



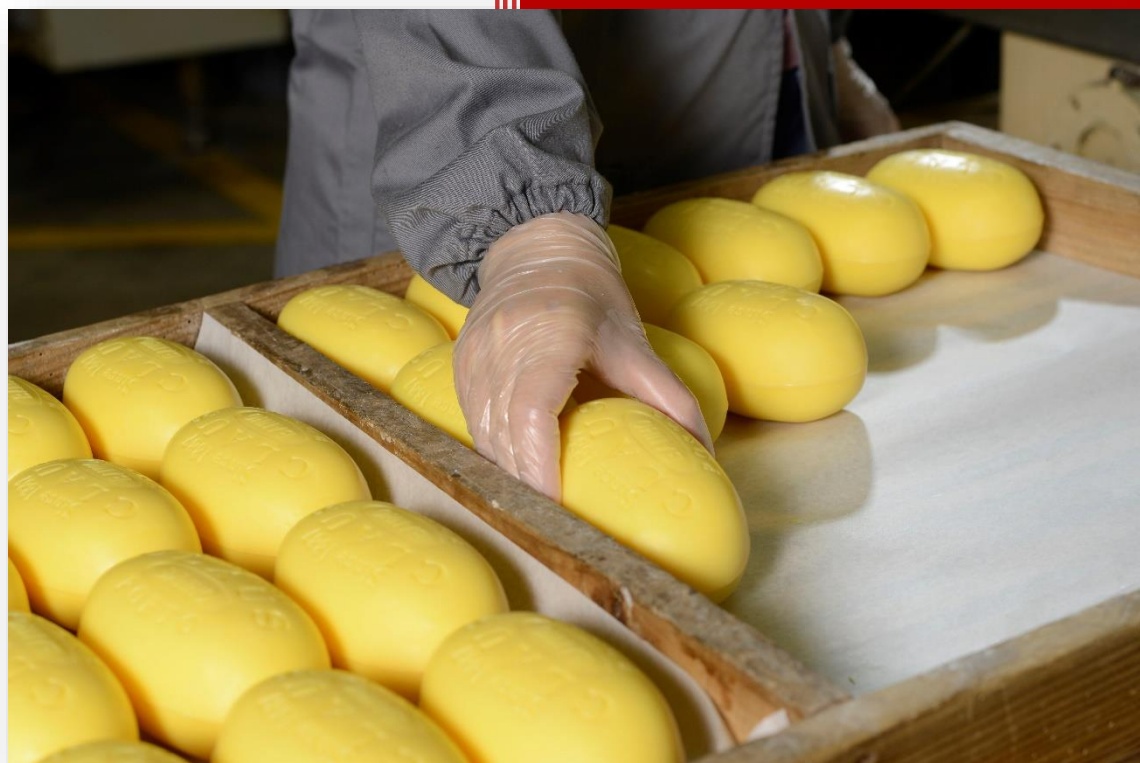
Estudo dos Fenómenos de Oxidação em Produtos Cosméticos

ANDREIA GOMES CARREIRA RABALDINHO

Outubro de 2019

Dissertação Submetida como
requisito parcial para a obtenção do
grau de Mestre em Engenharia
Química, ramo opcional Qualidade

Estudo dos Fenómenos de Oxidação em Produtos Cosméticos



Andreia Rabaldinho
Ach. Brito & C.A., S.A
Outubro de 2019

Orientação:

Ach. Brito – Doutora Danielle Mota

ISEP – Doutora Valentina F. Domingues
e Doutora Cristina Soares

*“Custe o que custar,
A gente tem que ultrapassar,
Todos os obstáculos
Sem criar espetáculos.*

*Só são problemas
Que nos causam os dilemas.
Mas vamos seguir
Sempre a sorrir!*

*Pensamento positivo
E em nada duvidativo.
A vida não é plana
Há sempre uma montanha.”*

De um amigo

Agradecimentos

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

Em primeiro lugar, à Doutora Valentina F. Domingues e à Doutora Cristina Soares, do Instituto Superior de Engenharia do Porto, por todo o profissionalismo, pelo trato simples e científico com que sempre abordaram as questões apresentadas, por estarem sempre disponíveis, independentemente da hora. Obrigado por toda a entrega, disponibilidade e conhecimento.

Agradeço, de igual forma, à Doutora Danielle Mota e à empresa Ach. Brito, que me acolheram tão bem há quase dois anos e que aceitaram de imediato a proposta de desenvolver este projeto. Obrigado Danielle, por sempre me apoiares, por estares sempre disponível e por seres o meu pilar de conhecimento ao longo deste caminho.

Aos meus colegas na empresa, de uma forma especial as minhas colegas do departamento técnico, que sempre se desdoblaram em várias funções para que eu pudesse dedicar algum do meu tempo a este projeto. Obrigado pela compreensão e ajuda.

Àqueles colegas que se tornaram amigos na Ach. Brito, obrigada por me fazerem rir em tempos de desespero, por fazerem lembrar todos os dias o motivo do meu cansaço e por me darem força para chegar ao final.

Aos meus pais e irmãs, obrigado pela oportunidade. Obrigado por todos os dias cuidarem de mim. Obrigado por serem a melhor família do mundo. Obrigada por nunca me deixarem desistir. Espero ter-vos deixado orgulhosos!

Aos meus amigos, que sempre se mostraram disponíveis, que mesmo eu estando mais ausente, nunca se esqueceram de mim mostrando o seu apoio, que estiveram sempre comigo. Gosto muito de vocês!

Aos meus queridos jovens, obrigado por me fazerem rir, por me fazerem sentir especial. Obrigado por serem tão especiais para mim!

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

A presente dissertação, no âmbito da conclusão do mestrado em Engenharia Química, foi realizada na empresa Ach. Brito, empresa portuguesa centenária, com a sua marca no mercado dos produtos cosméticos, essencialmente na produção e comércio de sabonetes.

Esta tese de mestrado consiste em, tendo em conta os problemas que a indústria de produtos cosméticos enfrenta diariamente, avaliar o fenómeno de oxidação destes produtos, principalmente sabonetes.

O estágio teve como objetivo o estudo de vários fatores que afetam a estabilidade dos produtos cosméticos: a interação entre as matérias-primas, como os óleos e os pigmentos utilizados na formulação do sabonete e o comportamento do produto quando exposto a condições extremas de armazenamento.

De forma a conseguir efetuar este estudo, vão ser definidas fórmulas laboratoriais com diferentes poderes oxidativos a serem testadas numa máquina existente nas instalações do laboratório da Ach. Brito, que replica o processo industrial. Nesta máquina as amostras passam por todas as etapas do processo e após o seu fabrico será estudada a sua estabilidade. Após o estudo da estabilidade acelerada do produto, serão realizadas análises físico químicas ao produto como a determinação do pH, a humidade, a densidade, o índice de peróxidos, o teor de malonaldeído e o índice de *p*-anisidina, de forma a ser possível estudar a oxidação lipídica no sabonete, e conseqüente desenvolvimento de ranço.

Concluída a avaliação da estabilidade acelerada e da análise oxidativa do produto, constatou-se que os sabonetes que contêm os corantes LC 124 e LC 125, sais de alumínio, são as mais instáveis, tendo apresentado desenvolvimento de ranço logo após o primeiro mês de estabilidade acelerada, e que sabonetes sem adição de corante são os que apresentam melhor estabilidade ao longo do tempo. Foi possível também estabelecer uma relação entre o índice de iodo e a oxidação lipídica do óleo, visto que as formulações com óleo de amêndoas doces são menos estáveis que as fórmulas com óleo de coco. Desta forma, é possível verificar que a natureza da matéria-prima tem um papel importante no envelhecimento precoce do produto, sendo possível estabelecer uma correlação entre as propriedades da matéria-prima e o desenvolvimento de ranço, facilitando, neste aspeto, o desenvolvimento de novos produtos, tendo, agora, em consideração estes resultados.

Este trabalho contribui para fazer uma ponte entre os conceitos de Engenharia Química lecionados no Instituto Superior de Engenharia do Porto com os problemas que o mercado de trabalho apresenta, dando ênfase à importância do Controlo de Qualidade efetuado quer nas matérias-primas, no processo de produção ou no produto acabado de toda a indústria.

Palavras chave: Produtos cosméticos, sabonete, matérias-primas, estabilidade, oxidação lipídica, ranço, índice de peróxidos, *p*-anisidina, malonaldeído.

Abstract

The present dissertation, a prerequisite for the conclusion of the master's degree in Chemical Engineering, was held in the company Ach. Brito, a Portuguese enterprise that is 100 years old. Ach. Brito is a brand in the cosmetics market, mainly in the production and trade of soaps.

This master's thesis consists of evaluating the oxidation reaction of cosmetic products, especially soaps because this is a problem the cosmetics industry faces daily.

The internship aims to study several factors that affect the stability of cosmetic products, mostly the interaction between raw materials such as oils and pigments used in the soap formulation and the behavior of the product when exposed to extreme storage conditions.

To develop this project, laboratory formulas will be defined with different oxidative powers to be tested on an existing machine in the Ach. Brito laboratory. This machine replicates the industrial process and the samples go through all stages of the production process. After its manufacture, soap samples will be exposed to a stability test. After stability or non-stability is verified, physical-chemical analyses will be performed on the product such as pH determination, humidity, soap density, peroxide index, MDA value and *p*-anisidine index. With these results it is possible to study the oxidation reaction in soaps.

With the accelerate stability and the soaps oxidation study concluded, the soaps with LC 124 and LC 125 pigment in its formulation are the most unstable and soaps without pigments are more stable than colorful soaps. The iodine value of the oils influences lipid oxidation, making soaps with almond oil in its formulations, less stable than soaps whit coconut oil. This way, it is possible to correlate the raw material properties with the lipid oxidation reaction in soaps. This study facilitates product development, because the raw materials have a critical role in the rancid evolution.

This project is very important to the student, because it is an excellent opportunity to contact with a wide range of new concepts and working methods and the reality of the cosmetic industry. Also, this study can help the company face a problem that is common in the cosmetics industry.

This work also contributes to the widening of the student's knowledge, bridging the concepts of Chemical Engineering that have been learned at the Instituto Superior de Engenharia do Porto with the problems that the labor market presents, with emphasis to the importance of Quality Control of raw materials, production process and finished product of the whole industry.

Keywords: Cosmetic products, soap, raw materials, stability, oxidation reaction, rancidity, peroxide index, *p*-anisidine, malonaldehyde.

Índice

1.	A Empresa – Ach. Brito	1
2.	Estado da Arte	3
2.1.	Produtos Cosméticos.....	3
2.1.1.	O Sabonete – História, Composição e Processo de Produção	3
2.1.2.	Estabilidade de Produtos Cosméticos	8
2.1.3.	As Matérias-primas do Sabonete	10
2.1.4.	Avaliação do Potencial Oxidativo das Matérias-primas.....	23
2.2.	Oxidação Lipídica.....	28
2.2.1.	Fatores que influenciam a oxidação lipídica de cosméticos	28
2.2.2.	Métodos para avaliação da oxidação lipídica	29
3.	Parte Experimental	33
3.1.	Fórmulas a Testar.....	33
3.2.	Métodos de Análise para Controlo de Qualidade e Determinação da oxidação lipídica de sabonetes.....	39
3.2.1.	Determinação da humidade do sabonete	39
3.2.2.	Determinação do pH do sabonete	39
3.2.3.	Determinação da densidade do sabonete	39
3.2.4.	Determinação do Índice de Peróxidos do sabonete	40
3.2.5.	Determinação do Teor de Malonaldeído (MDA)	41
3.2.6.	Determinação do índice de <i>p</i> -Anisidina (ipA).....	42
4.	Resultados e Discussão.....	43
4.1.	Resultados a T1 – após o primeiro mês de estabilidade	43
4.2.	Resultados a T2 – após o segundo mês de estabilidade.....	46
4.3.	Resultados a T3 – após o terceiro mês de estabilidade.....	48

4.4. Comparação dos resultados obtidos método a método ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada.....	51
4.5. Os resultados e a empresa.....	56
Conclusão	57
Bibliografia.....	59
Anexos	63
Anexo A – Preparação das soluções utilizadas nos métodos de análise selecionados	65
Anexo A1 – Preparação de soluções para a determinação do Índice de Peróxidos.....	65
Anexo A2 - Preparação de soluções para a determinação do teor de MDA	66
Anexo A3 - Preparação de soluções para a determinação do índice de <i>p</i> -Anisidina.....	68
Anexo B – Cálculos efetuados para obtenção dos resultados apresentados no capítulo 4.....	69
Anexo B1 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação da humidade	69
Anexo B2 - Cálculos aplicados aos resultados da determinação da densidade	72
Anexo B3 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação do índice de peróxidos	75
Anexo B4 - Cálculos aplicados aos resultados da determinação do índice de <i>p</i> -anisidina	78
Anexo B5 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação do teor de MDA.....	86

Índice de Figuras

Figura 1 – Ach. Brito compra a Claus & Schweder em 1925	1
Figura 2 - Mistura dos ingredientes para a produção do sabonete	5
Figura 3 - Laminagem da massa após a mistura dos ingredientes.....	5
Figura 4 - Barra de sabão obtida após extrusão da massa	6
Figura 5 - Corte e cunhagem do sabonete	6
Figura 6 - Diferentes fases do embalamento manual do sabonete	7
Figura 7 - Estrutura química da glicerina [10]	11
Figura 8 - Estrutura química do EDTA Tetrassódico [9]	12
Figura 9 - Estrutura química do Etidronato tetrassódico [13]	13
Figura 10 - Estrutura química do pigmente LC 124 [34]	21
Figura 11 – Estrutura química do pigmente LC 125 [36].....	21
Figura 12 - Estrutura química do pigmente LC 226 [38]	22
Figura 13 - Estrutura química do pigmente LC 188 [40]	22
Figura 14 - Reação ocorrida na determinação do IP [45].....	31
Figura 15 – Pirâmide Olfativa do Perfume 17/0045811 a utilizar nas formulações a testar	33
Figura 16 - Determinação da humidade do sabonete	39
Figura 17 - Determinação do pH do sabonete	39
Figura 18 – Determinação da densidade do sabonete.....	39
Figura 19 - Determinação do índice de peróxidos.....	40
Figura 20 - Determinação do malonaldeído por reação com TBA.....	41
Figura 21 - Determinação do teor de p-anisidina	42
Figura 22 - Sabonetes após 1 mês em estabilidade acelerada	44
Figura 23 - Sabonetes após 2 meses em estabilidade acelerada	46
Figura 24 - Sabonetes após 3 meses em estabilidade acelerada	48
Figura 25 - Apresentação dos resultados da humidade dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste.....	51

Figura 26 - Apresentação dos resultados de pH dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste	52
Figura 27 - Apresentação dos resultados de densidade dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste.....	53
Figura 28- Apresentação dos resultados de IP dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste	54
Figura 29 - Apresentação dos resultados de IpA ao longo dos 3 meses de teste.....	55
Figura 30 - Apresentação dos resultados de MDA nos sabonetes ao longo dos 3 meses de teste	55
Figura 31 – Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T1	86
Figura 32- Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T2	89
Figura 33- Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T3	92

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão 80-20 [6]	10
Tabela 2- Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão Opal PF [14]	13
Tabela 3 - Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão BV 423 [19].....	14
Tabela 4 - Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão 550 CO 100C [22]	15
Tabela 5 – Especificações Técnicas do Óleo de Amêndoas Doces [26]	17
Tabela 6 - Especificações Técnicas do Óleo de Karité [28].....	18
Tabela 7- Especificações Técnicas do Óleo de Manga [30].....	19
Tabela 8- Especificações Técnicas do Óleo de Coco [32]	20
Tabela 9 – Análise do índice de peróxidos e atribuição da classificação às bases de sabão vegetal	24
Tabela 10 - Análise do índice de iodo e atribuição da classificação aos óleos vegetais	25
Tabela 11 - Análise das famílias e atribuição da classificação aos corantes	26
Tabela 12 - Esquema de fórmulas a testar.....	34
Tabela 13 – Formula A, com óleo de amêndoas doces, o par de corantes LC 124 + LC 125 e perfume.....	34
Tabela 14 - Formula B, com óleo de coco, o par de corantes LC 124 + LC 125 e perfume	35
Tabela 15 - Formula C, com óleo de amêndoas doces, o corante LC 188 e perfume	35
Tabela 16 - Formula D, com óleo de coco, o corante LC 188 e perfume.....	35
Tabela 17 - Formula E, com óleo de amêndoas doces, sem corante e com perfume	36
Tabela 18 - Formula F, com óleo de coco, sem corante e com perfume	36
Tabela 19 – Formula G, com óleo de amêndoas doces, o par de corantes LC 124 + LC 125 e sem perfume	36
Tabela 20 - Formula H, com óleo de coco, o par de corantes LC 124 + LC 125 e sem perfume	37
Tabela 21 - Formula I, com óleo de amêndoas doces, o corante LC 188 e sem perfume	37

Tabela 22 - Formula J, com óleo de coco, o corante LC 188 e sem perfume	37
Tabela 23 - Formula K, com óleo de amêndoas doces, sem corante e sem perfume	37
Tabela 24 - Formula L, com óleo de coco, sem corante e com sem perfume	38
Tabela 25 - Resultados obtidos após o primeiro mês de estabilidade acelerada	44
Tabela 26 - Resultados obtidos após o segundo mês de estabilidade acelerada.....	47
Tabela 27 - Resultados obtidos após o terceiro mês de estabilidade acelerada.....	49
Tabela 28 - Cálculo da humidade para as amostras a T1	69
Tabela 29 - Cálculo da humidade para as amostras a T2	70
Tabela 30 - Cálculo da humidade para as amostras a T3	71
Tabela 31 - Cálculo da densidade para as amostras a T1	72
Tabela 32 - Cálculo da densidade para as amostras a T2	73
Tabela 33 - Cálculo da densidade para as amostras a T3	74
Tabela 34 - Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T1, em duplicado	75
Tabela 35 - Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T2, em duplicado	76
Tabela 36 - Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T3, em duplicado	77
Tabela 37 - Cálculo do índice de p-anisidina para as amostras a T1.....	78
Tabela 38- Cálculo do índice de p-anisidina para as amostras a T2.....	80
Tabela 39 - Cálculo do índice de p-anisidina para as amostras a T3.....	83
Tabela 40 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T1.....	87
Tabela 41 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T2.....	90
Tabela 42 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T3.....	93

1. A Empresa – Ach. Brito

Com uma história que remonta a 1887, com a fundação da Claus & Schweder pelos alemães Ferdinand Claus e George Schweder, a Ach. Brito, fundada em 1918 pelos irmãos Affonso e Aquilles de Brito, é uma marca portuguesa conhecida pelos seus variados produtos cosméticos, mas essencialmente pelos sabonetes que produzem. Em 1925, a Ach Brito adquire a Claus & Schweder aliando a experiência e prestígio da Claus & Schweder, à inovação da, na altura recente, Ach. Brito, começando, assim, a desenhar-se o sucesso da marca, visível na Figura 1 [1].



Figura 1 – Ach. Brito compra a Claus & Schweder em 1925

Depois de décadas a liderar o mercado e com o aparecimento de novos produtos - como o gel de banho - e novas redes de distribuição, o trajeto da marca perde ânimo, até que em 1994 a liderança da empresa passa para as mãos dos bisnetos de Achilles de Brito: Aquiles e Sónia Brito. A empresa é reestruturada e o portfólio de produtos é reposicionado. Com o novo milénio surge também a vontade de alcançar novos horizontes e a marca de luxo da Ach Brito, a Claus Porto, começa a ser colocada nos mercados internacionais, em 2002 [1].

Em 2007, é inaugurada a atual unidade de produção em Vila do Conde. É aqui que se concentra a produção e acondicionamento da empresa [1].

Em 2008 é adquirida a Saboaria e Perfumaria Confiança, S.A., a segunda mais antiga fábrica de sabonetes do país, e a Ach. Brito passa a atuar transversalmente no mercado [1].

Hoje em dia, comemorando em 2018 o centenário da marca, a Ach. Brito continua a prezar e a respeitar a sua história e tradição, sem nunca descuidar a qualidade e a inovação [1].

Acreditada pela ISO 9001:2015, a Ach. Brito visa a melhoria continua no que diz respeito à gestão da qualidade, passando pelo processo de produção e pela qualidade do próprio produto.

2. Estado da Arte

2.1. Produtos Cosméticos

De acordo com a definição legal, um produto cosmético é qualquer substância ou mistura destinada a ser posta em contacto com as partes externas do corpo humano (epiderme, sistemas piloso e capilar, unhas, lábios e órgãos genitais externos) ou com os dentes e as mucosas bucais, tendo em vista, exclusiva ou principalmente, limpá-los, perfumá-los, modificar-lhes o aspeto, protegê-los, mantê-los em bom estado ou corrigir os odores corporais [2].

Os cosméticos abrangem um espectro muito amplo de produtos em várias categorias, englobando os produtos de higiene corporal, como sabonetes, geles de banho, champôs, desodorizantes, pastas dentífricas, e os produtos de beleza, como tintas capilares, vernizes e maquilhagem [2].

Os produtos destinados a serem ingeridos, inalados, injetados ou implantados no corpo humano não são considerados cosméticos [2].

2.1.1. O Sabonete – História, Composição e Processo de Produção

2.1.1.1. História

Há indícios de que já na Pré-História o ser humano fazia uso do sabão, mesmo não sabendo da importância que um dia este produto viria a ter para a humanidade.

O ano de 1878 constituiu um marco na história do desenvolvimento dos sabões modernos, pois foi nessa altura que foi inventado o sabão branco. Isto ocorreu acidentalmente, devido à exposição ao ar da solução de sabão antes da moldagem.

O nome “sabonete” teve origem em França, onde se iniciou a confeção de sabonetes, nos quais eram inseridos cores e aromas.

A função do sabonete consiste em emulsionar e suspender pequenas partículas sólidas na pele que, assim, eliminam a sujidade e a gordura juntamente com a água.

2.1.1.2. Composição

Os sabonetes são essenciais para a saúde pessoal e pública. Estes removem com segurança germes, sujidade e outros contaminantes e ajudam os consumidores a permanecer saudáveis e a tornar o ambiente mais agradável. É composto por várias

matérias primas que são misturadas e, após um processo meramente físico, é possível obter um sabonete sólido.

As propriedades mais importantes num sabonete são [1]:

- **Limpar corretamente:** de forma a conferir propriedades de limpeza ao sabonete, a Ach. Brito utiliza uma base de sabão, com derivados de óleos vegetais, como matéria prima base do sabonete. Esta base de sabão é obtida recorrendo a uma reação de saponificação entre os óleos vegetais e o hidróxido de sódio, cujos produtos de reação são o sabão e a glicerina. Trata-se de uma base 80-20, isto é, contém 80% de óleo de palma e 20% de óleo de coco, responsável pela formação de espuma aquando da utilização do produto, permitindo uma limpeza suave. A base de sabão utilizada é branca, incolor e é apresentada sob a forma de *soap noodles*.

- **Perfumar:** para tal é necessário recorrer a fragâncias, compostas por essências que promovem um odor agradável, geralmente provenientes principalmente de óleos essenciais extraídos de flores, plantas, troncos, raízes, entre outros, mas também já são produzidas sinteticamente.

- **Hidratar:** são utilizados diversos óleos essenciais de origem vegetal, como o óleo de karité, óleo de amêndoas doces ou o óleo de manga, para conferir à pele uma sensação de hidratação e delicadeza.

