

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Denise de Oliveira Leal

Branqueamento químico *in situ* de gorduras para fabricação de sabão em barra

São Paulo

2006

Denise de Oliveira Leal

Branqueamento químico *in situ* de gorduras para fabricação de sabão em barra

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, para obtenção de título de Mestre em Processos Industriais.

Área de concentração: Desenvolvimento e otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella

São Paulo

Setembro 2006

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

L435b

Leal, Denise de Oliveira

Branqueamento químico in situ de gorduras para fabricação de sabão em barra. /

Denise de Oliveira Leal. São Paulo, 2006.

42p.

Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e Otimização de Processos Industriais.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella

1. Redução de custos 2. Branqueamento químico in situ 3. Sabão em barra 4. Sebo bovino 5. Peróxido de hidrogênio 6. Hipoclorito de sódio 7. Método Lovibond 8. Tese I. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Ensino Tecnológico II. Título

07-11

CDU 661.187:665.221(043)

Dedico esta obra a meus queridos pais, Paulo e Iracema, educadores incríveis que não pouparam esforços para proporcionar-me as melhores condições de desenvolvimento pessoal e profissional, apoiando cada etapa de minha vida com amor, sabedoria e entusiasmo.

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder saúde e energia para desenvolver este trabalho;

Ao meu orientador Dr. José Geraldo da Cruz Pradella, pelo incentivo constante e por realmente me ajudar a superar os obstáculos encontrados;

À Unilever por acreditar no meu potencial e por me oferecer infraestrutura e todas as condições necessárias para o desenvolvimento deste estudo;

Às minhas amigas Fernanda e Marina que me deram apoio e me animaram nas horas mais críticas;

E, finalmente, a todos os funcionários do IPT que participaram direta ou indiretamente do meu processo de aprendizado e desenvolvimento.

Resumo

O fator chave para a redução dos custos referentes à fabricação de sabões em barra é a compra de sebo bovino, principal custo e matéria prima do sabão, ao menor custo possível.

O sebo mais barato do mercado é o chamado sebo cru. Para que a utilização desta matéria prima seja viável, mantendo-se a qualidade do produto, um tratamento chamado branqueamento deve ser aplicado ao sebo cru, de modo a reduzir a tonalidade de sua cor original. Além disto, para que não haja investimento significativo na fábrica produtora de sabão da Unilever Brasil, onde serão aplicadas as recomendações deste estudo, o branqueamento a ser adotado deve ser o químico e *in situ*.

Pesquisas em literatura foram realizadas e vários agentes branqueantes foram identificados com possibilidade de aplicação em branqueamento de sebo. Entretanto, considerando-se a disponibilidade de mercado, facilidade de manuseio e custos, foram selecionados apenas dois agentes para serem testados em rota de branqueamento químico *in situ*: o hipoclorito de sódio (11% de pureza), que já é utilizado na Unilever Colômbia para branqueamento de sebo, e o peróxido de hidrogênio (35% pureza), ambas matérias primas disponíveis em grande escala na Unilever Brasil para fabricação de produtos domissanitários.

Para definir o melhor agente branqueante e as condições ótimas de branqueamento, realizaram-se vários ensaios de escala laboratorial. Os primeiros ensaios foram definidos com o auxílio do MINITAB, ferramenta de análise estatística amplamente utilizada por laboratórios de desenvolvimento de produto. O resultado de cada rodada de teste era quantificado pela redução da cor do material, utilizando-se o método Lovibond.

Os fatores mais relevantes de um processo de branqueamento são: tipo e concentração de agente branqueante, tempo e temperatura de reação. Tanto para o hipoclorito de sódio quanto para peróxido de hidrogênio foram realizados ensaios variando-se as condições supracitadas para identificação da rota ótima de cada agente.

O hipoclorito de sódio apresentou os resultados mais eficazes de branqueamento, ou seja, a redução mais significativa da cor inicial do sebo cru, atingindo o padrão requerido e especificado para a fabricação de sabão em barra. O peróxido de hidrogênio a 35% de pureza, em contrapartida, obteve baixo desempenho em condições similares, não atingindo especificação mínima necessária para sua pronta utilização.

Este trabalho detalha o desempenho de ambos os agentes branqueantes estudados e define as condições ótimas de processo a serem adotadas para branqueamento químico *in situ* de sebo com hipoclorito de sódio.

Palavras-chave: Redução de custo, Branqueamento químico *in situ*, Sabão em barra, Sebo bovino, Peróxido de hidrogênio, Hipoclorito de sódio, Lovibond.

ABSTRACT

Tallow Chemical Bleaching *in situ* for hard soap manufacturing.

The key success factor to reduce hard soaps manufacturing costs is to purchase cheaper possible tallow, which is the key raw material on soaps formulation and also the key cost factor in the product.

The cheaper tallow in the market is named non bleached tallow. In order to make possible the utilization of this material keeping the final product quality, a special treatment named bleaching must be adopted and thus the original colour of that tallow will be reduced. Besides, in order to have no significant investment on the factory which produces hard soaps in the Unilever Brazil, where all the recommendations from this study will be implemented, the bleaching process to be adopted must be the chemical and *in situ*.

Search on literatures was made and many bleaching agents were identified to be applied on tallow bleaching. Nevertheless, taking into account market availability, handling issues and also costs, only two bleaching agents were selected to be tested on chemical bleaching *in situ*: sodium hypochlorite (11% purity), which has been used in the Unilever Colombia to bleach tallow, and hydrogen peroxide (35% purity), both raw materials have been used in the manufacturing of household care products in Unilever.

In order to define the best bleaching agent as well as the best bleaching conditions, many experiments were made in laboratory scale. The first assays were defined based on MINITAB tool, which is a statistic tool widely applied in product development laboratories. The result of experiment round was quantified based on the color reduction by Lovibond Method.

The most relevant factors on a bleaching process are the following: bleaching agent type and concentration, reaction time and temperature. Both sodium hypochlorite and hydrogen peroxide were tested in different conditions in order to have one optimized route identified for each agent.

The sodium hypochlorite performed the most efficient bleaching, which means the most significant tallow initial color reduction, achieving the required standard for hard soap manufacturing. Hydrogen peroxide 35% purity demonstrated poor performance in similar condition and could not achieve minimum specification required to prompt utilization.

This work presents the performance of both bleaching agents and also defines the optimized processing conditions to be adopted and followed to tallow chemical bleaching *in situ* with sodium hypochlorite.

Key-words: Cost Reduction, Chemical bleaching *in situ*, Hard soap, Tallow, Hydrogen peroxide, Sodium hypochlorite, Lovibond.

Lista de ilustrações

Figura 1	Típica estrutura carotenóide.....	13
Figura 2	Estrutura molecular de uma triglicéride de sebo bovino.....	14
Figura 3	Diagrama de processo de branqueamento químico de sebo com hipoclorito de sódio na Unilever Colômbia.....	17
Figura 4	Esquema ilustrativo da utilização dos equipamentos em ensaio Laboratorial.....	20
Figura 5	Diagrama pareto MINITAB dos efeitos padronizados.....	25
Figura 6	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,7% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas.....	27
Figura 7	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,5% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas	27
Figura 8	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,3% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas	28
Figura 9	Efeito da quantidade de hipoclorito de sódio no processo de branqueamento a 70°C	29
Figura 10	Efeito da quantidade de hipoclorito de sódio no processo de branqueamento a 70°C, para determinação da concentração ótima.....	29
Figura 11	Evolução de $\ln C/C_0$ contra o tempo para o experimento de hipoclorito de sódio nas condições de 0,7; 0,5 e 0,38% de concentração 70°C	31
Figura 12	Evolução de $(1/C - 1/C_0)$ contra o tempo para o experimento de hipoclorito de sódio nas condições 0,7; 0,5 e 0,38% de concentração e 70°C	32
Figura 13	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,7% de peróxido de hidrogênio para diferentes tempos e temperaturas.....	35
Figura 14	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,5% de peróxido de hidrogênio para diferentes tempos e temperaturas.....	36
Figura 15	Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,3% de peróxido de hidrogênio para diferentes tempos e temperaturas.....	36
Figura 16	Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento a 70°C.....	37

Foto 1	Foto do equipamento Lovibond utilizado no ensaio de branqueamento.....	23
Foto 2	Resultado visual do branqueamento químico em diferentes concentrações de hipoclorito de sódio.....	30
Foto 3	Comparação entre amostras de sebo branqueado com hipoclorito e peróxido, a 70°C, 60 minutos e 0,7% de concentração para ambos agentes.....	39

Lista de tabelas

Tabela 1	Resumo dos tipos de branqueamento químico.....	16
Tabela 2	Resumo de experimentos realizados de acordo com MINITAB.....	20
Tabela 3	Especificação técnica de equipamento Lovibond.....	22
Tabela 4	Resultados de cor obtidos para determinação do fator chave para branqueamento de sebo.....	24
Tabela 5	Resumo dos ensaios realizados com hipoclorito de sódio, variando temperatura, concentração e tempo de reação.....	26
Tabela 6	Resumo dos ensaios realizados com peróxido de hidrogênio, variando temperatura, concentração e tempo de reação.....	26
Tabela 7	Comparação de produtividade com e sem rota de branqueamento <i>in situ</i> considerando hipoclorito de sódio a 45 minutos de reação.....	34
Tabela 8	Comparação de produtividade com e sem rota de branqueamento <i>in situ</i> considerando peróxido de hidrogênio a 80 minutos de reação.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO:	12
2 OBJETIVOS:	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	13
3.1 DEFINIÇÕES E CONCEITOS.....	13
3.1.1 O QUE É BRANQUEAMENTO?.....	13
3.1.2 O QUE É A COR EM MATERIAIS ORGÂNICOS?.....	13
3.1.3 OS CROMÓFOROS EM ÓLEOS E GORDURAS.....	14
3.1.4 O QUE SÃO GORDURAS?.....	15
3.2 TIPOS DE BRANQUEAMENTO:.....	15
3.2.1 BRANQUEAMENTO POR TERRAS DE ADSORÇÃO OU CARVÃO ATIVADO.....	15
3.2.2 BRANQUEAMENTO QUÍMICO.....	16
3.3 TECNOLOGIAS DE BRANQUEAMENTO.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 GORDURAS.....	20
4.2 AGENTE BRANQUEANTE.....	20
4.3 PLANEJAMENTO E REALIZAÇÃO DE TESTES.....	20
4.3.1 PROJETO DE EXPERIMENTO.....	20
4.3.2 CONDIÇÕES DE TESTE.....	21
4.3.3 MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA COR.....	22
4.3.4 COLETA DE DADOS.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1 INTERPRETAÇÃO DE EFEITOS.....	24
5.2 BRANQUEAMENTO UTILIZANDO HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	27
5.2.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	27
5.2.2 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	29
5.2.3 CINÉTICA DO BRANQUEAMENTO.....	31
5.2.4 SUMÁRIO DA OPERAÇÃO DE BRANQUEAMENTO COM NaOCl PROPOSTO.....	33

5.3 BRANQUEAMENTO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO:	35
5.3.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	35
5.3.2 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	37
6 CONCLUSÃO	40
7 REFERÊNCIAS	40
8 REFERÊNCIAS CONSULTADAS	41
9 ANEXOS	41

1 INTRODUÇÃO:

O grande desafio das companhias brasileiras que hoje manufacturam sabão em barra é manter-se rentável num mercado extremamente competitivo e pulverizado, onde o preço de produto em gôndola é fator determinante de crescimento da marca.

