações da glicerina, em que se destaca a fabricação do carbonato de glicerila (Zhou et al., 2007)

2.1.1. Purificação da Glicerina

A glicerina resultante do processo de transesterificação dos óleos para produção de biodiesel tipicamente contém uma mistura de metanol/etanol, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, mono, bi e triglicerídeos que não reagiram, ésteres metílicos/etílicos e uma variedade de materiais orgânicos, dependendo do processo de produção (Yori et al., 2007, Chiu et al., 2005). Assim, uma glicerina com 50% de pureza possui baixo valor de venda, além de poder possuir metanol, que é tóxico.

No caso da rota metílica, os processos usuais de purificação envolvem neutralização e reciclo para remover o excesso de metanol, catalisador e sabão. Uma boa opção é a utilização de hidróxido de potássio como catalisador e ácido fosfórico para neutralização, formando, assim, o fosfato de potássio, que é utilizado como fertilizante (Zhou et al., 2007).

O metanol também pode ser removido por evaporação por *flash*. Nesta operação, a pureza da glicerina pode atingir patamares de 80-95% (Bournay et al., 2005). Mas a maioria da glicerina utilizada nos processos industriais tem no mínimo 97% de pureza, que é alcançada por destilação ou troca iônica (Van Gerpen, 2005). Entretanto, estes são caros e plantas pequenas de biodiesel normalmente acabam descartando a glicerina como rejeito. Há algumas alternativas, mas são necessários ainda mais estudos.

2.2. Fabricação de sabões, seus mecanismos de limpeza e características da pele humana

2.2.1. Reação de saponificação: obtenção de sabões

A reação de saponificação consiste na hidrólise alcalina de um éster proveniente de um ácido graxo que se encontra nos óleos e gorduras. Os produtos desta reação são: um sal, que é o sabão, e um tri álcool, que é o glicerol. O sal, por ser obtido a partir da reação de uma base forte (hidróxido) com um ácido fraco (ácido graxo), possui características básicas, o que dificulta sua atuação em meios muito ácidos. Para tal, é necessário o uso de detergentes, conforme será descrito mais adiante (Schmitt, 2001).

A reação de saponificação, apresentada na Figura 5, mostra a fórmula geral do sabão RCOO^-Na^+ , onde R é a cadeia carbônica proveniente do ácido graxo. (Schmitt, 2001; Solomons, 2002; Bittencourt-filha et al., 1999; Pavia et al., 1978):

Figura 5 - Reação de saponificação, que possui como produtos o tri álcool, que é o glicerol e um sal, que é o sabão

Os ácidos graxos são cadeias carbônicas não ramificadas, presentes na gordura animal e nos óleos vegetais, contendo geralmente de 12 a 20 carbonos, sempre em número par, e um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) em uma das extremidades. Podem ser saturados ou insaturados, sendo que o tipo de ligação entre os carbonos afeta o ponto de fusão destes ácidos graxos. A presença de ligações simples facilita o empacotamento das moléculas, aumentando, portanto seu ponto de fusão, o que torna os ácidos graxos sólidos, sendo então denominados gorduras. Já a presença de insaturações dificulta o empacotamento, aumentando o grau de linearidade das moléculas, o que torna os ácidos graxos líquidos, sendo então denominados óleos (Schmitt, 2001; Solomons, 2002).

Já os álcalis utilizados na fabricação dos sabões podem ser: hidróxido de sódio, formando sabões mais duros; hidróxido de potássio, formando sabões mais moles; hidróxido de etanolamina, formando sabões líquidos e pastosos; carbonato de sódio ou barrilha, utilizado em alguns processos industriais; hidróxido de amônio, formando normalmente sabões líquidos (Showell, 2005). Derivados de sais de lítio de ácidos graxos são adicionados a óleos minerais em formulações lubrificantes, para torná-los mais espessos e também podem ser utilizados na fabricação de graxas para motores, impedindo o acúmulo de resíduos de carvão e de produtos polimerizados (Amaral, Jaigobind, Jaisingh, 2007).

A obtenção destes álcalis foi um fator restritivo à produção de sabões na antiguidade, sendo que a primeira comercialização destes produtos deve ter ocorrido no Egito, pois havia bicarbonato de sódio incrustado nos lagos da região. Na Europa Central, eram utilizadas cinzas de madeira, a lixívia potássica, que possui grande porcentagem de carbonato de potássio. Já a lixívia de algas marinhas, presente no nordeste do Mediterrâneo é rica em carbonato de sódio. Já para a obtenção de hidróxido

de sódio, utiliza-se principalmente a eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio (Showell, 2005).

Como mencionado anteriormente, os sabões produzidos para este projeto terão como fonte de óleos vegetais o óleo de soja, rico em diversos tipos de ácidos graxos, e o óleo de mamona, constituído principalmente de ácido ricinoléico (Oliveira, Alves, 1999). As composições destes óleos bem como suas propriedades serão descritas mais adiante.

Vale ressaltar que as cadeias carbônicas dos ácidos graxos vegetais não possuem ramificações e nem grupamentos aromáticos, tornando-os resistentes à biodegradação, fator importante que também será descrito mais adiante (Santos et al., 2007).

A busca por recursos renováveis e biodegradáveis para os tensoativos comerciais centrou-se nas gorduras naturais como a fonte para grupos hidrofóbicos nos hidratos de carbono e aminoácidos naturais (das proteínas) para grupos hidrofílicos (Balan, 2006; Myers, 1992). Os principais grupos são: alquilpoliglucosídeos, biossurfactantes, aminas e amidas de ácidos graxos, glucamidas, lecininas, derivados de proteínas, saponinas, sorbitol e ésteres de sorbitano, ésteres de sacarose e sulfatos de alcoóis graxos naturais (Ribeiro, 2008; Nitschke, Pastore, 2002).

2.2.2. O sabão e os tensoativos: mecanismos de ação

O sabão (RCOO^-Na^+) é composto por uma cadeia apolar hidrofóbica (possui aversão pela água), e uma extremidade polar hidrófila (possui afinidade pela água), (Schmitt, 2001; Bittencourt-filha et al., 1999; Pavia et al., 1978). A esse comportamento misto dá-se o nome de caráter anfifílico (Santos et al., 2007).

Essa interação da extremidade polar da molécula de sabão com a água provoca uma redução da tensão superficial, daí a denominação dada aos sabões de tensoativos ou surfactantes (Santos et al., 2007; Bittencourt-filha et al., 1999; Guy, 1999; Pavia et al., 1978). Isso porque a tensão superficial é resultado da interação que as moléculas de água possuem entre si, ou seja, as denominadas forças intermoleculares. Assim, a dissolução do sabão na água provoca uma interação das moléculas do sabão as da água, reduzindo a atração que as moléculas de água possuem entre si e, portanto, reduzindo a tensão superficial (Bittencourt-filha et al., 1999; Pavia et al., 1978).

É importante ressaltar que existe uma diferença de nomenclatura entre sabões e detergentes, apesar de quimicamente ambos exercerem a função de limpeza. A principal diferença está na sua origem: enquanto os sabões originam de gordura vegetal e animal, os detergentes são tensoativos sintéticos. Além disso, os sabões são sólidos e os detergentes, líquidos (Santos et al., 2007).

Os tensoativos em geral são classificados de acordo com a natureza da região polar, podendo ser aniônicos, catiônicos ou não-iônicos. E, ainda, há uma classe especial de tensoativos, os anfóteros ou zwitteriônicos, que possuem comportamentos diferentes de acordo com o meio em que se encontram (Santos et al., 2007; Guy, 1999).

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 a 18 átomos de carbono e X é a região polar, que caracteriza o tipo de tensoativo, conforme descrito no parágrafo acima. De acordo com o efeito observado, os tensoativos são normalmente classificados em: emulgadores, dispersantes, umectantes, detergentes, antiespumantes, surfactantes, desengraxantes, lubrificantes, antiestáticos, amaciantes, espumantes, espalhantes, emolientes, penetrantes e solubilizantes (Ribeiro, 2008; Conde, 2003; Schmitt, 2001). A seguir, serão brevemente descritas as principais funções e aplicações dos tensoativos classificados quanto à região polar.

Os tensoativos aniônicos, possuem em geral a fórmula R_nX-Y^+ , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura aniônica (região polar com carga negativa) e Y é um contra íon. Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Santos et al., 2007; Geer et al., 1971). Como exemplos têm-se os tensoativos derivados de ácidos graxos e óleos vegetais, objetos deste estudo, utilizados no processo de saponificação com álcalis, geralmente com o hidróxido de sódio. Estes ácidos graxos e óleos também podem ser sulfatados por meio da reação com ácido sulfúrico, e como exemplo, pode-se citar o ácido dodecilbenzeno sulfônico, que, quando neutralizado com hidróxido de sódio ou outro álcali de sódio, forma o dedecilbenzenosulfato de sódio (DDBS), um dos tensoativos mais utilizados em lavagens domésticas de roupas e louças por apresentar baixo custo, alta estabilidade e grande formação de espuma (Santos et al., 2007; Ponzetto, Daltin, 2005). A principal aplicação desta classe de produtos visa, na maioria dos casos, à detergência, por isso são

normalmente encontrados em xampus, sabonetes líquidos, detergentes em pó, detergentes líquidos, dentre outros (Camacho, Matai, 2000). As principais características desta classe são a baixa resistência a eletrólitos e a dureza de água, além da baixa eficiência em meios ácidos, onde os grupos aniônicos são protonados e a capacidade de atuação do tensoativo é reduzida (Conde, 2003). Este tipo de tensoativos representa cerca de 70% do mercado mundial (Schmitt, 2001). Um tensoativo aniônico utilizado neste estudo para efeitos comparativos é o lauril sulfato de sódio (LSS), em que a parte lipofílica é geralmente formada por uma cadeia carbônica de 12 a 14 átomos e a parte hidrofílica é formada pelo grupo sulfato.

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica (região polar com carga positiva) e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Balan, 2006). No entanto, a maior parte dos tensoativos catiônicos comercialmente disponíveis são baseados no nitrogênio quaternário obtido a partir de aminas primárias ou secundárias, por meio da reação de aminólise de ácidos ou álcoois graxos e posterior reação de quaternização (Ponzetto, Daltin, 2005). É importante ressaltar que, nestas moléculas, a exemplo, uma molécula do sal de uma amina graxa, o nitrogênio quaternizado, presente na parte polar da molécula, por ser mais eletronegativo que o carbono, atrai parcialmente os elétrons envolvidos nesta ligação, o que atenua parcialmente a polaridade da região polar do tensoativo. Esta polaridade atenuada reduz a solubilidade e, água dos tensoativos catiônicos quando comparados aos aniônicos. Os tensoativos catiônicos quaternários de amônio são muito utilizados como amaciantes, emulsionantes e, em alguns casos, apresenta características bactericidas, atuando como conservantes (Ponzetto, Daltin, 2005; Balan, 2006; Saunders, 1966). Eles representam apenas cerca de 5 % do mercado mundial (Schmitt, 2001).

Os anfóteros ou zwitteriônicos incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Sua carga depende o pH do meio (comportam-se como catiônicos para baixos valores de pH e aniônicos para altos valores de pH) e são produtos mais suaves, sendo aplicados normalmente em produtos de limpeza pessoa e doméstica e cosmético (Kurz, 1962). A lecitina é um exemplo de tensoativo anfotérico natural. Estes compostos possuem um mínimo de atividade superficial no ponto isoelétrico, pH no qual a carga total da molécula é zero. Ao

contrário de muitos outros tensoativos, estes materiais apresentam a vantagem de serem não corrosivos aos metais em soluções diluídas (Camacho, Matai, 2000; Myers, 1992).

Já os não-iônicos não fornecem íons em solução (não há cargas verdadeiras, mas apenas a concentração de cargas devido às ligações polares das moléculas) aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença de grupamentos funcionais em sua molécula que possuem forte afinidade pela água. Como exemplo tem-se os derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (Camacho, Matai, 2000; Myers, 1992; Fendler, et al., 1972). As principais características desta classe são a elevada resistência a eletrólitos, à dureza de água, conforme será descrito posteriormente, compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, baixos poderes de detergência e espuma e bom desempenho em ampla faixa de pH, quer em meio ácido ou alcalino. Esta é a classe de tensoativos mais numerosa em termos de variedades de moléculas e são utilizados principalmente como agentes emulsionantes (Conde 2003).

Para explicar melhor o que ocorre com esta classe de tensoativos, tem-se como exemplo o álcool dodecílico reagindo com óxido de eteno, gerando o álcool dodecílico etoxilado com um óxido de eteno. Como na extremidade desta molécula tem-se um grupo hidroxila, que possui um hidrogênio ácido, pode-se reagir esta molécula com uma nova molécula de óxido de eteno, e assim por diante, formando um polímero. Na cadeia da molécula formada existem vários átomos de oxigênio com carga parcial negativa e, quanto mais átomos de oxigênio existirem, maior a característica polar da molécula de tensoativo, aumentando, assim, sua solubilidade em água, que depende das forças de substituição de dipolo forte, entre as moléculas de água, por novas forças de dipolo forte formada pelos átomos de oxigênio da cadeia polimérica de óxido de eteno do tensoativo e as moléculas de água vizinhas. Quanto maior o número de moléculas de óxido de eteno polimerizadas no tensoativo, maior o número de forças de dipolo forte que auxiliam na sua solubilização em água (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003).

Normalmente, tensoativos aniônicos e catiônicos não podem ser misturados em uma mesma solução devido ao risco de se neutralizarem e formarem um composto insolúvel em água, que se precipitaria na solução durante sua aplicação. Os tensoativos não-iônicos, por não apresentarem carga verdadeira, geralmente não reagem com os

tensoativos aniônicos ou catiônicos, podendo ser misturados com estes (Ponzeto, Daltin, 2005).

Quando uma molécula tensoativa é adicionada à água, a parte polar (hidrofílica) da mesma auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui sua solubilidade. Caso a parte hidrofílica seja suficientemente polar para solubilizar a parte apolar, a solução será estável, mas continuará existindo uma tensão entre a estabilidade provida pela parte hidrofílica e a instabilidade gerada pela parte hidrofóbica (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003; Hinze, 1979).

Da mesma forma, quando esta molécula é adicionada a uma fase orgânica como um óleo, por exemplo, ocorre o inverso, existindo também uma tensão. Assim, um tensoativo nunca apresentará estabilidade total em solução, independente do meio ser polar ou apolar (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003; Hinze, 1979).

Adicionando-se tensoativo em uma solução, ele tende a se estabilizar nas superfícies líquido-ar e líquido-sólido, reduzindo, assim, a atração entre as moléculas do solvente. Este fenômeno é o responsável pela redução da tensão superficial, como já foi descrito (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003; Hinze, 1979).

À medida que é adicionado mais tensoativo ao sistema, ocupa-se o espaço disponível na superfície e as moléculas migram para o seio da solução, aumentando a probabilidade de choque entre elas. Assim, formam-se agregados moleculares, com dimensões coloidais, possuindo regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, formadas espontaneamente, a partir de certa concentração (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003).

Este tipo de estrutura é denominado de micela e a concentração mínima necessária à sua formação é denominada concentração micelar crítica (CMC), uma característica físico-química, sendo que abaixo dela, o tensoativo está presente principalmente na forma de monômeros. É importante ressaltar que, quando se atinge a CMC, não é mais observada a redução da tensão superficial (Conde, 2003).

Este processo de formação de micelas é denominado emulsificação. Emulsão é a dispersão coloidal de um líquido em outro, geralmente estabilizada por um terceiro componente, tensoativo (emulsificante), que se localiza na interface entre as duas fases líquidas (Ponzeto, Daltin, 2005; Conde, 2003).

Os sabões e detergentes atuam como emulsificantes ou emulsionantes, pois formam micelas, dispersando as gorduras e os óleos na água. A diferença entre eles está na cadeia química (Hinze, 1979).

Cada micela é composta por um número de moléculas de tensoativo, denominado número de agregação, que normalmente rege a estrutura e o tamanho micelar (Hinze, 1979). A estrutura da micela normal ou direta caracteriza-se pelo grupo hidrofílico direcionado para a fase aquosa, formando uma superfície polar, enquanto a cadeia linear (hidrofóbica) fica em sentido oposto, formando um núcleo central apolar (Rossi et al., 2006; Conde, 2003; Schmitt, 2001).