Muitas vezes, de forma a enaltecer a fragância do sabonete, são adicionados pigmentos, conferindo uma cor desejada ao produto, podendo criar uma ponte entre os sentidos olfativo e visual do consumidor.

2.1.1.3. Processo de Produção

O processo de produção do sabonete é composto por cinco etapas principais: a mistura dos ingredientes, a laminagem, a extrusão, o corte e cunhagem e, por fim, o embalamento [1,3].

- **Mistura**

O primeiro passo do processo é a mistura de todos os ingredientes no misturador. Para produzir sabonetes, utiliza-se uma base de sabão à qual serão adicionados alguns ingredientes que lhe vai conferir algumas propriedades. O primeiro ingrediente a ser colocado no misturador é a base de sabão, que é o ingrediente em maior percentagem

mássica. Depois, serão introduzidos os corantes para pré-homogeneização durante algum tempo e, depois, os ingredientes líquidos, como os óleos e o perfume [1,3].

Na Figura 2 é possível ver a adição dos ingredientes pela devida ordem ao misturador e, por fim, a mistura completa.



Figura 2 - Mistura dos ingredientes para a produção do sabonete

Como a homogeneização nesta etapa não é perfeita, é necessário recorrer à segunda etapa do processo: a laminagem.

- **Laminagem**

Esta é a segunda etapa da produção de sabonetes. A mistura é transferida para o laminador, onde passa através de três rolos cilíndricos em inox, para formar camadas muito finas de massa. De modo a obter uma homogeneização completa e uma melhor incorporação de todos os ingredientes na base, geralmente é necessário repetir este passo duas a seis vezes [1,3]. Na Figura 3 está representada esta etapa do processo de produção.



Figura 3 - Laminagem da massa após a mistura dos ingredientes

Se a mistura tiver uma cor mais escura, pode ser necessário repetir a laminagem mais vezes ainda.

- **Extrusão**

Depois a massa é transferida para a extrusora, onde o ar vai ser retirado, de modo a que os sabonetes fiquem sólidos e mais duráveis. Finalmente a massa é compactada para formar uma barra de sabão [1,3], visível na Figura 4.

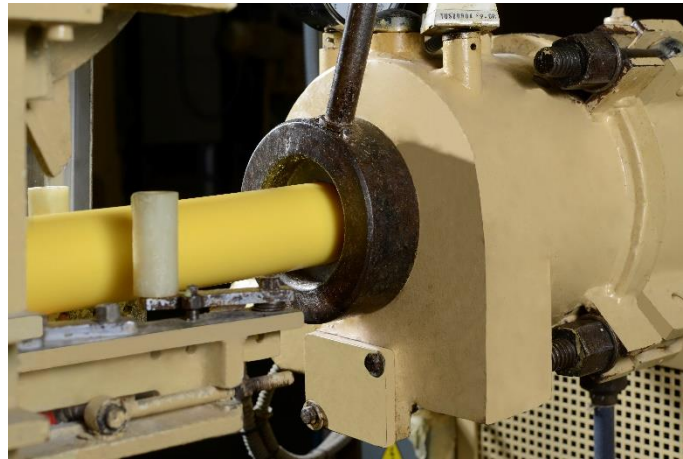


Figura 4 - Barra de sabão obtida após extrusão da massa

De forma a facilitar o processo, as máquinas trabalham com altas temperaturas e vácuo, de forma a permitir uma melhor compactação da massa.

- **Corte e Cunhagem**

Nesta etapa do processo de produção, a barra obtida na extrusão é cortada em pequenos blocos consoante o sabonete que se está a produzir e, finalmente, cunhados um a um. Para tal, recorre-se a um molde feito de estanho para dar a forma pretendida ao sabonete e a um sistema de refrigeração que facilita esta etapa do processo [1,3]. Na Figura 5 estão representados o corte e o cunho do sabonete.



Figura 5 - Corte e cunhagem do sabonete

Na Ach. Brito existem sabonetes com diferentes formas e medidas, e para tal, são necessários diferentes moldes.

- **Embalamento**

No embalamento os sabonetes são verificados um a um e se cumprirem com os requisitos estabelecidos, são manualmente embalados, obedecendo a um processo moroso e delicado. Na Figura 6, é possível observar as diferentes etapas do embalamento manual dos sabonetes [1,3].



Figura 6 - Diferentes fases do embalamento manual do sabonete

2.1.2. Estabilidade de Produtos Cosméticos

A Estabilidade de um produto cosmético representa a sua capacidade em manter as propriedades ao longo do tempo, de acordo com as condições de armazenamento e uso razoavelmente previstas [4].

O Estudo de Estabilidade de um produto cosmético permite avaliar se este é estável durante o período de armazenamento e uso razoavelmente previsto e determinar a data de durabilidade mínima [4].

Apesar de não existir um protocolo definido para o estudo de estabilidade em produtos cosméticos, existem diversas orientações para a forma como este deve ser realizado:

- IFSCC: The Fundamentals of Stability Testing (Monograph No.2), 1992.
- ICH Q1A (R2) – Stability Testing of New Drug Substances and Products, 2003.
- Cosmetics Europe: Guidelines on Stability Testing of Cosmetic Products, March 2004.
- ANVISA: Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, Maio 2004.
- ISO/TR 18811:2018 Cosmetics — Guidelines on the stability testing of cosmetic products.

Existem diferentes tipos de avaliações de estabilidade, entre eles o estudo de estabilidade preliminar, acelerada e de longa duração ou em tempo real.

Relativamente ao estudo de estabilidade preliminar, esta é uma fase ainda com um relativo desconhecimento do produto desenvolvido. Aqui realizam-se os primeiros testes ao produto, como o teste de stress e onde são definidas as especificações do produto [5].

O estudo de estabilidade acelerada prevê um envelhecimento acelerado do produto e consiste em acelerar os processos de desestabilização que ocorrem naturalmente devido aos fatores intrínsecos ou extrínsecos, tais como uma elevada temperatura e humidade, prevendo assim o comportamento do produto a longo prazo. Segundo Arrhenius, para cada aumento de 10 °C na temperatura, a velocidade de reação aumenta cerca de 2 vezes. É consensual que um produto cosmético armazenado a 40°C durante 3 meses e se mantenha estável deve ser estável à temperatura ambiente durante 12 meses [5].

A estabilidade de longa duração é realizada à temperatura ambiente e monitoriza o estado de um produto para determinar o período de tempo em que não ocorre qualquer alteração sob condições de armazenamento e uso razoavelmente previstas, confirmando os resultados obtidos no estudo de estabilidade acelerada [5].

Durante os estudos de estabilidade, muitas vezes são detetadas algumas alterações no produto. Estas alterações podem ser físicas, como a precipitação de alguns ingredientes, a evaporação, a cristalização e alterações na viscosidade, ou químicas, entre as quais a hidrólise e a oxidação, a ser estudada futuramente [4].

2.1.3. As Matérias-primas do Sabonete

Como já referido anteriormente, o sabonete é constituído por diversas matérias-primas que influenciam o seu comportamento e estabilidade ao longo do seu período de vida e que lhe conferem determinadas características e propriedades.

Serve o presente subcapítulo para descrever diversas matérias primas que são utilizadas no fabrico diário dos sabonetes da Ach. Brito e outras que podem ser usadas como alternativas às já conhecidas pela empresa. Desta forma, é possível encontrar informação relativa a diferentes bases de sabão vegetal, diferentes pigmentos e diferentes óleos utilizados nos sabonetes.

2.1.3.1. Base de Sabão Vegetal

A base de sabão é a matéria-prima responsável pela capacidade de limpar e desinfetar que o sabonete possui. Pode ser obtida através da saponificação de diferentes óleos e abaixo vão ser descritas algumas bases de sabão, utilizadas ou estudadas pela Ach. Brito.

- **Sabão 80 – 20**

A base de sabão 80-20 é obtida através da saponificação de uma mistura com 80% óleo de palma e 20% óleo de coco [6]. Na tabela 1 está apresentada a composição química desta base.

Tabela 1 – Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão 80-20 [6]

Composição INCI	Concentração (%)	CAS
<i>Sodium palmate</i>	68,0 – 80,0	61790-79-2
<i>Sodium palm kernelate</i>	10,0 – 21,0	61789-89-7
<i>Palm acid</i>	0,1 – 1,6	68440-15-3
<i>Glycerin</i>	0,1 – 1,0	56-81-5
<i>Palm kernel acid</i>	0,1 – 1,0	101403-98-9
<i>Sodium chloride</i>	0,1 – 0,7	7647-14-5
<i>Tetrasodium EDTA</i>	0,1	64-02-8
<i>Tetrasodium etidronate</i>	0,1	3794-83-0

O *Sodium palmate*, maior constituinte da base de sabão vegetal, é um sal de sódio do óleo das sementes da palma (*Elaeis guineensis*). Este ingrediente é usado na formulação de produtos cosméticos, devido às suas propriedades emulsionantes,

tensioativas, reguladoras de viscosidade e de limpeza. Pode ser encontrado, principalmente, em sabonetes [7,8,9].

O *Sodium palm kernelate* é também um sal de sódio do óleo de palma. Este óleo é obtido pela semente de fruta/palma e o kernel é obtido por saponificação do óleo. Este ingrediente é utilizado na formulação de produtos cosméticos devido às suas propriedades de emulsificação, surfactante, regulador de viscosidade e limpeza. Pode ser encontrado, principalmente, em sabonetes. Dados avaliados pelo CIR (*Cosmetic Ingredient Review*) em 2011 indicam que a concentração deste ingrediente em produtos cosméticos enxaguados, varia entre 12% e 44%, incluindo produtos para aplicação em membranas mucosas [8].

O *Palm acid* é o nome genérico dado aos ácidos gordos derivados do óleo da semente de palma. Este ingrediente é usado na formulação de cosméticos visto que possui propriedades de emulsificação e limpeza. Pode ser encontrado principalmente em sabonetes. Os dados de segurança avaliados pelo CIR em 2011 indicam uma concentração de uso deste ingrediente entre 1% e 17% em produtos cosméticos enxaguados, incluindo produtos para aplicação em membranas mucosas [8].

A glicerina é um álcool que pode ser obtido a partir de fontes naturais ou sintetizado. No segmento de cosméticos e produtos para cuidados pessoais, a glicerina pode ser encontrada em sabonetes, cremes e produtos para cuidados com os cabelos e a pele, nos quais pode ser utilizada como humectante, condicionador capilar, agente condicionador da pele e agente redutor da viscosidade [10]. A sua fórmula química é $C_3H_8O_3$ e o nome IUPAC é glicerol. A estrutura química da glicerina está apresentada na Figura 7.

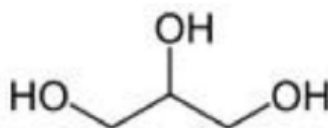


Figura 7 - Estrutura química da glicerina [10]

O *Palm kernel acid* é o nome genérico dado aos ácidos gordos presentes na parte interna mais mole da semente de palma. Este ingrediente é usado na formulação de produtos cosméticos visto que possui propriedades de emulsificação e limpeza. Pode ser encontrado especialmente em sabonetes. Dados de segurança avaliados pelo CIR em 2011 indicam uma concentração de uso deste ingrediente entre 0.2% e 12% em cosméticos enxaguados, incluindo produtos para aplicação em membranas mucosas [8].

O cloreto de sódio, NaCl, é um sal inorgânico que ocorre naturalmente na água do mar. É o sal de mesa comum usado para dar sabor aos alimentos. O cloreto de sódio é essencial para organismos biológicos e é encontrado na maioria dos tecidos e fluidos corporais. Os elementos sódio e cloro desempenham um papel diverso e importante em muitos processos fisiológicos no corpo humano, incluindo o transporte de nutrientes e produtos residuais, funções do sistema nervoso e equilíbrio eletrolítico [9]. No setor de cosméticos, o cloreto de sódio é usado para clarear os dentes e limpar a cavidade oral (dentes e boca), bem como para reduzir o odor. Também pode ser usado como um agente de viscosidade da porção aquosa de produtos cosméticos. Pode ser encontrado em praticamente todas as categorias de produtos cosméticos: produtos de higiene bucal, champôs, perfumes, produtos de cuidados com a pele, cabelos e unhas, produtos de banho, produtos de bronzamento e maquilhagem [9,11].

O EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e os seus sais, como o EDTA tetrassódico, são pós cristalinos frequentemente vendidos como soluções aquosas. O EDTA e os seus sais são agentes quelantes de metais e foram projetados para neutralizar os efeitos da água dura e de iões de metais pesados no fabrico de têxteis [12]. Dado que o EDTA facilita o desempenho da espuma e da limpeza dos produtos, este composto é usado no setor dos produtos cosméticos. Devido às suas propriedades quelantes, o EDTA e os seus sais impedem a retenção de metais no cabelo, couro cabeludo e pele. Ajudam, também, a manter as propriedades organoléticas do produto diminuindo o potencial de oxidação da formulação. No segmento de cosméticos e produtos para cuidados pessoais, estes ingredientes são amplamente utilizados e podem ser encontrados em produtos para limpeza e cuidados com a pele, produtos de higiene pessoal, sabonetes, champôs e condicionadores, tinta para cabelo, maquilhagem e muitos outros tipos de produtos cosméticos [9,12]. A fórmula química do EDTA tetrassódico, etilenodiamino tetraacetato tetrassódico, é $C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8$ e apresenta a estrutura química representada na Figura 8.

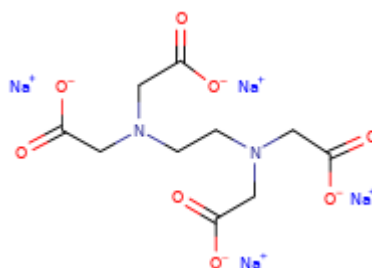


Figura 8 - Estrutura química do EDTA Tetrassódico [9]

O Etidronato tetrassódico é o sal bifosfonato tetrassódico do ácido etidrónico. No setor de cosméticos, este ingrediente é frequentemente utilizado como um componente de outros ingredientes complexos, dada a sua capacidade quelante no que diz respeito a metais pesados, à sua facilidade em estabilizar emulsões e regular a viscosidade dos produtos [13]. O Etidronato tetrassódico, com nome IUPAC Tetrassódio (1-hidroxiethylideno) bifosfonato, apresenta como fórmula química $C_2H_4Na_4O_7P_2$ e a sua estrutura química está representada na Figura 9.



Figura 9 - Estrutura química do Etidronato tetrassódico [13]

- **Sabão Opal PF**

A base de sabão Opal PF é obtida através da saponificação de uma mistura com óleo de girassol, óleo de colza e óleo de coco [14]. Na tabela 2 está apresentada a composição química desta base de sabão.

Tabela 2- Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão Opal PF [14]

Composição INCI	Concentração (%)	CAS
<i>Sodium oleate</i>	25,0 – 50,0	205-591-0
<i>Sodium stearate</i>	10,0 – 25,0	212-490-5
<i>Sodium cocoate</i>	10,0 – 25,0	263-050-4
<i>Aqua</i>	10,0 – 25,0	231-791-2
<i>Glycerin</i>	5,0 – 10,0	200-289-5
<i>Pentesodium pentetate</i>	< 0,10	205-391-3
<i>Tetrasodium etidronate</i>	< 0,10	223-267-7

O *Sodium oleate*, maior constituinte desta base de sabão vegetal, é um sal de sódio obtido a partir do óleo das sementes de girassol (*Helianthus annuus*). Este ingrediente é usado na formulação de produtos cosméticos devido às suas propriedades emulsionantes, reguladoras de viscosidade e de limpeza. Pode ser encontrado, principalmente, em sabonetes [15].

O *Sodium stearate* é um sal de sódio obtido a partir do óleo das sementes de colza (*Brassica napus*). Os sais de estearato são geralmente utilizados pelas suas propriedades lubrificantes. Ajudam também a impedir que as emulsões se separem nos seus componentes líquidos e de óleo. Os sais de estearato aumentam a espessura da porção lipídica dos produtos cosméticos e para cuidados pessoais, reduzindo a aparência clara ou transparente dos produtos acabados [16].

O *Sodium cocoate* é um sal de sódio obtido a partir do óleo de coco (*Cocos nucifera*). O principal motivo pelo qual este ingrediente é inserido na formulação de produtos cosméticos deve-se à sua capacidade surfactante, promovendo a formação de espuma e promovendo características emulsionantes [17].

O *Pentetic acid* e o seu sal *Pentasodium pentetate*, são compostos que se ligam aos metais, também conhecidos como agentes quelantes. Similares ao EDTA, produto químico amplamente utilizado como agente quelante em cosméticos e outros materiais, o *Pentetic acid* e o *Pentasodium pentetate* são usados numa ampla variedade de produtos, mas podem ser encontrados principalmente em corantes e coloração de cabelo, produtos de cabelo sem corantes e produtos de banho, como sabonetes. Estes compostos inativam iões metálicos, como o cálcio e o magnésio, para manter a estabilidade e a aparência dos produtos cosméticos. A inativação de outros iões metálicos, como ferro ou cobre, também ajuda a prevenir a deterioração oxidativa de produtos cosméticos e de cuidados pessoais [18].

- **Sabão BV 423**

A base de sabão BV 424 é obtida através da saponificação de uma mistura de óleo de oliva com óleo de coco [19]. Na tabela 3 está apresentada a composição química desta base de sabão.

Tabela 3 - Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão BV 423 [19]

Composição INCI	Concentração (%)	CAS
<i>Sodium olivate</i>	35,0 – 45,0	61789-88-6
<i>Sodium cocoate</i>	20,0 – 30,0	61789-31-9
<i>Sodium stearate</i>	15,0 – 20,0	822-16-2
<i>Aqua</i>	11,0 – 15,0	7732-18-5
<i>Glycerin</i>	0,30 – 1,0	56-81-5
<i>Sodium chloride</i>	0,30 – 0,80	7647-14-5
<i>Tetrasodium glutamate diacetate</i>	< 0,10	51981-21-6

O *Sodium olivate*, maior constituinte desta base de sabão vegetal, é um sal de sódio obtido a partir do óleo da azeitona amadurecida - azeite (*Olea europaea*). A adição de hidrogénio ao azeite resulta em azeite hidrogenado. O ácido oleico é uma mistura de ácidos gordos obtidos do azeite, e o olivato de potássio e o olivato de sódio são sais de ácidos gordos do azeite. Estes ingredientes são utilizados na formulação de uma ampla variedade de tipos de produtos cosméticos, incluindo produtos de banho, sabonetes, produtos de limpeza, depilatórios, maquilhagem, condicionadores de cabelo, champô, produtos de cuidados de pele, produtos de barbear, produtos de limpeza pessoal e produtos para bronzear. Os derivados do azeite são constituintes das formulações de produtos cosméticos, devido ao facto de seres agentes condicionantes da pele e surfactantes, promovendo hidratação e limpeza da pele e reguladores de viscosidade [20].

O *Tetrasodium glutamate diacetate* é derivado de aminoácido glutâmico e é usado nos produtos cosméticos como agente quelante, utilizado como uma alternativa verde face ao EDTA. Esta alternativa verde, por outro lado, é caracterizada por uma biodegradabilidade e solubilidade particularmente elevadas, potenciando fenómenos de oxidação nos produtos cosméticos [21].

- **Sabão 550 CO 100C**

A base de sabão 550 CO 100C é obtida através da saponificação de óleo de coco orgânico [22]. Na tabela 4 está apresentada a composição química desta base de sabão.

Tabela 4 - Composição qualitativa e quantitativa da Massa de Sabão 550 CO 100C [22]

Composição INCI	Concentração (%)	CAS
<i>Sodium cocoate</i>	> 50,0	61789-31-9
<i>Aqua</i>	10,0 – 25,0	7732-18-5
<i>Glycerin</i>	5,0 – 10,0	56-81-5
<i>Coconut acid</i>	1,0 – 5,0	61788-47-4
<i>Sodium citrate</i>	0,50 – 1,0	68-04-2
<i>Sodium chloride</i>	0,10 – 0,50	7647-14-5

O *Coconut acid* é um ingrediente proveniente do óleo de coco, obtido através da polpa seca do coco, e é atualmente utilizado em produtos cosméticos, essencialmente em sabonetes, devido às suas propriedades de limpeza da pele. O óleo de coco é uma fonte de ácidos gordos de cadeia curta, incluindo ácido láurico, ácido cáprico, ácido mirístico

e ácido palmítico. O uso tradicional do óleo de coco e dos sais do ácido de coco está associado à produção de sabão e sabonetes [23].

Os produtos que contêm ácido cítrico e alguns de seus sais e ésteres podem ser formulados com segurança para aplicação específica na pele ou utilizados próximo à área dos olhos ou nas membranas mucosas. Além disso, podem ser usados em sprays cosméticos, incluindo produtos para cabelo, desodorizante, corpo e outros produtos propelentes e de pulverização de bombas. O citrato de sódio pode ser utilizado em todos os tipos de produtos cosméticos, incluindo produtos para bebês, maquiagem, batom, produtos de banho, sabonetes, corantes e tintas capilares e produtos para cuidados com o cabelo e a pele. Estes sais são utilizados com o objetivo de preservar cosméticos e produtos para cuidados pessoais, devido às suas propriedades quelantes de metais. O ácido cítrico e seus sais também são adicionados aos cosméticos para ajudar a ajustar o equilíbrio ácido-base [24].

2.1.3.2. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais mais utilizados e disponíveis na Ach. Brito são os seguintes:

- Óleo de Amêndoas Doces
- Óleo de Karité
- Óleo de Manga
- Óleo de Coco

Os óleos vegetais são essenciais na formulação de sabonetes para conferir à pele a sensação de hidratação. De seguida, apresenta-se uma descrição de todos os óleos apresentados acima.

- **Óleo de Amêndoas Doces**

O óleo de amêndoas doces é obtido através do óleo do caroço de sementes maduras de amêndoas, *Prunus amygdalus L. dulcis*, constituído principalmente por triglicéridos oleico e linoleico. Em cosméticos e produtos para cuidados pessoais, o óleo de amêndoas doces é utilizado em muitos produtos diferentes, incluindo óleos de banho, batons, produtos de limpeza de pele, hidratantes, produtos para cuidados com a pele e produtos para proteção solar. Este ingrediente age como um lubrificante na superfície da pele. Quando usado em champôs, fornece um brilho desejável aos cabelos e atua como um emoliente de óleo e água [25].

Na Tabela 5 estão apresentadas as especificações técnicas do óleo de amêndoas doces:

Tabela 5 – Especificações Técnicas do Óleo de Amêndoas Doces [26]

Propriedade	Especificação
Odor	Quase sem odor
Cor	Amarelo claro
Aparência	Líquido
Densidade	0,910 – 0,920 g/cm ³
Acidez	≤ 1 mg KOH/g
Matéria insaponificável	≤ 1%
Índice de saponificação	190 – 200 mg KOH/g
Índice de Iodo	90 -110 g I ₂ /100g
Índice de Peróxidos	≤ 3 meq O ₂ /kg
Ácido Palmítico	4 – 11%
Ácido Palmitoleico	< 2%
Ácido Oleico	> 58%
Ácido Linoleico	< 30%
Ácido Linolénico	< 2%

- **Óleo de Karité**

O karité, *Butyrospermum parkii*, é nativo da África Central, onde é usado como fonte de óleo vegetal. O óleo de karité é utilizado em muitos tipos de cosméticos e produtos de higiene pessoal, incluindo produtos de banho, produtos de limpeza, maquilhagem para os olhos, loções e cremes, bronzeadores, batons e produtos capilares.

O óleo de karité é utilizado nos produtos cosméticos devido a diversas propriedades que possui, nomeadamente o facto de ser um agente de condicionamento da pele e um regulador de viscosidade [27].