Sob esta perspectiva, torna-se fundamental a redução de custos em toda a cadeia de suprimentos. Basicamente, os custos da cadeia de suprimentos resumem-se nos seguintes tópicos: Formulação (matérias primas); Embalagem (material de embalagem); Produção (mão de obra, utilidades, depreciação); Distribuição (frete e transporte).

Levando-se em conta que o custo de formulação em geral representa cerca de 55% de todo o custo da cadeia de suprimentos, todos os esforços são direcionados na redução do mesmo.

Dentro do custo de formulação, óleos e gorduras em geral representam 60% do total, sendo então o foco mais importante da fórmula e onde atuam as mais fortes negociações com fornecedores e análises de alternativas.

As gorduras podem ser fornecidas de duas formas: cruas ou branqueadas. As gorduras cruas em geral apresentam níveis de cor e odor elevados, dificultando a obtenção de produtos de boa qualidade. Para obtenção de padrões de qualidade adequados ao sabão em barra, a gordura utilizada no processo de saponificação deve ser branqueada para que a cor do produto se mantenha nos padrões e o perfume seja bem fixado na base do produto sem alteração de sua fragrância. Desta forma, a compra de gorduras branqueadas faz-se necessárias para todas as unidades que não possuem instalação própria de branqueamento de sebo cru.

Fábricas que não possuem instalação própria de branqueamento ficam, portanto, totalmente à mercê do preço praticado pelos fornecedores de gorduras branqueadas, que aplicam preço internacional à sua matéria prima para tornar desfavorável a importação da mesma.

Sistemas e instalações de branqueamento são geralmente caros e em alguns casos podem gerar impactos ao meio ambiente (branqueamento por terras de adsorção). Dependendo dos volumes de produção da unidade fabril, a instalação de sistemas de branqueamento torna-se economicamente inviável, e sem instalação de branqueamento não há possibilidade de negociação de compra com fornecedores de gorduras cruas (não branqueadas), cujo custo é significativamente inferior ao da gordura branqueada, e portanto a matéria prima desejada para a fabricação de sabão em barra.

Considerando este cenário, somente uma rota de branqueamento *in situ* não geraria investimento em instalações dedicadas e ao mesmo tempo habilitaria a unidade fabril a comprar gordura crua, de baixo custo. Para isto, o agente branqueante deve ser de fácil manuseio, fácil incorporação no produto e, como permanecerá na massa, não pode ser um agente que altere a estabilidade e qualidade final do produto. Esta premissa elimina a rota de branqueamento por terras de adsorção e ratifica a rota de branqueamento químico.

2 OBJETIVOS:

O objetivo deste projeto foi definir uma rota *in situ* de branqueamento químico de gordura, para a Unilever Brasil, considerando suas atuais instalações de processo e mantendo as etapas atuais de fabricação do sabão em barra. Desta forma, a rota definida poderia ser rapidamente adotada na unidade fabril de sabão em barra sem significativos investimentos, viabilizando a compra de gorduras cruas e, conseqüentemente, a redução do custo total do produto.

Considerando-se que a Unilever da Colômbia já utiliza branqueamento químico de sebo com hipoclorito de Sódio, em instalação dedicada e não sendo *in situ*, neste trabalho foram estudados os seguintes pontos:

- A) Otimização das condições de branqueamento químico com hipoclorito de sódio e sua aplicação em processo *in situ*;
- B) Estudo de método alternativo de branqueamento à base de peróxido de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

3.1 Definições e conceitos.

3.1.1 O que é branqueamento?

Branqueamento é o nome dado a qualquer processo tecnológico cujo objetivo seja remover ou clarear a cor natural de certos materiais, em geral orgânicos como fibra têxtil, polpa de algodão, papel, celulose, óleos e gorduras. Aplica-se o branqueamento para obtenção de produtos de qualidade diferenciada, quando a tonalidade da cor natural do material não é apropriada para a finalidade desejada.

Segundo Patterson (1992), o branqueamento é uma forma de separação de pequenos componentes indesejáveis de uma gordura ou óleo, que pode significar efetivamente a destruição de alguns deles. Entretanto é importante salientar que o processo tecnológico escolhido como rota de branqueamento não deve danificar ou alterar as propriedades da gordura ou óleo.

3.1.2 O que é a cor em materiais orgânicos?

A cor de um material é determinada pelas médias de freqüência dos pacotes de onda que as suas moléculas constituintes refletem. Uma substância terá determinada cor se não absorver justamente os raios correspondentes à freqüência daquela cor. Nas gorduras, a absorção e reflexão da luz são realizadas por certas configurações químicas chamadas cromóforos, que são estruturas químicas que apresentam ligações duplas conjugadas as quais absorvem luz UV ou visível por sua capacidade de transição de elétrons e desta forma produzindo a cor pela reflexão das ondas absorvidas. Substâncias que possuem cromóforos em diferentes arranjos produzirão a sensação de diferentes tonalidades de cor.

Toda molécula é formada por elétrons que estão localizados nos orbitais moleculares: a ordem de localização destes elétrons é da menor para maior energia.

De todos os orbitais moleculares há dois que tem uma importância especial:

1) HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). É o último orbital que se encontra duplamente ocupado. Indica onde se encontra o par de elétrons mais facilmente removível da molécula.

2) LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). É o primeiro orbital que se encontra vazio. Indica o lugar onde mais facilmente a molécula poderia aceitar um par de elétrons.

Quando uma molécula absorve a luz de um determinado comprimento de onda, seu elétron de valência (última camada eletrônica) pode ser promovido de seu orbital molecular mais elevado possível (HOMO) a seu orbital molecular disponível mais baixo (LUMO), quer dizer, de seu orbital original para um orbital mais alto. Tal transição se chama de transição eletrônica.

Durante uma transição eletrônica a molécula adquire um estado de excitação estável que em presença de luz favorece a absorção de certos comprimentos de onda e a reflexão dos mesmos, o que gera o aparecimento da cor. É, portanto, necessário romper a ponte criada pelas ligações duplas conjugadas dos chamados cromóforos para inibir este fenômeno e assim eliminando o aparecimento da cor (CAROTENOIDS: STRUCTURE AND SOLUBILITY, OXIDATION AND CO-OXIDATION).

3.1.3 Os cromóforos em óleos e gorduras

Os cromóforos mais comumente encontrados em óleos e gorduras (sebo bovino) são: Clorofila, Carotenóides, Flavinas, Tocoferóis, Fosfatídeos e Esteróis, que conferem ao material tonalidade de vermelho e amarelo em diferentes intensidades. O principal cromóforo encontrado no sebo bovino é o carotenóide. “Os carotenóides são facilmente a principal fonte das cores amarelo/vermelho em gordura animal, com coloração sendo muito afetada pela dieta do gado e conseqüentemente variando de acordo com a estação e localidade. Mais de 70 variedades de carotenóides são reconhecidos. Como uma classe, eles são constituídos de unidades de isoprenos e contem formações tanto cíclicas como acíclicas.” (PATTERSON, 1992, p8).

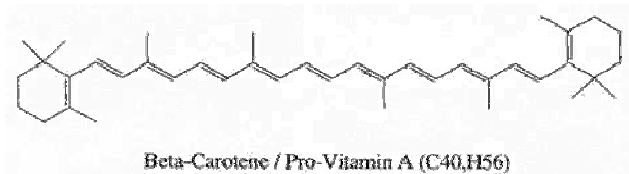


Figura 1. Típica estrutura carotenóide.

3.1.4 O que são gorduras?

Segundo Spitz (1991), óleos e gorduras são os principais ingredientes usados na manufatura de sabões para lavar e pertencem à família de compostos chamados triglicérides, ésteres de glicerol e ácidos graxos. A diferença entre um óleo e uma gordura está em seu estado físico à temperatura ambiente: óleos se encontram em estado líquido enquanto que gorduras estão em estado sólido. (CDCC - PROPRIEDADES DO SABÃO).

“A maioria das gorduras são de origem animal e dentre estas a mais comum é a gordura bovina chamada sebo bovino” (MORRISON; BOYD, 1996, p23). A estrutura química de uma triglicéride pode ser representada na Figura 2.

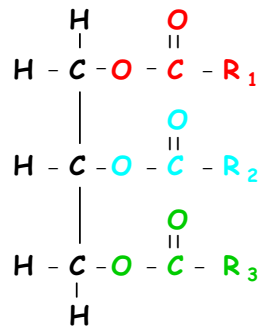


Figura 2-Estrutura molecular de uma triglicéride de sebo bovino

3.2 Tipos de branqueamento:

3.2.1 Branqueamento por terras de adsorção ou carvão ativado

A remoção seletiva de cor, provenientes de óleos e gorduras por adsorção em terras ou carvão é considerada um processo de branqueamento.

“Basicamente uma efetiva adsorção requer uma ampla superfície de contato entre a matéria prima a ser branqueada e um sólido bastante poroso como adsorvente. Os cromóforos e outros componentes são seletivamente retidos nos poros superficiais do sólido e as triglicérides escapam. Gradualmente, a concentração de cromóforos na superfície disponível do adsorvente e a concentração do mesmo remanescente na gordura entram em equilíbrio, cessando o processo de adsorção. Temperatura é um parâmetro chave para um resultado satisfatório” (SPITZ, 1991, p18).

Segundo Patterson 1992, o carvão ativado é mais indicado para óleos / gorduras com alta concentração de cromóforos, pois este tem maior capacidade de retenção e remoção de cromóforos, portanto é mais eficaz que a terra ativada. Entretanto vale ressaltar que o custo do carvão ativado é maior que o da terra ativada, devendo ser avaliado custo benefício de sua adoção.

O branqueamento por terras de adsorção é o mais comum e de melhor resultados quando comparado ao branqueamento químico, além de ser amplamente utilizado para branqueamento de óleos e gorduras comestíveis. As instalações para este processo consistem em:

- Tanques misturadores com controle de pressão e temperatura;
- Sistema de dosagem de terras (em geral dolomitas), pneumático ou silos;
- Filtros tipo prensa;
- Sistema de vácuo;
- Tanques coletores de resíduos.

O tempo médio para branqueamento de 10 toneladas de gordura neste processo é de 2 horas. Os resultados obtidos são excelentes em termos de diminuição de níveis de cor e odor, entretanto o resíduo gerado pelo processo requer atenção especial quanto à sua disposição, em geral destinada ao aterro sanitário.

Os inconvenientes deste processo basicamente são: preço da terra; custo do manuseio dos resíduos; alto investimento e manutenção das instalações (UNILEVER BLUE BOOK OF SOAPS,1982).

3.2.2 Branqueamento químico

O branqueamento químico pode dar-se por dois tipos de reação (Tabela 1):

- Reação de Redução, empregando sulfitos ou borohidretos, os quais reduzem a ligação dupla a uma ligação simples nas moléculas coloridas (cromóforos)
- Reação de Oxidação, com hipoclorito, clorito, peróxidos ou perboratos que rompem as ligações duplas das moléculas coloridas gerando moléculas oxidadas.