Na presença de solventes não-polares, formam-se as micelas “invertidas” ou “reversas” (Pilpel, 1963). Neste sistema, a região hidrofílica fica voltada para o centro, enquanto a parte hidrofóbica fica em contato com o solvente. A Figura 6 representa esquematicamente os dois tipos de micelas (Rossi et al., 2006) :

Figura 6 - Representação esquemática dos tipos de micelas, sendo que: a micela direta ou normal é formada em solventes polares, como a água e possui o grupo hidrofílico voltado para a fase externa, formando uma superfície polar, enquanto a cadeia hidrofóbica linear fica em sentido oposto, formando um núcleo central apolar; a micela inversa ou invertida é formada na presença de solventes apolares e a região hidrofílica fica voltada para o centro enquanto a parte hidrofóbica fica em contato com o solvente (Rossi et al., 2006)

O efeito da detergentência dá-se por meio da atuação das micelas. Em um sistema onde se busque a limpeza, focando no exemplo dos sabões, utiliza-se água como solvente. As sujidades polares são removidas facilmente pela água pura, porém, as apolares como óleos, gorduras e ceras, por exemplo, não o são. Torna-se necessário, pois, proporcionar a limpeza de compostos apolares utilizando-se água (Rossi et al., 2006; Conde, 2003).

Um tensoativo, dada sua característica mista, é capaz de proporcionar adequada mistura entre estas substâncias apolares e água, isso porque a parte hidrofóbica liga-se ao óleo, enquanto a hidrofílica fica voltada para a água. Isso faz com que cada gotícula apolar seja envolvida por micelas, conforme mostrado na Figura 6 acima (Rossi et al., 2006; Showell, 2005; Conde, 2003; Schmitt, 2001).

No momento em que todas as superfícies forem ocupadas por moléculas de tensoativo, caso ainda existam micelas em solução, haverá uma tendência de estas procurarem se posicionar nas superfícies, gerando o efeito de cunha, que consiste na tentativa de aumentar a área superficial para que todas as moléculas de tensoativo estabilizem-se. Assim, a sujidade oleosa é expulsa da superfície em que se encontra pelo efeito de cunha, pois isto aumenta a superfície de estabilização de moléculas de tensoativo disponíveis (Hinze, 1979, Pilpel, 1963).

Este efeito é ampliado pela agitação ou atrito da superfície. O aquecimento também auxilia na remoção da sujidade, pois ele reduz a viscosidade da sujidade líquida ou torna líquida uma sujidade gordurosa (Showell, 2005).

Como o resultado final do efeito da detergência é a formação de uma emulsão de sujidade oleosa em água ou de uma dispersa em água, caso a sujidade seja um pó, a estabilização da emulsão em água até o momento do enxágüe é importante para uma boa detergência (Showell, 2005; Conde, 2003).

Caso a emulsão não seja estável, ocorre a redeposição da sujidade. Para que isto não ocorra, o tensoativo utilizado deve ser capaz de estabilizar a micela de sujidade e de adsorver-se na superfície que foi limpa. Esta adsorção garante que haverá repulsão entre as micelas e a superfície limpa de forma que esta não se adira novamente a ela. A Figura 7 representa esquematicamente a relação entre as moléculas de tensoativo e a tensão superficial (Conde, 2003):

Figura 7 - Representação esquemática da distribuição das moléculas de tensoativo em solução aquosa e sua relação com a tensão superficial, sendo que: (a) molécula de tensoativo, (b) moléculas em solução aquosa e (c) gráfico da tensão superficial *versus* logaritmo da concentração de tensoativo (Conde, 2003)

Por meio desta Figura, pode-se perceber que a adição de moléculas de tensoativo à água tende a saturar todas as interfaces (situações B e C), de modo que a partir de uma determinada concentração, a CMC, ocorre a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). Note que, à medida que é adicionado tensoativo, a tensão superficial é

reduzida, até o momento em que permanece constante o que ocorre quando é atingida a concentração micelar crítica, conforme já explicado (Rossi et al., 2006; Conde, 2003).

Entretanto, a presença de íons de cálcio, magnésio e ferro, que são característicos da água dura, dificulta a solubilização do sabão. Isso porque ocorre a formação de um complexo entre o sabão e esses íons. Este complexo é formado pela substituição dos íons sódio ou potássio presentes na molécula do sabão, pelos íons cálcio ou magnésio, provenientes da água dura (Conde, 2003; Allinger, 1978).

Forma-se então, um sal insolúvel, que precipita, reduzindo consequentemente, o poder de limpeza (Conde, 2003; Bittencourt-filha et al., 1999; Allinger, 1978).

Os tensoativos não-iônicos, por não possuírem carga elétrica, são resistentes à desativação pela água com alto conteúdo mineral (água dura), e por isso, são os mais eficientes na remoção de sujidades. Os sais formados não são completamente insolúveis, o que permite a permanência do tensoativo em solução (Rossi et al., 2006; Bittencourt-filha et al., 1999).

Um fenômeno associado aos tensoativos não-iônicos ou anfóteros é o Ponto Nuvem (Laespada, Pavón, Cordero, 1993; Pinto, Cordero, Pavón, 1992; Saitoh, Hinze, 1991), que ocorre quando estes tensoativos em quantidades acima da CMC e aquecidos a uma determinada temperatura, separam-se em duas fases isotrópicas (a solução começa subitamente a ficar turva, devido ao decréscimo de solubilidade do tensoativo em água). Esta separação de fases parece estar associada à existência de micelas compostas por grandes agregados moleculares em solução. Uma outra possibilidade da ocorrência do fenômeno Ponto Nuvem se relaciona com o emprego de tensoativos aniônicos quando a concentração ácida do meio é elevada (Garret et al., 2008; Silva et al., 2000). Como ocorre a separação de fases no Ponto Nuvem, este pode ser empregado para a extração e pré-concentração de metais, já que duas fases são formadas neste processo: uma delas aquosa e contendo uma pequena quantidade de tensoativo (abaixo da CMC), denominada fase pobre e, a outra, extremamente concentrada em tensoativo e contendo os componentes extraídos da solução (denominada fase rica) (Laespada, Pavón, Cordero, 1993).

2.2.3. A função da espuma

A formação de espuma é outro efeito subsequente da estabilização das emulsões pela migração do tensoativo da estrutura das micelas pelas novas superfícies criadas. Quando uma solução de tensoativo que se encontra acima de sua concentração micelar crítica é agitada, pequenas bolhas de ar podem entrar na solução. Estas bolhas formam novas superfícies água-ar, muito semelhante ao processo de formação de uma emulsão óleo em água. Como a densidade do ar é bem inferior à do líquido, as bolhas se direcionam para cima, forçando a superfície água-ar para cima (Showell, 2005; Wolf et al., 2001).

A estabilidade de uma espuma depende o tipo de tensoativo. Os melhores para a formação de uma espuma rica e estável são os aniônicos, especialmente os sulfatados, que possuem alta polaridade negativa devido ao grupo sulfato, que atraem as moléculas de água, que também é polar, formando uma camada de solvatação. O tensoativo sulfatado ocupa, então, a interface água-ar da camada de água em uma bolha de espuma, reduzindo, assim, a velocidade de escorrimento da água que diminuiria a espessura do filme da bolha e, conseqüentemente, sua resistência (Peruzzo, 2000; Hinze, 1979).

Muitas vezes as indústrias de produção de sabões podem adicionar espessantes ao produto final. Essas substâncias reduzem mais ainda a tensão superficial produzida pelo sabão, aumentando, com isso, a produção de espuma. O contrário também é verificado, certos sabões recebem uma carga de aditivos que reduzem seu poder espumante (sabões em pó para máquinas de lavar roupa, por exemplo) (Peruzzo, 2000; Hinze, 1979).

No mercado há também tensoativos com baixa formação de espuma. São não iônicos e suas moléculas quebram a espuma no momento em que a bolha atinge a superfície. Apenas algumas moléculas de água são solvatadas. A fim de reduzir esse efeito, adiciona-se óxido de propeno ou eteno, pois os átomos de carbono impedem estericamente a localização das moléculas de água nas vizinhanças do tensoativo (Peruzzo, 2000; Hinze, 1979).

É importante ressaltar que o poder espumante de um sabão está diretamente ligado com o efeito detergente, mas nem sempre a espuma é sinal de limpeza, como muitos consumidores crêem. A espuma é um fator estético do produto, pois, conforme

já descrito, constitui um sistema coloidal de bolhas de gases muito pequenas dispersas em um meio líquido (Showell, 2005).

No entanto, para uso industrial, em que estão presentes condições como forte agitação, turbulência e jatos de alta pressão, a formação de espuma pode reduzir a detergentia, pois causam cavitações nos sistemas de bombeamento. Nas máquinas de lavagem a espuma também é indesejável, então a eles são adicionados antiespumantes (Showell, 2005; Peruzzo, 2000; Hinze, 1979).

Por ser fator importante, existem diversos métodos para medir a estabilidade das espumas, podendo ser realizados em condições estáticas ou dinâmicas. Os mais utilizados são em condições dinâmicas, nos quais são avaliados os volumes de espuma e velocidade de drenagem da mesma. Os principais métodos são os de Bartsch, Ross Mile e Bikerman. O primeiro método consiste em agitar manualmente uma proveta diversas vezes e de forma padronizada, anotando a variação de volume de espuma com o decorrer do tempo. Já o método de Ross Miles requer um tubo cilíndrico graduado acoplado a uma bomba que faz com que o líquido circule e caia na superfície do líquido formador de espuma com determinadas velocidade, vazão e altura, medindo-se a velocidade com que a espuma é gerada e a velocidade de quebra e drenagem da espuma depois de cessada a agitação. Por fim, o último método consiste em uma coluna cilíndrica cuja base é composta por uma placa porosa e por uma entrada de ar, de forma que, com o auxílio de uma bomba, o líquido passe pela placa e cause uma aeração uniforme no líquido formador de espuma. Medem-se os mesmos parâmetros que no método anterior (Garrett, 1993; Shaw, 1975) Neste estudo, foi utilizado o primeiro método, no entanto, em vez de agitação manual, optou-se por uma agitação mecânica, conforme será descrito no item *materiais, equipamentos e métodos*.

2.2.4. pH dos sabonetes

Produtos que apresentam índice igual a 7,0 são considerados neutros; os que apresentam índice inferior são ácidos e, acima desse índice, alcalinos. Como mencionado, o pH da camada protetora natural da pele é ácido, então a utilização de produtos excessivamente básicos afeta essa camada, predispondo o organismo ao aparecimento de irritações e infecções cutâneas (Wolf et al., 2001).

Os sabonetes em barra possuem um pH na faixa de 8,0 a 9,5, ou seja, são alcalinos, e isso poderia levar a um maior potencial irritativo para a pele. Já os líquidos, por serem compostos por tensoativos sintéticos, possuem pH mais próximo da neutralidade, podendo variar do pH mais ácido, 5,5 a 6,0 até o ligeiramente alcalino, por volta de 7,5 a 8,0 (Wolf et al., 2001; Kortling et al., 1991).

Entretanto, não é somente o valor do pH do sabonete que o torna ou não mais adequado ao uso humano. Devem-se levar em conta outras substâncias presentes em sua formulação, como a presença dos alquil-sulfatos (classe à qual pertencem o lauril éter sulfato de sódio e o lauril sulfato de sódio), presentes nos sabonetes líquidos e que podem ser irritantes à pele. E, ainda, a presença de substâncias emolientes, umectantes, óleos vegetais também influencia a escolha (Showell, 2005; Wolf et al., 2001; Effendy, Maibach, 1996).

2.2.5. Biodegradabilidade dos sabões

O sabão, dada sua origem animal ou vegetal, é um produto totalmente biodegradável, geralmente decomposto por bactérias aeróbias, que o utilizam como substrato, decompondo-o em um curto espaço de tempo. Este tempo de degradação é de aproximadamente 24 horas, sendo reduzido quando as cadeias do sabão possuem ramificações. E ainda, os aditivos adicionados à composição dos sabões normalmente são biodegradáveis (Showell, 2005; Nitschke, 2002; Borsato et al., 1999).

Porém, quando os sabões são despejados no meio ambiente, principalmente rios e lagos, juntamente com as sujidades orgânicas, ocorre a decomposição da matéria por microrganismos patológicos ou não. Este processo é denominado eutrofização (Barbosa, Silva, 1995).

Assim, quanto maior a quantidade de despejo, maior será a proliferação bacteriana, até que se atinge um ponto em que todo o oxigênio dissolvido na água é consumido, levando à morte dos microrganismos aeróbios. A partir deste momento, ocorre degradação pelos organismos anaeróbios, que gera como produtos metabólicos metano, ácido sulfídrico e amônia, prejudiciais ao meio ambiente (Bittencourt-filha et al., 1999; Barbosa, Silva, 1995).

O despejo de detergentes produz efeitos ainda mais nocivos, pois além do processo de eutrofização, ocorre intensa formação de espuma, que cobre a superfície, impedindo a dissolução de oxigênio e a penetração de raios solares principalmente em corpos hídricos onde não há muita movimentação da água. Isso leva à morte de plantas, peixes e outros organismos aquáticos (Barbosa, Silva, 1995).

Com o intuito de minimizar os prejuízos causados pelo despejo de detergentes, faz-se um tratamento aeróbio do esgoto, permitindo uma maior biodegradabilidade dos aditivos presentes (Barbosa, Silva, 1995).

2.2.6. A Pele

A pele é o maior órgão do corpo humano e sua função principal é a proteção do organismo das ameaças externas como a abrasão e a luz solar. No entanto, ela apresenta outras funções importantes, tais como: a regulação da temperatura, protegendo contra a desidratação; a constituição do sentido do tato, or meio de suas terminações nervosas; a produção da vitamina D e a proteção imunológica (Dubus, Vergier, 2000).

O mecanismo de proteção é natural, sendo regulado pela secreção de soluções ácidas, que mantêm o pH da pele (pH fisiológico), ácido. Este varia entre 4,5 e 6,5 dependendo da área do organismo, do sexo e do tipo de pele de cada indivíduo. O pH está diretamente relacionado à composição da camada existente sobre a epiderme, formada pelo sebo produzido pelas glândulas sebáceas e sebáceas. A função deste manto é evitar a evaporação excessiva da pele, protegendo-a contra agressões de agentes externos e bacteriológicos (Nix, 2000; Schmid, Korting, 1995).

Dentro da estrutura da pele, a água fornece elasticidade, força de tensão, característica de barreira e influência na aparência da pele, por isso torna-se importante estudar produtos que promovam a retenção de água. Assim, introduz-se o próximo tópico desta revisão bibliográfica: *propriedades cosméticas envolvendo sabonetes*.

2.3. Propriedades cosméticas envolvendo sabonetes

À base dos sabonetes em barra ou líquidos são adicionados perfumes, conservantes, opacificantes, emolientes, etc., conforme a característica desejada para o produto (Shreve, Brink, 1977).

A seguir serão apresentadas as principais características desejadas e avaliadas para os produtos cosméticos em geral:

2.3.1. Emoliência

A emoliência é um mecanismo temporário de preenchimento dos espaços entre as escamas do estrato córneo com gotículas de óleo. Ela está relacionada com características como o espalhamento, a absorção e a sensação lubrificante na pele, já que os emolientes ou componentes oleosos são substâncias capazes de formar uma película sobre a epiderme, mantendo a água nos poros, tornando a pele mais macia e flexível (Brandão, 2000; Berdick, 1972; Hamilton, 1971).

Os emolientes podem ser classificados quanto às propriedades físico-químicas (ponto de fusão, ponto de turvação, viscosidade, poder dissolvente, polaridade, estabilidade à hidrólise ácida ou alcalina) e quanto às propriedades de aplicação sobre a pele (grau de espalhamento, grau de absorção/penetração, tato oleoso ou seco, compatibilidade dermatológica, baixa toxicidade). Contudo, a melhor a classificação para o efeito emoliente é segundo a estrutura química (Brandão, 2000; Hernandez, Mercier-Fresnel, 1999; DeNavarre, 1978; Berdick, 1972).

Escolhe-se, assim, a substância que conferir propriedades adequadas a cada tipo de aplicação do produto final.

2.3.2. Consistência e espessamento

É uma propriedade físico-química, relacionada com a viscosidade do produto, ou seja, com as propriedades reológicas do sistema. Para o consumidor, um produto consistente ou espesso está relacionado com o rendimento, tendo, assim, preferência no mercado.