Na Tabela 6 estão apresentadas as especificações técnicas do óleo de karité.

Tabela 6 - Especificações Técnicas do Óleo de Karité [28]

Propriedade	Especificação
Odor	Característico
Cor	Amarelo claro
Aparência	Líquido
Densidade	0,915 – 0,940 g/ml (20 °C)
Índice de Acidez	< 0,5 mg KOH/g
Índice de Saponificação	175 – 195 mg KOH/g
Índice de Iodo	75 – 55 g I ₂ /100g
Índice de Peróxidos	< 2 meq O ₂ /kg
Ácido Mirístico	< 0,2%
Ácido Palmítico	3 – 6,5%
Ácido Palmitoleico	< 1,5%
Ácido Esteárico	5 – 9%
Ácido Oleico	68 -78%
Ácido Linoleico	9 – 18%
Ácido Linolénico	< 0,5%
Ácido Araquídico	< 1%

- **Óleo de Manga**

A manga, *Mangifera indica*, é uma planta frutífera que é nativa da Índia. É amplamente cultivada para produção de manga em climas tropicais.

O óleo e a manteiga de manga são as gorduras extraídas a partir das sementes (também chamadas de grãos) de *Mangifera indica*. Estes ingredientes podem ser usados em sabonetes, produtos de limpeza, bem como produtos para cuidados com a pele e cabelos. Quando usado em cosméticos e produtos de cuidados pessoais, as funções do óleo de manga que sobressaem são as suas propriedades como agente de condicionamento da pele, agente emoliente e agente de aumento da viscosidade [29].

Na Tabela 7 estão apresentadas as especificações técnicas do óleo de manga.

Tabela 7- Especificações Técnicas do Óleo de Manga [30]

Propriedade	Especificação
Odor	Quase sem odor
Cor	Amarelo claro
Aparência	Óleo
Solubilidade	Insolúvel em água
Densidade	0,90 – 0,93 kg/m ³
Viscosidade	30 – 40 mPa.s
pH	7,0
Ponto de Fusão	20 – 26 °C
Matéria insaponificável	1 – 2,5%
Índice de saponificação	175 - 195 mg KOH/g
Índice de Iodo	55 - 76 g I ₂ /100g
Índice de Peróxidos	≤ 10,0 meq O ₂ /kg
Ácido Palmítico	2 – 14%
Ácido Esteárico	23 - 35%
Ácido Oleico	48 - 60%
Ácido Linoleico	3 - 9%
Ácido Linolénico	1 - 5%

- **Óleo de Coco**

O óleo de coco é extraído dos grãos das sementes do coco, *Cocos nucifera L., palmaceae*. Este ingrediente é composto por 90% de triglicerídeos saturados. O óleo de coco é utilizado em produtos cosméticos e de cuidados pessoais devido às suas propriedades de hidratação, quer da pele quer do cabelo, e das suas propriedades ao nível da fixação da fragrância [31].

Na Tabela 8 estão apresentadas as especificações técnicas do óleo de coco.

Tabela 8- Especificações Técnicas do Óleo de Coco [32]

Propriedade	Especificação
Odor	Característico
Cor	Amarelo claro
Aparência	Líquido
Ácidos Gordos Livres	< 0,05%
Teor de água	< 0,1%
Índice de Iodo	< 11 g I ₂ /100g
Índice de Peróxidos	≤ 0,5 meq O ₂ /kg
Ponto de Fusão	1 – 26%

2.1.3.3. Corantes

Os corantes mais utilizados e disponíveis na Ach. Brito são os seguintes:

- LC 124 – CI 47005
- LC 125 – CI 19140
- LC 226 – CI 15985
- LC 188 – CI 77492
- LC 680 – CI 77007

Os corantes são essenciais na formulação de sabonetes para lhes conferir cor e, desta forma, associar a cor do sabonete à fragrância que este possui, interligando os sentidos visual e olfativo. De seguida, apresenta-se uma descrição de todos os corantes apresentados acima.

- **LC 124 – CI 47005**

O corante CI 47005 é também conhecido como D & C Yellow 10 Lake de acordo com a classificação FDA. De um ponto de vista químico, o CI 47005 designado por 1H-indeno-1,3 (2H) -diona, 2- (2-quinolinilo) pode ser um composto sulfonado, um sal de sódio ou um sal de alumínio. Em cosméticos e produtos para cuidados pessoais, o Yellow 10 Lake é usado na formulação de uma ampla variedade de produtos, incluindo blushs, tintas de cabelo, batons e maquilhagem [33].

Na Figura 10 está apresentada a estrutura química do pigmento LC 124, um sal de alumínio de corante quinoleico absorvido em gel de alumina.

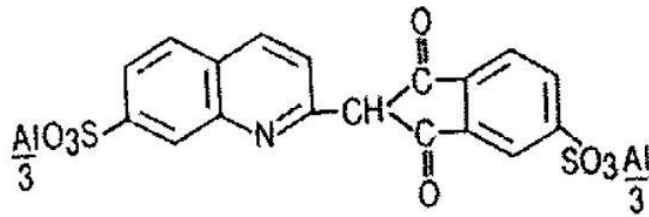


Figura 10 - Estrutura química do pigmento LC 124 [34]

- **LC 125 – CI 19140**

O corante LC 125, com o INCI CI 19140, é também conhecido como Yellow 5 Lake e trata-se de um pigmento sintético também conhecido como tartrazina. Além do seu uso em produtos cosméticos e de cuidados pessoais, o Yellow 5 Lake é comumente usado como corante alimentar e pode ser encontrado em refrigerantes coloridos. Nos Estados Unidos, os corantes estão sujeitos a uma ampla gama de restrições regulamentares [35].

Na Figura 11 está apresentada a estrutura química do pigmento LC 125, um sal de alumínio de corante monoazoico adsorvido em gel de alumina.

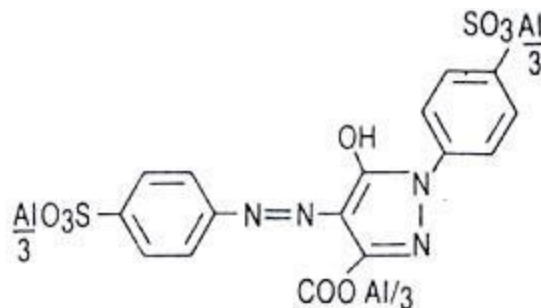


Figura 11 – Estrutura química do pigmento LC 125 [36]

- **LC 226 – CI 15985**

O corante LC 226, com o INCI CI 15985, é também conhecido como Yellow 6 Lake e trata-se de um pigmento sintético, por vezes referido como uma cor monoazo, que significa que os pigmentos amarelos monoazo abrangem a faixa amarela espectral de amarelo esverdeado a amarelo avermelhado, com boa resistência à luz e boa força de tingimento. Além da sua utilização em produtos cosméticos e de cuidados pessoais, o Yellow 6 Lake é comumente usado em alimentos fermentados que devem ser tratados termicamente, como a marmelada, por exemplo [37].

Na Figura 12 está apresentada a estrutura química do pigmento LC 226, um sal de alumínio de corante monoazoico adsorvido em gel de alumina.

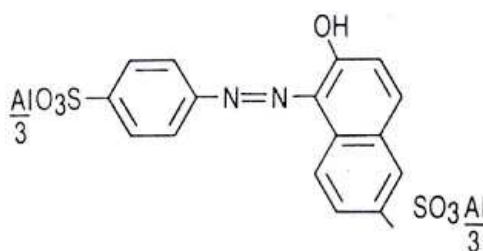


Figura 12 - Estrutura química do pigmento LC 226 [38]

- **LC 188 – CI 77492**

O CI 77492 (Iron Oxide Yellow) é um óxido de ferro. Os óxidos de ferro funcionam como corantes em cosméticos e produtos para cuidados pessoais. Os óxidos de ferro sintéticos são produzidos de várias maneiras, incluindo a decomposição térmica de sais de ferro, como sulfato ferroso, para produzir vermelhos; precipitação para produzir amarelos, vermelhos, castanhos e pretos; e redução de compostos orgânicos pelo ferro para produzir amarelos e negros. Em cosméticos e produtos para cuidados pessoais, os óxidos de ferro são usados na formulação de uma ampla variedade de produtos, incluindo preparações para maquilhagem e cuidados com a pele. Os óxidos de ferro usados em produtos cosméticos e de cuidados pessoais são sintéticos. Como alguns dos materiais de partida para o óxido de ferro sintético podem vir da Terra, pode haver vestígios de metais pesados presentes, porém, as pequenas quantidades que podem eventualmente estar no produto final não representam um risco para a saúde humana [39].

Na Figura 13 está apresentada a estrutura química do pigmento LC 188.

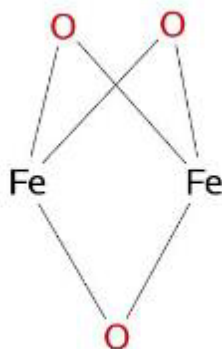


Figura 13 - Estrutura química do pigmento LC 188 [40]

- **LC 680 – CI 77007**

O corante LC 680, com o INCI CI 77007, trata-se de um pigmento *Ultramarine Blue*. Os corantes ultramarinos são pigmentos minerais e podem ter diferentes cores, nomeadamente azul, verde, rosa, vermelho e violeta [41].

O LC 680 é extraído a partir de uma rocha metamórfica azul-escura, lápis-lazúli. Como se trata de uma rocha extraída da terra, é possível que se encontre vestígios de metais pesados, porém as pequenas quantidades que podem eventualmente ser em cosméticos ou produtos de cuidados pessoais não representam um risco para a saúde humana [41].

2.1.4. Avaliação do Potencial Oxidativo das Matérias-primas

De forma a obter formulações estáveis e instáveis para levar este estudo avante, será realizado neste capítulo um estudo do potencial oxidativo de cada matéria-prima que pode constituir um sabonete.

Assim, dentro de cada categoria, base de sabão vegetal, óleos essenciais e corantes, as matérias-primas serão comparadas entre si, sendo-lhes atribuída uma classificação de 0 a 5, sendo que 0 corresponde ao potencial de oxidação mais baixo e 5 à maior probabilidade de provocar ranço no produto final.

2.1.4.1. Base de Sabão Vegetal

Para estudar o potencial oxidativo das diferentes bases de sabão a considerar, foi tido em conta o índice de peróxidos de cada base.

O Índice de peróxido (IP) é a maneira comum de detetar rancidez da gordura. A oxidação é um processo autocatalítico e uma vez iniciada, desenvolve-se em aceleração crescente. Fatores como temperatura, enzimas, luz e iões metálicos podem influenciar a formação de radicais livres. O radical livre em contato com oxigénio molecular forma um peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de peróxido e outro radical livre. Os peróxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, dando assim uma progressão geométrica. As moléculas formadas, contendo o radical livre, ao se romperem formam produtos de

peso molecular mais baixo (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pelos odores da rancificação [42].

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de índice de peróxidos obtidos para cada base de sabão em estudo e a respetiva classificação, no que diz respeito ao potencial oxidativo.

Tabela 9 – Análise do índice de peróxidos e atribuição da classificação às bases de sabão vegetal

Base de Sabão Vegetal	Índice de Peróxidos (IP) mEq O ₂ /kg	Classificação (0-5)
80 - 20	0,87	1
Opal PF	0,89	1
BV 423	1,59	2
550 CO 100C	17,1	5

Pela análise dos dados da Tabela 9, constata-se que a base de sabão com maior potencial oxidativo é a Base 550 CO 100C, resultado da saponificação de óleo de coco orgânico. Tal instabilidade deve-se essencialmente à rápida degradação do óleo de coco orgânico e à ausência de um agente quelante, não fixando os metais, que, estando livres na base de sabão, levam a uma oxidação precoce da matéria prima [9].

Relativamente à base de sabão BV 423, esta possui um índice de peróxidos elevado, apesar de não ser tão significativo como na base 550 CO 100C, devido à elevada biodegradabilidade do agente quelante utilizado nesta base de sabão, o *Tetrasodium glutamate diacetate*. Tratando-se de uma alternativa mais amiga do ambiente do que o EDTA, no entanto este agente quelante é mais instável, degradando-se rapidamente, deixando novamente os iões metálicos livres, potenciando a oxidação da base de sabão.

As bases 80-20 e Opal PF são as mais semelhantes no que diz respeito aos agentes quelantes, apesar de serem obtidas através da saponificação de diferentes óleos, e são também as mais estáveis.

Desta forma, tendo em conta que a base de sabão é a matéria prima em maior percentagem mássica no sabonete e de forma a não conferir um elevado potencial de ranço, à partida, a base selecionada para as formulações a estudar é a base de sabão vegetal 80-20, a base utilizada em praticamente todas as formulações desenvolvidas pela Ach. Brito e cuja estabilidade é conhecida.

2.1.4.2. Óleos vegetais

Para estudar o potencial oxidativo dos diferentes óleos vegetais a considerar, foi tido em conta o índice de iodo de cada óleo. Tendo em conta que na Ficha Técnica é apresentada uma faixa de valores aceitáveis para cada óleo, os valores considerados para o índice de iodo de cada óleo foram extraídos do Certificado de Análises do lote disponível em stock.

O índice de iodo traduz o índice de ácidos gordos insaturados e é somente dependente da origem do óleo vegetal. Entende-se por índice de iodo a quantidade de halogéneo (iodo) absorvida pela porção de amostra testada, expressa em gramas de iodo por 100g de amostra. O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo ou gordura, considerando que o iodo reage com as duplas ligações; verifica-se que quanto maior o grau de insaturação (duplas ligações), maior será o índice de iodo. Um elevado número de ácidos gordos insaturados pode conduzir a uma degradação precoce do óleo e, conseqüente, aumenta a probabilidade de ranço [43].

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de índice de iodo obtidos para cada óleo vegetal em estudo e a respetiva classificação, no que diz respeito ao potencial oxidativo.

Tabela 10 - Análise do índice de iodo e atribuição da classificação aos óleos vegetais

Óleo Vegetal	Índice de Iodo g I ₂ /100 g	Classificação (0-5)
Óleo de Amêndoas Doces	102,7	5
Óleo de Karité	89,2	4
Óleo de Manga	66,1	3
Óleo de Coco	11	1

Pela análise dos dados da Tabela 10, é possível constatar que o óleo de amêndoas doces e o óleo de coco se encontram em lados opostos no que diz respeito à classificação relativa à possibilidade de ranço, visto que o primeiro tem um maior índice de iodo e por isso apresenta maior instabilidade.

Desta forma, e para que seja possível o estudo da influência do índice de iodo do óleo na instabilidade do sabonete e, conseqüentemente, desenvolvimento de ranço, serão desenvolvidas fórmulas com o óleo de amêndoas doces para estudar a sua instabilidade teórica e fórmulas com óleo de coco de forma a ser possível estudar a sua estabilidade teórica.

2.1.4.3. Corantes

Para estudar o potencial oxidativo dos diferentes corantes a considerar, foi tido em conta a família a que pertencem e a sua estabilidade em pH alcalino, tendo em conta que o pH dos sabonetes deve estar compreendido entre 8 e 12.

Os corantes provenientes de sais de alumínio são bastante estáveis quando expostos a elevadas temperaturas e à luz, porém a estabilidade, principalmente dos corantes amarelos, é abalada quando expostos a pH alcalino, existindo uma quebra das ligações do composto químico, o que leva a uma degradação do corante [44].

Os óxidos de ferro, por outro lado, são bastante estáveis em pH alcalino, porém contêm iões metálicos na sua composição química, que, quando misturados com outros ingredientes, como os perfumes que conferem a fragrância ao sabonete, formam um par oxidação-redução, sendo o pigmento reduzido e o perfume oxidado, desencadeando um fenómeno de ranço no sabonete.

Os corantes minerais ultramarinos são os mais estáveis dos corantes em estudo nas condições de pH do produto final, sendo bastante instáveis em pH ácido.

Na Tabela 11 estão apresentadas famílias dos corantes em estudo e a respetiva classificação, no que diz respeito ao potencial oxidativo no produto final.

Tabela 11 - Análise das famílias e atribuição da classificação aos corantes

Corante	Família	Classificação (0-5)
LC 124 – CI 47005	Sal de alumínio	4
LC 125 – CI 19140	Sal de alumínio	5
LC 226 – CI 15985	Sal de alumínio	3
LC 188 – CI 77492	Óxido de Ferro	3
LC 680 – CI 77007	Mineral Ultramarino	1

Pela análise dos dados da Tabela 11, é possível constatar que os corantes amarelos são os mais instáveis, nomeadamente o LC 124 e o LC 125, sais de alumínio, instáveis em pH alcalino, e o LC 188, um óxido de ferro, que pode formar um par oxidação-redução com o perfume adicionado, promovendo o ranço do produto.

Assim, e de forma a criar um controlo nas fórmulas a testar, será avaliada a performance do par LC 124 e LC 125 em conjunto, o corante LC 188 e serão, também,

testadas as fórmulas sem corantes, sabonetes brancos, para se avaliar o impacto do corante no produto final.

2.2. Oxidação Lipídica

Os lípidos representam um papel importante no que respeita à qualidade de certos produtos alimentares, cosméticos e medicamentos. A oxidação lipídica é um fenómeno espontâneo e inevitável, com uma implicação direta no valor comercial dos corpos gordos, quer de todos os produtos em que estes foram impregnados [45].

A peroxidação lipídica constitui a principal causa de deterioração dos corpos gordos, que sofrem oxidação, provocando alterações a nível do odor, sabor, cor e propriedades características do ranço, o que implica, quer ao consumidor quer à indústria que labora produtos que sofrem alterações deste tipo, motivo de depreciação ou rejeição [46].

A oxidação lipídica está na origem do desenvolvimento do ranço, da produção de compostos responsáveis por maus odores, da reversão e de múltiplas reações de polimerização e de cisão, que, para além de diminuírem o tempo de vida do produto, podem gerar compostos nocivos [47].

2.2.1. Fatores que influenciam a oxidação lipídica de cosméticos

2.2.1.1. Atividade da Água

A quantidade de água presente na formulação no produto cosmético afeta a estabilidade oxidativa dos lípidos. A velocidade de oxidação aumenta quando o cosmético apresenta valores de atividade da água muito baixos, próximos de zero, denominado estado de desidratação. Tal fenómeno pode justificar-se pela formação de canais no produto como resultado de eliminação da água, potenciando a migração do oxigénio pelos mesmos canais [45].

2.2.1.2. Fotoxidação

O mecanismo de fotoxidação de ácidos gordos é promovido pela radiação UV, envolvendo a atividade do oxigénio, como intermediário reativo. O resultado desta reação é a formação de hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência da luz, que, por degradação posterior, originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos [45].

2.2.1.3. Autoxidação

A autoxidação é um processo dinâmico que evolui ao longo do tempo. Trata-se de um fenómeno químico bastante complexo, que envolve diversas reações capazes de auto

propagação e que dependem do tipo de ação desencadeadora de oxidação: temperatura, humidade relativa do ar, iões metálicos, pH, entre outros. Ao longo do processo oxidativo é possível distinguir três etapas de evolução oxidativa [45]:

- Iniciação: desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigénio, ácidos gordos insaturados);
- Propagação: aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos gordos presentes;
- Terminação: aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, cuja natureza e proporção dependem de diversos parâmetros.

2.2.2. Métodos para avaliação da oxidação lipídica

A avaliação do estado de oxidação, ou seja, a medida do ranço, é uma determinação importante a nível industrial. Esta é feita essencialmente em duas fases de controlo de qualidade, para garantir e controlar a qualidade quer das matérias-primas, quer do produto acabado, sendo aplicado também ao estudo sistemático do desenvolvimento do ranço.

Estão descritos dezenas de métodos diferentes para a avaliação da estabilidade oxidativa, entre os quais o índice de peróxidos, o índice de *p*-anisidina, o teor de malonaldeído e o teste de Kreis. Porém, nenhum método consegue relacionar as modificações organoléticas produzidas no decurso das reações de oxidação. Cada método oferece informações acerca de cada etapa do processo oxidativo, variável em função das condições a que o produto foi exposto e dos substratos lipídicos utilizados.

Um das maiores dificuldades encontradas para avaliar o grau oxidativo de um produto é a escolha do momento adequado para a determinação. De um modo geral, procura-se avaliar o produto em condições padronizadas. A determinação não deve ser pontual, isto é, restrita a um determinado momento, mas deve-se efetuar ao longo do tempo, de forma a ser representativa da vida útil de um produto [45].

Os testes de estabilidade acelerada, mencionados no capítulo 2.1.2., permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de uma matéria gorda ou produto que a inclua. Uma vez que os fenómenos naturais de oxidação são processos lentos,

desenrolando-se, frequentemente, ao longo de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se, por vezes, incompatíveis com o controlo de qualidade a nível industrial. Desta forma, os testes de estabilidade acelerada assumem um papel importante na rotina analítica [47].

2.2.2.1. Análise Sensorial

Na avaliação sensorial, no que diz respeito a produtos cosméticos, é necessário conhecer as propriedades físicas do produto, como o aspeto, a cor e o odor. Assim, a colheita e análise de amostras ao longo do tempo permite seguir o aparecimento progressivo dos produtos de degradação dos lípidos [48].

É considerado o método mais fidedigno, porque mede aquilo de que o consumidor se apercebe, traduzindo a sua aceitação ou rejeição relativamente ao produto.

No entanto, esta análise não pode constituir por si só um método de controlo. Reconhecer e quantificar odores desagradáveis necessita de uma longa aprendizagem, visto que a sensação percebida não é única e modifica-se à medida que a oxidação progride [45].

A preferência relativa a esta forma de avaliação, aliada às dificuldades quer de determinação do momento exato em que o produto sofre oxidação, quer de comparação de resultados, justificam a existência de um conjunto de testes objetivos, baseados na determinação de propriedades físicas e químicas [49].

2.2.2.2. Índice de Peróxidos

O índice de peróxidos (IP) representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos e exprime-se em milimoles de oxigénio ativo por quilograma de matéria gorda.

O IP deve ser determinado nos primeiros estados do processo oxidativo. A variação do nível de peróxidos ocorre ao longo do tempo segundo uma curva gaussiana, o que mostra que um valor baixo de índice de peróxidos não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo ser, pelo contrário, sinónimo de alteração profunda [48].

Um dos métodos utilizados para a determinação do IP recorre a uma titulação iodométrica, medindo o iodo produzido a partir da decomposição do iodeto de potássio pelos peróxidos, segundo a reação exposta na Figura 14.

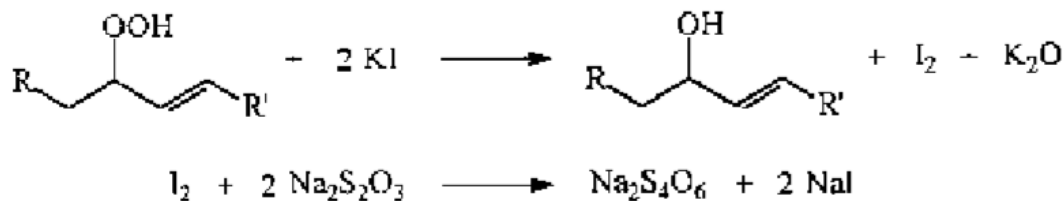


Figura 14 - Reação ocorrida na determinação do IP [45]

Ao efetuar esta determinação deve ter-se em consideração que o iodo libertado pode fixar-se às duplas ligações dos ácidos gordos insaturados, dando um valor de IP por defeito e que o oxigénio presente no meio pode levar à libertação de iodo e dar origem a um valor de IP por excesso, sendo aconselhável evitar a agitação no decurso da reação [45].