Tabela 1 – Resumo dos tipos de Branqueamento Químico

Características	Branqueamento Químico	
	Redução	Oxidação
Reação	Apenas reduz as ligações duplas, não rompendo a cadeia química dos compostos coloridos (cromóforos).	Quebra a estrutura dos cromóforos gerando compostos oxidados sem cor.
Eficiência	Este branqueamento gera menor dano a estrutura do material a ser branqueado, contudo causa amarelamento do material ao longo do tempo	Melhor eficiência, contudo este branqueamento requer cuidado especial para evitar produto final oxidado.

Segundo Woollatt (1985), os agentes branqueadores mais comuns usados em branqueamentos são: compostos de Cloro, dióxido de enxofre, permanganato de potássio, hipossulfito de sódio, peróxido de Hidrogênio, tetra acetil etileno diamina (TAED), perborato de Sódio.

Dentre estes, o agente mais disponível na Unilever Brasil, de menor custo, menor risco para a qualidade do produto e maior facilidade de manuseio é o peróxido de hidrogênio, e por esta razão foi selecionado para o estudo.

A literatura aponta que o branqueamento químico é a rota mais econômica de tratamento e o agente mais utilizado é o hipoclorito de sódio. Os resultados obtidos são satisfatórios, contudo o processo de branqueamento pode ser reversível caso a gordura branqueada fique estocada por mais de 20 dias (MARIN; VINASCO, 2002).

Como o estudo em questão foi focado em rota *in situ*, o risco da reversibilidade foi considerado eliminado, pois o sebo branqueado imediatamente seria saponificado, não passando pela fase de estocagem intermediária.

Uma instalação de branqueamento químico com hipoclorito de sódio consiste basicamente de tanque misturador com serpentina para homogeneizar e aquecer o sebo e hipoclorito, um tanque de armazenamento / estocagem de hipoclorito de sódio, provido de sistema de bombeamento para transferência do mesmo ao misturador e um tanque de estocagem do sebo branqueado. A Figura 3 mostra um diagrama simplificado do Processo de branqueamento químico de Sebo com Hipoclorito de Sódio na Unilever Colômbia.

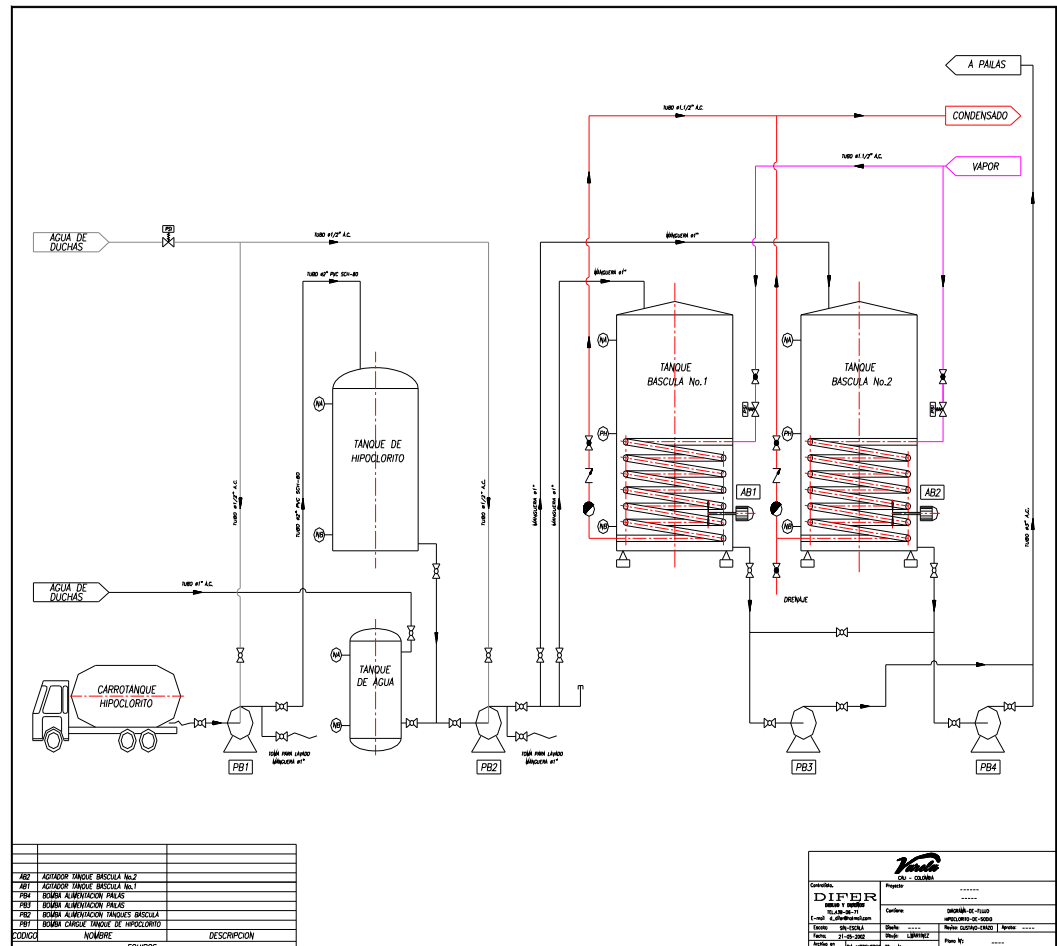


Figura 3 – Diagrama de Processo de branqueamento químico de Sebo com Hipoclorito de Sódio na Unilever Colômbia.

O tempo médio para branqueamento de 10 toneladas de sebo neste processo é de 1 hora, considerando uma agitação de 25 RPM.

Os inconvenientes desta rota são basicamente: risco no manuseio do agente branqueante e restrição de tempo para utilização de gordura quando esta fica estocada após o branqueamento.

A quantidade de hipoclorito de sódio utilizada pela Unilever na rota de branqueamento químico de sebo é de 0,5% (a 100% de pureza), temperatura de 60°C e 45 minutos de reação e cor total final obtida de aproximadamente 57, segundo método Lovibond.

3.3 Tecnologias de branqueamento

O tipo de branqueamento para óleos e gorduras mais encontrado em literatura é o de terras de adsorção. Segundo Zschau (2001), o branqueamento de óleos e gorduras comestíveis é usualmente conduzido à temperatura em torno de 100°C, para um percentual de terras de adsorção de 0,5%. Não foram encontrados relatos de branqueamento químico de óleos e gorduras comestíveis na literatura.

As citações de branqueamento químico encontradas são muito focadas em óleos vegetais. Segundo Ahmad (1986), o branqueamento químico de óleo de palma com peróxido de hidrogênio a 30% de pureza, seguido de um processo de lavagem com água e ácido, é uma rota possível para obtenção de sabões em barra alvos.

O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para melhorar a cor do óleo de palma na fabricação de sabões (WOOLLATT, 1985, p42).

Entretanto, para a Peróxidos do Brasil LTDA, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado para branqueamento de materiais orgânicos como sebo e ácidos graxos, No caso de branqueamento de sebo, recomendam-se a aplicação de peróxido de hidrogênio a 50% de pureza, temperatura de 70 a 80°C e concentração mínima de 0,5%. Não há determinação da eficácia de branqueamento para esta rota.

A experiência mais relevante de branqueamento químico do óleo de palma com peróxido de hidrogênio é a da utilização de óleo descartado de indústria de batata chips na fabricação de sabão. Segundo Girgis (2004), o óleo de palma descartado deve ser primeiramente aquecido a 90°C e lavado com solução de salmoura (5% NaCl) por 60 minutos. Após 8 horas de descanso há separação entre as impurezas e o óleo de palma, que passa para a fase de branqueamento propriamente dita. Então, o óleo de palma deve ser aquecido a 70° e branqueado com 2% de peróxido de hidrogênio por no mínimo 30 minutos. Com este processo de branqueamento, há redução de 36% da cor original do óleo de palma, que passa de 162 para 101, segundo método Lovibond.

Durante o processo de pesquisa à literatura, também foram encontradas outras experiências relevantes com utilização de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio para branqueamento de outros substratos.

“Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos a base de cloro (dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado.” (BORGES; 2001, p819). O hipoclorito de sódio é eficaz como agente branqueante de polpa celulósica, entretanto os subprodutos originados em sua aplicação trazem impactos ao meio ambiente no momento da destinação dos efluentes.

Segundo Borges (2001), branqueamentos de polpa celulósica totalmente livre de cloro estão sendo desenvolvidos e utilizados, ainda com aplicação limitada. Para estas rotas alternativas, vários reagentes fortemente oxidantes têm sido empregados, tais como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Perácidos também são adotados como reagentes de elevado potencial oxidante, e para a preparação de um perácido, utiliza-se peróxido de hidrogênio a 50 ou 70% e o ácido correspondente (ex. ácido acético). Os melhores resultados de branqueamento de polpa com perácidos se deram a temperaturas de 50 a 70°C e concentrações próximas a 0,7%.

Não foram encontradas na literatura experiências com utilização de peróxido de hidrogênio a 35% de pureza para branqueamento de sebo bovino cru. Entretanto, esta foi a rota avaliada e testada neste trabalho, levando-se em consideração que a temperatura de branqueamento do óleo de palma com peróxido de hidrogênio se deu a 70°C e que o percentual ideal recomendado pelo fornecedor de peróxido para a finalidade em questão é de 0,5%.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Gorduras

A gordura adotada neste trabalho foi o sebo bovino cru, ou seja, o sebo extraído do processo convencional de uma graxaria sem pré – tratamento. Esta matéria prima não apresenta nenhum aspecto de risco para manuseio.

No recebimento, o sebo cru foi analisado no tocante a cor no equipamento Lovibond Modelo AF710-2, seguindo metodologia descrita no item 4.3.3. O lote utilizado para todos os ensaios descritos neste trabalho apresentou cor inicial de 70:7 (que significa: amarelo 70 e vermelho 7. A cor máxima desejada para a manufatura de sabão em barra é 30:3 (amarelo 30 e vermelho 3. Para facilitar o controle do parâmetro cor, somamos o valor de amarelos com o valor de vermelhos multiplicados por 10. Sendo assim, o lote de sebo utilizado apresentou cor total de 140 (igual a $70+7*10$) e a cor máxima desejada para a manufatura de sabão é de 60 (igual a $30+3*10$).

4.2 Agente Branqueante

Os agentes branqueantes foram: hipoclorito de sódio a 11% de pureza e peróxido de hidrogênio a 35% de pureza devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade no mercado e especialmente na Unilever.

Para manuseio destas matérias primas foram consideradas as recomendações constantes em suas respectivas FISPQ (ficha interna de segurança de produto químico).

4.3 Planejamento e realização de testes

4.3.1 Projeto de Experimento

Para otimizar o número de ensaios necessários e determinar os fatores chave para um eficaz branqueamento químico de sebo bovino cru, considerando as correlações entre temperatura, tempo, concentração e tipo de agente branqueante, utilizou-se o MINITAB, que é um programa completo para análise estatística.