O espessamento depende diretamente da estrutura dos tensoativos envolvidos, da formulação e da sua interação com o eletrólito e a água. Os produtos que reduzem a solubilidade das micelas funcionam como espessantes, enquanto aqueles que aumentam sua solubilidade reduzem a viscosidade do sistema e atuam como hidrótopos (Ribeiro, 2008).

O uso de eletrólitos (cloreto de sódio, cloreto de amônio, sulfato de sódio) para espessar xampus aniônicos é o recurso mais barato e eficiente. Acrescentando quantidades crescentes de eletrólitos, a viscosidade aumenta até um máximo para determinada concentração de tensoativo, e depois começa a decrescer, perdendo sua reserva de viscosidade (curva de sal) (Brandão, 2000; Hernandez, Mercier-Fresnel, 1999).

Quando a adição de sal não for suficiente para atingir o espessamento desejado, podem-se usar derivados de gomas naturais, como hidroxietilcelulose, ou copolímeros carboxivinílicos ou ésteres de polietilenoglicol (Wade, 1994).

No caso dos condicionadores, pode-se pensar em espessar a fase oleosa ou a fase aquosa. Preferencialmente, espessa-se a fase oleosa. Os ingredientes mais utilizados são: álcool cetosteárilico, monoestearato de glicerila, estearato de dietilenoglicol e lanolina (Sanctis, 2001). Estes são bastante tolerantes em amplas faixas de pH e possuem propriedades emolientes. Para espessar a fase aquosa, pode-se utilizar hidroxietilcelulose ou hidroxipropilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose, em pequenas quantidades (Brandão, 2000; Hernandez, Mercier-Fresnel, 1999). A hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose são derivados não iônicos (grupos hidróxi), compatíveis com tensoativos catiônicos, de aparência sólida, devendo ser dispersados e hidratados em água para conferir espessamento. São solúveis em água fria ou álcool e insolúvel em água quente acima de 70°C e em solventes orgânicos e conferem géis transparentes. No entanto, meios fortemente alcalinos ou com eletrólitos

reduzem a capacidade de espessamento. Estes espessantes poliméricos auxiliam a estabilização das emulsões óleo em água, aumentando a viscosidade da fase contínua.

As fragrâncias por possuírem solventes, devem ser usadas com cautela, pois podem diminuir a viscosidade do sistema (Wade, 1994).

2.3.3. Irritabilidade da pele

A pele é o órgão do ser humano mais exposto aos produtos cosméticos, sendo que sua interação pode ser benéfica ou nociva. Conforme já descrito, deve-se atentar ao pH do produto para que este não cause prejuízos à epiderme. Além do valor do pH, outros fatores como a remoção de lipídeos da pele, a perda de materiais higroscópicos que ocorrem naturalmente no estrato córneo, adsorção, dentre outros, influenciam a irritação (Sanctis, 2001). É importante, pois, conduzir avaliações do potencial irritante, estudando os tipos de manifestações apresentadas quando determinado cosmético é aplicado. Alguns produtos merecem um cuidado especial, tais como xampus para cabelos secos, anticaspa e ant queda, bem como produtos de linha infantil (Marzulli, Howard, 1996).

E ainda, a utilização de detergentes para limpeza do corpo não é aconselhada, pois estes retiram inclusive a gordura natural corporal, como já citado, causando ressecamento da pele e maior suscetibilidade a irritações (Hernandez, Mercier-Fresnel, 1999; Rebelo, 1993). Muitas vezes, a irritação provém do uso contínuo do detergente, podendo ser adicionados agentes protetores como as alcalonamidas, betaínas e estearatos de mono ou dietilenoglicol (Sanctis, 2001)

No Brasil, de acordo com a lei n.6360 de setembro de 1976 e do Decreto n.79.094 de 5 de janeiro de 1977, que a regulamenta, o Ministério da Saúde tem a responsabilidade de legislar e fiscalizar a produção de cosméticos, de modo a garantir que apenas produtos com qualidade, segurança e eficácia sejam disponibilizados ao consumo. Desta maneira, obriga o registro de produtos cosméticos antes de sua comercialização (Brasil, 1977).

Apesar das regulamentações e classificações dos produtos cosméticos por parte dos órgãos fiscalizadores, alguns autores apresentam relatos de formulações que resultam em processos irritativos e dermatites de contato. E, ainda, alegam que apesar

de a rotulagem de alguns produtos apresentar expressões como “hipoalergênico”, “dermatologicamente testado”, “não irritante”, dentre outras, muitas vezes este fato não pode ser comprovado (Draelos, 2001; Wolf et al., 2001).

Desta forma, é importante realizar testes *in vivo* e/ou *in vitro* que possam avaliar quantitativamente e qualitativamente os efeitos dos produtos sobre a pele. Este, no entanto, não é o escopo do trabalho e será proposto para estudos futuros.

Conforme já citado, os tensoativos não-iônicos, classe na qual está o carbonato de glicerila, possuem baixo poder detergente e baixa irritabilidade à pele e aos olhos, sendo interessante o estudo de suas aplicações para produtos de uso doméstico, como xampus, detergentes, sabonetes, dentre outros (Draelos, 2001).

2.3.4. Características organolépticas

São as características relacionadas aos sentidos, tais como odores, cor e aparência e constituem decisão importante pelo consumidor. Para modificá-las, ao produto são adicionadas fragrâncias, agentes opacificantes, perolantes e corantes (Draelos, 2001).

2.4. Os óleos vegetais, aditivos e suas propriedades

A seguir serão apresentadas algumas substâncias que conferem importantes propriedades aos sabonetes e que foram adicionadas aos sabões líquidos preparados no experimento (carbonato de glicerila, cloreto de sódio, corantes e essências), além de um resumo sobre os óleos utilizados e suas propriedades cosméticas:

2.4.1. Os óleos vegetais: soja e mamona

Os óleos vegetais constituem uma classe de emolientes cuja composição é bastante semelhante à da pele, proporcionando maior compatibilidade. São ingredientes que realçam os benefícios de qualquer produto para o cuidado da pele e do cabelo (Hamilton, 1971; Berdick, 1972).

Devido à sua composição natural antioxidante, ácidos graxos polinsaturados, inclusive os essenciais, e fração insaponificável, bloqueiam a peroxidação da camada lipídica, evitando a produção de radicais livres (Hamilton, 1971; Berdick, 1972).

Por outro lado, as duplas ligações (insaturações) conferem ao óleo uma maior suscetibilidade à oxidação, rancificando-se. Por isso, essas matérias-primas já são comercializadas com adição de antioxidantes, como por exemplo, o di-terc-butil metilfenol, (Butylated hydroxytoluene, BHT). Dependendo da concentração de uso na fórmula de um determinado cosmético, os fabricantes recomendam acrescentar uma pequena quantidade adicional de antioxidante, em torno de 0,05% (Hamilton, 1971; Berdick, 1972).

Neste estudo foram utilizados óleos de soja e mamona, cujas propriedades serão descritas a seguir.

Óleo de Soja

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycina máxima*). Seu emprego apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos graxos essenciais; formação de cristais grandes, que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado; alto índice de iodo, que permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas, e refino com baixas perdas (Pouzet, 1996).

Ele é composto por uma mistura de ácidos graxos. Dentre eles, destacam-se os ácidos linoléico (54,5%), oléico (22,3%), palmítico (10,5%), linolênico (8,3%) e esteárico (3,2%), sendo as porcentagens em massa (Pouzet, 1996). Na formulação de sabões, ele tem também a função de promover a emoliência, conforme descrito no item anterior.

Óleo de Mamona

A mamoneira (*Ricinus communis*) é uma planta de origem tropical, resistente à seca e exigente em calor e luminosidade. É considerada uma oleaginosa de alto valor

econômico em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial (Shreve, Brink, 1977).

O fruto da mamona apresenta como principal produto o óleo, composto basicamente pelo ácido ricinoléico, que, além de purgativo, pode ser utilizado na fabricação de tintas, desinfetantes, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas, nylon e matéria plástica, na fabricação de biodiesel, como base na manufatura de cosméticos e de muitas drogas farmacêuticas, etc (Costa et al., 2004; Bittencourt-filha et al., 1999). Na formulação de sabões, assim como o óleo de soja e demais óleos vegetais, ele tem também a função de promover a emoliência, como já descrito.

2.4.2. Dietanolamina (DEA)

A dietanolamina de ácido graxo de coco é utilizada como espumante e espessante. Porém, a dietanolamina utilizada neste trabalho foi para neutralizar os ácidos graxos, formando sais de dietanolamina. Assim, ela possui propriedades semelhantes à dietanilamina de coco, como as já citadas e, assim como a primeira, possui função de estabilizante de espuma, sobre-engordurante e solubilizante de essências e óleos na formulação. Na presença de gorduras, a DEA torna a espuma mais estável, mais densa e com grande número de bolhas pequenas. Entretanto, o excesso de amida é desaconselhado, pois pode causar turvação do produto (Brandão, 2000; Hernandez, Mercier-Fresnel, 1999).

2.4.3. Cloreto de sódio, ácido cítrico, corantes e essências

O cloreto de sódio tem a função de espessante. Ele é adicionado em pequenas quantidades às formulações (geralmente de 0 a 5 % em massa) para aumentar a viscosidade do sistema a fim de se obter a consistência desejada. O ácido cítrico é utilizado para correções de pH. Já os corantes e essências possuem apelo estético,

contribuindo para as características olfativas e visuais, sendo adicionados ou não, de acordo com as características que satisfizerem o consumidor.

Neste trabalho, os agentes espessante e acidulante foram incorporados em algumas amostras, e as essências, obtidas no comércio (morango e tangerina) foram adicionadas somente em caráter experimental, sem que fossem realizadas análises sensoriais. Normalmente sua composição em massa é de 0,4 a 0,6 %. Os corantes não foram incorporados aos sabões por se acreditar não ser necessário e sua adição será proposta para estudos futuros.

2.4.4. Carbonato de glicerila

O carbonato é um interessante material na indústria química, com amplas aplicações, sendo que sua primeira patente data de 1957. É um líquido incolor e estável, tensoativo não-iônico, com propriedades anfóteras, sendo também utilizado como solvente para tintas de impressão e cosméticos, ingrediente na fabricação de resina e base para sabores e aromas.

Ele vem sendo estudado como componente de membranas de afinidade para gases, componente de espumas de poliuretano (Randall, DeVos, 1991), surfactante (Weuthen, Hees, 1995), solvente reativo não-volátil, material polimérico para a produção de policarbonatos e poliuretanos (Plasman, Caulier, Boulos, 2005).

Como reagente químico, o carbonato pode ser utilizado em reações com fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, formando ésteres e éteres a partir de suas reações esterificação e eterificação, respectivamente.

Dentre suas propriedades cosméticas, destacam-se a promoção de um toque seco na pele e a promoção de uma sensação sedosa e aveludada, devido a sua capacidade de deslizamento e seu brilho (Bell et al., 1957). A seguir, serão descritas algumas das aplicações mais usuais dos carbonatos, bem como sua síntese, com enfoque no carbonato de glicerila, objeto deste estudo.

2.4.4.1. Carbonato de glicerila como solvente

Solvente é um componente-chave para uma transformação química. Como meio reacional ele controla as interações entre os reagentes por meio da transferência de calor e forças intermoleculares e forma um escudo de solvatação ao redor do soluto. Sua interação com o soluto desempenha um papel fundamental para atingir a seletividade e conversão.

No entanto, a história tem revelado que as inovações em solventes devem ser analisadas criticamente. Atualmente, um novo solvente deve trazer não só vantagens à reação como também ser ambientalmente favorável, de acordo com os princípios da química verde (Schäffner et al., 2010).

Estes solventes são denominados “solventes verdes”, e como exemplo tem-se os líquidos iônicos, fluidos supercríticos, água, poliéteres e solventes fluoretados. Uma necessidade para que estes solventes sejam considerados “verdes” é ter volatilidade reduzida, menor geração de subprodutos tóxicos e menor geração de resíduos após a reação (Schäffner et al., 2010).

Entretanto, eles ainda são caros e raros e são apenas utilizados em indústrias farmacêuticas e de química fina (Behr, 2006; Adam, 2000). Deve-se ressaltar que o termo “verde” é utilizado para produtos que apresentam baixa toxicidade, baixa pressão de vapor ou biodegradabilidade (Jiao et al., 2002; Luo et al., 2001; Betzmeier, Knochel, 1999; Riess, Krafft, 1998). Ferramentas seguras ao meio ambiente e à saúde (Koller et al., 2002) e que tenham um determinado ciclo de vida (ISO 14040, 1997) têm sido estudadas nos últimos anos com o objetivo de buscar solventes alternativos.

Carbonatos orgânicos são uma boa alternativa. Essa classe de solventes é conhecida desde 1950. Em contraposição ao ácido carbônico, que possui um equilíbrio com a água liberando CO₂, eles são estáveis a condições ambientes, oferecendo diversas vantagens (Shaik, Sivaram, 1996).

Estão disponíveis em grandes quantidades e a preços baixos; como solventes polares possuem uma adequada faixa de temperatura para líquidos; apresentam baixa toxicidade ao meio ambiente e são biodegradáveis. Usualmente eles são aplicados para extrações e reações eletroquímicas, mas já há estudos para sua substituição aos solventes orgânicos voláteis. Até agora, seis carbonatos orgânicos já foram identificados

como solventes, dentre eles encontra-se o carbonato de glicerila, como mostra a Figura 8 (Schäffner et al., 2010) :

Figura 8 - Carbonatos orgânicos que foram identificados como solventes: (1) dimetil-carbonato, (2) dietil-carbonato, (3) carbonato de etileno (CE), (4) carbonato de propileno (CP), (5) carbonato de butileno (CB), (6) carbonato de glicerila (CG) (Schäffner et al., 2010)

2.4.4.2. Síntese de Carbonatos Orgânicos

Há basicamente duas rotas de síntese para obter carbonatos cíclicos e lineares. Deve-se notar que, apesar de eles serem considerados “solventes verdes”, sua rota não segue o mesmo caminho. As rotas industriais de produção de carbonatos lineares normalmente utilizam fosgênio como reagente de partida, enquanto os cíclicos utilizam carbonatos cíclicos, como o carbonato de etileno (CE) e propileno (CP) (Mouloungui et al., 1996), que normalmente são produzidos óxido de propileno ou etileno, pela reação do CO_2 com óxido de etileno ou propileno, em uma reação denominada carboxilação. Porém, tanto o fosgênio como os óxidos de etileno e propileno são considerados altamente tóxicos, sendo que os últimos são obtidos pela epoxidação da olefina correspondente (Aresta et al., 2003)

E ainda, do ponto de vista do rendimento e da seletividade, a formação dos epóxidos é uma reação limitante, enquanto a trans-esterificação e a carboxilação ocorrem com bom rendimento e boa seletividade.

Além disso, apesar de essas rotas utilizarem condições severas, além de obterem baixo rendimento, necessitam de uma neutralização, que utiliza ácidos minerais (sulfúrico, fosfórico, etc.) e também de uma etapa posterior de destilação para purificação do produto. A Figura 9 apresenta estas reações (Aresta et al., 2006) :

Figura 9 - A formação do epóxido (1a, 2a) é a etapa limitante do ponto de vista do rendimento e da seletividade, enquanto a transesterificação (1b) e a carboxilação (2b) possuem bom rendimento e boa seletividade (Aresta et al., 2006)

Melhores rendimentos para a obtenção de carbonatos cíclicos, categoria à qual se enquadra o carbonato de glicerila, foram obtidos por Mouloungui e colaboradores em 1996, na condução da transesterificação de carbonato de etileno com glicerina na presença de zeólita 13X como catalisador, com seletividade de 81% e 99% com destilação do carbonato de etileno, após 2 horas de reação.