Para calcular o índice de peróxidos de uma amostra é necessário recorrer à equação 1.

$$IP = \frac{(V - B) \times C \times 1000}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

V – volume (ml) de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra

B - volume (ml) de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco

C – Concentração da solução de tiosulfato de sódio

m – massa da amostra, em gramas

2.2.2.3. Teor de Malonaldeído (MDA)

A natureza e proporções relativas dos aldeídos provenientes de processos de oxidação dependem do tipo de ácido gordo oxidado e das condições de oxidação.

O Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA) trata-se de um teste baseado na reação do TBA com os produtos de decomposição dos hidroperóxidos. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído, um aldeído com três átomos de carbono [45].

Uma molécula de MDA reage com duas moléculas de TBA para formar um complexo de cor avermelhada. A reação ocorre em meio ácido e a alta temperatura, no sentido de aumentar a velocidade de reação e a sensibilidade do método [45].

2.2.2.4. Índice de *p*-Anisidina (ipA)

A *p*-anisidina, em meio acético, forma um complexo de cor amarela com os aldeídos que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular com o trans,trans-2,4-decadial resultante da degradação do ácido linoleico [45].

Para calcular o índice de *p*-anisidina de uma amostra é necessário recorrer à equação 2.

$$IpA = \frac{V \times (1,2 A_s - A_b)}{m}$$

(Equação 2)

Onde:

V – volume (ml) de isooctano adicionado à amostra

A_s – absorvância da amostra após reação com *p*-anisidina

A_b – absorvância da amostra sem o reagente *p*-anisidina

m – massa da amostra, em gramas

O valor do índice de *p*-anisidina encontra-se associado ao valor de índice de peróxidos, traduzindo o Valor Total de Oxidação (Valor Totox), sendo este a soma entre o dobro do valor obtido para o índice de peróxidos e o índice de *p*-Anisidina. Considera-se que um produto bem conservado deve apresentar um valor Totox inferior a 10 [45].

3. Parte Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as fórmulas construídas com base no estudo das matérias primas e as metodologias analíticas necessárias para efetuar o controlo de qualidade dos sabonetes, após o estudo de estabilidade, nomeadamente a determinação da humidade, do pH, da densidade, do índice de peróxidos, do teor de MDA e do índice de *p*-anisidina.

3.1. Fórmulas a Testar

Após o estudo desenvolvido às matérias primas no Capítulo 2, foi possível estipular as fórmulas a desenvolver, produzir laboratorialmente e realizar o estudo de estabilidade das mesmas.

Deste modo, e estipulando que a base de sabão não deveria interferir à partida no desenvolvimento de ranço no sabonete, foi selecionada uma base de sabão vegetal estável, a base 80-20.

De modo a estudar a influencia do índice de iodo dos óleos no desenvolvimento de ranço, optou-se por estudar um óleo mais estável, o óleo de coco, e um óleo mais instável, com maior índice de iodo, o óleo de amêndoas doces.

Conferindo cor aos sabonetes como é comum na Ach. Brito, optou-se por selecionar o par de corantes LC 124 e LC 125, instáveis em pH alcalino, o LC 188 instável na presença de perfume e, também, optou-se por testar as formulações sem corante.

De forma a conferir um odor agradável aos sabonetes e, da mesma forma, facilitando a perceção olfativa do desenvolvimento de ranço, será considerado um perfume com base oleosa, o mesmo para todas as formulações, de forma a não provocar variantes nas fórmulas a testar. Na Figura 15 está apresentada a pirâmide olfativa do perfume.



Figura 15 – Pirâmide Olfativa do Perfume 17/0045811 a utilizar nas formulações a testar

As notas de topo deste perfume são de menta e as de base são de almíscar, mas as predominantes, as notas de coração, são limão e verbena.

Como controlo, serão produzidas formulações com as mesmas matérias primas e nas mesmas concentrações, sem perfume.

Na Tabela 12 está apresentado um esquema das fórmulas a testar.

Tabela 12 - Esquema de fórmulas a testar

Matéria Prima	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Base 80-20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Óleo de Amêndoas Doces	x		x		x		x		x		x	
Óleo de Coco		x		x		x		x		x		x
LC 124 + LC 125	x	x					x	x				
LC 188			x	x					x	x		
S/ corante					x	x					x	x
Perfume	x	x	x	x	x	x						
S/ perfume							x	x	x	x	x	x

Estas fórmulas serão produzidas numa máquina laboratorial que representa todas as fases do processo de produção, mas com uma capacidade mais reduzida.

Serão produzidas massas de 3 kg para cada fórmula, obtendo sabonetes com 50g.

Da Tabela 13 à Tabela 24 estão apresentadas as fórmulas a testar, com as respetivas concentrações das matérias primas, de acordo com a legislação europeia e tendo em conta as especificações de cada matéria prima no que diz respeito à sua utilização em produtos cosméticos.

Tabela 13 – Formula A, com óleo de amêndoas doces, o par de corantes LC 124 + LC 125 e perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200041	LC 124	0,10 – 0,50
500200044	LC 125	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 14 - Formula B, com óleo de coco, o par de corantes LC 124 + LC 125 e perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200041	LC 124	0,10 – 0,50
500200044	LC 125	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 15 - Formula C, com óleo de amêndoas doces, o corante LC 188 e perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200049	LC 188	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 16 - Formula D, com óleo de coco, o corante LC 188 e perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200049	LC 188	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 17 - Formula E, com óleo de amêndoas doces, sem corante e com perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 18 - Formula F, com óleo de coco, sem corante e com perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 98
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50
500100401	Perfume 17/0045811	1,00 – 5,00

Tabela 19 – Formula G, com óleo de amêndoas doces, o par de corantes LC 124 + LC 125 e sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200041	LC 124	0,10 – 0,50
500200044	LC 125	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

Tabela 20 - Formula H, com óleo de coco, o par de corantes LC 124 + LC 125 e sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200041	LC 124	0,10 – 0,50
500200044	LC 125	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

Tabela 21 - Formula I, com óleo de amêndoas doces, o corante LC 188 e sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200049	LC 188	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

Tabela 22 - Formula J, com óleo de coco, o corante LC 188 e sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200049	LC 188	0,10 – 0,50
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

Tabela 23 - Formula K, com óleo de amêndoas doces, sem corante e sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500500022	Óleo de Amêndoas Doces	0,5 – 2,0
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

Tabela 24 - Formula L, com óleo de coco, sem corante e com sem perfume

Referência	Descrição	%
500500024	Base de Sabão 80-20	95 – 99
500400001	Óleo de Coco	0,5 – 2,0
500200001	Dióxido de Titânio	0,10 – 0,50

3.2. Métodos de Análise para Controlo de Qualidade e Determinação da oxidação lipídica de sabonetes

3.2.1. Determinação da humidade do sabonete

O método utilizado na determinação da humidade encontra-se descrito na Figura

16.

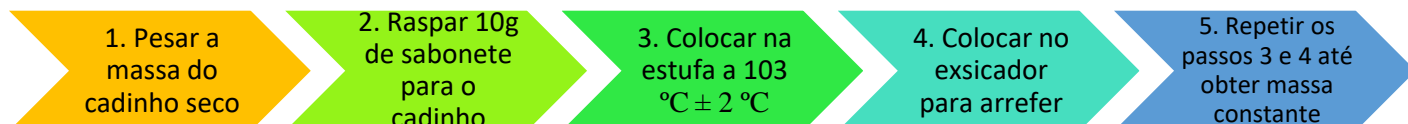


Figura 16 - Determinação da humidade do sabonete

3.2.2. Determinação do pH do sabonete

O método utilizado na determinação do pH encontra-se descrito na Figura 17.



Figura 17 - Determinação do pH do sabonete

3.2.3. Determinação da densidade do sabonete

O método utilizado na determinação da densidade encontra-se descrito na Figura

18.

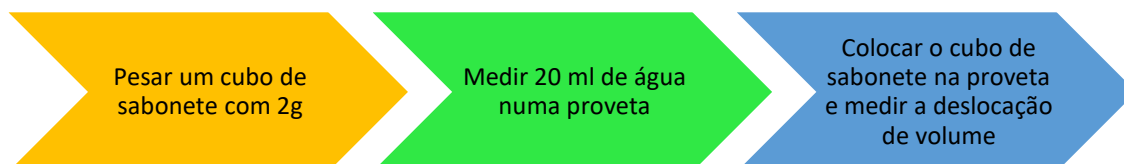


Figura 18 – Determinação da densidade do sabonete

3.2.4. Determinação do Índice de Peróxidos do sabonete

Para a determinação do índice de peróxidos é necessária a preparação das seguintes soluções:

1. Solução de Ácido Acético Glacial – Clorofórmio (3:2)
2. Solução de KI saturada
3. Solução de Tiosulfato de Sódio 0,01M

O método utilizado na determinação do índice de peróxidos encontra-se descrito na Figura 19.

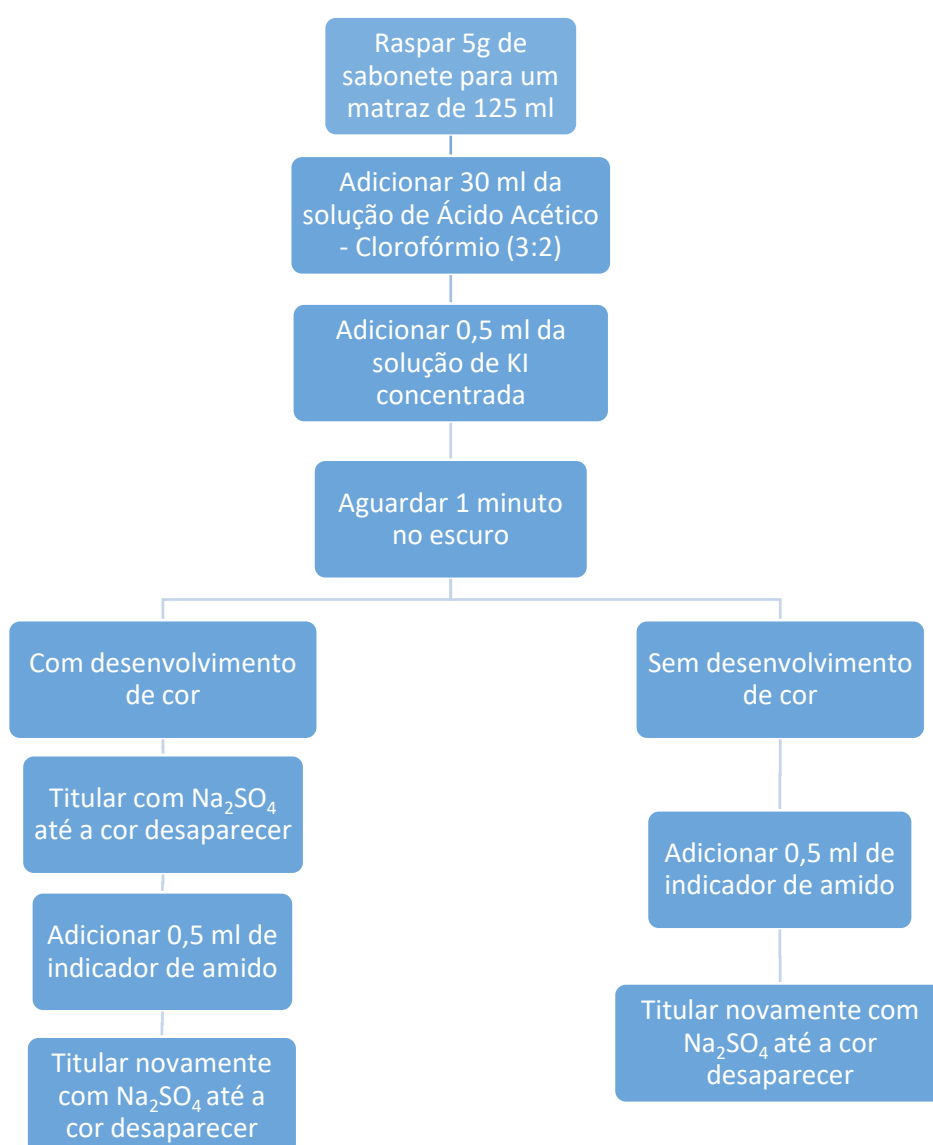


Figura 19 - Determinação do índice de peróxidos

A preparação das soluções necessárias está apresentada no Anexo A1.

3.2.5. Determinação do Teor de Malonaldeído (MDA)

Para a determinação do teor de malonaldeído é necessária a preparação das seguintes soluções:

1. Solução padrão de MDA 1 ppm
2. Solução TCA 5%
3. Solução BHT 0,8% em n-hexano
4. Solução TBA 0,8%

O método utilizado na determinação do teor de malonaldeído encontra-se descrito na Figura 20.

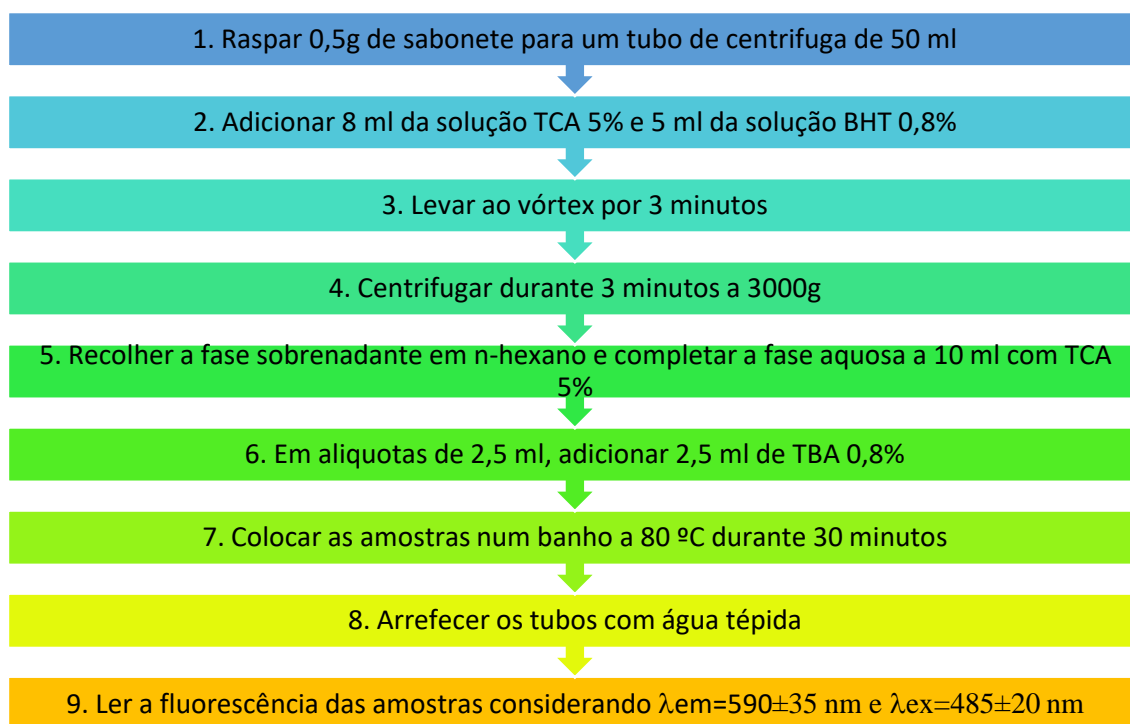


Figura 20 - Determinação do malonaldeído por reação com TBA

Para construir a curva de calibração, é necessário preparar padrões com as concentrações de 0, 5, 10, 20, 40 e 80 ppb a partir da solução mãe de 1 ppm e proceder da forma descrita nos pontos 6 a 9 da Figura 20.

A preparação das soluções necessárias está apresentada no Anexo A2.

3.2.6. Determinação do índice de *p*-Anisidina (ipA)

Para a determinação do índice de *p*-anisidina é necessária a preparação das seguintes soluções:

1. Solução de *p*-anisidina 2,5 mg/ml em ácido acético

O método utilizado na determinação do índice de *p*-anisidina encontra-se descrito na Figura 21.

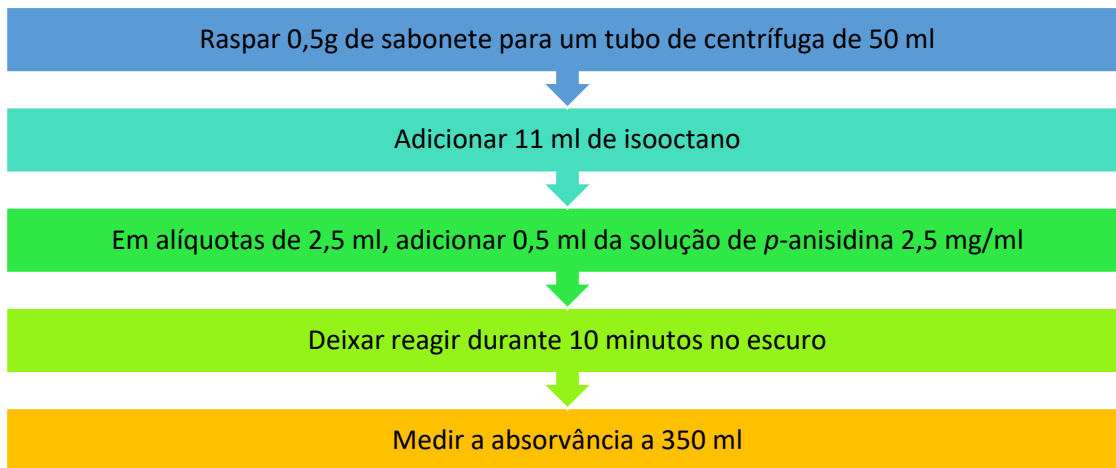


Figura 21 - Determinação do teor de *p*-anisidina

A preparação das soluções necessárias está apresentada no Anexo A3.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as diferentes fases de estabilidade acelerada em análise, ou seja, após 1 mês, 2 meses e 3 meses em que os sabonetes estiveram expostos a condições extremas de armazenamento, nomeadamente a 40 °C e 70% de humidade relativa (Hr).

Em todas as tabelas analisadas neste capítulo serão apresentados dois tipos de estabilidade para cada fórmula, sendo que o 1 corresponde à estabilidade acelerada a 40 °C e 70 % Hr e o 2 corresponde à estabilidade em controlo a 5 °C, por exemplo, A1 corresponde à fórmula A descrita no capítulo 3.1. que esteve em situação de estabilidade acelerada e A2 corresponde, da mesma forma, à fórmula A, mas à estabilidade controlo.

Ao longo deste capítulo não será possível comparar os resultados obtidos com valores da literatura, visto que não foram encontrados valores de referência noutros trabalhos usando os métodos aqui descritos aplicados a cosméticos, o que mostra a originalidade do trabalho realizado e a inexistência de trabalhos semelhantes.

Os cálculos efetuados para obtenção dos resultados e curvas de calibração dos métodos a que se aplicam encontram-se descritos no Anexo B.

4.1. Resultados a T1 – após o primeiro mês de estabilidade

Um mês em condições extremas de acondicionamento, força o envelhecimento do produto, ficando este com o aspeto e propriedades de um sabonete com 4 meses de vida em condições normais de utilização.

Sendo este um período ainda muito curto de vida, é de esperar que a oxidação lipídica do sabonete não seja notória, ou pelo menos pouco significativa. Caso se verifique o contrário, é indicativo de um problema com a formulação do produto em causa, que pode levar a empresa a vários prejuízos, existindo a necessidade de reformulação.

No que diz respeito às propriedades sensoriais dos sabonetes, as fórmulas A, B, G e H, fórmulas que contêm os corantes LC 124 e LC 125, apresentaram odor alterado. Na Figura 22 estão apresentados todos os sabonetes após 1 mês em teste de estabilidade acelerada.



Figura 22 - Sabonetes após 1 mês em estabilidade acelerada

Pela análise da Figura 22, pode-se observar a alteração da cor das fórmulas A1, B1, G1 e H1, quando comparadas com o controlo do teste de estabilidade realizado, A2, B2, G2 e H2. Esta alteração de cor parece estar associada também à alteração olfativa, o que leva a acreditar que a oxidação lipídica nestas fórmulas seja notória após 1 mês em condições aceleradas de estabilidade. Para validar estes resultados, é necessário recorrer a métodos físico-químicos. Na tabela 25 estão apresentados os valores obtidos para os métodos mencionados anteriormente, após 1 mês em estabilidade em condições aceleradas.

Tabela 25 - Resultados obtidos após o primeiro mês de estabilidade acelerada

Fórmula	Humidade (%)	pH	Densidade (kg/L)	Índice de Peróxidos (mEq O ₂ /kg)	Teor de <i>p</i> -Anisidina	MDA (ppb)	Totox ¹
A1	5,75	10,44	1,00	2,59	0,97	47,07	6,15
A2	7,49	10,55	1,02	0,40	0,77	15,47	1,57
B1	5,02	10,43	0,97	3,37	<LD	46,34	6,74
B2	7,63	10,54	1,00	0,40	<LD	12,71	0,80
C1	5,85	10,57	1,00	0,59	3,21	LD	4,39

¹ Valor Totox = 2xIP + IpA

C2	7,68	10,58	1,03	0,20	1,55	<LD	1,95
D1	5,76	10,51	0,97	0,40	1,27	<LD	2,07
D2	7,89	10,54	1,03	0,40	1,16	<LD	1,96
E1	5,83	10,54	0,99	0,40	0,27	<LD	1,07
E2	7,63	10,58	0,99	0,40	<LD	<LD	0,80
F1	6,25	10,53	0,99	0,40	<LD	<LD	0,80
F2	7,15	10,53	1,06	0,40	LD	<LD	0,80
G1	4,41	10,34	1,01	4,58	<LD	42,64	9,16
G2	6,02	10,53	1,00	2,17	<LD	22,51	4,34
H1	4,73	10,27	0,98	4,67	<LD	39,88	9,34
H2	6,83	10,46	1,02	2,48	<LD	25,62	4,96
I1	4,68	10,54	0,99	0,40	<LD	<LD	0,80
I2	5,74	10,46	1,02	0,40	<LD	<LD	0,80
J1	4,90	10,24	1,00	0,40	<LD	<LD	0,80
J2	6,60	10,4	1,00	0,40	<LD	<LD	0,80
K1	4,36	10,43	0,97	0,39	<LD	<LD	0,78
K2	5,68	10,52	1,01	0,40	<LD	<LD	0,80
L1	4,50	10,44	1,00	0,40	<LD	<LD	0,80
L2	6,11	10,43	1,02	0,40	<LD	<LD	0,80

Pela análise da Tabela 25, é possível constatar que, relativamente à humidade do sabonete, verifica-se que os sabonetes colocados a 5 °C perdem menos humidade no ensaio do que os colocados a 40 °C., visto que a baixa temperatura conserva as propriedades do sabonete.

No que diz respeito à determinação do pH, os valores obtidos são muito semelhantes entre todas as fórmulas e diferentes estabilidades, não existindo diferenças significativas.

Quanto à densidade, esta é mais baixa para humidades mais baixas de sabonete, o que é espectável, visto que se o sabonete perde água, perde também massa, mantendo o volume.

O índice de peróxidos, o teor de *p*-anisidina e o valor de MDA são os parâmetros a realçar no que diz respeito à análise da oxidação lipídica. Estando o índice de peróxidos relacionados com uma oxidação lipídica primária e os restantes dois métodos com uma oxidação secundária, é possível afirmar que as fórmulas A, B, G e H estão num nível de oxidação mais avançado que as restantes, o que sugere que já começam a desenvolver ranço. Note-se que estas fórmulas têm em comum o sistema de corantes utilizado.