O projeto de experimento deste trabalho considerou as seguintes condições e variáveis:

- Agentes Branqueantes: Hipoclorito de Sódio e Peróxido de Hidrogênio
- Temperaturas: 40°, 55° e 70°C.
- Concentrações de Agente branqueantes: 0,3; 0,5 e 0,7%, dado como porcentagem em massa de agente branqueante / massa de sebo.
- Tempo de Branqueamento: 20; 50 e 80 minutos.

A ordem dos experimentos está resumida na tabela 2.

Tabela 2 – Resumo de experimentos realizados, de acordo com Minitab.

Ordem Padrão	Sequencia de teste	Ponto Central	Temperatura	Concentracao	Tempo	Branqueante
1	2	1	40	0,3	20	hipoclorito
2	7	1	70	0,3	20	hipoclorito
3	15	1	40	0,7	20	hipoclorito
4	4	1	70	0,7	20	hipoclorito
5	16	1	40	0,3	80	hipoclorito
6	14	1	70	0,3	80	hipoclorito
7	18	1	40	0,7	80	hipoclorito
8	11	1	70	0,7	80	hipoclorito
9	8	1	40	0,3	20	Peroxido
10	3	1	70	0,3	20	Peroxido
11	1	1	40	0,7	20	Peroxido
12	10	1	70	0,7	20	Peroxido
13	13	1	40	0,3	80	Peroxido
14	17	1	70	0,3	80	Peroxido
15	6	1	40	0,7	80	Peroxido
16	9	1	70	0,7	80	Peroxido
17	5	0	55	0,5	50	hipoclorito
18	12	0	55	0,5	50	Peroxido

4.3.2 Condições de teste

Os ensaios de branqueamento foram ininterruptos, realizados em escala de laboratório com os seguintes equipamentos, montados como apresentado na Figura 4:

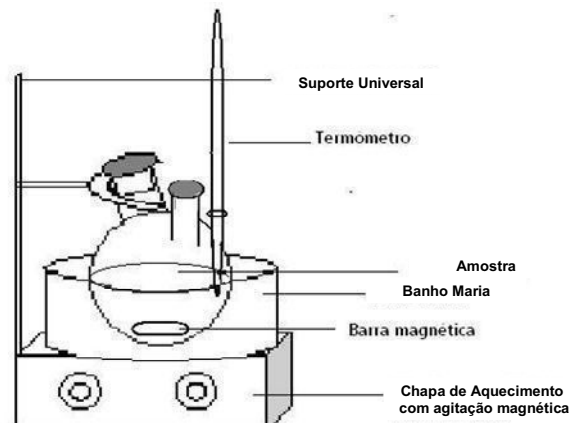


Figura 4. Esquema ilustrativo da utilização dos equipamentos em ensaio laboratorial.

A gordura recebida foi devidamente pesada (aproximadamente 190g), assim como o agente branqueante (nas respectivas quantidades para cada rodada de teste).

A gordura então foi colocada no balão de fundo redondo e três saídas. A saída central do balão se manteve aberta, a da esquerda foi isolada com uma rolha de borracha e a da direita foi adaptada com termômetro de mercúrio e rolha de borracha para acompanhamento da temperatura.

O aquecimento do balão se deu através de um banho-maria composto por uma chapa de aquecimento elétrico controlado e um pirex de vidro temperado com água. A chapa também era magnetizada para propiciar a agitação via agitador imantado.

Após iniciar-se o aquecimento e após a fusão parcial da gordura foi ligado o sistema de agitação. Assim que a gordura se apresentou fundida, retirou-se uma mostra para leitura de cor inicial no Lovibond. Em seguida adicionou-se ao sebo fundido o agente branqueante (hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio) já pesado de acordo com o percentual a ser testado. A partir deste momento iniciou-se a contagem do tempo, sendo que a mistura em questão se manteve em contato pelo tempo determinado do ensaio.

A cada rodada de teste, em suas condições de temperatura, tempo, quantidade e tipo de agente branqueante, observou-se o impacto no resultado de cor através da leitura no aparelho Lovibond.

4.3.3 Método de avaliação da cor

O método de avaliação utilizado neste trabalho foi o Lovibond, método que leva o nome do equipamento especialmente desenvolvido para a determinação de cor de óleos e gorduras, segundo padrões aprovados pela American Oil Chemists Society (AOCS).

O equipamento Lovibond Modelo AF710-2 (Foto 1), que foi utilizado neste trabalho, é composto basicamente por uma Cabine integrada com duas lâmpadas para iluminação, um tubo de visualização ajustável, um conjunto de filtros tintômetros padrão AOCS e 2 tubos para coleta de amostra.

A especificação técnica do Lovibond está resumida na tabela 3.

Tabela 3 – Especificação técnica do equipamento Lovibond

Princípio de Medida	Visual, com base em Unidades Tintométricas Amarelas e Vermelhas da AOCS
Modo	Transmitância
Escala	Amarelo- 1 a 70 e Vermelho 0,1 a 20
Resolução	0,1 unidades
Sistema Optico	5 filtros de nylon contendo faixa graduada de cores padrão Tintométrico AOCS
Sistema de visão	Totalmente ajustável com correção luminosa para padronização
Abastecimento de luz	2 Lâmpadas de 60W
Voltagem	110- 120V
Frequência	50- 60Hz
Potência	120Watts
Faixa de Temperatura	-10°C a 70°C
Peso	7.9 kg
Dimensões	Largura 450mm, Profundidade 285mm e altura 380mm

A cor de uma amostra líquida de gordura ou óleo é determinada pela comparação do feixe de luz que passa pela amostra e pelo conjunto de filtros tri cromáticos, calibrados de acordo com a escala da AOCS, expressa em unidades de cores básicas, na maior parte dos casos unicamente em amarelo e vermelho.



Foto 1 – Foto do Equipamento Lovibond utilizado no ensaio de branqueamento.

A análise de cor de uma amostra consiste basicamente nos seguintes passos:

1. Esquentar a amostra a uma temperatura não superior a 10°C acima da temperatura a qual a amostra esteja totalmente líquida. Colocar a amostra no tubo de ensaio, completando seu conteúdo até a marca do menisco.
2. Verificar se o visor do equipamento e os filtros estão limpos e secos.
3. Fechar a portinhola do aparelho e acender a luz para efetuar a leitura comparativa, olhando através da lupa frontal.
4. Comparar a cor da amostra com os filtros amarelos e vermelhos, selecionando, na primeira aproximação, o amarelo e o vermelho na taxa 10:1.
5. Obter duas ou três comparações.
6. Determinar o resultado da cor em unidades dos filtros.

4.3.4 Coleta de dados

Para construção dos gráficos e análises no MINITAB, amostras de cada rodada de testes foram coletadas, analisadas no Lovibond e estocadas em frasco becker de 100ml como contraprova da etapa de teste. Todas as rodadas de teste passaram pelos mesmos passos descritos neste roteiro de materiais e métodos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Interpretação de efeitos

Conforme mencionado no item 4.3.1, um projeto de experimento foi elaborado para otimização do número de testes a ser realizado e identificação dos fatores chave na rota de branqueamento químico de sebo utilizando-se o MINITAB. Os resultados obtidos em cada rodada foram lançados na coluna de resultados da tabela de dados, e em seguida analisados através da avaliação dos efeitos de cada fator do experimento.

Tabela 4: Resultados de cor obtidos para determinação do fator chave para branqueamento de sebo.

Sequencia de teste	Temperatura	Concentracao	Tempo	Branqueante	Cor LOVIBOND
2	40	0,3	20	hipoclorito	130
7	70	0,3	20	hipoclorito	108
15	40	0,7	20	hipoclorito	112
4	70	0,7	20	hipoclorito	79
16	40	0,3	80	hipoclorito	94
14	70	0,3	80	hipoclorito	73
18	40	0,7	80	hipoclorito	77
11	70	0,7	80	hipoclorito	44
8	40	0,3	20	Peroxido	140
3	70	0,3	20	Peroxido	139
1	40	0,7	20	Peroxido	137
10	70	0,7	20	Peroxido	134
13	40	0,3	80	Peroxido	129
17	70	0,3	80	Peroxido	117
6	40	0,7	80	Peroxido	115
9	70	0,7	80	Peroxido	113
5	55	0,5	50	hipoclorito	66
12	55	0,5	50	Peroxido	129

Para analisar o resultado da determinação do fator chave para branqueamento de sebo, utilizou-se a análise denominada “*Pareto chart*” do software MINITAB (Figura 6). Esta análise permite identificar quais são as variáveis mais significativas para o branqueamento do material. Para tanto, deve-se observar as barras dos efeitos que ultrapassam a linha vermelha padrão determinada pelo MINITAB, ou seja, todas as barras de efeito que ultrapassarem a linha vermelha demonstram que exercem influencia significativa sobre o resultado obtido. O resultado desta avaliação, conforme demonstrado na figura 6 abaixo, comprova que todas as variáveis estudadas possuem efeito estatisticamente significativos sobre o branqueamento sendo que a principal variável para o branqueamento químico de sebo é o tipo de agente utilizado, pois é a barra de efeito que mais ultrapassou a linha padrão determinada pelo MINITAB. Os demais fatores em ordem decrescente de importância são tempo, temperatura e concentração do agente branqueante. No caso, o hipoclorito de sódio demonstrou ser mais efetivo que o peróxido de hidrogênio nas condições de teste deste estudo.

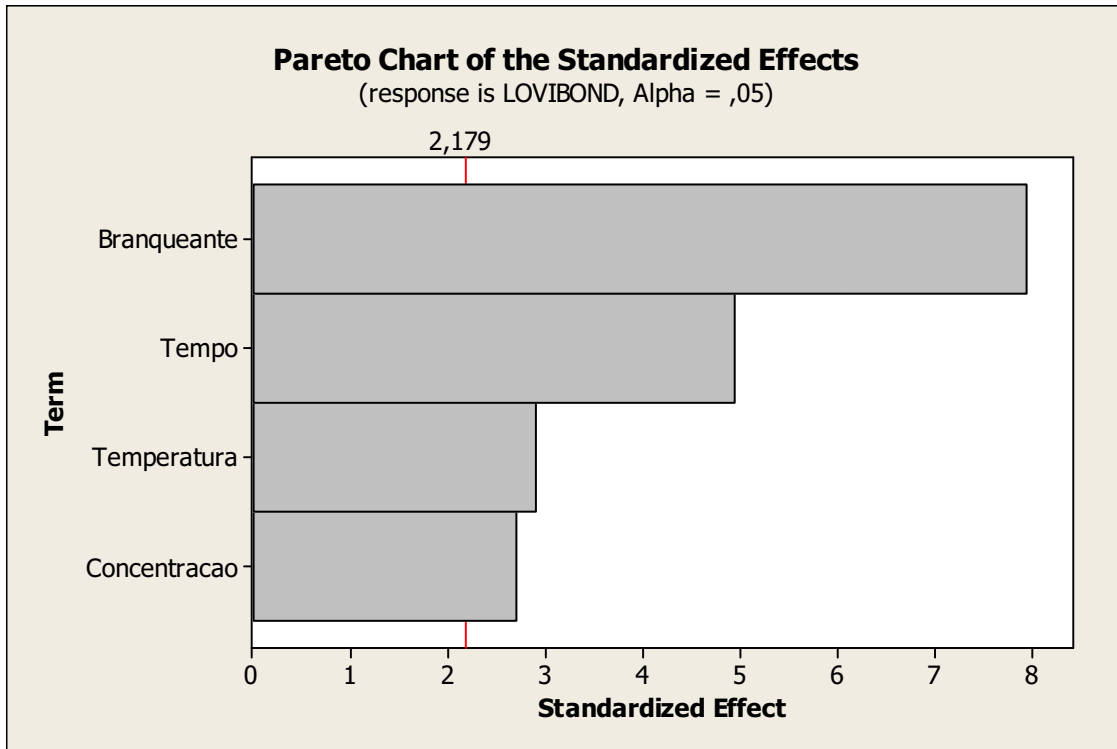


Figura 5-Diagrama Pareto MINITAB dos efeitos padronizados.