Outra rota, a carboxilação do glicerol, utilizando compostos organo-estanho como catalisadores, foi estudada por Aresta e colaboradores (2006). O $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ foi o catalisador que apresentou maior atividade, sendo que a reação ocorreu à temperatura ambiente e com liberação de metanol, como mostra a Figura 10 (Aresta et al., 2006) :

Figura 10 - Mecanismo de reação da carboxilação da glicerina utilizando o $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ como catalisador que apresentou maior atividade. A reação foi conduzida à temperatura ambiente e ocorreu liberação de metanol na primeira etapa (Aresta et al., 2006)

Também foi sintetizado o carbonato a partir da reação de glicerina com dimetil carbonato em excesso (3:1), na presença de K_2CO_3 como catalisador, durante 3 horas, sob aquecimento de 73 a 75°C, com posterior destilação para purificação do produto. Rokicki e colaboradores, 2005, identificaram o carbonato e a evolução da reação por meio de espectroscopia no infravermelho, FTIR, obtendo elevado rendimento (97%). A destilação foi realizada para remoção de excesso de metanol e dimetilcarbonato, a 40°C sob pressão reduzida (0.5 mmHg). O catalisador foi removido por sua passagem através de uma resina de troca iônica (Amberlit IR 120).

Novas rotas sugerem a síntese direta a partir da reação de condensação de alcoóis com CO_2 , como mostram Sakakura e colaboradores (1999), porém, há produção de água. Para contornar este problema, Teles e colaboradores já haviam proposto (1994) a utilização de acetais, por exemplo, em CO_2 supercrítico. Na presença de catalisadores de estanho, essa rota utilizada para a obtenção de dimetilcarbonato obteve rendimentos de até 88%, com o reciclo da acetona (subproduto) para a regeneração de acetal.

A carboxilação oxidativa da glicerina com uma mistura gasosa de monóxido de carbono e oxigênio utilizando cloreto de cobre (II) como catalisador, alcançou a seletividade de 96%, como propuseram Teles e colaboradores (1994). Porém, utilizou-se 8 bar de pressão e 20 h de reação.

Já a síntese eletroquímica de dialquilcarbonatos com CO_2 e o álcool correspondente na presença de excesso de iodeto de metila ou etila como agente alquilante, proposta por Zhang e colaboradores (2008) obteve rendimentos acima de 74% para dimetilcarbonato e 67% para o dietilcarbonato.

Sínteses enzimáticas vêm ganhando espaço na Química Orgânica, devido às condições reacionais mais brandas e obtenção de altas seletividades. Além disso, reações enzimáticas permitem o trabalho em pH neutro ou próximo do neutro, e à temperatura ambiente, o que reduz a possibilidade de isomerização, racemização ou epimerização do produto. E, ainda, as enzimas são ótimos catalisadores, podendo aumentar a velocidade da reação em até 10^{12} . Finalmente, reações biocatalisadas são menos poluentes, menos perigosas e consomem menos energia quando comparadas às reações da química tradicional, afirmaram Carrea e Riva (2000).

Um grupo de pesquisadores, Kim e grupo (2007), estudou a síntese do carbonato a partir de lipases produzidas por alguns microrganismos, sendo que a enzima que apresentou atividade significativa foi a lipase B obtida pela levedura *Candida antarctica* (Novozym 435) imobilizada. É necessário, entretanto, que o carbonato

contenha grupos funcionais adicionais, como o carbonato de glicerila. É importante também que os reagentes: glicerol (1) e dimetilcarbonato (2) sejam adicionados em proporção equimolar para evitar a formação de 4-carbamoiloximetil-1,3-dioxolan-2-ona (5), como mostra a Figura 11 (Kim et al., 2007):

Figura 11 - Síntese de carbonato de glicerila (4) catalisada por lipase B, com liberação de 3 moles de metanol. Os demais componentes são: (1) glicerol, (2) dimetilcarbonato, (3) produto intermediário e (5) 4-carbamoiloximetil-1,3-dioxolan-2-ona (Kim et al., 2007)

Enantiômeros de carbonatos cíclicos em geral podem ser obtidos por meio de hidrólise estereoseletiva de misturas racêmicas mediada por enzimas, como demonstraram Pallavicini e colaboradores (1994) e Matsumoto e colaboradores (1995). Enantioseletividades acima de 80% foram obtidas, porém esta hidrólise é limitada a carbonatos cíclicos com longas cadeias laterais.

Aresta e colaboradores realizaram um estudo a partir desta rota, utilizando diversos catalisadores, obtendo rendimentos de até 80% e seletividades de 100%, segundo artigo publicado em 2009. Os catalisadores foram facilmente separados por decantação e posterior calcinação e a amônia formada foi eficientemente removida, conforme será descrito a seguir.

Quando a reação foi conduzida a temperatura ambiente, a amônia gerada foi extraída por meio de fluxo de N_2 , e a mistura gasosa foi borbulhada em solução aquosa ácida, o que permitiu a quantificação de amônia por meio de titulação ácido-base. Em outras reações, utilizou-se vácuo para retirada de gás. O carbonato foi extraído por solventes que não fossem miscíveis nem em glicerina e nem em uréia.

Em outro estudo, partindo da reação direta entre glicerina e uréia, Claude e colaboradores em patente publicada em 2000, utilizaram catalisadores fixos de sais de íons metálicos ou organometálicos, sendo que os melhores resultados foram obtidos para $ZnSO_4$ calcinado, com seletividade de 80% .

Outra rota de produção do carbonato é a reação direta de uréia com glicerina, em meio alcalino, como descrito na patente de Okutsu e Kitsuki (2000), que avaliaram a

presença diversos catalisadores, como sulfato de sódio, sulfato de magnésio, óxidos metálicos ou na ausência de catalisador. São formados, assim, monômeros de carbonato de glicerina. Esta foi a rota escolhida para a sua síntese, após revisão literária exposta acima e será descrita em detalhes no item *materiais, equipamentos e métodos*. Esta reação tem como vantagem a utilização da glicerina, subproduto da produção de biodiesel, conforme já mencionado, é um produto barato e excedente no mercado. A uréia também é de fácil obtenção e manipulação, além de ser benéfica ao meio ambiente. Portanto, esta rota foi escolhida por ser simples e utilizar reagentes baratos. E ainda, a amônia formada pode ser facilmente convertida em uréia, já que esta é formada reagindo-se amônia com dióxido de carbono. O mecanismo utilizado para a desodorização está descrito no item *materiais, equipamentos e métodos* e possíveis sais insolúveis formados poderão ser retirados do sistema por meio de filtração a vácuo.

Entretanto, como todas as rotas propostas, esta também apresenta desvantagens, que são as temperaturas reacionais elevadas e o prolongado tempo de reação. Contudo, estes fatores podem ser compensados pelo baixo preço dos reagentes e para comprovar esta inferência, devem-se realizar estudos de viabilidade econômica, que serão propostos como trabalhos futuros.

O mecanismo proposto pela literatura para a reação de carboxilação (rota escolhida) consiste em duas etapas: primeiramente ocorre a carbamilação da glicerina a carbamato de glicerina, liberando um mol de amônia. Esta etapa ocorre a uma taxa maior que a segunda etapa, a da carbonilação do uretano de glicerina a carbonato de glicerila com a eliminação de um segundo mol de amônia, conforme a Figura 12. O sítio catalítico ácido (Lewis) ativa o grupo carbonila, proporcionando o ataque nucleofílico da glicerina adsorvida ao sítio catalítico básico (Lewis), de acordo com a Figura 13:

Figura 12 – Mecanismo da reação de produção de carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia, formando como intermediário o carbamato de glicerila

Figura 13 – Mecanismo de ação do catalisador óxido metálico na reação de carboxilação

2.4.4.3. Propriedades físico-químicas dos carbonatos

Os dialquil carbonatos são líquidos incolores, sendo que as densidades dos carbonatos lineares são similares à da água, enquanto os cíclicos possuem densidades superiores (por exemplo, carbonato de etileno, CE, subresfriado a 293K possui densidade de $1,34\text{mg}/\text{cm}^3$). Propriedades de transporte são importantes em reações químicas e em separações. Em particular, destacam-se suas viscosidades. Carbonatos lineares apresentam viscosidades na faixa de 0,320cP, enquanto os cíclicos, de 2,5 a 3,1cP.

Mostrou-se também que a dissolução de gases nestes solventes é superior em relação aos solventes usuais. Eles são solúveis na maioria dos solventes orgânicos, particularmente solventes polares como ésteres cetonas, ésteres, alcoóis e hidrocarbonetos aromáticos (Shaik, Sivaram, 1996). Outras propriedades como entalpias de formação, por exemplo, bem como correlações matemáticas, podem ser encontradas na literatura. Schäffner e colaboradores apresentam em um artigo de revisão a maioria das propriedades e suas referências (2010). Neste trabalho, algumas propriedades físico-químicas serão estudadas para os carbonatos sintetizados.

2.4.4.4. Manuseio e estocagem dos carbonatos orgânicos

A utilização diária de uma substância tanto no laboratório como na indústria requer cuidados. Os solventes podem ser purificados utilizando-se métodos convencionais. Entretanto, sua maioria possui altas temperaturas de ebulição, o que

requer destilações a temperaturas elevadas e sob vácuo. Deve-se levar em consideração também, sua estabilidade, como por exemplo, não ser corrosivo quando exposto ao ar, e não reagir ou se decompor quando em contato com ácidos, bases e radiações.

Os carbonatos orgânicos são estáveis a condições ambientes e não são afetados quando misturados. Porém, existem poucos estudos sobre sua degradabilidade. Já foram determinados seus pontos de ebulição e fusão, o que permite aplicação de destilação a vácuo, ou por rotoevaporação, porém a água deve ser eliminada para evitar a decomposição dos carbonatos durante destilação. Traços de água podem ser removidos, por exemplo, com adição de hidreto de cálcio (Armarego et al., 1996; Cortzee, 1985). Deve-se, portanto, reduzir seu despejo no meio ambiente, já que seus produtos de decomposição podem não ser ambientalmente favoráveis (US EPA, 2009).

Além das propriedades físico-químicas, torna-se cada vez mais importante conhecer as propriedades (eco) toxicológicas. Estas, no entanto, só foram determinadas para o carbonato de propileno (Schäffner et al., 2010).

3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos

Os materiais como o óleo de soja (Lisa), óleo de mamona, uréia (Synth), glicerina (Synth), ácido sulfúrico (Reagent), ácido cítrico (Synth), hidróxido de sódio (Synth), dietanolamina (Reagent), álcool etílico (Synth), hidróxido de sódio 50% (Synth), carbonato de cálcio (Synth), dietanolamina (Synth), lauril sulfato de sódio (Nemor) são de grau técnico. As vidrarias, vasos, agitadores, medidores de pH, balanças analíticas, provetas e outras vidrarias são as disponíveis no Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada. A seguir, serão listados os equipamentos utilizados:

Tabela 1 – Equipamentos utilizados para os ensaios

Equipamento	Ingrediente	Função
Balanças Analíticas	Chapa de Aquecimento	Espectrômetro Raman
Computador	Desodorizador de tela	Espectrômetro IR
Agitador	Desodorizador <i>off-gas</i>	Reômetro Brookfield DVIII
Reator	Desodorizador de placa plana	----

3.1.1. Equipamentos de desodorização

Foram testados três equipamentos: o desodorizador de tela, o frasco lavador ou *off-gas* e a placa plana. O desodorizador de tela foi criado no Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e consiste em um frasco acoplado a uma tela com sistema de alto vácuo gerado por uma bomba, conforme mostra a Figura 14. A solução de carbonato é aquecida em manta ou fluido térmico e é forçada a passar na tela. Assim, os voláteis, que neste caso é o gás amônia, são aspirados pelo vácuo, enquanto a fração pesada fica retida na tela. Isso permite uma maior área superficial, facilitando, assim, o transporte de massa. A solução

desodorizada é coletada em um frasco coletor, enquanto o gás pode ser tratado ou simplesmente expelido.

Figura 14 - Esquema de aparelhagem do desodorizador de tela elaborado pelo Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica da USP

Já o frasco *off-gas* é composto por um vidro cilíndrico de borosilicato (Pyrex) que, neste caso, possui 500 mL de capacidade, conforme Figura 15. A ele é conectada uma mangueira, por onde é borbulhado ar (pelo túbulo da esquerda), arrastando, assim, os voláteis, que neste caso é a amônia, pelo outro túbulo de vidro (direita). O sistema foi mantido em um banho a 100 °C para facilitar a retirada de amônia.

Figura 15 - Esquema de aparelhagem do desodorizador *off-gas*

Por fim, testou-se o sistema de desodorização em placa plana. Este método é denominado desodorização em camada delgada, e possui controlador de temperatura e de vazão de ar, sendo elaborado pelo Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica, de acordo com esquema da Figura 16. Em escala industrial, este método pode ser conduzido em tambores rotativos. A solução foi aquecida de modo que sua temperatura fosse igual à temperatura do ar soprado, de modo que o sistema seja isotérmico. Aqueceu-se o ar por meio de um aquecedor elétrico ligado a um variador de voltagem e os termosensores ficam ligados a um conjunto de chave seletora e milivoltímetro digital. Os parâmetros deste modelo são calculados em função das variáveis que influenciam a taxa de desodorização, que são a temperatura, área superficial e a concentração de voláteis.

Figura 16 - Esquema de aparelhagem do desodorizador de placa plana do Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica da USP

3.1.2. Espectrômetro Raman

O espectrômetro Raman modelo FRA106 (da Bruker Optics) acoplado a um NIR (modelo IFS 28/N) do Departamento de Engenharia Química da USP foi utilizado, vide Figura 17. Amostras foram analisadas via *off-line* (em uma cela de quartzo com um caminho óptico de 5 mm) à temperatura ambiente (20 °C), utilizando uma resolução de análise de 4 cm⁻¹, potência do *laser* igual a 500 mW e uma varredura de 128 *scans*. A

aquisição de dados e tratamento dos espectros foi desenvolvida por meio do pacote computacional OPUS, próprio do equipamento.

O espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), de modelo IFS 28/N, possui um interferômetro mecânico com alinhamento robusto, este é controlado por um laser de He-Ne. O *laser* emite uma luz de 633 nm. A saída nominal do laser é de 1Mw, com uma faixa de frequência de 12500 – 5300 cm^{-1} e uma resolução de 32 cm^{-1} . Possui um detector de Diodo Ge e um quartzo como divisor de feixe. O equipamento está dotado de uma célula para a análise *off-line* e de conexões para uso da fibra óptica. A velocidade de varredura é de 2 espectros/s. As informações coletadas pela sonda são enviadas a um microprocessador controlado por um banco óptico com um controlador de velocidade digital, sistema de diagnóstico e verificador de sistemas avançados.

Figura 17 – Espectrômetro Raman do Laboratório de Reações Químicas da Escola Politécnica da USP

3.1.3. Espectrômetro de Infravermelho

Foi utilizado o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, do Laboratório de Química Verde e Ambiental, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, vide Figura 18. As amostras foram analisadas em KBr, e os espectros obtidos foram com resolução de 4 cm^{-1} , região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e 40 varreduras.

Esta técnica de análise é utilizada para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha é guiada por meio de um

interferômetro. Depois de passar pela amostra, obtém-se o interferograma, que é o sinal medido. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional. Outra vantagem, é que os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais, já que é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. E, ainda, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica, pois as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que sejam realizadas múltiplas leituras de uma mesma amostra, fazendo-se uma média, aumentando, assim, a sensibilidade da análise.

Figura 18 – Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR, do Laboratório de Química Verde e Ambiental do Instituto de Química da USP

3.1.4. Reômetro

Foi utilizado o reômetro Brookfield modelo DVIII, com *spindle* 27 à temperatura ambiente (22 °C). As medidas foram feitas em cinco rotações diferentes, porém não foi investigada a influência da temperatura sobre as viscosidades, já que os carbonatos foram sintetizados para serem utilizados à temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados cinco vezes e foi feita a média aritmética dos valores lidos. A Figura 19 mostra o equipamento utilizado:

Figura 19 – Reômetro Brookfield DVIII

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação dos ácidos graxos e reação de saponificação

Primeiramente, a partir da composição em massa, foi calculado, por média ponderada, o peso molecular médio de um ácido graxo de óleo de soja e de mamona (obtidos no comércio). Com isso, podem-se calcular, por estequiometria, as quantidades dos reagentes necessárias às reações de saponificação para os óleos de soja e de mamona.