Relativamente ao valor Totox calculado a partir dos valores do índice de peróxidos e do índice de *p*-anisidina, é possível observar que apenas uma das formulações testadas, Fórmula G, se encontra perto do limite estabelecido para um produto bem conservado.

4.2. Resultados a T2 – após o segundo mês de estabilidade

Dois meses em condições extremas de acondicionamento, força o envelhecimento do produto, ficando este com o aspeto e propriedades de um sabonete com 8 meses de vida em condições normais de utilização.

No que diz respeito às propriedades sensoriais dos sabonetes, as fórmulas A, B, G e H, fórmulas que contêm os corantes LC 124 e LC 125, apresentam odor a ranço. Na Figura 23 estão apresentados todos os sabonetes após 2 meses em teste de estabilidade acelerada.

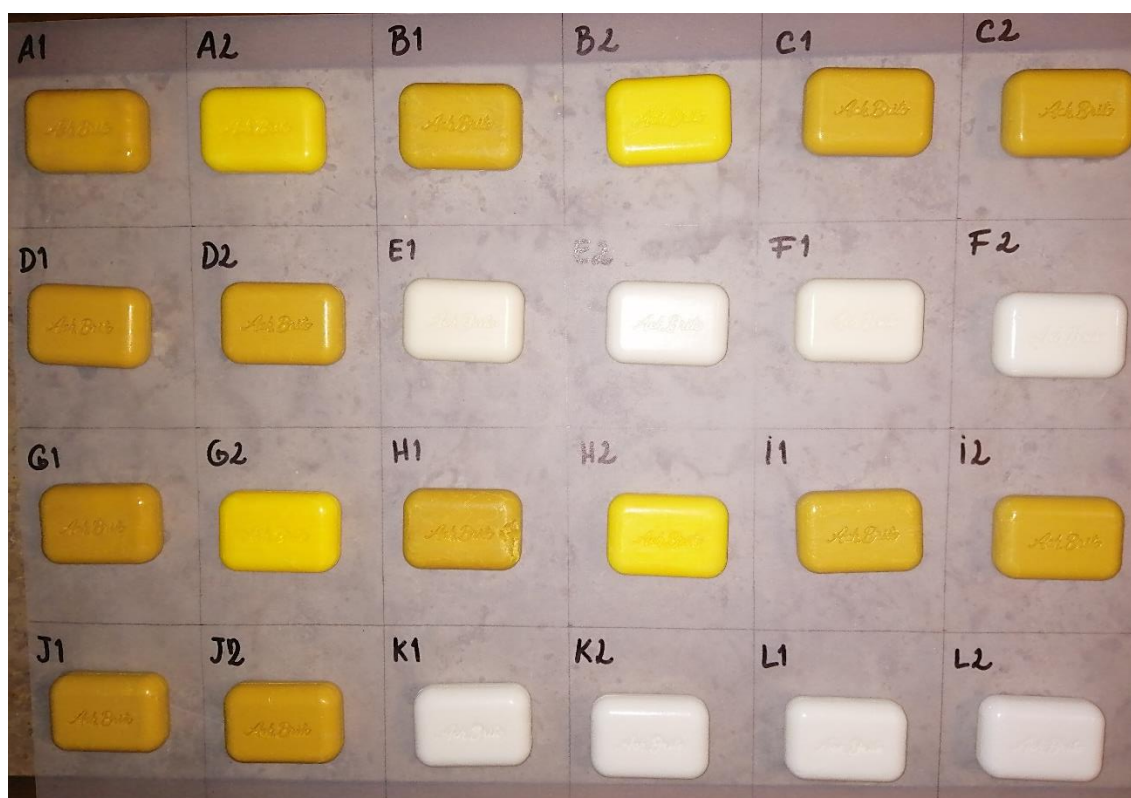


Figura 23 - Sabonetes após 2 meses em estabilidade acelerada

Pela análise da Figura 23, é observável a alteração da cor das fórmulas A1, B1, G1 e H1, quando comparadas com o controlo do teste de estabilidade realizado, A2, B2, G2 e H2. A alteração de cor e a degradação olfativa parecem estar associadas à oxidação lipídica nestas fórmulas, após 2 meses em condições aceleradas de estabilidade, tal como

nos sabonetes submetidos a uma estabilidade acelerada durante 1 mês. Para validar estes resultados, é necessário recorrer a métodos físico-químicos. Na tabela 26 estão apresentados os valores obtidos para os métodos mencionados anteriormente, após 2 meses em estabilidade em condições aceleradas.

Tabela 26 - Resultados obtidos após o segundo mês de estabilidade acelerada

Fórmula	Humidade (%)	pH	Densidade (kg/L)	Índice de Peróxidos (mEq O ₂ /kg)	Teor de <i>p</i> -Anisidina	MDA (ppb)	Totox ²
A1	4,34	10,32	0,97	4,26	12,97	53,46	21,49
A2	6,78	10,48	1,00	0,69	6,17	28,92	7,55
B1	4,46	10,33	0,97	3,18	26,08	59,43	32,44
B2	7,19	10,46	1,00	1,69	5,21	33,71	8,59
C1	5,06	10,46	0,97	0,40	<LD	8,10	0,80
C2	6,91	10,48	1,01	0,40	<LD	<LD	0,80
D1	4,96	10,51	0,98	0,40	7,52	44,93	8,32
D2	7,07	10,49	0,99	0,39	<LD	<LD	0,78
E1	4,06	10,49	0,97	0,40	3,60	13,76	4,40
E2	6,98	10,54	0,99	0,40	1,55	19,05	2,35
F1	5,00	10,47	0,98	0,59	0,41	9,87	1,59
F2	5,92	10,48	0,99	0,59	0,46	<LD	1,64
G1	3,57	10,21	1,00	5,34	7,42	10,86	18,1
G2	4,50	10,5	1,00	3,52	2,27	46,11	9,31
H1	3,96	10,17	0,99	4,56	<LD	45,76	9,12
H2	6,05	10,43	1,01	2,57	<LD	<LD	5,14
I1	4,14	10,46	0,97	0,40	2,26	<LD	3,06
I2	5,40	10,48	1,00	0,39	<LD	<LD	0,78
J1	4,02	10,2	1,00	0,39	<LD	<LD	0,78
J2	6,14	10,4	1,01	0,40	<LD	<LD	0,80
K1	3,54	10,33	0,98	0,40	<LD	<LD	0,80
K2	5,14	10,48	1,00	0,40	<LD	<LD	0,80
L1	3,86	10,36	0,98	0,96	<LD	<LD	1,92
L2	4,34	10,38	0,99	0,78	<LD	<LD	1,56

Pela análise da Tabela 26, é possível verificar que os valores obtidos para a humidade, o pH e a densidade são mais baixos do que no primeiro mês, porém mantêm um comportamento semelhante ao descrito no ponto 4.1.

No que diz respeito ao índice de peróxidos, nota-se, mais uma vez, uma maior oxidação primária nas fórmulas A, B, G e H. Apesar do aumento dos valores para as restantes fórmulas, o mesmo se verifica no que diz respeito ao teor de *p*-anisidina e de

² Valor Totox = 2xIP + IpA

MDA. Neste último método, ainda é possível afirmar que a utilização do perfume potencia a oxidação lipídica secundária dos sabonetes, visto que o teor de MDA é superior para fórmulas com perfume (de A a F) do que sem perfume (de G a L).

Relativamente ao valor Totox, este mostra uma evolução da oxidação lipídica em algumas das fórmulas testadas, nomeadamente as que utilizam o sistema de corantes LC 124 e LC 125 e óleo de amêndoas doces na sua formulação.

4.3. Resultados a T3 – após o terceiro mês de estabilidade

Três meses em condições extremas de acondicionamento, força o envelhecimento do produto, ficando este com o aspeto e propriedades de um sabonete com 12 meses de vida em condições normais de utilização, ou seja, 1 ano de vida.

No que diz respeito às propriedades sensoriais dos sabonetes, as fórmulas A, B, G e H, fórmulas que contêm os corantes LC 124 e LC 125, apresentam odor a ranço. Na Figura 24 estão apresentados todos os sabonetes após 3 meses em teste de estabilidade acelerada.

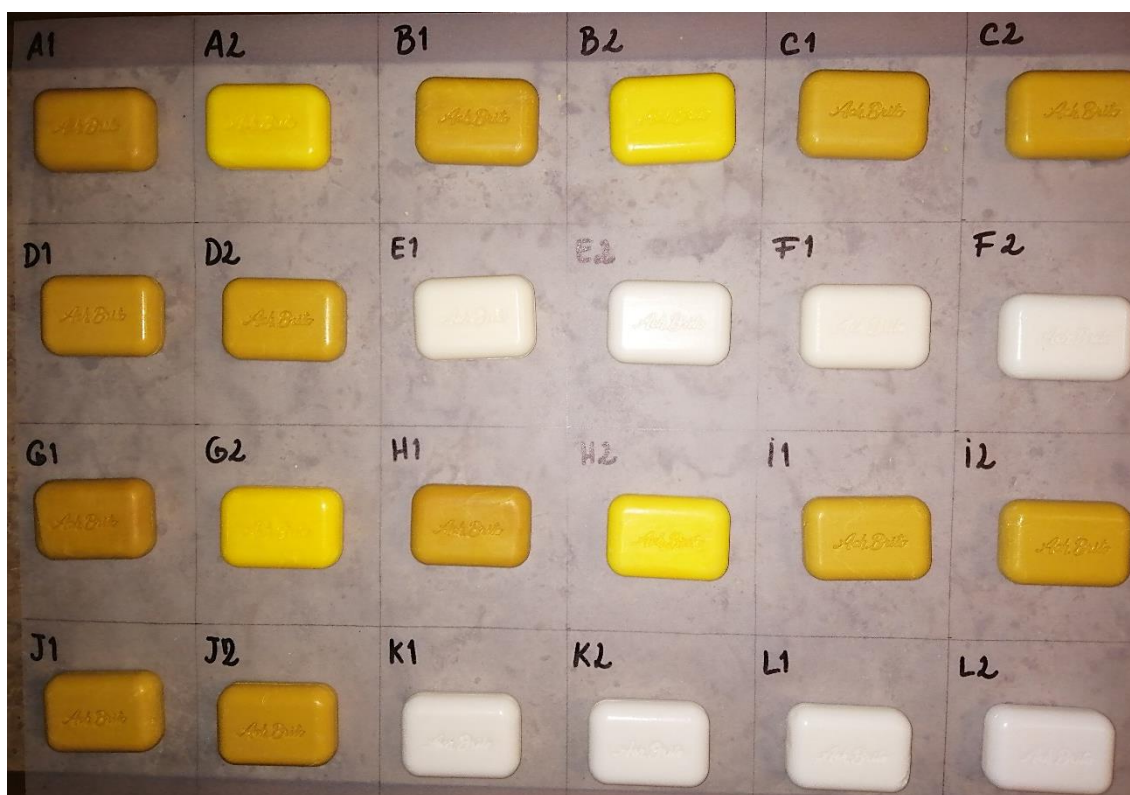


Figura 24 - Sabonetes após 3 meses em estabilidade acelerada

Pela análise da Figura 24, é notória a alteração da cor das fórmulas A1, B1, G1 e H1, quando comparadas com o controlo do teste de estabilidade realizado, A2, B2, G2 e H2. Esta alteração de cor associada ao odor a ranço desenvolvido estão associados à oxidação lipídica nestas fórmulas, após 3 meses em condições aceleradas de estabilidade, à semelhança dos ensaios anteriores. Para validar estes resultados, é necessário recorrer a métodos físico-químicos. Na tabela 27 estão apresentados os valores obtidos para os métodos mencionados anteriormente, após 3 meses em estabilidade em condições aceleradas.

Tabela 27 - Resultados obtidos após o terceiro mês de estabilidade acelerada

Fórmula	Humidade (%)	pH	Densidade (kg/L)	Índice de Peróxidos (mEq O ₂ /kg)	Teor de p-Anisidina	MDA (ppb)	Totox ³
A1	4,13	10,26	0,96	5,97	22,02	55,12	33,96
A2	6,51	10,45	0,99	0,99	11,78	37,03	13,76
B1	4,33	10,25	0,96	3,17	19,57	60,38	25,91
B2	6,60	10,44	1,01	2,57	11,75	28,78	16,89
C1	4,55	10,42	0,98	0,40	14,04	18,57	14,84
C2	6,21	10,43	1,03	0,40	13,85	<LD	14,65
D1	4,51	10,46	0,99	0,39	12,05	50,43	12,83
D2	6,86	10,47	1,00	0,40	11,46	<LD	12,26
E1	4,32	10,44	0,99	0,79	14,4	31,19	15,98
E2	5,60	10,45	1,02	0,40	9,6	19,96	10,40
F1	4,45	10,43	0,97	0,40	3,15	25,54	3,95
F2	6,46	10,41	1,02	0,39	2,07	<LD	2,85
G1	4,00	10,17	0,99	6,01	9,03	12,52	21,05
G2	5,30	10,46	1,00	1,79	1,93	52,12	5,51
H1	3,87	10,02	0,95	4,56	3,15	57,89	12,27
H2	5,21	10,38	1,04	3,52	<LD	<LD	7,04
I1	4,01	10,39	0,97	0,40	<LD	<LD	0,80
I2	5,09	10,41	1,02	0,39	<LD	<LD	0,78
J1	3,81	10,08	0,97	0,40	<LD	<LD	0,80
J2	4,59	10,36	1,02	0,40	<LD	<LD	0,80
K1	3,69	10,29	0,97	1,17	2,93	<LD	5,27
K2	4,75	10,45	0,99	1,19	1,22	<LD	3,60
L1	3,68	10,31	0,98	1,15	2,52	<LD	4,82
L2	4,69	10,35	1,01	1,19	1,51	<LD	3,89

Pela análise da Tabela 27, é possível verificar que os valores obtidos para a humidade, o pH e a densidade são mais baixos do que no primeiro e no segundo mês,

³ Valor Totox = 2xIP + IpA

como é espetável, porém mantêm um comportamento semelhante ao descrito no ponto 4.1.

No que diz respeito ao índice de peróxidos, nota-se, mais uma vez, uma maior oxidação primária nas fórmulas A, B, G e H. Apesar do aumento dos valores para as restantes fórmulas, o mesmo se verifica no que diz respeito ao teor de *p*-anisidina e de MDA.

Mais uma vez, o valor Totox confirma os resultados obtidos a T2, mostrando que as fórmulas que contêm o sistema de corantes LC 124 e LC 125 e óleo de amêndoas doces são as mais instáveis.

4.4. Comparação dos resultados obtidos método a método ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos três meses de estabilidade lado a lado, para cada método, facilitando a discussão dos resultados. Será feita, também, uma relação entre os resultados obtidos e as matérias-primas utilizadas e respetivos potenciais oxidativos.

Na Figura 25 estão apresentados os valores obtidos para a humidade ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada, para todas as fórmulas testadas.

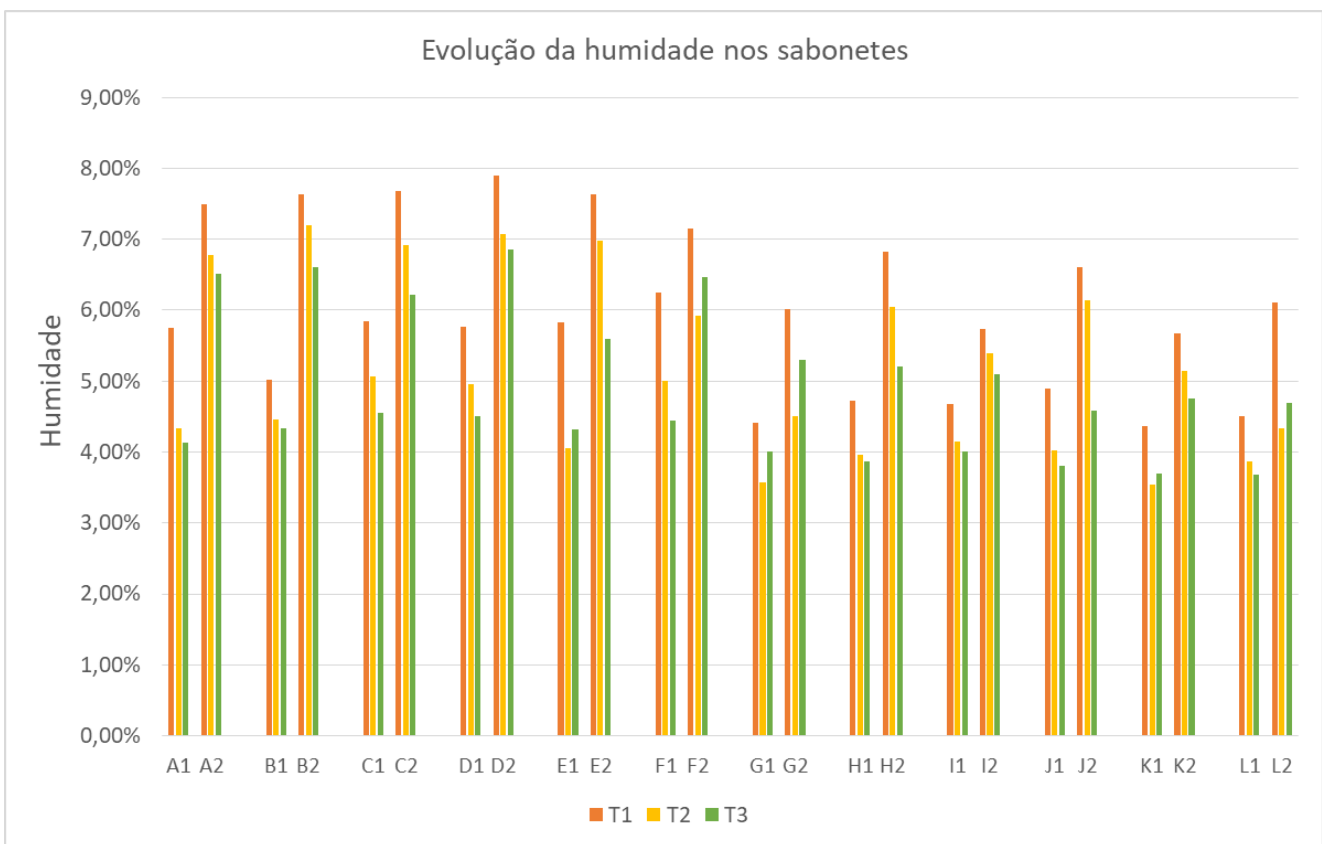


Figura 25 - Apresentação dos resultados da humidade dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste

Ao longo dos três meses em teste em condições aceleradas, os sabonetes em estudo foram perdendo a humidade. Observa-se que a humidade é mais elevada em todas as fórmulas no primeiro mês, apresentando uma grande descida do 1º para o 2º mês. Verificou-se uma descida do 2º para o 3º mês nalgumas fórmulas (A, B, C, D, H, I e J). As fórmulas E, F, K e L apresentaram perfis diferentes conforme as condições de armazenamento. A fórmula G apresentou uma perda de massa ao fim do 3º mês superior à do 2º mês para ambas as condições de armazenamento. Esta diminuição da humidade

vai de encontro ao esperado, visto que, com o passar do tempo, o sabonete tem tendência a secar. Tal perda, permite a entrada de oxigénio pelos canais de evaporação de água, aumentando o potencial oxidativo do sabonete. Esta perda de água também justifica a diminuição do pH, apesar de não ser acentuada.

Na Figura 26 estão apresentados os valores obtidos para o pH ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada, para todas as fórmulas testadas.

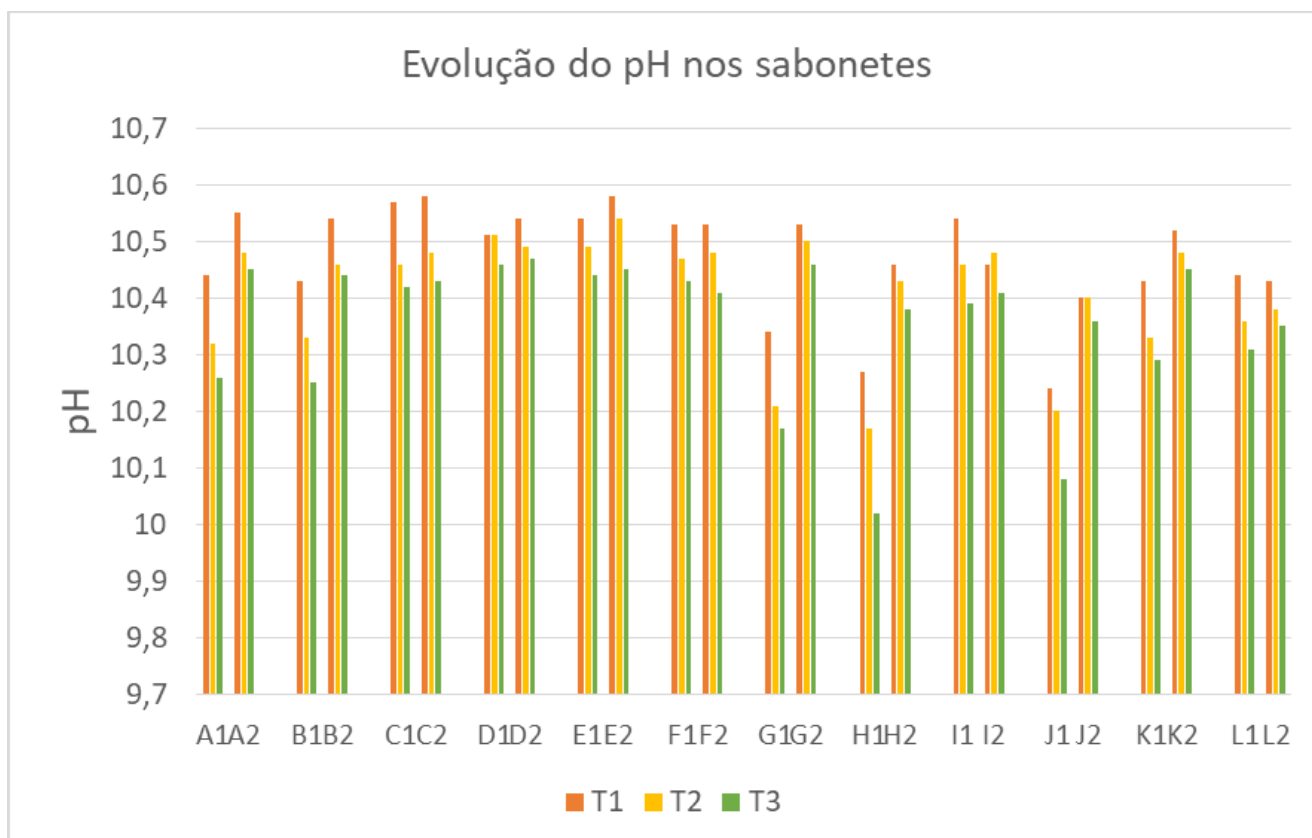


Figura 26 - Apresentação dos resultados de pH dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste

Verifica-se que o pH foi diminuindo ao longo do tempo, apesar da diferença entre o T1 e o T3 ser pouco significativa.

Na Figura 27 estão apresentados os valores obtidos para a densidade e na Figura 28 o IP ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada, para todas as fórmulas testadas.