Como todos os fatores tiveram impacto sobre o resultado de branqueamento obtido, ensaios adicionais com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foram conduzidos em diferentes condições para a determinação de sua condição ótima de processamento.

Um sumário dos ensaios realizados está apresentado nas Tabelas 5 e 6. Estes ensaios foram realizados, considerando as mesmas condições testadas anteriormente, ou seja, temperaturas de 40°, 55° e 70°C; concentrações de agente branqueante variando 0,3%, 0,5% e 0,7% e o tempo de branqueamento de 0 até 80 minutos.

Tabela 5: Resumo dos ensaios realizados com hipoclorito de sódio, variando temperaturas, concentrações e tempo de reação.

	Tempo (min)	Concentração de 0,3%			Concentração de 0,5%			Concentração de 0,7%		
		Cor total Lovibond								
		40°C	55°C	70°C	40°C	55°C	70°C	40°C	55°C	70°C
Hipoclorito de sódio	0	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	10	136	130	125	135	121	112	127	111	100
	15	133	126	111	129	113	86	121	109	85
	20	130	119	108	120	108	80	112	102	79
	25	126	112	105	119	103	76	110	98	74
	30	123	108	102	115	95	70	108	91	65
	35	119	104	99	105	90	66	97	87	63
	40	113	100	96	98	83	60	93	78	58
	45	108	97	94	93	75	56	89	69	53
	50	105	95	89	89	66	53	84	61	51
	55	100	93	81	82	62	51	79	57	48
	60	97	89	75	80	59	49	79	56	47
	65	95	88	75	79	58	49	78	56	45
	70	94	88	74	78	58	49	77	55	45
	75	94	87	73	77	57	48	77	54	44
	80	94	86	73	76	57	48	77	54	44

Tabela 6: Resumo dos ensaios realizados com peróxido de hidrogênio, variando temperaturas, concentrações e tempo de reação.

	Tempo (min)	Concentração de 0,3%			Concentração de 0,5%			Concentração de 0,7%		
		Cor total Lovibond								
		40°C	55°C	70°C	40°C	55°C	70°C	40°C	55°C	70°C
Peróxido de hidrogênio	0	140	140	140	140	140	140	140	140	140
	10	140	140	140	140	140	140	138	139	139
	15	140	140	140	140	140	140	139	137	139
	20	140	140	139	140	139	138	137	135	134
	25	140	140	138	139	139	137	135	136	132
	30	139	139	136	137	138	135	132	132	130
	35	139	138	135	137	135	133	130	129	128
	40	138	138	133	136	134	130	131	129	126
	45	138	136	128	134	131	128	128	128	124
	50	137	132	128	132	129	126	127	125	125
	55	135	130	126	130	128	126	129	126	123
	60	134	129	124	129	126	125	126	124	121
	65	133	127	122	128	126	120	123	122	118
	70	131	126	120	128	124	118	121	120	116
	75	129	125	119	127	123	116	117	116	113
	80	129	125	117	126	123	115	115	112	109

5.2 Branqueamento utilizando hipoclorito de sódio

5.2.1 Influência da temperatura de reação

Mantendo-se a quantidade de sebo (190g) constante, variando as condições de temperatura e tempo para determinada concentração de hipoclorito de sódio e submetendo cada amostra obtida ao ensaio de determinação de cor Lovibond, obtiveram-se os resultados apresentados nas Figuras 6, 7 e 8.

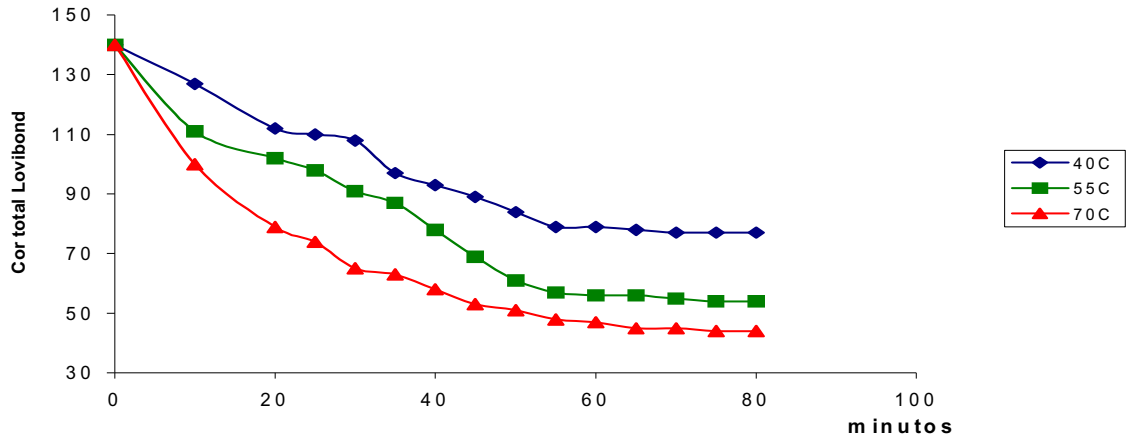


Figura 6 – Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,7% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas.

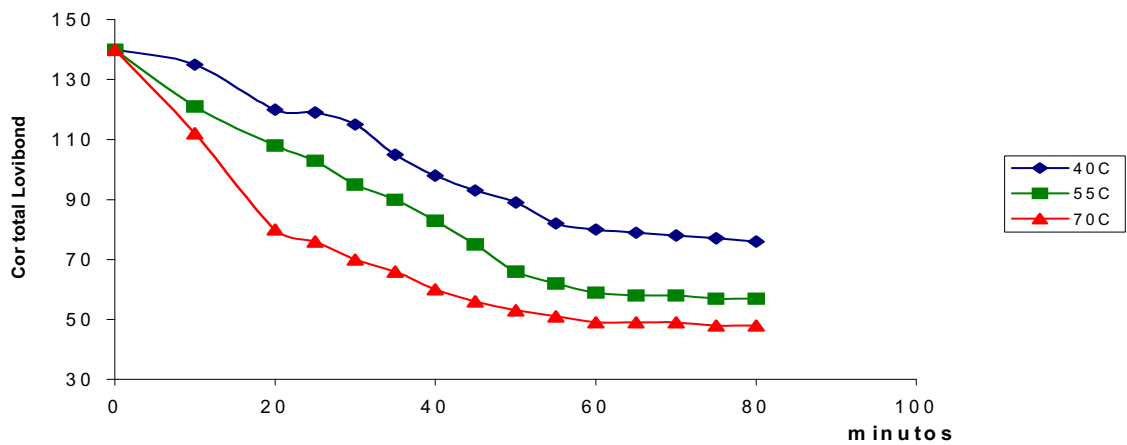


Figura 7 – Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,5% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas.

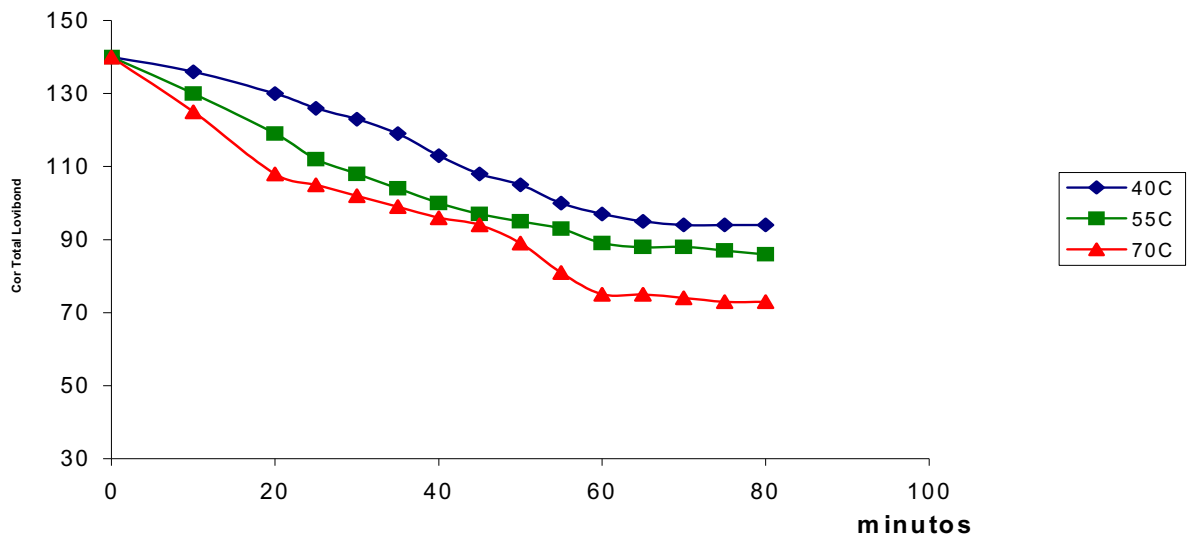


Figura 8 – Efeito da temperatura no branqueamento químico de sebo com 0,3% de hipoclorito de sódio para diferentes tempos e temperaturas.

O comportamento dos três diferentes gráficos, em suas respectivas concentrações de hipoclorito de sódio, é muito similar nas diferentes temperaturas no decorrer do tempo. Entretanto, nota-se que a temperatura de maior eficiência em branqueamento é 70°C, para todos os casos analisados. A um tempo de 60 minutos o valor de cor alcançado foi de 70 unidades Lovibond.