Então, para óleo de soja, obteve-se um peso molecular médio de 290,10 g/mol. Assim, sabendo que são necessários 3 mols de NaOH para 1 mol de triglicerídeo (vide Figura 5), tem-se que a massa necessária para reagir com 1 mol de sabão é de:

$$m_{NaOH} = 3molNaOH \cdot \frac{40gNaOH}{1molNaOH} = 120g \quad (1)$$

Como a solução de hidróxido de sódio é a 50% e sua densidade é de 1,53g/mL, o volume necessário é de:

$$V_{NaOH} = 100gsol \cdot \frac{1mL}{1,53gsol} \cdot \frac{120gNaOH}{50gNaOH} = 157mL \quad (2)$$

Para o cálculo da massa de ácido sulfúrico, considerou-se a reação de neutralização ácido-base: $2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ (3).

Logo, para 1 mol de NaOH são necessários 0,5 mols de H_2SO_4 . Assim, como na reação de saponificação são utilizados 3 mols de NaOH,

$$m_{H_2SO_4} = 0,5molH_2SO_4 \cdot \frac{98gH_2SO_4}{1molH_2SO_4} \cdot \frac{3}{2} = 73,5g \quad (4)$$

Como a densidade do ácido sulfúrico é de 1,8 g/mL, tem-se que o volume necessário é de $73,5/1,8 = 41$ mL.

Já para o sabão de óleo de mamona foi realizado o mesmo raciocínio, mas já que sua composição é de 90% de ácido ricinoléico, com peso molecular 298 g/mol, esta foi a base utilizada para os cálculos. Assim, para um mol de sabão, tem-se $V_{NaOH} = 157$ mL e $V_{H_2SO_4} = 41$ mL.

As reações de saponificação foram conduzidas em béquer sob aquecimento em chapa a 100 °C, com a adição estequiométrica de solução de hidróxido de sódio a 50%. Eventualmente, para acelerar as reações, foi adicionado álcool etílico em pequenas quantidades, sendo a mistura aquecida para a evaporação total do álcool.

A acidez dos sabões foi medida com fitas universais e pHmetro, e para as possíveis correções de pH foi adicionado ácido cítrico.

A Figura 20 mostra um fluxograma simplificado do preparo dos sabões e a Tabela 2 apresenta as funções dos ingredientes presentes na formulação:

Figura 20 - Fluxograma da produção de sabões a partir de óleos vegetais

Tabela 2 – Propriedades dos ingredientes utilizados na formulação dos sabões

Ingrediente	Função	Ingrediente	Função
Óleos Vegetais	Emoliente	Essência / Corantes	Apelo estético
Cloreto de Sódio	Espessante	Ácido Cítrico	Acidulante
Glicerina	Umectante	Carbonato de Glicerila	Tensoativo
Água	Veículo	Lauril Sulfato de Sódio	Tensoativo

3.2.2. Preparação do carbonato de glicerila

Concomitantemente, foi preparado o carbonato de glicerila conforme a patente U.S. 6945703 (Okutsu, Kitsuki, 2000), que utilizam como reagentes a uréia e a glicerina. Para efeitos comparativos, foram realizadas reações com sulfato de sódio e magnésio como catalisadores.

A reação é conduzida em um balão de fundo redondo aquecido a temperaturas entre 100 °C e 140 °C por um tempo de 6 a 8 horas e na ausência de solvente. Esta reação também pode ser utilizada com catalisadores, tais como, óxidos metálicos (zinco, ferro, etc), óxidos de metais alcalinos terrosos (magnésio), ou na ausência de um catalisador (Okutsu, Kitsuki, 2000). É importante ressaltar que, quando são utilizados óxidos metálicos, estes formam sais solúveis no carbonato, dificultando sua purificação (Climent et al., 2009). Assim, já que a reação apresenta melhores resultados na presença de um agente desidratante, foram escolhidos os sulfatos de sódio ou magnésio anidros como catalisadores. A porcentagem em massa de catalisadores deve estar entre 0,001 a 10 %, baseada na massa de glicerina.

Ela libera gás amônia, de cheiro característico e irritante e, portanto, foi conduzida em uma capela. Para remoção desse gás, foi realizada a desodorização do carbonato. A reação de síntese está mostrada na Figura 21.

Embora a literatura descreva diversos métodos de síntese do carbonato de glicerila, há pouca menção quanto a sua purificação. Assim, tornou-se necessário testar alguns métodos com esta finalidade. Como o carbonato foi sintetizado com finalidade de adição a sabões, a glicerina que não reagiu não precisou ser removida da solução. Isso porque a glicerina é um umectante freqüentemente escolhido na formulação de produtos hidratantes (vide Tabela 2). Em fins informativos a este trabalho, Vieville e colaboradores (1998) sugeriram uma etapa simples e barata para uma remoção eficaz da glicerina que consiste na adição de acetona com posterior evaporação da mesma, já que o carbonato é totalmente solúvel em acetona, enquanto a glicerina não o é. Então, a principal impureza é o gás amônia, proveniente da uréia, sendo que para um mol de carbonato de glicerila são gerados dois mols de amônia. Podem ser encontrados em solução também sais insolúveis ou excesso de catalisador, que são facilmente removidos por meio de filtração a vácuo.

Figura 21 - Síntese do carbonato de glicerila a partir de glicerina e uréia

Assim, após a desodorização e purificação do carbonato, este será adicionado em diversas quantidades, para que as propriedades dos sabões obtidos, tais como acidez, viscosidade e formação de espuma sejam testadas. Uma melhor explanação desta etapa encontra-se no subitem 3.2.5, *ensaios exploratórios* e também no Capítulo 4, *resultados e discussão*.

3.2.3. Realização dos testes de espuma dos sabões

Para o teste de espuma, são preparadas amostras contendo cada um dos sabões preparados com certa quantidade de água destilada e água dura.

O teste foi realizado condicionando-se volumes fixos de soluções a 10% de sabão em provetas graduadas de 1000 mL. Estas são agitadas por 1 minuto a 30 rpm, comparando-se também as soluções com carbonato e sem carbonato. Lê-se, então, para cada amostra, o volume de coluna de espuma (excetuando o líquido), em intervalos de tempo de 30s, de 0,5 minutos a 15 minutos. Os testes são repetidos três vezes e, a partir da média dos resultados, são construídos gráficos de volume de espuma *versus* tempo. A Figura 22 mostra o equipamento utilizado:

Figura 22 – Montagem da aparelhagem para a realização dos testes de espuma

3.2.4. Realização do teste de viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência interna de um líquido ao fluir, resultado das forças de atrito. Reologia, do grego, (*rheos*: escoamento e *logos*: estudo), é o estudo do escoamento ou deformação de um material, quando este é submetido a uma tensão, a denominada tensão de cisalhamento (Lachman et al., 2001). Assim, os fluidos são classificados em newtonianos e não-newtonianos, sendo que os primeiros possuem uma viscosidade constante e suas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, enquanto os não-newtonianos não seguem este comportamento, sendo que suas propriedades podem ou não ser dependentes do tempo (Tadros, 2004; Lachman et al., 2001).

A Lei de Newton da Viscosidade afirma que a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida por meio de uma relação linear. A constante de proporcionalidade desta equação é a viscosidade do fluido. Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos. Sabemos que para fluidos newtonianos, vale a seguinte relação:

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (5)$$

Já para fluidos não – newtonianos diversos modelos são encontrados na literatura, sendo um deles o de Ostwald de Waale, mostrado na equação (6) a seguir, em que τ é a tensão de cisalhamento (dyna.cm^{-2}); K é o índice de consistência ($\text{dyna.cm}^{-2}.\text{s}^n$) para a Lei de Potência; du/dy , ou γ , é a taxa de deformação (s^{-1}) e n é o índice de comportamento de fluido para a Lei de Potência, sendo diferente de 1:

$$\tau = K \left(\frac{du}{dy} \right)^n \quad (6)$$

A tensão de cisalhamento é a força por unidade de área imposta a um líquido e a taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade de fluxo produzido por essa força. Então, a partir dos dados reológicos obtidos a partir de um aparelho denominado viscosímetro, são determinados os parâmetros que permitirão afirmar se um fluido possui comportamento newtoniano ($n = 1$) ou não (Primorac, 2005; Tadros, 2004; Lachman et al., 2001).

Na fase de desenvolvimento de formulações, as medições reológicas são realizadas para caracterizar facilidade com que o material pode ser despejado de um frasco, ou, após a extrusão, esfregar o produto sobre a pele ou bombear o produto do equipamento onde se procedeu a mistura ou enchimento. E, ainda, estas propriedades desejadas ao produto final devem ser mantidas durante o tempo de prateleira (Lachman et al., 2001). Desta forma, o estudo do comportamento reológico é importante para: determinar a funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos; fazer o controle de qualidade do produto final ou intermediário; determinar a vida de prateleira de um produto; avaliar a textura para correlação com dados sensoriais; calcular dados de processo para especificar equipamentos. É necessário também para o desenvolvimento de metodologias que permitam a correlação entre o perfil reológico de uma determinada formulação com a avaliação sensorial dos consumidores (Marriott, 2005; Morrison, Ross, 2002).

Assim, depois de terminadas as reações de carboxilação, foram avaliadas as amostras de carbonato de glicerila, para fins de caracterização, plotando-se os gráficos reológicos. Para uma melhor avaliação dos produtos, devem ser testadas diversas rotações bem como diversas temperaturas, porém este não é o escopo deste trabalho.

É importante ressaltar que o viscosímetro utilizado mede os parâmetros tensão de cisalhamento e viscosidade de amostras para determinadas taxas de deformação. Ele mede o torque necessário para girar um elemento cônico (*spindle*) contra uma placa (copo), contendo um fluido no espaço entre eles. Um motor de passo é localizado no topo do instrumento em um suporte. O *spindle* é conduzido pelo motor por meio de uma mola calibrada. Então, o arrasto viscoso do fluido contra o *spindle* é medido pela variação na deflexão da mola, que é medida por meio de um transdutor rotacional. Assim, medidas feitas com o mesmo *spindle* em diferentes velocidades são usadas para determinar as propriedades reológicas dos fluidos. A faixa de viscosidade é determinada pela velocidade de rotação, pelo tamanho e pelo formato do *spindle*, pelo recipiente no qual o *spindle* está rodando, e pela escala da mola (Lachman et al., 2001).

3.2.5. Ensaios exploratórios

Para fins de caracterização preliminar das amostras de carbonato de glicerila, foram preparadas quatro reações, sendo as amostras B e C preparadas utilizando como catalisador o sulfato de magnésio, e as amostras A e D, utilizando como catalisador o sulfato de sódio. As amostras C e D foram preparadas utilizando as mesmas quantidades de reagentes, para fim comparativo para realização de cálculos de rendimento entre os catalisadores. As quantidades estão descritas na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Preparação de amostras de carbonato de glicerila para estudos preliminares

Amostra	Uréia (g)	Glicerina(g)	MgSO ₄ (g)	Na ₂ SO ₄ (g)
A	120	184	--	23,8
B	180	276	33	--
C	30	46	5,5	--
D	30	46	--	6,2

Assim, com os resultados preliminares a partir do Raman destas amostras, podem-se delinear matematicamente os experimentos (vide subitem *planejamento experimental*). Para saber se ocorreu reação, foi feito também o Raman das misturas sem reação e, para identificação dos picos, foi feito o Raman dos reagentes puros. Os espectros obtidos serão discutidos no item *resultados e discussão*. Estas amostras foram desodorizadas e um breve resumo das etapas está descrito no parágrafo que segue.

Como etapa exploratória, adicionou-se carbonato de glicerila a algumas amostras dos sabões fabricados, para que suas propriedades físico-químicas pudessem ser comparadas (volume de espuma e pH). Os carbonatos utilizados no preparo destes sabões teste foram das amostras A e B, constantes na Tabela 3. As quantidades e especificações dos sabões estão mostradas na Tabela 4:

Tabela 4 - Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos sabões. Os índices A e B presentes na tabela referem-se aos carbonatos utilizados, conforme a Tabela 3

Sabão	Óleo	V _{óleo} (mL)	V _{NaOH} (mL)	V _{H2SO4} (mL)	V _{carbonato} (mL)	V _{final} (mL)
S _A 1a	Soja	50	27	14	5 _A	250
S _B 1a	Soja	50	27	14	5 _B	250
S _A 2a	Soja	50	27	14	10 _A	250
S _B 2a	Soja	50	27	14	10 _B	250
S _A 3a	Soja	50	27	14	5 _A	500
S _B 3a	Soja	50	27	14	5 _B	500
S _A 4a	Soja	50	27	14	10 _A	500
S _B 4a	Soja	50	27	14	10 _B	500
M _A 1b	Mamona	50	26	14	5 _A	250
M _B 1b	Mamona	50	26	14	5 _B	250
M _A 2b	Mamona	50	26	14	10 _A	250
M _B 2b	Mamona	50	26	14	10 _B	250
M _A 3b	Mamona	50	26	14	5 _A	500
M _B 3b	Mamona	50	26	14	5 _B	500
M _A 4b	Mamona	50	26	14	10 _A	500
M _B 4b	Mamona	50	26	14	10 _B	500
S1	Soja	50	27	14	--	250
S2	Soja	50	27	14	--	500
M1	Mamona	50	26	13	--	250
M2	Mamona	50	26	13	--	500

3.3. Planejamento Experimental

É crescente a necessidade de otimização de produtos e processos, visando à redução de tempos e custos, maximizando, assim, o rendimento, a produtividade e a qualidade. Dentro deste contexto insere-se o planejamento fatorial, método baseado em estatística que consiste na análise de superfícies de resposta e foi proposto por Box na década de 50, sendo cada vez mais utilizada tanto em laboratórios de pesquisa como também em indústrias.

A criação de *softwares* estatísticos, juntamente com o desenvolvimento dos microcomputadores, possibilitou a expansão desta técnica, principalmente a partir da década de 80, substituindo, gradativamente, o método até então mais utilizado, o da tentativa e erro (Rodrigues, Iemma, 2005).

Assim, o planejamento direcionado dos experimentos que devem ser realizados a fim de avaliar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas torna-se gradativamente indispensável, já que reduz o número de ensaios/repetições e melhora a qualidade da informação obtida por meio dos resultados. E, ainda, o método apresenta outras vantagens, tais como a análise simultânea dos fatores, possibilitando a observação de efeitos sinérgicos e antagônicos; otimização de mais de uma resposta ao

mesmo tempo, permitindo a maximização/minimização de variáveis; cálculo e avaliação do erro experimental, especificando a reprodutibilidade da técnica (Rodrigues, Iemma, 2005).

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. No caso deste estudo, optou-se por realizar uma matriz, onde todas as combinações (tempo, temperatura e catalisador) são investigadas até a obtenção de uma resposta ótima, já que o número de variáveis independentes é pequeno, sendo somente a temperatura, o tempo e a quantidade de catalisador (Rodrigues, Iemma, 2005).

Assim, em caráter exploratório, foram realizados experimentos que incluíram a elaboração de sabões e carbonato de glicerila, para, após etapa de estudos, que tem como objetivo avaliar a influência de fatores como temperatura e tempo de reação, otimizar os processo, buscando um ponto ótimo, tanto para a elaboração de sabões como para a fabricação de carbonato de glicerila.

A partir dos ensaios preliminares de preparo das amostras de carbonato de glicerila (vide Tabela 3) e análises com Raman, visando otimizar processos e recursos, definiu-se um planejamento experimental, para que os dados obtidos sejam tratados. Este tem como objetivo avaliar a influência das variáveis: temperatura, tempo e tipo de catalisador nas reações de carboxilação. Assim, pode-se determinar um ponto ótimo, que, posteriormente, pode ser obtido por meio de análise de superfície de resposta. No entanto, o escopo deste trabalho resume-se à análise de características físico-químicas dos produtos obtidos, sem a realização de testes estatísticos, que são interessantes para o *scale up* do processo e, portanto, este item será proposto como etapa futura.

As quantidades dos reagentes bem como as demais variáveis encontram-se resumidos na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos carbonatos

Amostra	Uréia (g)	Glicerina (g)	MgSO ₄ (g)	Na ₂ SO ₄ (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	60	92	---	12	130	6
2	60	92	11	---	130	6
3	60	92	---	12	130	7
4	60	92	11	---	130	7
5	60	92	---	12	140	6
6	60	92	11	---	140	6
7	60	92	---	12	140	5
8	60	92	11	---	140	5

A partir destas reações, estas amostras de carbonatos foram submetidas a ensaios físico-químicos e análises em Raman e IR, para então serem adicionadas aos sabões, para posterior tratamento de dados. Este tópico encontra-se detalhado no Capítulo 4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaios exploratórios

A partir dos cálculos da massa molecular média dos ácidos graxos dos óleos, obtiveram-se os seguintes resultados: para o óleo de soja, 290g/mol e para o óleo de mamona, 298g/mol, como já descrito anteriormente. As quantidades dos reagentes, bem como o volume final dos sabões obtidos, com e sem a adição de carbonato de glicerila estão mostradas na Tabela 4, contida no item *materiais, equipamentos e métodos*. O pH dos sabões de óleo de soja e de mamona livres de carbonato foi de 8,0 e 7,5, respectivamente. Então, estes sabões mostraram-se adequados para utilização, já que não são excessivamente alcalinos. Este resultado foi satisfatório e permitiu a continuação dos estudos.