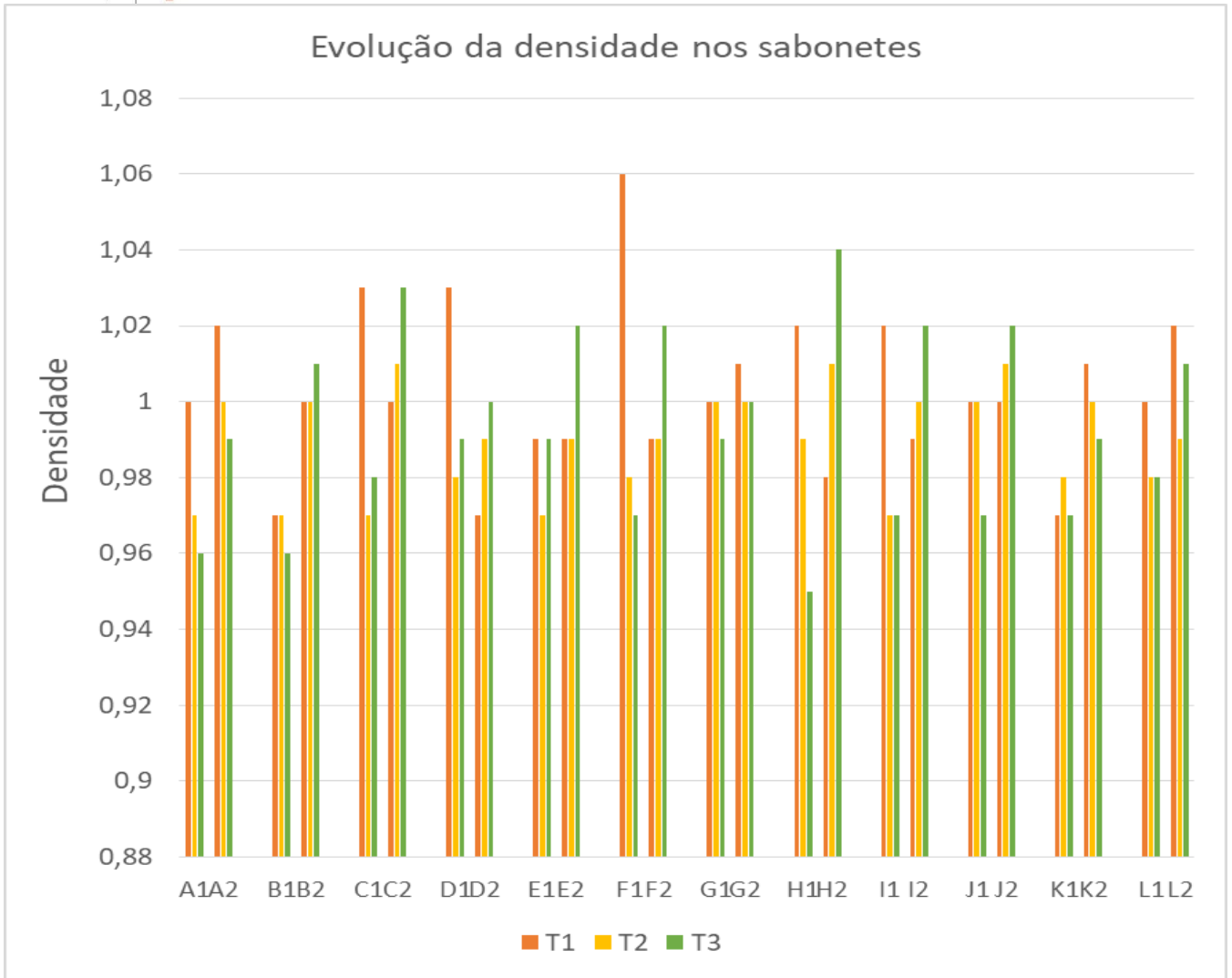


Figura 27 - Apresentação dos resultados de densidade dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste

Com a perda de massa verificada na Figura 25 relativamente À humidade, é normal que a densidade também tenha diminuído ao longo dos 3 meses em teste, apesar de a diferença ser pouco significativa.

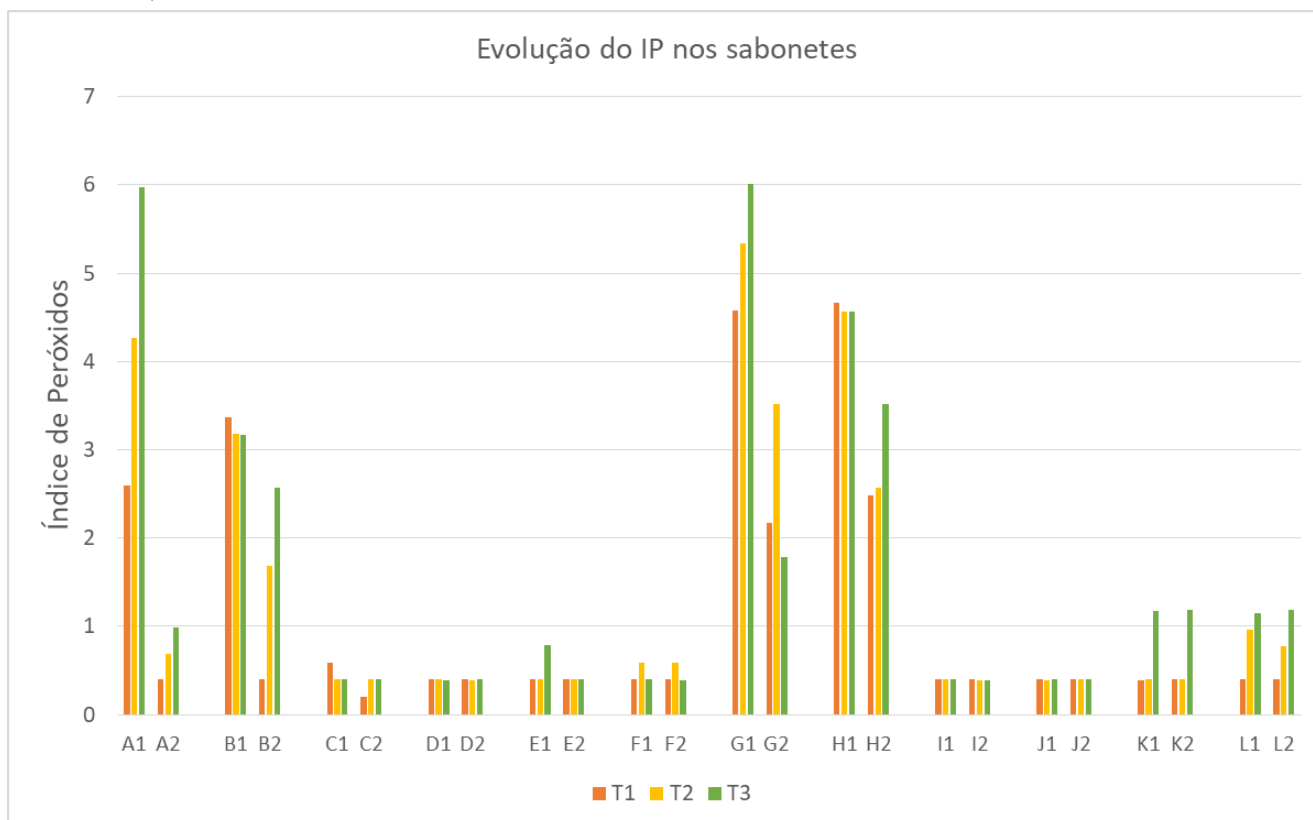


Figura 28- Apresentação dos resultados de IP dos sabonetes ao longo de 3 meses de teste

No que diz respeito ao índice de peróxidos, é notório que este é superior nas fórmulas que utilizam o corante LC 124 e LC 125, sob a forma de sais de alumínio (fórmulas A, B, G e H), pouco estáveis em pH alcalino e, por isso, com maior potencial oxidativo relativamente aos restantes corantes. É possível constatar, também, que as fórmulas que contêm óleo de amêndoas doces (fórmulas A, C, E, G, I e K) apresentam um índice de peróxidos superior às que contêm óleo de coco, devido à sua instabilidade, sendo esta indicada pelo valor de índice de iodo, presente no certificado de análises da matéria-prima. Tendo em conta que o comportamento do IP é do tipo de curva gaussiana, todas as fórmulas se encontram numa fase em que a oxidação lipídica continuará a ocorrer, apesar de já existirem fórmulas com níveis elevados de peróxidos.

Na Figura 29 estão apresentados os valores obtidos para o índice de *p*-anisidina e ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada, para todas as fórmulas testadas.

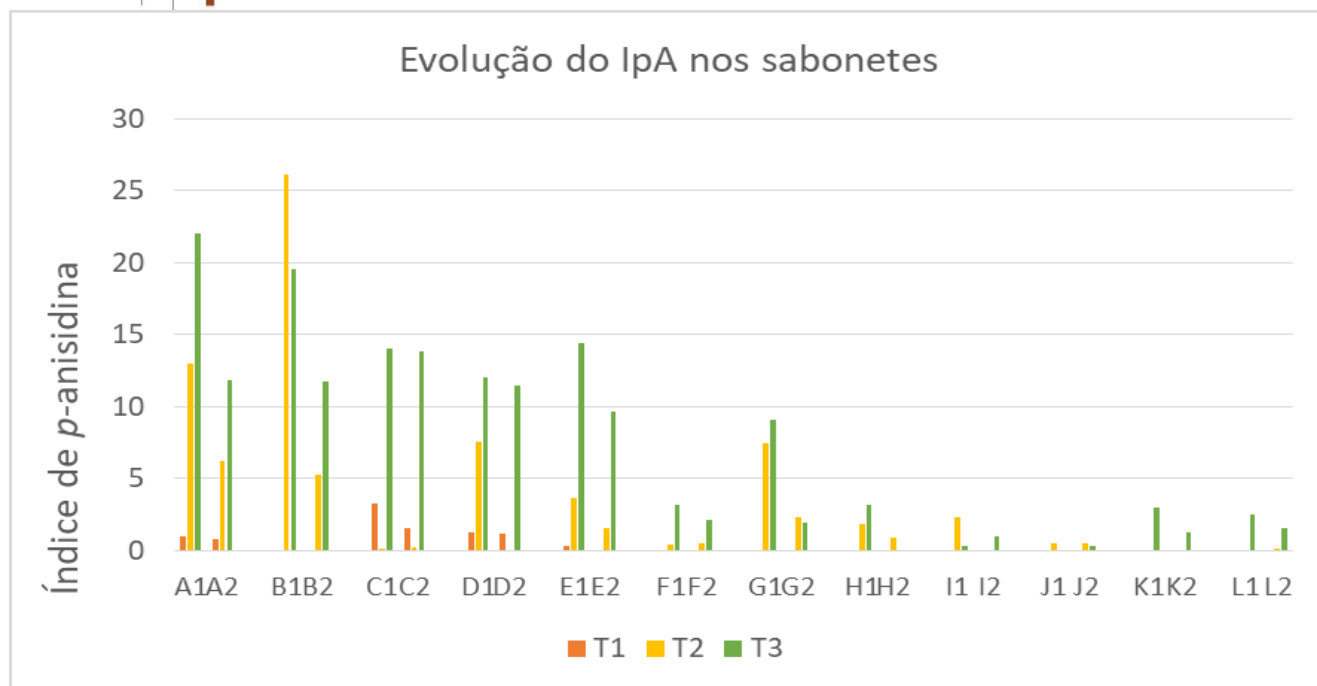


Figura 29 - Apresentação dos resultados de IpA ao longo dos 3 meses de teste

Na Figura 30 estão apresentados os valores obtidos do teor de MDA ao longo dos 3 meses de estabilidade acelerada, para todas as fórmulas testadas.

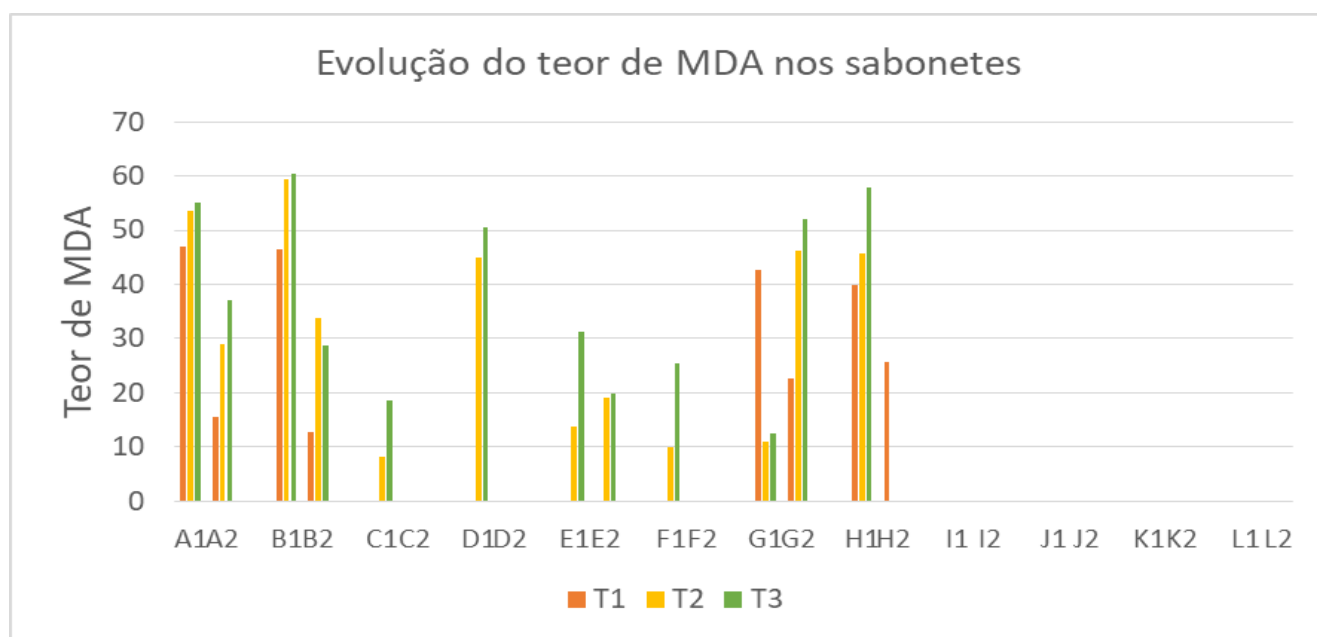


Figura 30 - Apresentação dos resultados de MDA nos sabonetes ao longo dos 3 meses de teste

Quer os valores obtidos para o IpA quer para o MDA vão aumentando ao longo dos três meses, mostrando uma evolução gradual do ranço no produto. No que diz respeito ao índice de p-anisidina, este é superior em amostras coradas e com perfume, mostrando que amostras sem corante são mais estáveis. Nota-se, também, um valor superior de IpA

para as amostras que contêm óleo de amêndoas doces na sua formulação, mostrando a sua instabilidade relativamente ao óleo de coco.

Quanto ao MDA, os resultados obtidos são semelhantes aos do IpA, mas com a evidência de que o perfume afeta significativamente a estabilidade dos sabonetes. Apesar de nem todas as fórmulas apresentarem um mau odor, já existem indícios de oxidação lipídica e conseqüente desenvolvimento de ranço.

4.5. Os resultados e a empresa

Apesar de as fórmulas testadas não serem comercializadas pela Ach. Brito, os resultados obtidos deram conhecimento à empresa da relação entre as propriedades das matérias-primas e a evolução da oxidação lipídica do produto cosmético.

Desta forma, é possível antever, aquando do desenvolvimento de novas fórmulas, quais as matérias primas mais adequadas a utilizar para que se possa garantir a qualidade do produto pelo maior período de tempo possível.

Estes resultados também trouxeram algumas respostas já procuradas em relação à instabilidade existente em fórmulas que são *best sellers* da marca e que usam matérias primas estudadas ao longo deste trabalho, podendo contribuir para uma reformulação adequada dos produtos em causa.

Conclusão

A estabilidade acelerada é fundamental para acelerar o envelhecimento de um produto cosmético e, como tal, perceber o seu comportamento ao longo do tempo de vida útil, num espaço de tempo mais reduzido.

Para estudar a oxidação lipídica das 12 fórmulas diferentes em teste e, assim, entender a relação entre as matérias-primas e o desenvolvimento de ranço, foi necessário recorrer a três métodos de ensaio aliados à análise sensorial do sabonete: o índice de peróxidos, o índice de *p*-anisidina e o teor de malonaldeído.

Tendo em conta os resultados obtidos para estes três parâmetros, foi possível perceber a evolução gradual da oxidação do produto ao longo dos três meses em estabilidade acelerada e relacionar as matérias-primas com valores mais altos e mais baixos de oxidação.

A base de sabão era a matéria-prima comum a todas as fórmulas e como tal não pode ser responsável pelo envelhecimento precoce de algumas das fórmulas testadas.

Tendo em conta que as fórmulas A, B, G e H, fórmulas que contêm o sistema de corantes composto por LC124 e LC125, sais de alumínio, foram as que apresentaram maiores índices de ranço, foi possível comprovar que este corante é instável para utilização em sabonetes com pH alcalino, tal como descrito na literatura.

Relativamente ao corante LC188, óxido de ferro, esta matéria-prima mostrou um comportamento bastante estável em sabonetes sólidos, não sendo um perigo para a empresa nem para o consumidor, a sua utilização noutras formulações. Porém, tendo em conta os valores obtidos, sabe-se que fórmulas sem corantes, ou seja, sabonetes brancos, são os mais estáveis.

Quanto às formulações com óleo de amêndoas doces, estas apresentam um teor de ranço superior às que contêm óleo de coco, comprovando a teoria de que o índice de iodo pode, à partida, relacionar o potencial de oxidação da matéria-prima. Tal como era esperado, o óleo de amêndoas doces, com índice de iodo superior ao do óleo de coco, levou a um envelhecimento prematuro das fórmulas onde é constituinte. Desta forma, para enriquecer o poder hidratante do sabonete sem comprometer a estabilidade do produto, o ideal é recorrer à utilização do óleo de coco, ou de outros óleos com índice de iodo da sua ordem de grandeza, na sua formulação.

No que diz respeito à utilização de perfume, é necessário estudar com cuidado esta matéria-prima. O perfume utilizado é de base oleosa o que potenciou o desenvolvimento do ranço, como visível na determinação de MDA. Para perfumar os sabonetes, sendo esta uma das propriedades mais importantes deste produto cosmético, será apropriado recorrer a perfumes com base aquosa.

Em suma, sabonetes brancos e com óleos com baixo índice de iodo terão um tempo de vida longo, cumprindo com sucesso o PaO, *Period after Opening*, de 12 meses, sendo que esta propriedade se refere à quantidade de tempo que um produto permanecerá estável e seguro para uso humano após sua primeira abertura. Como tal, o estudo realizado está relacionado com a escala de degradação que um produto enfrenta da mesma maneira que a vida útil.

Bibliografia

- [1] Ach. Brito & C^a, S.A. Website – disponível em: www.achbrito.com
- [2] INFARMED Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I.P. Website – Disponível em www.infarmed.pt/web/infarmed/entidades/cosmeticos
- [3] Claus Porto Website – disponível em clausporto.com
- [4] Rita, Figueiredo. Estabilidade de Produtos Cosméticos. Sociedade Portuguesa de Ciências Cosmetológicas. 2018
- [5] Cosmetics Europe: Guidelines on Stability Testing of Cosmetic Products, March 2004
- [6] Cremer Oleo Division (2013), INCI Reference CremerSAP BV 601 – Toilet Soap Noodles (80-20)
- [7] Cosmetic Ingredient Review (CIR) Expert Panel. Plant-derived edible oils and derivatives as used in cosmetics, 2010
- [8] Cosmetic Ingredient Review (CIR) Expert Panel. Final Report: Plant-Derived Fatty Acid Oils as Used in Cosmetics. 2011.
- [9] Rowe R, Sheskey P, Queen M. Handbook of Pharmaceutical Excipients, 6th Edition. London: Pharmaceutical Press; 2009
- [10] Cosmetic Ingredient Review (CIR) Expert Panel. Safety Assessment of Glycerin as Used in Cosmetics, 2014
- [11] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Sodium Chloride. Disponível em: <http://cosmeticsinfo.org/ingredient/sodium-chloride-0>.
- [12] L. C. The uses of EDTA and other chelates in industry. Manuf Chem. 1978;49:798083.
- [13] Safety Assessment Report (RAS) (2019), Pharmilab
- [14] Stephenson Personal Care, Opal PF INCI and Specification
- [15] U.S. National Library of Medicine: National Center for Biotechnology Information, Sodium Oleate – disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_oleate
- [16] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Sodium Stearate. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/sodium-stearate>
- [17] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Sodium Cocoate. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/sodium-cocoate>

- [18] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Pentasodium Pentetate. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/pentasodium-pentetate>
- [19] Cremer Oleo Division (2017), INCI Reference CremerSAP BV 423 – 70% Olive Oil Soap Noodles – palm free
- [20] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Sodium Oliviate. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/sodium-oliviate>
- [21] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Tetrasodium Glutamate Diacetate. Disponível em:
<https://www.cosmeticsinfo.org/search/node/Tetrasodium%20Glutamate%20Diacetate>
- [22] Stephenson Personal Care, 550 CO 100C INCI and Specification
- [23] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Coconut Acid. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/coconut-acid>
- [24] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Sodium Citrate. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/sodium-citrate>
- [25] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Prunus Amygdalus Dulcis (Sweet Almond) Oil and Prunus Amygdalus Dulcis (Sweet Almond) Seed Meal. Disponível em:
<http://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/prunus-amygdalus-dulcis-sweet-almond-oil-and-prunus-amygdalus-dulcis-sweet-almond-seed>
- [26] Interfat Natural Oils (2013), Technical Data Sheet SWEET ALMOND OIL, REFINED
- [27] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Butyrospermum Parkii (Shea) Oil. Disponível em:
<https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/butyrospermum-parkii-shea-oil>
- [28] Interfat Natural Oils (2013), Technical Data Sheet SHEA OIL, REFINED (FRACIONATED)
- [29] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Mangifera Indica (Mango) Seed Oil. Disponível em:
<https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/mangifera-indica-mango-seed-oil>
- [30] International Cosmetic Science Centre (2011), Technical Data Sheet Mango Oil

- [31] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Cocos Nucifera (Coconut) Oil. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/cocos-nucifera-coconut-oil>
- [32] Cremer Oleo Division (2018), Technical Data Sheet Refined Coconut Oil
- [33] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Yellow 10 Lake. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/yellow-10-lake>
- [34] Sensient Cosmetic Technologies (2009), Technical Data Sheet Unipure Yellow LC 124
- [35] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Yellow 5 Lake. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/yellow-5-lake>
- [36] Sensient Cosmetic Technologies (2017), Technical Data Sheet Unipure Yellow LC 125
- [37] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Yellow 6 Lake. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/yellow-6-lake>
- [38] Sensient Cosmetic Technologies (2015), Technical Data Sheet Unipure Yellow LC 226
- [39] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Iron Oxides. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/iron-oxides-0>
- [40] Sensient Cosmetic Technologies (2015), Technical Data Sheet Unipure Yellow LC 188
- [41] Personal Care Products Council. Cosmetic Info: Information on Ultramarines. Disponível em: <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/ultramarines-0>
- [42] Bellaver, C., Zanotto, D. (2004), Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Proteicos de Origem Animal, page 5
- [43] Graça, C., (2010) Determinação do Índice de Iodo a Partir da Composição dos Óleos, Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.
- [44] Allam, K., Kumar, G. (2011), Colorants – The Cosmetics for the Pharmaceutical Dosage Forms, publicado por International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences
- [45] Silva, F., Borges, M., Ferreira, M., (1998), Métodos para Avaliação do Grau de Oxidação Lipídica e da Capacidade Antioxiante
- [46] Castera-Rossignol, A.; Bosque, F.; OCL 1994, 1, 131.
- [47] Frankel, E. N.; Trends Food Sci. & Technol. 1993, 4, 220.