5.2.2 Influência da quantidade de hipoclorito de sódio

Os três diferentes níveis de hipoclorito de sódio, a 11% de pureza, foram testados mantendo-se 190g de gordura à 70°C. A cor obtida em cada etapa foi mensurada no Lovibond para diferentes tempos, como mostram as Figuras 9 e 10 a seguir:

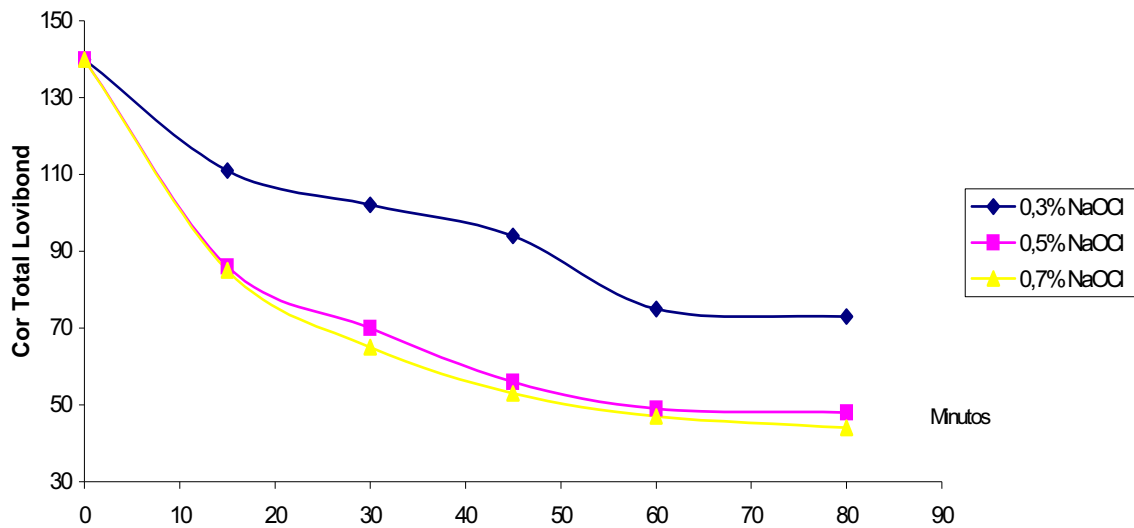


Figura 9-Efeito da quantidade de hipoclorito de sódio no processo de branqueamento a 70°C.

Nota-se que entre 0,5 e 0,7% de hipoclorito de sódio, não há diferença significativa nos resultados de branqueamento obtidos, o que significa que o valor ótimo de concentração de hipoclorito encontra-se entre 0,3 e 0,5%. O melhor valor obtido foi de 50 unidades Lovibond em 60 minutos de tratamento para concentração de 0,5 ou 0,7% de hipoclorito.

Para chegar ao valor ótimo da concentração de hipoclorito de sódio repetiram-se, então, os ensaios para diferentes concentrações, a 70°C, começando-se com 0,3%. Os resultados estão apresentados na Figura 10.

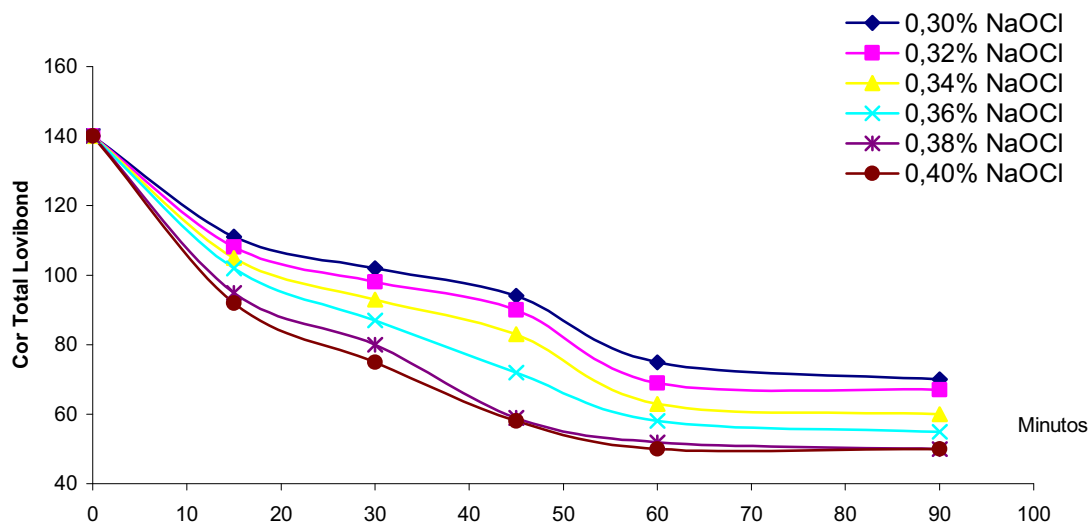


Figura 10-Efeito da quantidade de hipoclorito de sódio no processo de branqueamento a 70°C, para determinação de concentração ótima.

Analisando-se as curvas obtidas para cada concentração, nota-se que a partir de 0,38% de concentração de hipoclorito de sódio não há diferença significativa de resultado de branqueamento, o que indica o valor 0,38% como ponto ótimo de concentração de agente branqueante para o sebo bovino empregado. A Foto 2 ilustra o aspecto visual do sebo bovino após o tratamento efetuado. Pode-se observar claramente a diferença de coloração especialmente para os tratamentos com 0,38 e 0,40% de hipoclorito.



Foto 2 – Aspecto visual do sebo bovino após branqueamento a diferentes concentrações de hipoclorito de sódio.

Ao tempo de branqueamento de 60 minutos e 0,38% de hipoclorito obteve-se cor total menor que 60 unidades Lovibond, considerada muito adequada para branqueamento do sebo bovino.

5.2.3 Cinética do branqueamento

Não há na literatura modelos matemáticos para definição da cinética de reação do branqueamento químico de gordura.

Neste trabalho, foram propostos cinéticas de Primeira e Segunda ordens para descrever a evolução da cor do material testado com o tempo.

Inicialmente supondo cinética de primeira ordem em relação à concentração dada por unidades Lovibond, podemos escrever que:

$$dC/dt = kC, \dots\dots\dots(1)$$

Onde C é a cor do material medida em unidades Lovibond.

Integrando a equação 1 teremos que

$$\ln C/C_0 = -kt \dots\dots\dots(2)$$

Onde C₀ é a cor total inicial em unidades Lovibond e

t é o tempo

k é a constante cinética.

Considerando-se os dados obtidos na condição de temperatura de 70°C e nas concentrações de hipoclorito de sódio de 0,7; 0,5 e 0,38%, uma regressão linear da equação 2 nos permite calcular a constante cinética k conforme mostra a figura 11.

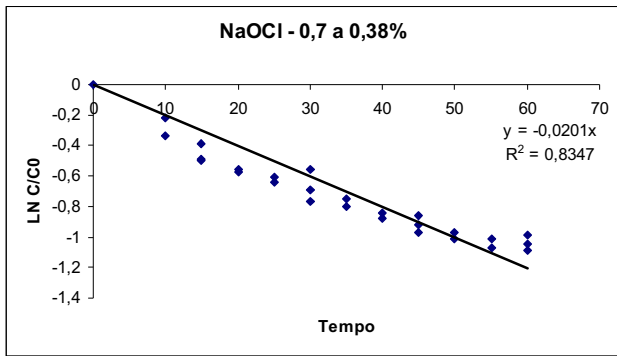


Figura 11 – Evolução de Ln C/C0 contra o tempo para o experimento de hipoclorito de sódio nas condições de 0,7; 0,5 e 0,38% de concentração e 70°C.

Como o coeficiente de regressão linear R² obtido foi significativamente menor que 1, concluiu-se então que o modelo de primeira ordem, não descreveu satisfatoriamente a cinética de branqueamento. Propõe-se, assim, um modelo cinético de segunda ordem.

Considerando-se esta situação podemos escrever que:

$$-dC/dt = k C^2 \dots\dots\dots(3)$$

Onde C é a cor do material medida em unidades Lovibond.

Integrando a equação 3 teremos que:

$$1/(C) - 1/(C_0) = kt \dots\dots\dots(4)$$

Onde C₀ é a cor total inicial em unidades lovibond e

t é o tempo

k é a constante cinética.

Com os mesmos dados considerados anteriormente, uma regressão de segunda ordem da equação 4 nos permite calcular a constante cinética k conforme mostra a figura 12.

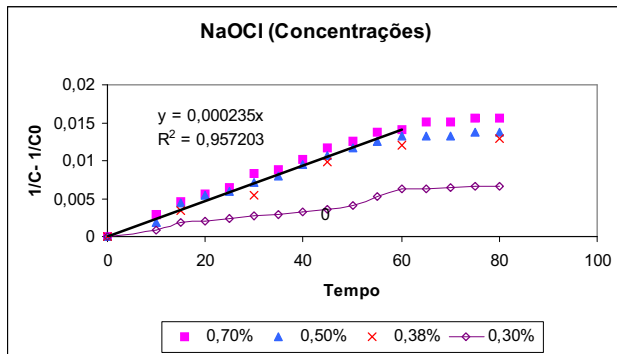


Figura 12 – Evolução de $(1/C - 1/Co)$ contra o tempo para o experimento de hipoclorito de sódio nas condições 0,7; 0,5, 0,38 e 0,3% de concentração e 70°C.

Considerando o intervalado de tempo de 0 a 60 minutos, a cinética demonstrada é a de Segunda ordem, com R^2 próximo de 1. O modelo representa bem o fenômeno nas condições de 0,7 a 0,38% com hipoclorito de sódio e obtenção de cor total final de aproximadamente 52, que corresponde aos 60 minutos de branqueamento. Mais uma vez demonstra-se que a concentração de 0,38% é ótima em comparação a 0,7 e 0,5%.

Acima dos 60 minutos e abaixo da cor total final de 52, correspondente a este tempo, nota-se a existência de limitações na reação de branqueamento. Provavelmente esta limitação se deu pelas baixas concentrações remanescentes do cromóforo, uma vez que aumento de hipoclorito de 0,5 para 0,7% não acarretou em mudança significativa no ponto final da reação (Figura 9). Por esta razão foram escolhidos apenas os resultados até 60 minutos, onde se define a cinética de Segunda ordem, conforme mostra a figura 12. Deve-se levar em consideração também que o tempo de 60 minutos é o tempo máximo possível para a aplicação de branqueamento *in situ*, para não afetar a produtividade da fábrica.

Também nota-se claramente, pela curva de 0,3%, que há nesta condição possivelmente uma limitação pela disponibilidade de hipoclorito de sódio, verificando-se uma evolução do branqueamento muito inferior aos outros experimentos.

Comparando o resultado obtido neste trabalho com a prática conhecida na Unilever Colômbia, nota-se a redução de 24% no percentual de hipoclorito de sódio requerido para o branqueamento de sebo. O atual processo da Unilever determina 0,5% de hipoclorito a 60°C e 45 minutos para o branqueamento, com obtenção de cor final total Lovibond de cerca de 57. Na otimização realizada neste trabalho, empregou-se condição ótima de concentração de hipoclorito de 0,38% a 70°C, com cor final total de 59 a 45 minutos, ou seja, para um mesmo tempo de tratamento, 45 minutos, obteve-se praticamente o mesmo resultado de cor final total, que atende perfeitamente às especificações de manufatura para sabões em barra (mínimo 60 de cor total).

5.2.4 Sumário da operação de branqueamento com NaOCl proposto

Resumindo os resultados obtidos com hipoclorito de sódio temos que:

1. O aumento de temperatura tem um efeito positivo sobre a ação dissolvente do Hipoclorito de Sódio no processo do branqueamento, com ganho significativo de eficiência passando de 60°C para 70°C.

2. A temperatura ótima de branqueamento com hipoclorito é de 70°C.
3. São necessários 3,8kg de hipoclorito a 100% para branquear uma tonelada de sebo cru, a ser utilizado na fabricação de sabões de lavar.