A síntese em caráter exploratório do carbonato de glicerila deu-se de acordo com a Tabela 3. Obtiveram-se produtos incolores, de elevada viscosidade, com formação de espuma quando agitados e cheiro de amônia característico. No entanto, deve-se ressaltar que o carbonato sintetizado a partir do sulfato de magnésio como catalisador (amostra D) apresentou diferenças no incremento da viscosidade e turvação. Assim, foram realizados testes de viscosidade das amostras obtidas para quantificar estas diferenças e determinar o perfil reológico das amostras.

Após a síntese, realizou-se a desodorização dos carbonatos. Primeiramente, cada solução passou pelo desodorizador de tela. Entretanto, este método foi insuficiente. Isso deve ter ocorrido pelo fato de haver uma barreira física para o transporte de massa, que neste caso foi a alta viscosidade da solução. Isso impediu a passagem dos voláteis para o ar.

Em seguida, tentou-se fazer a desodorização com frascos lavadores (*off-gas*). Contudo, ao soprar o ar através do frasco houve grande formação de espuma. Isso ocorreu pelo fato de o carbonato de glicerila ser um detergente. Esta espuma, além de dificultar a transferência de massa, significou perdas da solução e, portanto, o método teve de ser descartado.

Assim, conduziu-se a desodorização em uma placa plana. O espalhamento da solução sobre esta placa permite uma ampla área superficial, o que contribui para o transporte de massa. A espessura do filme formado foi de 1,5mm. O sistema foi

aquecido a 50 °C, de modo que ficasse à mesma temperatura que o ar de secagem. A desodorização seguiu por um período de 72 horas, com o intuito de assegurar a maior retirada de gás da solução. Concluiu-se, por meio de análise sensorial, que a desodorização foi eficaz, no entanto, o teor de amônia residual na solução poderá ser posteriormente determinado por meio de cromatografia gasosa, por exemplo, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

A fim de melhorar o método, pode-se conduzi-lo sob vácuo, o que poderá reduzir o tempo de tratamento e a temperatura de operação.

Adicionou-se, então, volumes determinados dos carbonatos para a execução de ensaios de pH e espuma dos sabões obtidos. A adição dos carbonatos não afetou o pH das soluções de sabão, já que os volumes adicionados foram pequenos (vide Tabela 4) e seu pH foi de 7,5. Já no teste de espuma, tanto para o sabão obtido a partir de óleo de soja, como para o sabão obtido a partir de óleo de mamona, a adição de carbonatos interferiu nos resultados. As soluções de carbonato puras apresentaram baixa formação de espuma, que se desfez rapidamente. Já as soluções dos sabões puros e dos sabões adicionados de carbonato de glicerila apresentaram espuma branca, consistente e cremosa, sendo que as últimas (soluções contendo sabões vegetais e carbonato de glicerila) apresentaram espuma mais persistente, que se desfez apenas após 30 minutos em repouso. A adição de volumes diferentes de carbonato nos sabões das amostras aumentou a formação de espuma, bem como sua estabilidade, para todas as amostras. O aumento não foi tão significativo, provavelmente devido à pequena adição de carbonatos (de 2 a 4% em volume), porém foi importante para motivar a investigação acerca de seu efeito na formulação de sabões. O tipo de carbonato adicionado (amostra A ou B) também não afetou significativamente os testes de espuma, porém a presença de íons magnésio em solução foi responsável por um ligeiro decréscimo do volume de espuma formado. Assim, para a condução dos testes nos sabões preparados com a adição das demais amostras de carbonatos, poderão ser adicionados tanto carbonatos preparados com sulfato de sódio como os preparados com sulfato de magnésio.

Com o objetivo de verificar em termos qualitativos o desenvolvimento da reação, a técnica de espectroscopia vibracional, Raman, foi proposta. Ela é uma técnica complementar à espectroscopia no infravermelho e a seguir será brevemente citada, assim como seus resultados. No item 4.2., *resultados do planejamento experimental*, ambas as técnicas são apresentadas, já que estas, por serem complementares, auxiliaram, em conjunto, na identificação dos picos.

4.1.1. Viabilidade de técnica espectroscópica Raman como técnica de caracterização química no acompanhamento de reações de carboxilação

A espectroscopia vibracional Raman é apontada como uma excelente técnica de caracterização e monitoramento de inumeráveis substâncias químicas devido a sua fácil manipulação e rápida resposta. Atualmente é utilizada satisfatoriamente em diversas áreas da indústria farmacêutica (Vankeirsbilck et al., 2002). Sendo uma ferramenta poderosa na investigação de estruturas e interações de muitas moléculas simples e complexas, assinala-se de grande vantagem, em comparação a outras técnicas vibracionais, como por exemplo, sua facilidade de identificação do analito em soluções aquosas (Jastrzebska et al., 2005).

No presente relatório apresentamos uma pequena introdução desta técnica como uma alternativa de caracterização química e acompanhamento do carbonato de glicerila e uréia ao longo da reação de carboxilação.

As Figuras 23a, 24a, 25a e 26a exibem os resultados da espectroscopia Raman dos reagentes puros, para o auxílio na identificação dos picos das reações de carboxilação. Comparativamente e complementarmente, as Figuras 23b, 24b, 25b e 26b exibem os resultados das mesmas amostras, mas obtidos por meio da espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier, FTIR, que também serviu de ferramenta para a identificação dos picos dos carbonatos obtidos. Em todas as análises podemos perceber que os picos ocorreram nas mesmas regiões, porém com intensidades diferentes, já que são técnicas complementares. Mais adiante serão identificados os principais picos correspondentes à formação de carbonatos cíclicos e também serão identificados qualitativamente os consumos dos reagentes.

Figura 23 - Representação espectral: (a) FTIR e (b) Raman da glicerina

Figura 24 - Representação espectral: (a) FTIR e (b) Raman da ureia

Figura 25 - Representação espectral: (a) FTIR e (b) Raman do sulfato de sódio

Figura 26 - Representação espectral: (a) FTIR e (b) Raman do sulfato de magnésio

A Figura 27 exibe os resultados preliminares utilizando a espectroscopia Raman de quatro reações de carboxilação (amostras finais A, B, C e D, vide Tabela 3). Para efeitos de identificação, é mostrado também o Raman da mistura de reagentes, antes da reação, comparando-o a uma amostra de carbonato (vide Figura 28). Na Figura 27 pode-se observar algumas variações nas intensidades, especificamente na região dos 600-1900 cm^{-1} como resultado das reações que seguem diferentes composições formuladas no início da reação, a maior variação foi registrada no decréscimo do pico em 1005 cm^{-1} , atribuído principalmente ao estiramento simétrico da ligação N–C–N da uréia, conforme identificado nas Figuras 24a e 24b anteriores (Socrates, 2001).

Figura 27 - Representação espectral Raman das amostras finais A, B, C e D, preparadas de acordo com a Tabela 3

Em seguida, na Figura 28, foi comparado o espectro de uma mistura de uréia, água, glicerina e catalisador, sulfato de magnésio, à temperatura ambiente, com um espectro de uma amostra final de uma reação de carboxilação (amostra D) com a finalidade de observar diferenças anteriores e posteriores da reação. A Figura 28a exibe na região dos 1750-1800 cm^{-1} uma formação de picos em 1777 cm^{-1} e 1786 cm^{-1} atribuídos à forte probabilidade de formação de carbonatos (alquil e aril carbonatos, respectivamente), sendo que esta região foi confirmada na literatura (Socrates, 2001) com espectros de IR realizados por Rokicki e colaboradores (2005). Seguindo o mesmo critério de avaliação foram confirmados outros picos que podem ser atribuídos à formação de carbonatos, vide Figura 28b em que foi observada a formação do pico em 717 cm^{-1} aproximadamente, isto pode ser atribuído provavelmente à vibração de deformação da ligação O–C=O. Adicionalmente, foi observado um incremento no pico

em 852 cm^{-1} apontado fortemente à vibração de deformação da ligação C–O–C (ésteres alifáticos) (Socrates, 2001). Maiores estudos serão realizados para a confirmação total destes picos, com a realização das espectroscopias Raman e IR das demais amostras. Esta discussão está presente no item 4.2. *Resultados do planejamento experimental*.

Finalmente, o uso desta técnica permitiria também avaliar a eficiência das reações, já que foi verificado incrementos nas intensidades dos picos anteriormente reportados quando são utilizadas as mesmas receitas (vide Tabela 3) com diferentes catalisadores (amostras C e D, vide Figura 29). No entanto, para efeitos quantitativos, é necessário fazer a curva de calibração para esta técnica, o que não é o escopo deste trabalho.

Figura 28 - Comparação espectroscópica Raman entre a mistura de reagentes (linha azul) e o produto final da reação (linha vermelha). a) Faixa espectral 1900-1500 cm⁻¹ b) Faixa espectral 1000-500 cm⁻¹

Figura 29 - Comparação dos espectros Raman entre as amostras C (linha rosa) e D (linha verde) como produto da reação de carboxilação

4.2. Resultados do planejamento experimental

Assim, após as etapas exploratórias, atestou-se a viabilidade das técnicas Raman e FTIR para acompanhamento das reações de síntese do carbonato de glicerila. E também, os ensaios preliminares de preparo de sabões líquidos a partir dos óleos vegetais foram satisfatórios.

Então, seguiu-se para a caracterização das amostras de carbonato de glicerila, preparadas de acordo com a Tabela 5 contida no item *materiais, equipamentos e métodos*. Conforme já mencionado, as reações tiveram por objetivo avaliar a influência da temperatura, tempo de reação e tipo de catalisador, para que, posteriormente, estas amostras fossem adicionadas aos sabões.

De um modo geral, as amostras de 01 a 08 apresentaram elevada viscosidade, superior à viscosidade da glicerina pura, e algumas amostras necessitaram de aquecimento para que fossem transferidas para outros frascos. Dentre estas, as preparadas com sulfato de sódio apresentaram-se incolores e as com sulfato de magnésio, turvas. Isso ocorreu provavelmente pela formação de sais insolúveis e também pela conversão inferior a 100%. No entanto, esta inferência ainda deve ser comprovada com estudos da literatura. Para remoção de sais insolúveis, pode-se realizar uma filtração a vácuo, que será concretizada posteriormente.

É importante destacar que as amostras 01 e 02, apresentaram elevada turvação, e as amostras 03 e 04, conjuntamente com as duas primeiras, podem servir de base para avaliar a influência do tempo reacional. Isso porque, para uma temperatura fixa, as amostras 03 e 04, com maior tempo reacional, apresentaram menor turvação, o que pode levar a inferir que a reação ocorreu com uma conversão maior. Comparando-se as amostras 05 e 06 com as amostras 07 e 08, este fenômeno também pode ser observado, já que as duas últimas, com menor tempo reacional, apresentaram turbidez maior. Logo, é provável que, quanto maior o tempo, maior a conversão. Entretanto, para que esta hipótese seja confirmada, são necessárias outras análises, que ficarão como propostas futuras.

Já para estudar o efeito da temperatura, analisaram-se as amostras 01 e 02 comparativamente com as 05 e 06, pois foram preparadas com o mesmo tempo reacional, mas em temperaturas diferentes. Visualmente, concluiu-se que as amostras 05 e 06 apresentaram uma maior conversão, por apresentarem menor turbidez, o que

permite inferir que quanto maior a temperatura, maior a taxa de conversão. Também são necessárias análises mais aprofundadas para serem tiradas conclusões definitivas.

Por meio destes ensaios visuais, pode-se concluir, então, que os melhores resultados foram obtidos para o par $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 6\text{h}$ e $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $t = 7\text{h}$, sendo que as melhores amostras (menor turvação) foram sintetizadas utilizando-se o sulfato de sódio. A amostra 07 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5h) apresentou características visuais semelhantes à amostra 05 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6h), o que encoraja a estudar a eficiência da reação em temperaturas maiores, com tempos reduzidos. Estas inferências foram posteriormente analisadas a partir dos ensaios Raman, que serão mostrados mais adiante. A Figura 30 apresenta as amostras obtidas e a Tabela 6, as viscosidades obtidas a partir de ensaios no reômetro de Brookfield à temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$):

Figura 30 - Comparação das amostras de carbonato de glicerila preparadas conforme a Tabela 5. As amostras (1), (3), (5) e (7) utilizaram sulfato de sódio, enquanto as amostras (2), (4), (6) e (8) utilizaram sulfato de magnésio

Tabela 6 – Viscosidades aparentes médias dos carbonatos à temperatura ambiente (22°C)

Viscosidade (mPas)	Condição	10 rpm	20 rpm	30 rpm	40 rpm	50 rpm
Glicerina Viscosidade	---	975	975	992	994	995
Amostra 1 Viscosidade	130 °C 6h Na ₂ SO ₄	1375	1053	990	871	809
Amostra 2 Viscosidade	130 °C 6h MgSO ₄	525	525	517	516	517
Amostra 3 Viscosidade	130 °C 7h Na ₂ SO ₄	1021	1019	1021	1019	1019
Amostra 4 Viscosidade	130 °C 7h MgSO ₄	750	732	725	722	720
Amostra 5 Viscosidade	140 °C 6h Na ₂ SO ₄	1700	1700	1696	1694	1689
Amostra 6 Viscosidade	140 °C 6h MgSO ₄	1925	1925	1286	1919	1913
Amostra 7 Viscosidade	140 °C 5h Na ₂ SO ₄	4190	3481	3027	2712	2447
Amostra 8 Viscosidade	140 °C 5h MgSO ₄	3775	3763	3725	3713	3678

Por meio da Tabela 6, pode-se concluir que, de um modo geral, as viscosidades aparentes medidas no reômetro Brookfield diminuíram com o aumento da rotação do *spindle*. A glicerina pura manteve sua viscosidade praticamente constante. Comparando as amostras preparadas com sulfato de magnésio e sulfato de sódio, pode-se perceber que as primeiras apresentaram viscosidades maiores.

Já na avaliação do tempo reacional, comparando-se as amostras 01 e 03, observa-se redução da viscosidade para um aumento do tempo reacional. Já para as amostras 02 e 04, houve acréscimo da viscosidade com o aumento do tempo reacional, que não foi observada visualmente. Em teoria, a conversão de reagentes a produtos deveria ser maior para um tempo reacional maior, mas, a análise das viscosidades não permitiu fazer esta avaliação, sendo necessárias outras técnicas. E, comparando-se as

amostras 05 a 08, pode-se inferir que um maior tempo reacional implica em uma menor viscosidade do produto final. Provavelmente as amostras 05 e 06, por possuírem maior tempo reacional e menor viscosidade, obtiveram maior conversão. Contudo, deve-se considerar a possibilidade de erro nestas inferências, e a conversão deverá ser analisada primeiramente a partir dos ensaios Raman juntamente com as curvas de calibração dos carbonatos.

Para avaliar a influência da temperatura na viscosidade do sistema, comparam-se as amostras 01 e 02 com as amostras 05 e 06, que possuem um mesmo tempo reacional, mas temperaturas diferentes, concluindo-se que o aumento da temperatura aumenta a viscosidade. Por exemplo, a amostra 01, preparada a 130 °C e em 6 horas, apresentou uma viscosidade aparente média de 1375 mPas , enquanto a amostra 06, preparada a 140 °C e em 6 horas apresentou uma viscosidade aparente média de 1700 mPas, ambas para uma rotação de 10 rpm.