- [48] Berset, C.; Cuvelier, M.-E.; Sciences des Aliments 1996, 16, 219.
- [49] Hamilton, R. J.; Rossell, J. B.; Hudson, B. J. F.; Löliker, J.; In Rancidity in Foods;
Allen J. C., Hamilton R. J., Ed.; Applied Science Publishers LTD.; London, 1983, p.
1.

Anexos

Anexo A – Preparação das soluções utilizadas nos métodos de análise selecionados

Anexo A1 – Preparação de soluções para a determinação do Índice de Peróxidos

- Solução Ácido Acético Glacial - Clorofórmio (3:2)

Para preparar 500 ml de solução:	300 ml ácido acético glacial
----------------------------------	------------------------------

	200 ml clorofórmio
--	--------------------

- Solução saturada de Iodeto de Potássio (KI)

Preparar a solução no dia da análise	Adicionar KI a 10 ml de água, sempre com agitação, até deixar de dissolver
--------------------------------------	--

- Solução de Tiosulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01M

A partir da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,10 M	Num balão volumétrico de 200 ml, medir 20 ml da solução concentrada e completar o volume com água desionizada.
---	--

$$C_i \times v_i = C_f \times v_f \leftrightarrow 0,10 \times v_i = 0,01 \times 200 \leftrightarrow \\ \leftrightarrow v_i = 20 \text{ ml}$$

Anexo A2 - Preparação de soluções para a determinação do teor de MDA

- Solução TCA 5%

Massa necessária a preparar: 1,5 kg

Pesar 75 g de TCA para um gobelé

Adicionar 1,425 g de água, o que corresponde a 1,425L, de forma a completar a massa total de solução.

Agitar até total dissolução do sólido

- Solução BHT 0,8% em n-hexano

Massa necessária a preparar: 1 kg

Pesar 8 g de BHT para um gobelé

Adicionar 992 g de n-hexano, o que corresponde a 1,5L, de forma a completar a massa total de solução.

Agitar até total dissolução do sólido

$$d_{n\text{-hexano}} = 0,66 \text{ kg/L} \rightarrow v = m/d \leftrightarrow v = 0,992/0,66 \leftrightarrow v = 1,5 \text{ L}$$

- Solução TBA 0,375% em HCl 0,25 N

Preparação da solução de HCl 0,25 N

Adicionar 48,4 ml de HCl concentrado a um balão volumétrico de 1L com água desionizada.

Completar o volume total do balão volumétrico.

$$C_{HCl\ 37\%} = 12,1 \text{ M}$$

$$C_i \times v_i = C_f \times v_f \leftrightarrow 12,1 \times v_i = 0,25 \times 1000 \leftrightarrow v_i = 48,4 \text{ ml HCl } 37\%$$

Quantidade necessária a
preparar: 0,5 L

Pesar 1,875 g de TBA para um gobelé

Pesar 75 g de TCA para um gobelé

Adicionar 423 mL de HCl 0,25N, de forma a completar a
quantidade total de solução.

Agitar até total dissolução do sólido

Anexo A3 - Preparação de soluções para a determinação do índice de
p-Anisidina

- Solução de *p*-anisidina 2,5 mg/ml

Quantidade necessária a
preparar: 50 ml

Pesar 125 mg de *p*-anisidina para um gobelé

Dissolver o sólido em ácido acético glacial e completar o
volume do balão volumétrico

$$C_{p\text{-anisidina}} = 2,5 \text{ mg/ml} \rightarrow m = C \times v \leftrightarrow m = 2,5 \times 50 \leftrightarrow \\ \leftrightarrow m = 125 \text{ mg}$$

Anexo B – Cálculos efetuados para obtenção dos resultados apresentados no capítulo 4

Anexo B1 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação da humidade

A humidade foi calculada recorrendo à equação 3, apresentada abaixo.

$$\% H = \frac{(m_{cadinha} + m_{sabonete}) - m_{final}}{m_{sabonete}} \quad (\text{Equação 3})$$

Os cálculos respetivos à humidade dos sabonetes após o primeiro mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Cálculo da humidade para as amostras a T1

Fórmula	m cadinho (g)	m sabonete (g)	m final (g)	Humidade (%)
A1	70,440	10,471	80,309	5,75
A2	110,930	10,049	120,226	7,49
B1	136,471	10,025	145,993	5,02
B2	125,004	10,285	134,504	7,63
C1	135,464	10,346	145,205	5,85
C2	74,197	10,171	83,587	7,68
D1	80,878	10,348	90,630	5,76
D2	84,566	10,448	94,190	7,89
E1	88,194	10,252	97,848	5,83
E2	79,983	10,503	89,685	7,63
F1	81,021	10,227	90,609	6,25
F2	81,377	10,202	90,850	7,15
G1	89,728	10,629	99,888	4,41
G2	85,993	10,073	95,460	6,02
H1	75,380	10,136	85,037	4,73
H2	82,454	10,393	92,137	6,83
I1	80,866	10,331	90,714	4,68
I2	80,667	10,626	90,683	5,74
J1	80,936	10,580	90,998	4,90
J2	78,366	10,252	87,941	6,60
K1	57,531	10,310	67,391	4,36
K2	73,954	10,541	83,896	5,68
L1	74,315	10,246	84,100	4,50
L2	70,753	10,485	80,597	6,11

Os cálculos respetivos à humidade dos sabonetes após o segundo mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Cálculo da humidade para as amostras a T2

Fórmula	m cadinho (g)	m sabonete (g)	m final (g)	Humidade (%)
A1	57,531	10,144	67,235	4,34
A2	73,954	10,353	83,605	6,78
B1	74,315	10,393	84,244	4,46
B2	70,753	10,230	80,247	7,19
C1	70,440	10,176	80,101	5,06
C2	110,930	10,253	120,475	6,91
D1	136,471	10,121	146,090	4,96
D2	125,004	10,048	134,342	7,07
E1	135,464	10,083	145,138	4,06
E2	74,197	10,190	83,676	6,98
F1	80,878	10,128	90,500	5,00
F2	84,566	10,092	94,061	5,92
G1	88,194	10,137	97,969	3,57
G2	79,983	10,211	89,734	4,50
H1	81,021	10,081	90,703	3,96
H2	81,377	10,065	90,833	6,05
I1	89,728	10,097	99,407	4,14
I2	85,993	10,235	95,675	5,40
J1	75,380	10,222	85,191	4,02
J2	82,454	10,208	92,035	6,14
K1	80,866	10,081	90,590	3,54
K2	80,667	10,124	90,271	5,14
L1	80,936	10,179	90,722	3,86
L2	78,366	10,200	88,123	4,34

Os cálculos respetivos à humidade dos sabonetes após o segundo mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Cálculo da humidade para as amostras a T3

Fórmula	m cadinho (g)	m sabonete (g)	m final (g)	Humidade (%)
A1	74,197	10,027	83,810	4,13
A2	80,878	10,436	90,635	6,51
B1	84,566	10,552	94,661	4,33
B2	88,194	10,205	97,725	6,60
C1	79,983	10,124	89,646	4,55
C2	81,021	10,123	90,515	6,21
D1	81,377	10,123	91,043	4,51
D2	89,728	10,146	99,178	6,86
E1	85,993	10,378	95,923	4,32
E2	75,380	10,163	84,974	5,60
F1	82,454	10,173	92,174	4,45
F2	80,866	10,406	90,600	6,46
G1	80,667	10,138	90,399	4,00
G2	80,936	10,335	90,723	5,30
H1	70,440	10,413	80,450	3,87
H2	110,930	10,154	120,555	5,21
I1	136,471	10,262	146,322	4,01
I2	125,004	10,113	134,602	5,09
J1	135,464	10,442	145,508	3,81
J2	74,197	10,229	83,956	4,59
K1	80,878	10,087	90,593	3,69
K2	84,566	10,037	94,126	4,75
L1	88,194	10,270	98,086	3,68
L2	79,983	10,305	89,805	4,69

Anexo B2 - Cálculos aplicados aos resultados da determinação da densidade

A densidade foi calculada recorrendo à equação 4, apresentada abaixo.

$$d = \frac{m}{v}$$

(Equação 4)

Os cálculos respetivos à densidade dos sabonetes após o primeiro mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Cálculo da densidade para as amostras a T1

Fórmula	m (g)	v (ml)	d (kg/L)
A1	2,091	2,10	1,00
A2	2,254	2,20	1,02
B1	2,992	3,10	0,97
B2	3,011	3,00	1,00
C1	2,687	2,60	1,03
C2	3,092	3,10	1,00
D1	2,258	2,20	1,03
D2	2,039	2,10	0,97
E1	3,272	3,30	0,99
E2	2,678	2,70	0,99
F1	2,431	2,30	1,06
F2	2,568	2,60	0,99
G1	2,090	2,10	1,00
G2	3,826	3,80	1,01
H1	4,475	4,40	1,02
H2	4,324	4,40	0,98
I1	4,475	4,40	1,02
I2	3,254	3,30	0,99
J1	2,512	2,50	1,00
J2	3,897	3,90	1,00
K1	2,123	2,20	0,97
K2	3,137	3,10	1,01
L1	4,014	4,00	1,00
L2	2,663	2,60	1,02

Os cálculos respetivos à densidade dos sabonetes após o segundo mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Cálculo da densidade para as amostras a T2

Fórmula	m (g)	v (ml)	d (kg/L)
A1	2,134	2,20	0,97
A2	2,396	2,40	1,00
B1	2,242	2,30	0,97
B2	2,103	2,10	1,00
C1	2,621	2,70	0,97
C2	2,429	2,40	1,01
D1	2,931	3,00	0,98
D2	2,564	2,60	0,99
E1	2,042	2,10	0,97
E2	2,785	2,80	0,99
F1	2,253	2,30	0,98
F2	2,876	2,90	0,99
G1	2,702	2,70	1,00
G2	2,193	2,20	1,00
H1	2,575	2,60	0,99
H2	2,817	2,80	1,01
I1	2,334	2,40	0,97
I2	2,689	2,70	1,00
J1	2,491	2,50	1,00
J2	2,92	2,90	1,01
K1	2,246	2,30	0,98
K2	2,708	2,70	1,00
L1	2,051	2,10	0,98
L2	2,862	2,90	0,99

Os cálculos respetivos à densidade dos sabonetes após o terceiro mês de estabilidade estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 - Cálculo da densidade para as amostras a T3

Fórmula	m (g)	v (ml)	d (kg/L)
A1	2,162	2,25	0,96
A2	2,585	2,60	0,99
B1	2,213	2,30	0,96
B2	2,626	2,60	1,01
C1	2,848	2,90	0,98
C2	2,364	2,30	1,03
D1	2,182	2,20	0,99
D2	2,395	2,40	1,00
E1	2,573	2,60	0,99
E2	2,437	2,40	1,02
F1	2,719	2,80	0,97
F2	2,954	2,90	1,02
G1	2,276	2,30	0,99
G2	2,491	2,50	1,00
H1	2,095	2,20	0,95
H2	2,072	2,00	1,04
I1	2,704	2,80	0,97
I2	2,250	2,20	1,02
J1	2,461	2,55	0,97
J2	2,645	2,60	1,02
K1	2,913	3,00	0,97
K2	2,387	2,40	0,99
L1	2,536	2,60	0,98
L2	2,828	2,80	1,01

Anexo B3 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação do índice de peróxidos

Neste anexo serão apresentados os cálculos efetuados para obter os resultados relativos à determinação do índice de peróxidos. Para calcular o índice de peróxidos recorreu-se à Equação 1, apresentada no capítulo 2.2.2.2.

Na Tabela 34 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de peróxidos das amostras a T1.

Tabela 34 – Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T1, em duplicado

Fórmula	Amostra					Duplicado					IP médio (mEq O ₂ /kg)
	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O ₂ /kg)	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O ₂ /kg)	
A1	5,013	0,5	1,8	1,3	2,59	5,021	14,1	15,4	1,3	2,59	2,59
A2	5,049	1,8	2,0	0,2	0,40	5,039	15,4	15,6	0,2	0,40	0,40
B1	5,078	2,0	3,7	1,7	3,37	5,050	15,6	17,3	1,7	3,37	3,37
B2	5,005	3,7	3,9	0,2	0,40	5,040	17,3	17,5	0,2	0,40	0,40
C1	5,028	3,9	4,2	0,3	0,59	5,067	17,5	17,8	0,3	0,59	0,59
C2	5,038	4,2	4,3	0,1	0,20	5,079	17,8	17,9	0,1	0,20	0,20
D1	5,067	4,3	4,5	0,2	0,40	5,031	17,9	18,1	0,2	0,40	0,40
D2	5,038	4,5	4,7	0,2	0,40	5,013	18,1	18,3	0,2	0,40	0,40
E1	5,068	4,7	4,9	0,2	0,40	5,023	18,3	18,5	0,2	0,40	0,40
E2	5,022	4,9	5,1	0,2	0,40	5,010	18,5	18,7	0,2	0,40	0,40
F1	5,012	5,1	5,3	0,2	0,40	5,030	18,7	18,9	0,2	0,40	0,40
F2	5,018	5,3	5,5	0,2	0,40	5,026	18,9	19,1	0,2	0,40	0,40
G1	5,024	5,5	7,8	2,3	4,58	5,029	19,1	21,4	2,3	4,57	4,58
G2	5,075	7,8	8,9	1,1	2,17	5,079	21,4	22,5	1,1	2,17	2,17
H1	5,021	8,9	11,3	2,3	4,66	5,011	22,5	24,9	2,35	4,69	4,67
H2	5,042	11,3	12,5	1,3	2,48	5,022	24,9	26,1	1,25	2,49	2,48
I1	5,017	12,5	12,7	0,2	0,40	5,046	26,1	26,3	0,2	0,40	0,40
I2	5,019	12,7	12,9	0,2	0,40	5,045	26,3	26,5	0,2	0,40	0,40
J1	5,066	12,9	13,1	0,2	0,40	5,036	26,5	26,7	0,2	0,40	0,40
J2	5,089	13,1	13,3	0,2	0,40	5,035	26,7	26,9	0,2	0,40	0,40
K1	5,076	13,3	13,5	0,2	0,39	5,054	26,9	27,1	0,2	0,40	0,39
K2	5,037	13,5	13,7	0,2	0,40	5,016	27,1	27,3	0,2	0,40	0,40
L1	5,017	13,7	13,9	0,2	0,40	5,015	27,3	27,5	0,2	0,40	0,40
L2	5,016	13,9	14,1	0,2	0,40	5,025	27,5	27,7	0,2	0,40	0,40

Na Tabela 35 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de peróxidos das amostras a T2.

Tabela 35 - Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T2, em duplicado

Fórmula	Amostra					Duplicado					IP médio (mEq O2/kg)
	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O2/kg)	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O2/kg)	
A1	5,037	0,8	2,9	2,1	4,169	5,052	18,1	20,3	2,2	4,355	4,26
A2	5,026	2,9	3,2	0,3	0,597	5,045	20,3	20,7	0,4	0,793	0,69
B1	5,034	3,2	4,8	1,6	3,178	5,041	20,7	22,3	1,6	3,174	3,18
B2	5,026	4,8	5,6	0,8	1,592	5,038	22,3	23,2	0,9	1,786	1,69
C1	5,014	5,6	5,8	0,2	0,399	5,016	23,2	23,4	0,2	0,399	0,40
C2	5,045	5,8	6,0	0,2	0,396	5,041	23,4	23,6	0,2	0,397	0,40
D1	5,038	6,0	6,2	0,2	0,397	5,032	23,6	23,8	0,2	0,397	0,40
D2	5,04	6,2	6,4	0,2	0,397	5,096	23,8	24,0	0,2	0,392	0,39
E1	5,033	6,4	6,6	0,2	0,397	5,016	24,0	24,2	0,2	0,399	0,40
E2	5,03	6,6	6,8	0,2	0,398	5,061	24,2	24,4	0,2	0,395	0,40
F1	5,057	6,8	7,1	0,3	0,593	5,072	24,4	24,7	0,3	0,591	0,59
F2	5,081	7,1	7,4	0,3	0,590	5,038	24,7	25,0	0,3	0,595	0,59
G1	5,07	7,4	10,1	2,7	5,33	5,036	25,0	27,7	2,7	5,36	5,34
G2	5,039	10,1	11,9	1,8	3,57	5,035	27,7	29,5	1,8	3,48	3,52
H1	5,033	11,9	14,2	2,3	4,57	5,064	29,5	31,8	2,3	4,54	4,56
H2	5,16	14,2	15,5	1,3	2,52	5,154	31,8	33,1	1,4	2,62	2,57
I1	5,057	15,5	15,7	0,2	0,40	5,061	33,1	33,3	0,2	0,40	0,40
I2	5,148	15,7	15,9	0,2	0,39	5,152	33,3	33,5	0,2	0,39	0,39
J1	5,091	15,9	16,1	0,2	0,39	5,085	33,5	33,7	0,2	0,39	0,39
J2	5,062	16,1	16,3	0,2	0,40	5,054	33,7	33,9	0,2	0,40	0,40
K1	5,018	16,3	16,5	0,2	0,40	5,016	33,9	34,1	0,2	0,40	0,40
K2	5,062	16,5	16,7	0,2	0,40	5,051	34,1	34,3	0,2	0,40	0,40
L1	5,187	16,7	17,2	0,5	0,96	5,178	34,3	34,8	0,5	0,97	0,96
L2	5,154	17,2	17,6	0,4	0,78	5,161	34,8	35,2	0,4	0,78	0,78

Na Tabela 36 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de peróxidos das amostras a T3.

Tabela 36 - Cálculo do índice de peróxidos para as amostras a T3, em duplicado

Fórmula	Amostra					Duplicado					IP médio (mEq O ₂ /kg)
	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O ₂ /kg)	m (g)	vi (ml)	vf (ml)	V (ml)	ip (mEq O ₂ /kg)	
A1	5,031	1,2	4,2	3	5,96	5,013	20,6	23,6	3	5,98	5,97
A2	5,03	4,2	4,7	0,5	0,99	5,085	23,6	24,1	0,5	0,98	0,99
B1	5,06	4,7	6,3	1,6	3,16	5,024	24,1	25,7	1,6	3,18	3,17
B2	5,038	6,3	7,6	1,3	2,58	5,061	25,7	27	1,3	2,57	2,57
C1	5,031	7,6	7,8	0,2	0,40	5,014	27	27,2	0,2	0,40	0,40
C2	5,033	7,8	8	0,2	0,40	5,065	27,2	27,4	0,2	0,39	0,40
D1	5,094	8	8,2	0,2	0,39	5,034	27,4	27,6	0,2	0,40	0,39
D2	5,031	8,2	8,4	0,2	0,40	5,092	27,6	27,8	0,2	0,39	0,40
E1	5,122	8,4	8,8	0,4	0,78	5,016	27,8	28,2	0,4	0,80	0,79
E2	5,025	8,8	9	0,2	0,40	5,037	28,2	28,4	0,2	0,40	0,40
F1	5,035	9	9,2	0,2	0,40	5,064	28,4	28,6	0,2	0,39	0,40
F2	5,066	9,2	9,4	0,2	0,39	5,092	28,6	28,8	0,2	0,39	0,39
G1	5,006	9,4	12,4	3	5,99	5,138	28,8	31,9	3,1	6,03	6,01
G2	5,013	12,4	13,3	0,9	1,80	5,064	31,9	32,8	0,9	1,78	1,79
H1	5,049	13,3	15,6	2,3	4,56	5,046	32,8	35,1	2,3	4,56	4,56
H2	5,129	15,6	17,4	1,8	3,51	5,086	35,1	36,9	1,8	3,54	3,52
I1	5,014	17,4	17,6	0,2	0,40	5,026	36,9	37,1	0,2	0,40	0,40
I2	5,039	17,6	17,8	0,2	0,40	5,091	37,1	37,3	0,2	0,39	0,39
J1	5,029	17,8	18	0,2	0,40	5,028	37,3	37,5	0,2	0,40	0,40
J2	5,026	18	18,2	0,2	0,40	5,016	37,5	37,7	0,2	0,40	0,40
K1	5,053	18,2	18,8	0,6	1,19	5,182	37,7	38,3	0,6	1,16	1,17
K2	5,039	18,8	19,4	0,6	1,19	5,013	38,3	38,9	0,6	1,20	1,19
L1	5,28	19,4	20	0,6	1,14	5,139	38,9	39,5	0,6	1,17	1,15
L2	5,02	20	20,6	0,6	1,20	5,038	39,5	40,1	0,6	1,19	1,19

Anexo B4 - Cálculos aplicados aos resultados da determinação do índice de *p*-anisidina

Neste anexo serão apresentados os cálculos efetuados para obter os resultados relativos à determinação do índice de *p*-anisidina. Para calcular o índice de peróxidos recorreu-se à Equação 2, apresentada no capítulo 2.2.2.4.

Na Tabela 37 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de *p*-anisidina das amostras a T1.

Tabela 37 - Cálculo do índice de *p*-anisidina para as amostras a T1

Amostra	m (g)	isooctano (ml)	Absorvância 1	Absorvância média 1	Ab	Absorvância 2	Absorvância média 2	As	<i>p</i> -anisidina
Branco	-	11	0,035	0,033	0,000	0,038	0,033	0	-
			0,037			0,039			
			0,03			0,034			
			0,037			0,037			
			0,035			0,034			
			0,036			0,034			
			0,032			0,031			
			0,029			0,030			
			0,03			0,029			
			0,03			0,030			
			0,028			0,034			
			0,031			0,028			
			A1			0,518			
0,060	0,099								
0,065	0,097								
A2	0,511	11	0,133	0,127	0,095	0,142	0,142	0,109	0,77
			0,124			0,135			
			0,125			0,149			
B1	0,506	11	0,185	0,197	0,165	0,106	0,109	0,076	<LD
			0,190			0,112			
			0,216			0,109			
B2	0,515	11	0,161	0,158	0,125	0,099	0,100	0,067	<LD
			0,155			0,102			
			0,157			0,100			
C1	0,509	11	0,148	0,153	0,121	0,214	0,214	0,181	3,21
			0,151			0,211			
			0,160			0,217			
C2	0,504	11	0,114	0,105	0,072	0,153	0,152	0,119	1,55
			0,098			0,154			
			0,102			0,150			

D1	0,515	11	0,098	0,099	0,067	0,175	0,183	0,150	1,27
			0,100			0,198			
			0,099			0,175			
D2	0,5509	11	0,094	0,104	0,071	0,135	0,141	0,108	1,16
			0,102			0,150			
			0,115			0,138			
E1	0,529	11	0,123	0,144	0,112	0,131	0,137	0,104	0,27
			0,166			0,144			
			0,144			0,137			
E2	0,515	11	0,090	0,093	0,061	0,098	0,090	0,057	<LD
			0,096			0,085			
			0,094			0,086			
F1	0,503	11	0,121	0,111	0,079	0,095	0,101	0,068	<LD
			0,102			0,098			
			0,110			0,110			
F2	0,51	11	0,148	0,144	0,111	0,129	0,120	0,087	LD
			0,138			0,110			
			0,145			0,122			
G1	0,505	11	0,097	0,096	0,064	0,097	0,097	0,064	<LD
			0,097			0,098			
			0,094			0,097			
G2	0,508	11	0,083	0,083	0,050	0,081	0,078	0,045	<LD
			0,077			0,075			
			0,088			0,077			
H1	0,511	11	0,092	0,082	0,050	0,074	0,075	0,042	<LD
			0,078			0,076			
			0,077			0,075			
H2	0,509	11	0,159	0,188	0,155	0,075	0,079	0,046	<LD
			0,196			0,084			
			0,208			0,077			
I1	0,506	11	0,066	0,060	0,027	0,045	0,048	0,015	<LD
			0,058			0,050			
			0,055			0,049			
I2	0,526	11	0,061	0,071	0,038	0,074	0,065	0,032	<LD
			0,071			0,061			
			0,080			0,059			
J1	0,511	11	0,074	0,075	0,042	0,044	0,048	0,015	<LD
			0,072			0,044			
			0,078			0,056			
J2	0,506	11	0,064	0,064	0,032	0,044	0,045	0,012	<LD
			0,064			0,047			
			0,064			0,045			
K1	0,513	11	0,054	0,057	0,025	0,043	0,043	0,009	<LD
			0,058			0,043			
			0,059			0,042			

K2	0,512	11	0,054	0,070	0,037	0,040	0,041	0,008	<LD
			0,081			0,043			
			0,074			0,041			
L1	0,52	11	0,039	0,043	0,011	0,039	0,038	0,005	<LD
			0,042			0,037			
			0,048			0,038			
L2	0,503	11	0,056	0,055	0,023	0,034	0,035	0,002	<LD
			0,056			0,034			
			0,054			0,037			

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 0,00340$$

$$X_{\text{branco}} = 0,0328$$

$$\mathbf{LD = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow LD = 0,044}$$

Com este LD é necessário considerar que para as amostras que possuem uma diferença de absorvâncias ($A_s - A_b$) inferior a 0,044, o resultado deve ser apresentado como <LD.