Para um eficiente branqueamento deve-se assegurar que para cada tonelada de gordura a ser branqueada seja adicionada 3,8 quilos de hipoclorito de sódio puro (100%), o que corresponde à curva de 0,38% de NaOCl. Como o hipoclorito de Sódio é recebido em solução e sua concentração (pureza) pode variar relativamente, o cálculo da quantidade desta solução a ser adicionada pode ser expresso da seguinte forma:

$$T = \frac{XY}{P}$$

Onde:

T: kg solução de NaOCl / Batch de Gordura necessário

X: kg NaOCl (100%) / 1 Tonelada de gordura.

Y: Ton. Gordura a ser branqueada.

P: Concentração de NaOCl (%)

Como a quantidade X foi calculada em 3,8, a equação pode ser resumida em:

$$T = 3,8 \times \frac{Y}{P}$$

- 1) O tempo mínimo de contato entre sebo e hipoclorito para resultados satisfatórios é de 45 minutos e o ótimo seria de 60 minutos, cuja cor final total chegou a 52. Considerando que o sistema de agitação dos reatores de saponificação é extremamente eficiente e potente, desenhado para mistura efetiva de massas viscosas e emulsificação de líquidos, o tempo mínimo observado em escala laboratorial, a uma agitação de 15 rpm, será bastante suficiente para um efetivo contato entre sebo e agente branqueante e conseqüentemente atingindo resultado satisfatório.

Como se trata de uma rota de branqueamento *in situ*, onde o tempo de saponificação médio é de 140 minutos, estamos falando de uma perda de aproximadamente 30% na capacidade de produção se a etapa de branqueamento for considerada como tempo adicional no processo. Esta perda de capacidade não se reflete em perda de volume quando a fábrica possuir um processo cuja capacidade esteja super dimensionada para a capacidade de linhas de embalagem, o que na maioria das vezes ocorre. Na tabela 7 está um exemplo da fábrica de sabões da Unilever no Brasil que, mesmo considerando 30% de redução em produtividade de processo, não perde produtividade final com a rota de branqueamento *in situ*.

Tabela 7 – Comparação de produtividade com e sem a rota de branqueamento *in situ* considerando hipoclorito de sódio a 45 minutos de reação.

Capacidade média da fábrica de sabões, sem branqueamento

Capacidade do reator	10	ton
Tempo de Ciclo	140	min
Produtividade do processo	4,3	ton/h
Eficiência do processo	95	%
Número de reatores	4	
Volume produzido no processo	8.599	ton/mês
Capacidade linhas de embalagem	8	ton/h
número de linhas de embalagem	2	
Eficiência da embalagem	75	%
Capacidade máxima da planta	6.336	ton/mês
Volume programado	4.000	ton/mês

Capacidade de fábrica considerando branqueamento *in situ* de sebo

Capacidade do reator	10	ton
Tempo de Ciclo	185	min
Produtividade do processo	3,2	ton/h
Eficiência do processo	95	%
Número de reatores	4	
Volume produzido no processo	6.507	ton/mês
Capacidade linhas de embalagem	8	ton/h
número de linhas de embalagem	2	
Eficiência da embalagem	75	%
Capacidade máxima da planta	6.336	ton/mês
Volume programado	4.000	ton/mês

5) Para aplicação do hipoclorito em rota *in situ* as instalações atuais de processo necessitariam passar por pequenas adaptações:

- Revestimento interno dos tanques reatores de saponificação com resina vítrea ou fibra de vidro, para evitar possíveis focos de corrosão.
- Inserção de tubulação em PVC para dosagem de hipoclorito de sódio no tanque reator de saponificação
- Instalação de tanque de estocagem de hipoclorito de sódio, em PVC ou fibra de vidro, com uma bomba centrífuga para dosagem do mesmo no tanque reator.

Os únicos equipamentos novos a serem inseridos no desenho do processo atual seriam o tanque de estocagem de hipoclorito de sódio e a bomba centrífuga de transferência e dosagem do mesmo. De acordo com a produtividade da planta, a atividade de dosagem de hipoclorito de sódio poderia ser realizada de forma manual, o que dispensaria a compra do tanque de estocagem e da bomba de transferência e dosagem de hipoclorito.

5.3 Branqueamento utilizando peróxido de hidrogênio:

5.3.1 Influência da temperatura de reação

Mantendo-se a quantidade de sebo (190g) constante, variando as condições de temperatura e tempo para cada concentração de peróxido de hidrogênio e submetendo as amostras obtidas ao ensaio de determinação de cor Lovibond, obtemos o seguinte gráfico:

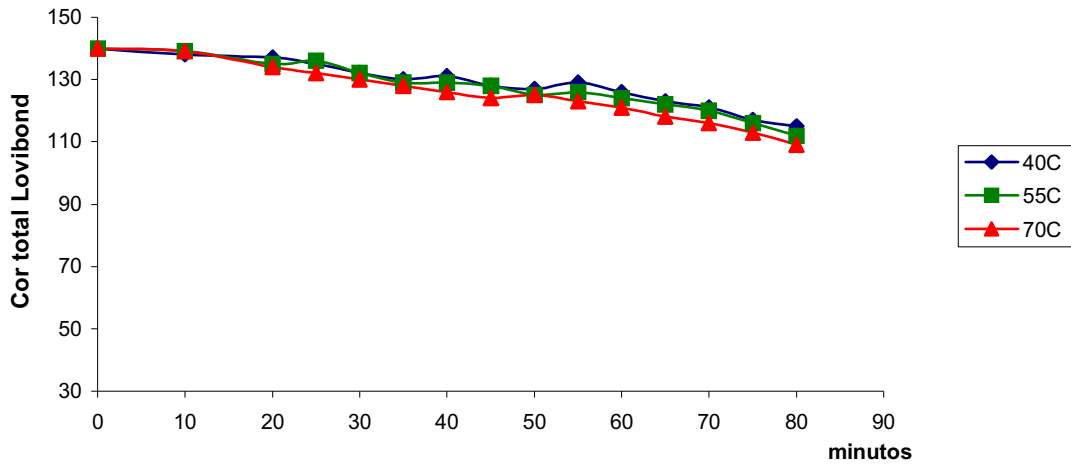


Figura13-Efeito da temperatura no processo de branqueamento químico de sebo com 0,7% de peróxido de hidrogênio em diferentes tempos e temperaturas.

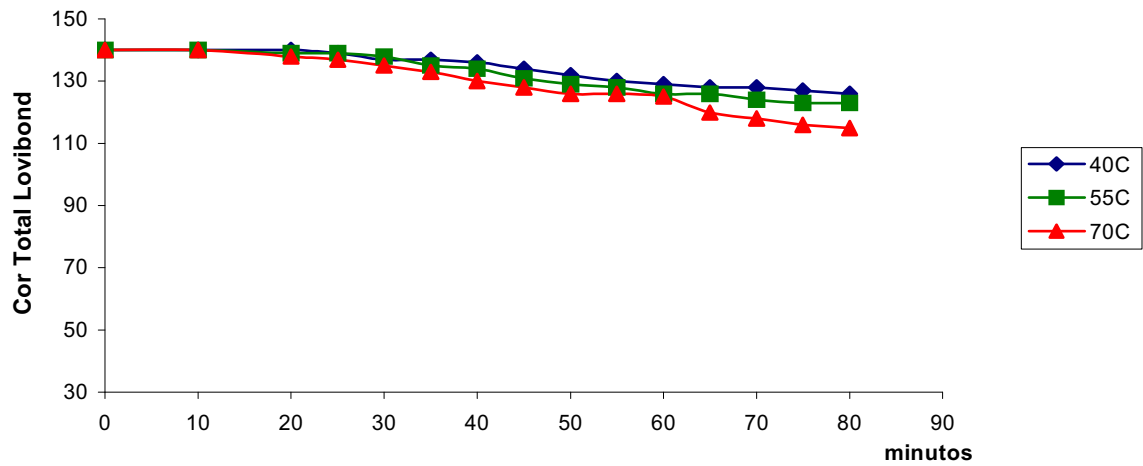


Figura14-Efeito da temperatura no processo de branqueamento químico de sebo com 0,5% de peróxido de hidrogênio em diferentes tempos e temperaturas.

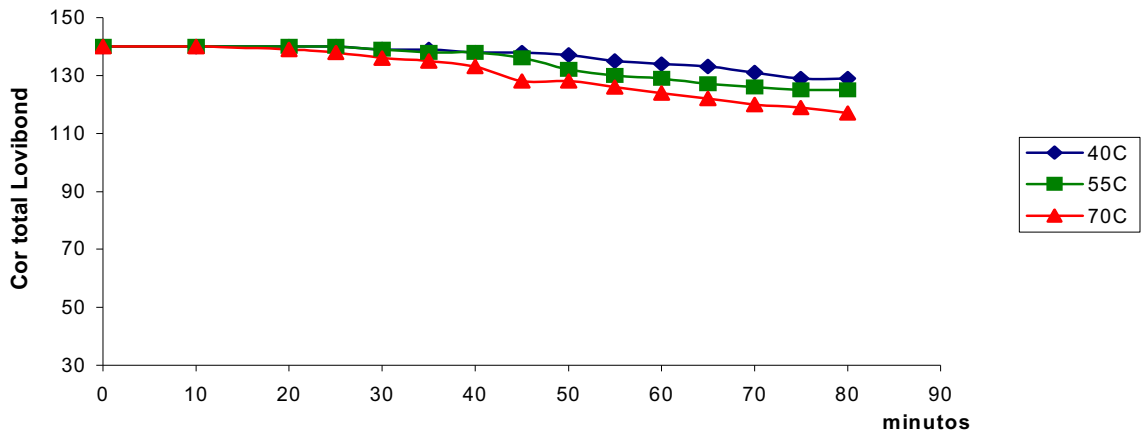


Figura15-Efeito da temperatura no processo de branqueamento químico de sebo com 0,3% de peróxido de hidrogênio em diferentes tempos e temperaturas.

O comportamento das curvas para as respectivas concentrações de peróxido é muito similar. Nota-se claramente que não há diferença significativa entre as faixas de temperatura para a mesma concentração de peróxido de hidrogênio utilizada, o que comprova que a temperatura não tem influência significativa sobre a rota de branqueamento químico com peróxido.