Como já mencionado, o estudo do comportamento reológico é importante para avaliação e quantificação de diversos parâmetros e características dos produtos e dos processos. Assim, a seguir, na Figura 31, estão representados os gráficos de tensão (*shear stress*) versus taxa de deformação (*shear rate*) das amostras de carbonatos 01 a 08, bem como da glicerina pura. Todas as amostras foram analisadas em reômetro de Brookfield, como já citado:

Figura 31 – Comportamento reológico das amostras de carbonatos 01 a 08 e da glicerina. As amostras foram analisadas em reômetro de Brookfield com *spindle* 27 à temperatura ambiente (22°C)

Como pode ser observado na Figura 31 acima, após ser feita a regressão linear dos dados, todas as amostras possuem comportamento newtoniano, já que o erro quadrático é aproximadamente igual a 1. Ou seja, para as amostras analisadas, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é constante.

Logo, tanto para a glicerina como para as amostras de carbonato, pode-se aplicar a equação $\tau = \mu \frac{du}{dy}$, determinando suas viscosidades.

A seguir, foi avaliada através dos espectros Raman a influência dos parâmetros (composição inicial, temperatura e tempo de reação) nas reações de carboxilação das amostras 01 a 08 com o objetivo de encontrar uma condição eficiente.

Figura 32 – Espectros Raman das amostras finais (02, 04, 06, 08), que utilizaram MgSO_4 como catalisador. A região “a” corresponde à uréia e as regiões “b” e “c” correspondem ao carbonato

Figura 33 – Espectros Raman das amostras finais (01, 03, 05, 07), que utilizaram Na_2SO_4 como catalisador. A região “a” corresponde à uréia e as regiões “b” e “c” correspondem ao carbonato

Os espectros Raman das amostras finais das reações produto do planejamento experimental inicial são apresentados nas Figuras 32 (para o catalisador MgSO_4) e 33 (catalisador Na_2SO_4), respectivamente. Como pode ser observado em ambas as Figuras,

existe um maior consumo dos reagentes (principalmente na faixa da região “a”, pico 1005 cm^{-1}) e aumento na geração do produto (regiões “b” e “c”) quando é incrementada a temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o tempo da reação. Este efeito ocorre independentemente do tipo de catalisador (vide amostras 05, 06, 07 e 08), entretanto, observou-se uma diferença nas intensidades dos picos correspondentes ao consumo dos reagentes quando é utilizado o sulfato de magnésio em relação ao sulfato de sódio.

Para efeitos comparativos, realizaram-se também análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR) das mesmas amostras. Esta análise teve por objetivo comparar a sensibilidade das duas técnicas, Raman e IR, na identificação dos picos referentes aos reagentes e produtos na reação de carboxilação. A seguir, nas Figuras 34 e 35 estão mostrados os espectros obtidos:

Figura 34 – Espectros IR das amostras finais (02, 04, 06, 08), que utilizaram MgSO_4 como catalisador. A região “a” corresponde à uréia e as regiões “b” e “c” correspondem ao carbonato

Figura 35 – Espectros IR das amostras finais (01, 03, 05, 07), que utilizaram Na_2SO_4 como catalisador. A região “a” corresponde à uréia e as regiões “b” e “c” correspondem ao carbonato

Estes resultados aliados aos estudos conduzidos por diversos pesquisadores encorajam a obtenção de novas rotas de síntese de carbonato de glicerila, bem como sua caracterização físico-química, ecotoxicológica e purificação. Para uma avaliação quantitativa da cinética das reações, é necessário fazer a curva de calibração destas técnicas, o que fica como proposta para trabalhos futuros. Outras técnicas podem ser utilizadas para determinar quantitativamente e qualitativamente os componentes presentes nas amostras a fim de determinar-se a melhor rota de síntese do carbonato de glicerila. Adicionalmente, para o *scale up* do processo, faz-se necessário o uso de ferramentas estatísticas que auxiliem na determinação de um ponto ótimo de operação.

A seguir, encontram-se os testes de espuma. Conforme mencionado, eles consistem em gráficos de volume de espuma *versus* tempo. Todas as amostras foram preparadas a 10% (v/v) e foi comparado o comportamento em água destilada (linhas contínuas) e água dura (linhas pontilhadas). A água dura foi preparada misturando-se carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, em quantidades iguais em massa, de modo que a concentração total destes sais em solução fosse de 200 mg/L. Para efeitos comparativos, realizou-se o teste utilizando o tensoativo lauril sulfato de sódio, que é muito utilizado em preparações cosméticas. Como pode ser observado na Figura 36a, o carbonato de glicerila apresentou baixa formação de espuma, como já era esperado. Comparando o comportamento das soluções de sabão de óleo de soja e de sabão de óleo

de mamona puros, Figura 36b e 37b, percebe-se que o sabão de óleo de mamona apresentou formação de espuma mais controlada, ou seja, foi produzido um menor volume de espuma. Isso pode ter ocorrido devido à presença do grupamento hidroxila do ácido ricinoléico. De fato, Pinheiro e colaboradores compararam o comportamento dos tensoativos obtidos a partir dos ácidos ricinoléico e oléico. A diferença química entre os dois está na presença do grupamento hidroxila no caso do ácido ricinoléico. O grupo observou que este teve formação de espuma mais controlada, com um decaimento do volume de espuma mais rápido (Pinheiro et al., 2003). De um modo geral, a adição de carbonato de glicerila às soluções de sabão, produziu um aumento no volume de espuma formado e também aumentou sua estabilidade, isto pode ser observado nas Figuras 36b, 36c, 36d, 34e, 38b, 38c, e 38d. Já a adição de dietanolamina a essas soluções reduziu tanto o volume de espuma formado quanto sua estabilidade, o que pode ser visto na Figura 36d e na Figura 38d. Nas soluções contendo carbonato de glicerila, sabão de óleo vegetal e dienanolamina, este efeito também pôde ser observado. Assim, caso se deseje uma menor formação de espuma, este aditivo pode ser incorporado à fórmula. Já a adição de lauril sulfato de sódio às formulações reduziu o volume de espuma formado, no entanto, esta redução não foi muito significativa, cerca de 30 mL. A redução do volume de espuma formado foi maior quando se associou o lauril ao carbonato de glicerila mais os sabões, cerca de 60mL (vide Figura 37d e 39b). De um modo geral, todas as espumas formadas eram brancas, densas e cremosas, exceto para a solução de carbonato de glicerila puro, a qual apresentou espuma incolor e escassa.

Figura 36 – Gráficos de decaimento de volume de espuma em função do tempo, sendo (a) solução de carbonato de glicerila, (b) solução de sabão de óleo de soja, (c) solução de carbonato de glicerila e sabão de óleo de soja, (d) solução de sabão de óleo de soja e dietanolamina e (e) solução de carbonato de glicerila, sabão de óleo de soja e dietanolamina

Figura 37 – Gráficos de decaimento de volume de espuma em função do tempo, sendo (a) solução de lauril sulfato de sódio, (b) solução de lauril sulfato de sódio e sabão de óleo de soja, (c) solução de carbonato de glicerila e lauril sulfato de sódio, (d) solução de carbonato de glicerila, lauril sulfato de sódio e sabão de óleo de soja

Figura 38 – Gráficos de decaimento de volume de espuma em função do tempo, sendo (a) solução de sabão de óleo de mamona, (b) solução de carbonato de glicerila e sabão de óleo de soja, (c) solução sabão de óleo de mamona e dietanolamina, (d) solução de carbonato de glicerila, dietanolamina e sabão de óleo de mamona

Figura 39 – Gráficos de decaimento de volume de espuma em função do tempo, sendo (a) solução de lauril sulfato de sódio e sabão de óleo de mamona, (b) solução de lauril sulfato de sódio, carbonato de glicerila e sabão de óleo de mamona

5. CONCLUSÕES

O preparo das amostras exploratórias de sabões líquidos bem como a síntese do carbonato de glicerila (amostras A, B, C, D e amostras 01 a 08) foram realizados e os produtos obtidos apresentaram atividade surfactante.

Neste trabalho, técnicas de espectroscopia vibracional foram avaliadas. Tanto a espectroscopia Raman como a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier foram utilizadas na análise final dos produtos de reação. Foi demonstrada a aplicabilidade das técnicas principalmente na identificação de teores de uréia (residual) e formação de carbonatos. De acordo com os resultados obtidos a partir dos ensaios Raman e FTIR das amostras 01 a 08, concluiu-se que a temperatura de 140 °C foi a mais eficaz na condução das reações de obtenção de carbonatos. De um modo geral, o tempo reacional de 6 horas foi suficiente para sínteses do carbonato de glicerila. Resultados verificaram por meio de ambas as técnicas, a influência do tipo de catalisador utilizado, indicando que o uso do sulfato de magnésio propiciou a maior conversão dos reagentes nos produtos.

A purificação das amostras dos carbonatos obtidos deu-se por sua desodorização apenas. Outros processos como destilação fracionada e eventual purificação em resina de troca iônica para retirada de traços de glicerila e eletrólitos foram dispensados por serem de alto custo, o que inviabilizaria sua utilização em sabões e outras aplicações domossanitárias.

Os sabões preparados a partir de óleo de soja e de mamona apresentaram pH favorável ao uso humano, variando de 7,5 a 8,0. No teste de espuma observou-se que a adição de carbonato de glicerila produziu um aumento no volume de espuma formado, comparativamente ao desempenho dos sabões livres de carbonato. Além disso, o carbonato de glicerila apresentou menor formação de espuma quando comparado ao tensoativo lauril sulfato de sódio, o que era esperado. E a adição de dietanolamina reduziu significativamente o volume de espuma formado em todas as amostras. De um modo geral, os sabões produzidos a partir de óleo de mamona apresentaram formação de espuma menor quando comparados aos sabões produzidos com óleo de soja, como já esperado. Na presença de água dura todas as amostras apresentaram menor formação de espuma.

Estudos reológicos demonstraram que o tensoativo carbonato de glicerila é um fluido newtoniano, comportamento semelhante ao da glicerina pura. Além disso, o pH medido foi de cerca de 7,5 para todas as amostras, o que o torna compatível para contato com a pele.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, D. **Clean and green...but are they mean?** *Nature*, v. 407, p. 938, 2000.

ALLINGER, N. L. Tradução por R.B. de Alencastro, J.S. Peixoto e L.R.N. de Pinho. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p. 120-180.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, A. G. A.; JAISINGH, S. **Dossiê técnico: Detergente Doméstico**, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007. Disponível em<<http://www.respostatecnica.org.br>> Último acesso em: 07/02/2010.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C. **Nb(V) Compounds as Epoxides Carboxylation Catalysts: The Role of the Solvent.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.204-205, p. 245-252, 2003.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C. **Synthesis of glycerol carbonate by direct carboxylation of glycerol with Sn catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.257, p.149, 2006.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; GIANFRATE, L.; PASTORE, C. **Valorization of bio-glycerol: New catalytic materials for the synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea.** *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 106-114, 2009.

ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals**. Oxford, 4th ed., Butterworth-Heinemann, 1996.

BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. Xampus. **Química Nova na Escola**, [S.l.], n.2, p.3-6, 1995.

BALAN, J. C. **Estudo da interação de derivados aquo-solúveis de celulose com tensoativo catiônicos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Instituto de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2006.

BASPEYRAS M. Produits de toilette. In: *Encyclopédie Médico-Chirurgicale – Cosmétologie et Dermatologie Esthétique*. Paris: Editions Scientifiques et Medicales Elsevier SAS. 2002; 50-160-A-10.

BEHR, A. **Angewandte Homogene Katalyse** Wiley-VCH: Weinheim, p. 101-133, 2006.

BELL,Jr., J.B., LITTLE SILVER, N.J., CURRIER, V.A., MALKEMUS, J.D. **Methods for Preparing Glycerin Carbonate**. Int. U.S. Patent 2915529, 1957.

BERNDES,G.,HOOGWIJK,M.,VAN DEN BROEK,R.**The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies**. *Biomass and Bioenergy*, v. 25, p. 20–28, 2003.

BERDICK, M. **Role of Fats and Oils in Cosmetics**. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 49, n. 7, p. 406-407, 1972.

BETZMEIER, B.; KNOCHER, P. **Perfluorinated Solvents — a Novel Reaction Medium in Organic Chemistry**. *Topics in Current Chemistry*, v.206, p. 60, Springer, 1999.

BITTENCOURT-FILHA, A. M. B.; COSTA, V. G.; BIZZO, H. R. **Avaliacao 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.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALVÃO, D. F.; **Detergentes Naturais e sintéticos: um guia técnico**. Londrina: UEL, 1999.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. **New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants**. *Catalisys Today*, v. 106, p. 190–192, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W., G.; HUNTER, J., S. *Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978.

BRANDÃO, L. **Index ABC – Ingredientes para a indústria de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**. 2.ed. São Paulo: Ed. SRC, 2000.

BRASIL. Decreto n.79094 de 5 de janeiro de 1977. O Ministério da Saúde submete ao sistema de vigilância sanitária os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneantes e outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, 5 de jan. 1977. Seção 1, p. 133-147.

BRASIL. Resolução n.335, 22 de julho de 1999. O Ministério da Saúde estabelece a reorganização do sistema de controle sanitário de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.140, 23 jul. 1999. Seção 1, p.67-68.

BRASIL. Resolução n.79 de 28 de agosto de 2000. O Ministério da Saúde estabelece a definição e classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos, perfumes, e outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.169, 31 ago. 2000. Seção 1, p. 34-50.

BRASIL. Resolução n.211 de 14 de julho de 2005. O Ministério da Saúde estabelece a definição e classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.136, 18 jul. 2005. Seção 1, p. 58.

BRIENS, C.; PISKORZ, J.; BERRUTI, F. **Biomass valorization for fuel and Chemicals Production - A Review**. *International Journal of Chemical Engineering*, v.6, R2, 2008.

CAMACHO, J.L.P.; MATAI, P.H.S. **Notas de aula – Terceira parte**. Disciplina PQI 2100. Universidade de São Paulo, 2002.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid**. *Transactions of the ASAE*, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

CANOIRA, L.; ALCANTARA, R.; GARCIA-MARTINEZ, J.; CARRASCO, J. **Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel**. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p.76–81, 2006.

CARREA, G., RIVA, S, Angew. **Properties and Synthetic Applications of Enzymes in Organic Solvents**. *Chemie International Edition*, v. 39, p. 2226-2254, 2000.

CHIU, C. W.; GOFF, M. J.; SUPPES, G. J. **Distribution of Methanol and catalysts Between Biodiesel and Glycerin Phases**. *AIChE Journal*, v.51 p. 1274–1278, 2005.

CLAUDE, S.;MOUOUNGUI,Z.;YOO,J-W.;GASET,A.;US6025504, 2000.

CLAUDE, S. **Research of new outlets for glycerol - recent developments in France**. *Lipid-Fett*, v. 101, p. 101–104, 1999.

CLIMENT, M.J., CORMA, A., De FRUTOS, P., IBORRA, S., NOY, M., VELTY, A., CONCEPCION, P. **Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs.** *Journal of Catalysis*, v.269, p. 140-149, 2000.

COETZEE, J. F. **Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities.** Oxford, Pergamon Press, 1982.

COETZEE, J. F.; CHANG, T.H. **Purification of Solvents for electroanalysis: Tetrahydrofuran and Dioxane.** *Pure Applied Chemistry*, v. 57, p. 633 - 638, 1985.

CONDE, A.L. **Tensoativos e suas aplicações em couro.** Artigo técnico CO002, 2003. Disponível em: <http://www.oxiteno.com.br>. Último acesso em 06/02/2011.

COSTA, H.M.; RAMOS, V.D.; ABRANTES, T.A.S., CASTRO, D.F., VISCONTE, L.Y., NUNES, C.R., FURTADO, C.R.G. **Effects from the castor oil on sílica-filled natural rubber compounds.** *Polímeros*, v.14, p.46-50, 2004.

DEMIREL S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. **Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.70, p. 637-643, 2007.

DenNAVARRE, M.G. **Oils and Fats, Historical Cosmetics.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 55, n.4, p.435-437, 1978.

DRAELOS, Z.D. **Special Considerations in Eye Cosmetics.** *Clinical Dermatology*, v.19, p.424-430, 2001.

DUBUS P, Vergier B. Histologie Cutanée. In *Encyclopédie Médico-Chi-rurgicale – Cosmétologie et Dermatologie Esthétique*. Paris: Editions Scientifiques et Medicales Elsevier SAS; 2000. 50-080-A-10.

EFFENDY I; MAIBACH H.I. **Detergent and skin irritation.** *Clinics in Dermatology*. v.14, p.15-21, 1996.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. **Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 76, p. 1460-1466, 1972.

FUDUKA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** *Journal of Bioscience and Bioenergy*, v. 92, p. 405–416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHIB, H.; ARATAB, K. **Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor.** *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p. 870–873, 2006.

GARRET, P.R. **Defoaming: Theory and Industrial Applications.** New York: Marcel Dekker, v.45, 1993.

GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. **Dependence of micelle aggregation number on polar head structure. I. Light scattering by aqueous solutions of decylammonium salts and related surfactants.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 75, p. 369, 1971.

GONG, C.; DU, J.; CAO, N.; TSAO, G. **Co-production of ethanol and glycerol.** *Applied Biochemistry Biotechnology*, v. 84, p. 543-560, 2000.

GOURSAUD, F.; BERCHEL, M.; GUILBOT, J.; LEGROS, N.; LO_C, L.; MARCILLOUX, J.; PLUSQUELLEC, D.; BENVEGNU, T. **Glycine Betaine as a Renewable Raw Material to “Greener” New Cationic Surfactants.** *Green Chemical*, v.10, p. 310-320, 2008.

GUY, E. B. **Handbook Of Detergents Part A: Part A: Properties (Surfactant Science Series).** CRC Press, 1 edition, 1999.

HAALAND, P. D. **Experimental Design in Biotechnology.** Marcel Dekker, INC., N.Y., 1989.

HAMILTON, H.D. **Emollient Oils.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 48, n.7, A332, 1971.

HERNANDEZ, M.; MERCIER-FRESNEL, M.M. **Manual de cosmetologia.** 3.ed. Rio de Janeiro: Ed. Revinter, 1999.

HERSECZI, Z.; VARGA, T.; MARTON, G. **Synthesis of Glicerol Carbonate from Glycerol, a By-Product of Biodiesel Production.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.7, A87, 2009.

HINZE, W. L. *Solution chemistry of surfactants*. N.Y, Ed Plenum Press, 1979.
IARC, International Agency for Research on Cancer. **Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some N-Nitroso Compounds**, v. 17, p. 77-82, 1978. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Último acesso em: 01/06/2010.
ISO 14040, European Committee for Standardisation, Brussels, Belgium, 1997.

JIAO, H.; LE STANG, S.; SOO'S, T.; MEIER, R.; KOWSKI, K.; RADEMACHER, P.; JAFARPOUR, L.; HAMARD, J.; NOLAN, S. P.; GLADYSZ, J. A. **How To Insulate a Reactive Site from a Perfluoroalkyl Group: Photoelectron Spectroscopy, Calorimetric, and Computational Studies of Long-Range Electronic Effects in Fluorous Phosphines $P((CH_2)_m(CF_2)_7CF_3)$.** *Journal of the American Chemistry Society*, v. 124, p. 1516, 2002.

JASTRZEBSKA, M., ZALEWSKA-REJDAK, J., WRZALIK, R., KOCOT, A., BARWIN'SKI, B., MRÓZ, I., CWALINA, B. *Journal of Molecular Structure*, v. 744-747, p. 789-795, 2005.

KALNES, T.; MARKER, T.; SHONNARD, D. **Green Diesel: A Second Generation Biofuel.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, A 48, 2007.

KIM, S.C.; KIM, Y.H.; LEE, H.; YOO, D.Y.; SONG, B.K. **Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification.** *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.49, p.75-78, 2007.

KOLLER, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. **Assessing Safety, Health, and Environmental Impact Early during Process Development.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 39, p. 960, 2000.

KORTING H.C.; GREINER K.; HÜBNER K.; HAMM G. **Changes in skin pH and resident flora by washing synthetic detergent reparations at pH 5,5 and 8,5.** *Journal of Cosmetic Science- Society of Cosmetic Chemists*, v. 42, p.147-58, 1991.

KURZ, J. L. **Effects of Micellization on the Kinetics of Hydrolysis of Monoalkyl Sulfates.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 66, p. 2239, 1962.

LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H. A.; KANIG, J. L. **Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v.1, v.2, 2001.

LAESPADA, M.E.F.; PAVÓN, J.L.P.; CORDERO, B.M.; **Cloud point methodology: A new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis**. *Talanta*, n.40, v.11, p.1703-1710, 1993.

LUO, Z.; ZHANG, Q.; ODERAOTOSHI, Y.; CURRAN, D. P. **Fluorous Mixture Synthesis: A Fluorous-Tagging Strategy for the Synthesis and Separation of Mixtures of Organic Compounds**. *Science*, v. 291, p. 1766, 2001.

MANIASSO, N. **Ambientes Micelares em Química Analítica**. *Química Nova*, v.24, n.1, p.87-93, 2001.

MARRIOTT, C. **Reologia**. In: AULTON, M.E. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2ª edição. Artmed, Porto Alegre, p.56-84, 2005.

MARZULLI, F.N.; HOWARD I.M. *Dermatotoxicology*. 5.ed. Washington: Taylor e Francis, p.1-13, 1996.

MATSUMOTO, K.; FUWA, S.; KITAJIMA, H. **Enzyme-mediated enantioselective hydrolysis of cyclic carbonates**. *Tetrahedron Letters*, v. 36, p. 6499, 1995.

MORRISON, L.D. **Glycerol**. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

MORRISON, L.D., ROSS, S. **Emulsions. Colloidal dispersions-Suspensions, Emulsions and Foams**. New York: John Wiley & Sons, Inc., p.420-455, 2002.

MOTA, C. J. A. **Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável**. *Periódico Tchê Química*.v.6, p.26-31, 2006.

MOULOUGUI, Z.; YOO, J.W.; GACHEN, C.A.; GASET, A.; **Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins.**; *European Patent 0739888*, 1996.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 2ed. New York: VCH Publishers, 1992.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações.** *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 772 - 776, 2002.

NIX D.H. **Factores to consider when selecting skin cleansing products.** *Journal of Wound, Ostomy and Continence Nursing*, 5 ed. v. 27, p.260-8, 2000.

NTP, National Toxicology Program. **Seventh Annual Report on Carcinogens.** U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program, National Institute of Environmental Health Sciences, Technical Resources Inc., Rockville, MD, 1994. Disponível em <http://ntp.niehs.nih.gov> Último acesso em 01/06/2010.

NYQUIST, R.A.; PUTZIQ, C.L.; LEUGERS, M.A. **Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts.** London: Academic Press, 4 v., 1997.

OLIVEIRA, D.; ALVES, T.L. **Enzymatic alcoholysis of palm and palm kernel oil.** *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 77-79, p. 830-844, 1999.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. **Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production.** *Green Chemistry*, v. 8, p. 214 – 220, 2006.

PARIKKA, M. **Global biomass fuel resources.** *Biomass and Bioenergy*, v.27, p.613–620, 2004.

PALLAVICINI, M.; VALOTI, E.; VILLA, L.; PICCOLO, O. **Lipase-Catalyzed Resolution of Glycerol 2,3-Carbonate.** *Journal of Organic Chemistry*, v. 59, p. 1751, 1994.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Jr.. **Química Orgânica Experimental – Productos Naturales. Compuestos de Interés Farmacológico e Industrial.** Barcelona: Eunibar, 1978.

PERUZZO, T.M.; CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano.** v.3, 2. ed. São Paulo: Moderna, 2000.

PILPEL, N. **Properties of Organic Solutions of Heavy Metal Soaps.** *Chemical Reviews*, v. 63, p. 221-234, 1963.

PINHEIRO, A.P.S.; ANDRADE, J.M.; MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A.. **Influência da hidroxila da cadeia lipofílica na formação e estabilidade da espuma do tensoativo ricinoleato de sódio proveniente do óleo de mamona.** 2º Congresso Brasileiro de Mamona, Natal, RN, Brasil, 2003.

PINTO, C.G.; PAVÓN, J.L.P.; CoORDERO, B.M. **Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection.** *Analytical Chemistry*. v.64, p. 2334-2338, 1992.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N. **Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films.** *Plastic, Additives and Compounding*, v.7, p., 30–33, 2005.

PONZETTO, E.; DALTIM, D. **Tensoativos.** Mini-curso, Semana de Engenharia Química da Escola Politécnica, 2005.

POUZET, A. **Presentation of some results of the Concerted Action on the management of oilseed crops in the European Union.** *OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides*, v.6, n.1, p.6-21, 1996.

QUEIROZ, Mozart S. **Biocombustíveis e a economia brasileira.** 2007. Disponível em: <http://www.usp.br/bioconfe/palestras_pdf/Painel%204_Mozart%20S.%20de%20Queiroz_27.09.pdf>. Acesso em: 24 out. 2007.

RANDALL, D.; DE VOS, R., para Imperial Chemical Industries PLC, UK, *European Patent*, EP 419114, 1991.

REBELO, T.F. dos S. **Análise de Matérias-primas.** *Cosmetics & Toiletries* (edição em Português), v.5, n.5, p.39-43, 1993.

RIBEIRO, C. **Cosmético Orgânico, com Matérias-Primas Orgânicas e Naturais.** 2008. Disponível em: <http://www.ibd.com.br/downloads/COS_NAT_ORG%20NORMASIBD-CLAUDIORIB.pdf> Último acesso em: 20/04/2010.

RIESS, J. G.; KRAFFT, M. P. **Fluorinated materials for in vivo oxygen transport (blood substitutes), diagnosis and drug delivery.** *Biomaterials*, v. 19, p. 1529, 1998.

RODRIGUES, M.; IEMMA, A. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Casa do Pão, Campinas, 2005.

ROGERS, P. L.; JEON, Y. J.; SVENSON, C. J. **Application of biotechnology to industrial sustainability.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 83, p. 499 – 503, 2005.

ROKICKI, G.; RAKOCZY, P.; PARZUCHOWSKI, P.; SOBIECKI, M. **Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate.** *Green Chemistry*, v.7, p. 529-539, 2005.

ROSSI, C.; DANTAS, T.; NETO, A.; MACIEL, M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** *Revista Universidade Rural, série Ciências Exatas e da Terra*, v.25, n.1-2, p.73-85, 2006.

ROYON, D.; DAZ, M; ELLENRIEDER, G.; LOCATELLI, S. Locatelli. **Enzymatic Production of Biodiesel from Cotton Seed Oil Using t-butanol as a Solvent.** *Bioresource Technology*, v. 98, p. 648–653, 2007.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.-C.; SAITO, Y.; MASUDA, T.; SAKO, T.; ORIYAMA, T. **Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals.** *Journal of Organic Chemistry*, v. 64, p. 4506, 1999.

SAITOH, T.; HINZE, W. **Concentration of hydrophobic organic compounds and extraction of protein using alkylammoniosulfate zwitterionic surfactant mediated phase separations (cloud point extractions).** *Analytical Chemistry*, v.63, p.2520-2525, 1991.

SAKAKURA, T.; CHOI, J.-C.; YASUDA, H. **Transformation of Carbon Dioxide.** *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2365, 2007.

SANCTIS, D., PALMA, E. J. **Tensoativos em xampus: um compromisso entre propriedades físico-químicas e atributos do consumidor - Oxiteno S/A Indústria e Comércio, 2001** > Disponível em: www.oxiteno.com.br/aplicacoes>. Último acesso em: 07/02/2010.

SANTOS, F., ALVES, J.V.A., DANTAS, T.N.C., DANTAS Neto, A.A., DUTRA Jr., T.V., BARROS Neto, E.L. **Determinação da Concentração Micelar Crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** *4o PDPETRO*, Campinas, SP 2.1.72, p.121-124, 2007.

SAUNDERS, L. **Molecular aggregation in aqueous dispersions of phosphatidyl and lysophosphatidyl cholines.** *Biochimica et Biophysica Acta*, v.125, p. 70-74, 1966.

SHAIKH, A.-A.; SIVARAM, S. **Organic Carbonates**. *Chemical Reviews*, v. 96, p. 951, 1996.

SCHÄFFNER, B.; SCHÄFFNER, F.; VEREVKIN, S.P.; BÖRNER, A. **Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis**. *Chemical Reviews*, v.110, p. 4554-4581, 2010.

SCHMID M.H., KORTING H.C. **The concept of the acid mantle of the skin: its relevance for the choice of skin cleansers**. *Dermatology*. 4 ed., v.191, p.276-80, 1995.

SCHMITT, T. M. **Analysis of Surfactants**. New York: Marcel Dekker, 2001, p.1-57.

SHAW, D.J. **Emulsões e espumas**. In: **Introdução Química de colóides e superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, p. 158, 1975.

SHOWELL M. **Handbook of Detergents Part D: Formulation (Surfactant Science Series)** Marcel Dekker, 1 edition, 2005.

SHREVE, R. N. e Brink Jr., J. A. **Indústria de processos químicos**. Tradução por Horacio Macedo. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1977. p. 431-451.

SILVA, M.A.M.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. **Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction**. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, v.25, 7ed, p.803-813, 2000.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts**. 3ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica** 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, v.2, p.10-200, 2002.

SWANSON, K.; MADDEN, M.; GHIO, A. **Biodiesel Exhaust: The Need for Health Effects Research**. *Environmental Health Perspectives*, v.115, p.496-499, 2007.

SZYBIST, J.; SONG, J.; ALAM, M.; BOEHMAN, A. **Biodiesel combustion, emissions and emission control**. *Fuel Processing Technology*, v. 88, p. 679–691, 2007.

TADROS, T. **Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions.** *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v.108-109, p.227-258, 2004.

TANAKA, Y.; SAWAMURA, N.; IWAMOTO, M. **Highly effective acetalization of aldehydes and ketones with methanol on siliceous mesoporous material.** *Tetrahedron Letters*, v. 39, p. 9457 1998.

TELES, J.; RIEBER, N.; HARDER, W. **Preparation of Glyceryl Carbonate.** United States Patent, US 5359094, 1994.

TYSON, S.; BOZELL, J.; WALLACE,R.; PETERSEN,E.; MOENS,L. **Biomass Oil Analysis, Research Needs and Recommendations.** *National Renewable Energy Laboratory*, NREL/TP-510-34796, 74–75, 2004.

US EPA HPV Initial Risk-Based Prioritization of High Production Volume (HPV) Chemicals, 2009. Disponível em: http://www.epa.gov/oppt/champ/pubs/rbp/108-32-7_Propylene%20Carbonate_Web_April%202009.pdf. Último acesso em: 1/10/2010.

VAN GERPEN, J. **Biodiesel processing and production.** *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

VANKEIRSBILCK, T., VERCAUTEREN, A., BAEYENS, W., VAN der WEKEN G., VERPOORT, F., VERGOTE, G., REMON, J.P. **Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 21, p. 869-877, 2002.

VIEVILLE, C., YOO, J.W., PELET, S., MOULONGUI, Z.. **Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins.** *Catalysis Letters*, v. 56, p. 245-247, 1998.

VILLETTE B, Baran R. Définition du cosmétique: frontières entre cosmétique et Médicaments. In: *Encyclopédie Médico-Chirurgicale – Cosmétologie et Dermatologie Esthétique*. Paris: Editions Scientifiques et Medicales Elsevier SAS; 2000. 50-080-A-10.

WADE, A; WELLER, P.J. **Handbook of pharmaceutical excipients.** 2.ed. Washington: American Pharmaceutical Association, 1994.

WANG ,Z.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. **Glycerol production by microbial fermentation.** *Biotechnoly Advances*, v. 19, p. 201–223, 2001.

WEUTHEN, M.; HEES, U., para Henkel K.-G.a.A., Germany, *Germany Patent*, DE 4335947, 1995.

WOLF, R., WOLF, D., TUZUN, B., TUZUN, Y. **Soaps, shampoos and detergents.** *Clinics in Dermatology*; 4 ed., v.19, p.393-397, 2001.

XU, H.; MIAO, X.; WU,Q. **High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters.** *Journal of Biotechnology*, v. 126, p.499–507, 2006.

YAMAMOTO, H.; YAMAJI, K.; FUJINO, J. **Evaluation of bioenergy resources with a global land use and energy model formulated with SD technique.** *Applied Energy*, v. 63, p. 101–113, 1999.

YORI, J. C.; D'IPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. **Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds.** *Energy & Fuels*, v. 21, p. 347–353, 2007.

ZHANG, L.; NIU, D.; ZHANG, K.; ZHANG, G.; LUO, Y.; LU, J. **Electrochemical activation of CO₂ in ionic liquid (BMIMBF₄): synthesis of organic carbonates under mild conditions.** *Green Chemistry*, v. 10, p. 202, 2008.