5.3.2 Influência da quantidade de peróxido de hidrogênio

Diferentes níveis de concentração de peróxido de hidrogênio foram avaliados a 35% de pureza mantendo-se 190g de gordura e 70°C de temperatura, temperatura esta identificada como ótima para o hipoclorito sódico e também nas referencias de branqueamento de óleo de palma com peróxido de hidrogênio. A cor foi medida no Lovibond para diferentes tempos, como mostra o gráfico a seguir:

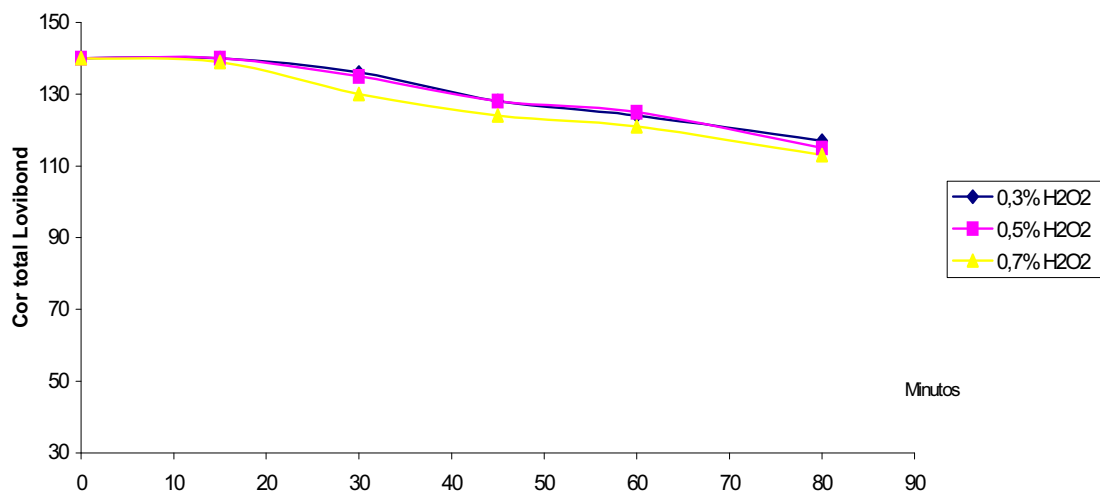


Figura16-Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento a 70°C.

Durante os ensaios de branqueamento em laboratório, notou-se que mesmo com agitação vigorosa, temperatura e concentrações mais elevadas que as recomendadas pelo fornecedor, Peróxidos do Brasil, ou seja, superiores a 0,5%, não havia alteração significativa da cor inicial do sebo e todo peróxido adicionado depositava-se no fundo do balão. O desprendimento de oxigênio não era visível em nenhuma rota.

O melhor resultado de cor final total obtido com peróxido de hidrogênio foi de 113, considerando 0,7% de concentração, 70°C e 80 minutos. Este valor de cor não atende à especificação mínima requerida para a fabricação de sabão em barra. Além disto, 80 minutos seria um tempo elevado e que causaria impacto na produtividade da fábrica se o resultado obtido fosse satisfatório.

Nas experiências de branqueamento de óleo de palma com peróxido, houve uma redução de 36% da cor inicial do óleo, considerando uma concentração de 2% de peróxido e 70°C (GIRGIS, 2004). Nos ensaios de branqueamento de sebo do presente trabalho, o melhor resultado observado com peróxido significou uma redução de 19% da cor inicial do sebo, a 0,7% de concentração e 70°C. Ainda que a redução da cor inicial fosse similar à obtida com óleo de palma, 36%, chegaríamos a um valor máximo de cor total de 89, o que ainda não estaria atendendo às especificações mínimas para fabricação de sabão em barra.

Tabela 8 – Comparação de produtividade com e sem a rota de branqueamento *in situ* para peróxido de hidrogênio a 80 minutos de reação.

Capacidade média da fábrica de sabões,sem branqueamento

Capacidade do reator	10	ton
Tempo de Ciclo	140	min
Produtividade do processo	4,3	ton/h
Eficiencia do processo	95	%
Número de reatores	4	
Volume produzido no processo	8.599	ton/mês
Capacidade linhas de embalagem	8	ton/h
número de linhas de embalagem	2	
Eficiencia da embalagem	75	%
Capacidade máxima da planta	6.336	ton/mês
Volume programado	4.000	ton/mês

Capacidade de fábrica considerando branqueamento *in situ* de sebo

Capacidade do reator	10	ton
Tempo de Ciclo	220	min
Produtividade do processo	2,7	ton/h
Eficiencia do processo	95	%
Número de reatores	4	
Volume produzido no processo	5.472	ton/mês
Capacidade linhas de embalagem	8	ton/h
número de linhas de embalagem	2	
Eficiencia da embalagem	75	%
Capacidade máxima da planta	6.336	ton/mês
Volume programado	4.000	ton/mês

O peróxido utilizado nestes testes tinha pureza de apenas 35%. Este material é disponibilizado na Unilever para fabricação de domissanitários e para que houvesse sinergia de compra e facilidade de disponibilização optou-se por testar este agente branqueante com esta pureza.

A quantidade de água presente no peróxido de hidrogênio a 35% certamente contribuiu para a baixa performance de branqueamento deste agente. Baixa performance ou baixos índices de conversão contribuem para aumentar os custos do processo. Outro fator importante a ser ressaltado é que quanto maior a quantidade de água adicionada ao sebo, em temperaturas superiores a 55°C especialmente, maior é a quantidade de material hidrolisado presente na massa. A hidrólise pode ser uma etapa do processo de fabricação de sabão em barra, entretanto quando o processo passa por esta etapa o tempo de ciclo da batelada de processo aumenta significativamente, além do fato que há uma restrição para a quantidade de água a ser inserida na batelada de fabricação de sabão. Quanto maior for a quantidade de água, maior a fase líquida do sabão obtido e portanto menor consistência no sabão obtido (UNILEVER HARD SOAPS WORKSHOP, 2005).

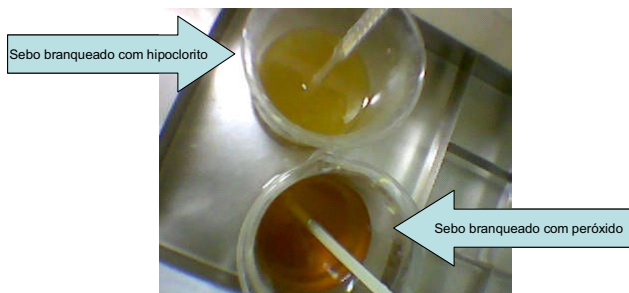


Foto 3-Comparação entre amostras de sebo branqueado com hipoclorito e peróxido, 70°C, 60 minutos e 0,7% de concentração para ambos agentes.

O peróxido de hidrogênio não apresentou resultados satisfatórios para branqueamento químico de sebo, quando utilizado a 35% de pureza. Seu teor de umidade afeta negativamente o processo de branqueamento e introduz quantidade significativa de água na matéria prima, desfavorecendo a obtenção de um sabão em barra consistente em sua forma. Peróxido de hidrogênio com pureza superior a 60% apresenta custo pouco competitivo quando comparado com hipoclorito, além de o mesmo não estar disponível nas plantas da Unilever.

Para efeito de desenvolvimento de rota, seria interessante testar nas mesmas condições apresentadas neste trabalho um peróxido de hidrogênio a 70% de pureza, de forma a comprovar se sua utilização é viável no branqueamento de sebo cru.

6 CONCLUSÃO

O hipoclorito de sódio foi mais eficaz como agente branqueante que o peróxido de hidrogênio para branqueamento de sebo.

A condição mais adequada para o branqueamento com hipoclorito de sódio foi de 0,38% (à 100% de pureza), 45 minutos e 70°C, com obtenção de cor final total de 59. Esta condição representa uma redução de 24% na quantidade praticada pela Unilever em rota de branqueamento químico com hipoclorito.

A cinética de reação para o hipoclorito de sódio se deu em segunda ordem e uma equação de $(1/C-1/C_0) = 0,000235x$ e $R^2 = 0,957203$, onde x é o tempo necessário, em minutos, para a reação.

Para aplicação do hipoclorito de sódio em rota *in situ*, pequenas adaptações serão requeridas nas atuais instalações de processo de fabricação de sabão.

O tempo total de ciclo na rota de hipoclorito a 0,38% aumenta em 30% e não trazem impacto significativo para a produtividade da fábrica da Unilever Brasil.

O peróxido de hidrogênio não apresentou resultados satisfatórios para branqueamento químico de sebo, quando utilizado a 35% de pureza.

O melhor resultado obtido com peróxido de hidrogênio se deu a 70°C; 0,7% de concentração e 80 minutos, com cor final total de 113, o que não atende às especificações mínimas para a fabricação de sabão em barra.

A recomendação final deste trabalho é a utilização da rota otimizada de branqueamento de sebo com hipoclorito de sódio na unidade da Unilever Brasil, produtora de sabão em barra.

7 REFERÊNCIAS

- AHMAS, S; KIFLI, H. Improvement of whiteness of palm based soaps and color stability of fatty acids via peroxide bleaching. **Journal of the American oil chemists society**, 1986, v63, p1127.
- BORGES, L. **A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas**. São Paulo, 2001.
- CDCC – **Propriedades do Sabão**. Disponível em <http://www.cdcc.sc.usp.br/quimica/experimentos/sabao.htm>.> Acesso 03.03.04.
- Carotenóides – **Estrutura, solubilidade, oxidação e co-oxidação**. Disponível em www.agsci.ubc.ca/courses/fnh/410/colour/3_30.htm>. Acesso em 10/07/04.
- GIRGIS, A. The utilization of discarded oil from potato chip factories in toilet soap making. **Grasas y Aceites**, Sevilla, 2004, v55, n.3, p264.
- MARIN, C; VINASCO, D- **Fat chemical bleaching**, Colombia, 2002.
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. – **Química Orgânica**, fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- PATTERSON, HBW- **Bleaching and Purifying Fats and Oils**, 1992, p8-13.
- PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA, 2006, São Paulo. **Interox H2O2 – descrição do produto**. Disponível em: <http://www.peroxidos.com.br> . Acesso em 30/06/06.
- SPITZ, L – **Soap Technology for the 1990's** 2^a ed. Illinois; American Oil Chemist's Society, 1991, p18.

- UNILEVER. **Hard soaps workshop**. Valinhos, 2005.
- _____ . **Hard Soaps Blue book**. Inglaterra 1993.
- WOOLLATT, E. **The manufacture of soaps other detergents and glycerine**.1985
- ZSCHAU, W. Bleaching of edible fats and oils, **European journal of lipid science and technology**, 2000, v102, n.1, p117.

8 REFERÊNCIAS CONSULTADAS

- **Como isto funciona?** Disponível em <Http://library.thinkquest.org/27034/chem.html>. Acesso em 20/03/2006.
- SEBRAE, **Defina seu negócio – tinturaria**. Disponível em http://www.sebrae.com.br/br/parasuaempresa/ideasdenegocios_969.asp. Acesso em 04/04/2006.
- Corantes. Disponível em http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm . Acesso em 04/04/2006.
- GERTZ, C. **Chemical changes of oils and fats at elevated temperatures 21st world Congress of ISF in The Hague**, 1995.
- DONALD, B. Washing, refining, bleaching, deodorization and hydrogenation, **Soap technology for the 1990's**, 1991, p99.
- MARTIN, G. **The modern soap and detergent industry**, 1951, v2, p5.
- Chemical Abstracts. Disponível em <http://www.cas.org> . Acesso em 24/06/06.
- USPTO Patentes. Disponível em <http://www.uspto.gov> . Acesso em 24/06/06.
- European Patente Office. Disponível em <http://www.european-patent-office.org> .Acesso em 07/08/06.
- Scielo. Disponível em <http://www.scielo.org> .Acesso em 17/08/06.
- Periódicos Capes. Disponível em <http://www.periodico.capes.gov.br> .Acesso em 20/07/06.
- O que é Cor. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/cor> . Acesso em 13/12/06.

9 ANEXOS

Anexo A - Manual de utilização Lovibond.