Na Tabela 38 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de *p*-anisidina das amostras a T2.

Tabela 38- Cálculo do índice de p-anisidina para as amostras a T2

Amostra	m (g)	isooctano (ml)	Absorvância 1	Absorvância média 1	Ab	Absorvância 2	Absorvância média 2	As	<i>p</i> -anisidina
Branco	-	11	0,029	0,029	0	0,042	0,041	0	-
			0,035			0,032			
			0,032			0,042			
			0,033			0,038			
			0,032			0,042			
			0,03			0,046			
			0,031			0,041			
			0,027			0,037			
			0,024			0,074			
			0,025			0,033			
			0,026			0,032			
			0,024			0,036			
			A1			0,516			
0,051	0,570								
0,051	0,577								

A2	0,519	11	0,063	0,060	0,031	0,302	0,310	0,269	6,171
			0,057			0,312			
			0,061			0,316			
B1	0,502	11	0,048	0,049	0,020	1,052	1,050	1,008	26,078
			0,050			1,015			
			0,049			1,082			
B2	0,503	11	0,051	0,051	0,022	0,264	0,258	0,217	5,208
			0,052			0,254			
			0,051			0,257			
C1	0,52	11	0,099	0,100	0,071	0,094	0,102	0,060	<LD
			0,101			0,116			
			0,101			0,095			
C2	0,513	11	0,061	0,060	0,031	0,084	0,076	0,035	<LD
			0,060			0,063			
			0,060			0,082			
D1	0,507	11	0,088	0,089	0,060	0,375	0,380	0,338	7,516
			0,090			0,397			
			0,088			0,367			
D2	0,51	11	0,048	0,053	0,024	0,056	0,051	0,009	<LD
			0,053			0,047			
			0,057			0,049			
E1	0,517	11	0,093	0,093	0,064	0,194	0,236	0,195	3,604
			0,091			0,216			
			0,096			0,298			
E2	0,518	11	0,056	0,058	0,029	0,108	0,126	0,085	1,552
			0,060			0,124			
			0,058			0,147			
F1	0,524	11	0,089	0,093	0,064	0,096	0,111	0,069	0,405
			0,098			0,115			
			0,092			0,121			
F2	0,513	11	0,092	0,093	0,064	0,110	0,112	0,071	0,457
			0,092			0,104			
			0,095			0,123			
G1	0,518	11	0,041	0,046	0,017	0,341	0,347	0,306	7,423
			0,044			0,376			
			0,054			0,324			
G2	0,519	11	0,034	0,033	0,004	0,112	0,134	0,093	2,274
			0,033			0,145			
			0,032			0,145			
H1	0,53	11	0,036	0,038	0,009	0,119	0,123	0,081	<LD
			0,036			0,123			
			0,042			0,126			
H2	0,517	11	0,032	0,031	0,002	0,080	0,078	0,037	<LD
			0,031			0,083			
			0,029			0,071			

I1	0,515	11	0,038	0,038	0,009	0,135	0,137	0,095	2,261
			0,037			0,149			
			0,038			0,126			
I2	0,512	11	0,048	0,039	0,010	0,039	0,044	0,002	<LD
			0,035			0,043			
			0,034			0,049			
J1	0,516	11	0,034	0,038	0,009	0,082	0,067	0,026	<LD
			0,037			0,084			
			0,042			0,035			
J2	0,515	11	0,030	0,033	0,004	0,054	0,063	0,021	<LD
			0,046			0,055			
			0,024			0,079			
K1	0,513	11	0,035	0,035	0,006	0,041	0,037	-	0,004
			0,035			0,036			
			0,034			0,034			
K2	0,508	11	0,031	0,038	0,009	0,044	0,042	0,001	<LD
			0,031			0,042			
			0,051			0,041			
L1	0,512	11	0,031	0,030	0,001	0,042	0,040	-	0,002
			0,030			0,043			
			0,030			0,034			
L2	0,513	11	0,040	0,035	0,006	0,053	0,051	0,010	<LD
			0,030			0,059			
			0,035			0,041			

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 0,00513$$

$$X_{\text{branco}} = 0,0368$$

$$\mathbf{LD = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow LD = 0,054}$$

Com este LD é necessário considerar que para as amostras que possuem uma diferença de absorvâncias ($A_s - A_b$) inferior a 0,054, o resultado deve ser apresentado como <LD.

Na Tabela 39 estão apresentados os valores obtidos durante a determinação do índice de p -anisidina das amostras a T3.

Tabela 39 - Cálculo do índice de p-anisidina para as amostras a T3

Amostra	m (g)	isooctano (ml)	Absorvância 1	Absorvância média 1	Ab	Absorvância 2	Absorvância média 2	As	p-anisidina
Branco	-	11	0,038	0,034	0,000	0,043	0,040	0,000	-
			0,036			0,049			
			0,037			0,041			
			0,035			0,041			
			0,037			0,039			
			0,036			0,048			
			0,032			0,037			
			0,032			0,035			
			0,030			0,035			
			0,030			0,033			
			0,030			0,036			
			0,032			0,041			
A1	0,522	11	0,092	0,094	0,060	0,960	0,961	0,921	22,02
			0,097			0,971			
			0,093			0,952			
A2	0,514	11	0,120	0,117	0,084	0,589	0,568	0,528	11,78
			0,120			0,557			
			0,112			0,558			
B1	0,516	11	0,187	0,161	0,128	0,918	0,911	0,872	19,57
			0,162			0,908			
			0,135			0,908			
B2	0,508	11	0,156	0,157	0,124	0,603	0,595	0,555	11,75
			0,163			0,592			
			0,153			0,590			
C1	0,518	11	0,193	0,206	0,172	0,731	0,734	0,695	14,04
			0,217			0,751			
			0,208			0,721			
C2	0,514	11	0,110	0,111	0,077	0,676	0,643	0,604	13,85
			0,110			0,634			
			0,112			0,620			
D1	0,515	11	0,227	0,230	0,197	0,668	0,674	0,634	12,05
			0,230			0,697			
			0,234			0,656			
D2	0,532	11	0,108	0,109	0,075	0,581	0,564	0,525	11,46
			0,103			0,554			
			0,115			0,558			
E1	0,516	11	0,166	0,164	0,131	0,692	0,712	0,672	14,40
			0,156			0,682			
			0,171			0,761			
E2	0,538	11	0,135	0,134	0,100	0,504	0,514	0,475	9,60
			0,136			0,512			
			0,130			0,527			

F1	0,53	11	0,245	0,231	0,198	0,320	0,331	0,291	3,15
			0,224			0,346			
			0,225			0,327			
F2	0,526	11	0,146	0,134	0,101	0,218	0,206	0,167	2,07
			0,122			0,207			
			0,135			0,194			
G1	0,508	11	0,145	0,136	0,103	0,486	0,473	0,433	9,03
			0,150			0,474			
			0,114			0,459			
G2	0,512	11	0,072	0,075	0,042	0,143	0,149	0,110	1,93
			0,081			0,151			
			0,073			0,154			
H1	0,523	11	0,084	0,086	0,053	0,162	0,208	0,169	3,15
			0,098			0,200			
			0,077			0,263			
H2	0,502	11	0,119	0,124	0,090	0,116	0,109	0,069	<LD
			0,133			0,102			
			0,120			0,109			
I1	0,511	11	0,094	0,103	0,070	0,095	0,111	0,071	<LD
			0,108			0,105			
			0,108			0,133			
I2	0,533	11	0,102	0,105	0,071	0,132	0,139	0,099	<LD
			0,101			0,140			
			0,112			0,144			
J1	0,545	11	0,091	0,089	0,055	0,080	0,071	0,031	<LD
			0,092			0,061			
			0,083			0,071			
J2	0,528	11	0,072	0,074	0,040	0,087	0,087	0,047	<LD
			0,074			0,092			
			0,076			0,082			
K1	0,531	11	0,071	0,073	0,039	0,196	0,190	0,151	2,93
			0,075			0,185			
			0,073			0,190			
K2	0,521	11	0,085	0,078	0,044	0,118	0,125	0,085	1,22
			0,075			0,143			
			0,074			0,113			
L1	0,503	11	0,105	0,109	0,075	0,202	0,198	0,159	2,52
			0,108			0,193			
			0,113			0,200			
L2	0,506	11	0,053	0,048	0,014	0,118	0,110	0,070	1,51
			0,048			0,109			
			0,043			0,102			

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 0,0103$$

$$X_{\text{branco}} = 0,0351$$

$$\mathbf{LD = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow LD = 0,069}$$

Com este LD é necessário considerar que para as amostras que possuem uma diferença de absorvâncias ($A_s - A_b$) inferior a 0,069, o resultado deve ser apresentado como <LD.

Anexo B5 – Cálculos aplicados aos resultados da determinação do teor de MDA

Neste anexo serão apresentados os cálculos efetuados para obter os resultados relativos à determinação do teor de malonaldeído. Para todos os tempos de análise foram feitas curvas de calibração, pelo que os resultados se seguirão à respetiva curva de calibração.

- **Determinação do teor de MDA a T1**

Na Figura 31 está apresentada a curva de calibração utilizada para obtenção dos resultados relativos ao primeiro momento da análise, após 1 mês de estabilidade.

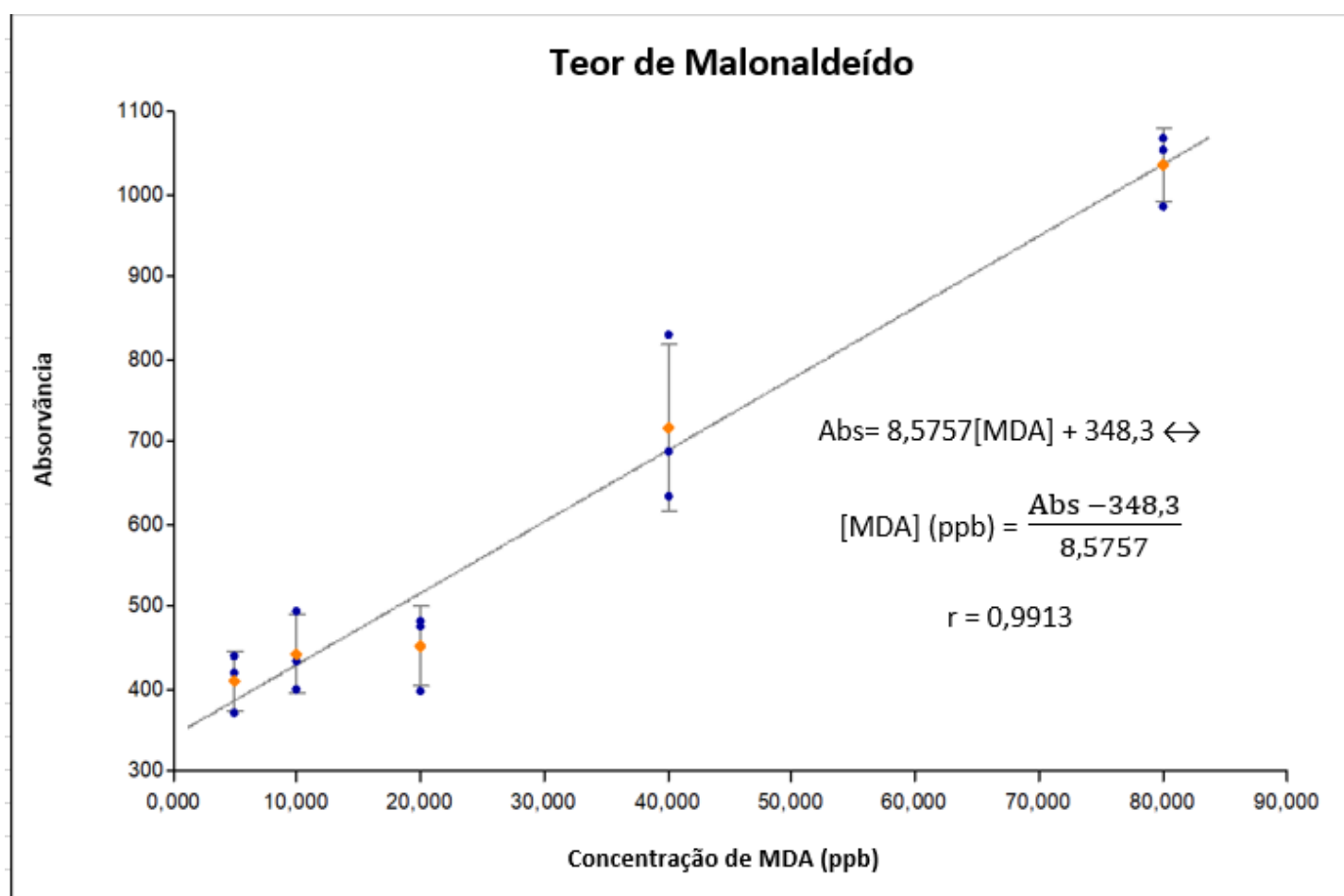


Figura 31 – Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T1

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 22,088$$

$$X_{\text{branco}} = 359,333$$

$$Y_{\text{branco}} = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow Y_{\text{branco}} = 432,223$$

Pela equação da curva de calibração, tem-se:

$$LD = (432,223 - 348,300) / 8,5757 \leftrightarrow LD = 9,79 \text{ ppb}$$

Na Tabela 40 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de MDA em T1. O branco da amostra está identificado na tabela como Abs TCA e valor da absorvância obtido após a reação com o TBA surge identificado com Abs TBA.

Tabela 40 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T1

Amostra	Abs TCA	Abs TCA média	Abs TBA	Abs TBA média	Abs (TCA-TBA)	MDA (ppb)
A1	162	161	900	913	752	47,07
	165		901			
	157		939			
A2	155	158	662	639	481	15,47
	162		623			
	158		633			
B1	153	156	788	902	746	46,34
	162		989			
	154		929			
B2	156	153	604	610	457	12,71
	154		612			
	149		615			
C1	180	178	398	370	191	LD
	175		344			
	180		367			
C2	174	165	343	344	179	<LD
	165		345			
	157		344			
D1	183	185	463	458	273	<LD
	180		534			
	192		376			
D2	195	186	301	302	116	<LD
	187		302			
	175		303			
E1	187	183	432	412	228	<LD
	178		422			
	185		381			
E2	163	174	321	311	137	<LD
	152		315			

	207		297			
F1	184	168	415	443	275	<LD
	140		480			
	180		435			
F2	184	264	392	375	111	<LD
	446		357			
	162		376			
G1	162	161	875	875	714	42,64
	165		860			
	157		891			
G2	155	158	720	700	541	22,51
	162		693			
	158		686			
H1	153	156	835	847	690	39,88
	162		841			
	154		864			
H2	156	153	724	721	568	25,62
	154		728			
	149		711			
I1	149	153	253	256	103	<LD
	158		254			
	153		261			
I2	176	174	399	316	142	<LD
	172		295			
	175		255			
J1	177	168	275	267	99	<LD
	171		266			
	156		260			
J2	163	170	383	399	228	<LD
	171		463			
	177		350			
K1	213	170	243	269	99	<LD
	146		308			
	150		256			
K2	168	156	296	335	179	<LD
	144		341			
	155		367			
L1	205	181	356	345	164	<LD
	180		343			
	159		337			
L2	203	215	470	494	279	<LD
	225		516			
	216		496			

• **Determinação do teor de MDA a T2**

Na Figura 32 está apresentada a curva de calibração utilizada para obtenção dos resultados relativos ao primeiro momento da análise, após 2 meses de estabilidade.

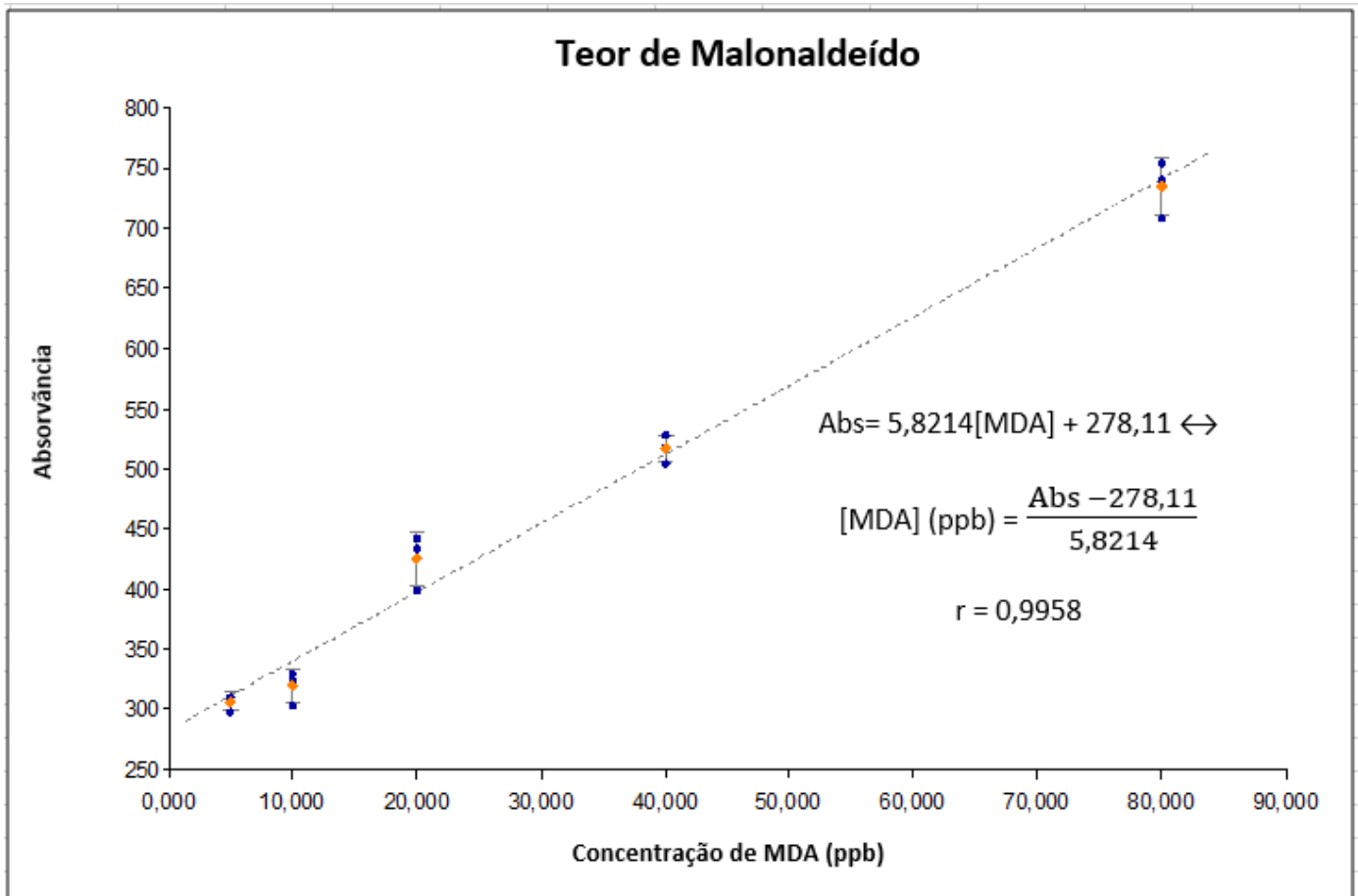


Figura 32- Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T2

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 10,309$$

$$X_{\text{branco}} = 265,667$$

$$Y_{\text{branco}} = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow Y_{\text{branco}} = 299,685$$

Pela equação da curva de calibração, tem-se:

$$LD = (299,685 - 277,79) / 5,8275 \leftrightarrow LD = 3,71 \text{ ppb}$$

Na Tabela 41 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de MDA em T2. O branco da amostra está identificado na tabela como Abs TCA e valor da absorvância obtido após a reação com o TBA surge identificado com Abs TBA.

Tabela 41 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T2

Amostra	Abs TCA	Abs TCA média	Abs TBA	Abs TBA média	Abs (TCA-TBA)	MDA (ppb)
A1	186	197	782	787	589	53,46
	199		786			
	207		792			
A2	150	172	635	646	474	33,71
	179		637			
	187		667			
B1	164	187	722	727	540	44,93
	189		728			
	209		731			
B2	154	166	548	555	389	19,05
	161		561			
	182		555			
C1	189	185	521	526	341	10,86
	180		525			
	186		533			
C2	176	174	311	307	133	<LD
	173		296			
	173		315			
D1	189	174	338	339	165	<LD
	172		335			
	162		345			
D2	154	152	312	313	161	<LD
	149		312			
	153		315			
E1	177	188	355	358	170	<LD
	188		353			
	198		366			
E2	164	167	294	309	142	<LD
	170		320			
	167		312			
F1	152	155	326	335	181	<LD
	156		335			
	156		345			
F2	173	172	286	292	120	<LD
	172		290			
	172		301			

G1	186	197	813	813	616	57,99
	199		816			
	207		810			
G2	150	172	669	672	500	38,06
	179		659			
	187		687			
H1	164	176	663	652	476	33,99
	189		642			
	174		650			
H2	154	166	585	571	405	21,80
	161		566			
	182		561			
I1	152	155	271	275	121	<LD
	159		271			
	153		284			
I2	162	159	276	310	150	<LD
	157		318			
	159		335			
J1	150	156	282	276	120	<LD
	152		274			
	167		272			
J2	155	152	267	277	125	<LD
	155		283			
	147		282			
K1	165	163	261	265	101	<LD
	157		248			
	168		285			
K2	148	152	276	280	128	<LD
	155		280			
	166		283			
L1	206	192	318	346	154	<LD
	196		340			
	200		380			
L2	155	155	439	339	184	<LD
	151		279			
	159		299			

- **Determinação do teor de MDA a T3**

Na Figura 33 está apresentada a curva de calibração utilizada para obtenção dos resultados relativos ao primeiro momento da análise, após 3 meses de estabilidade.

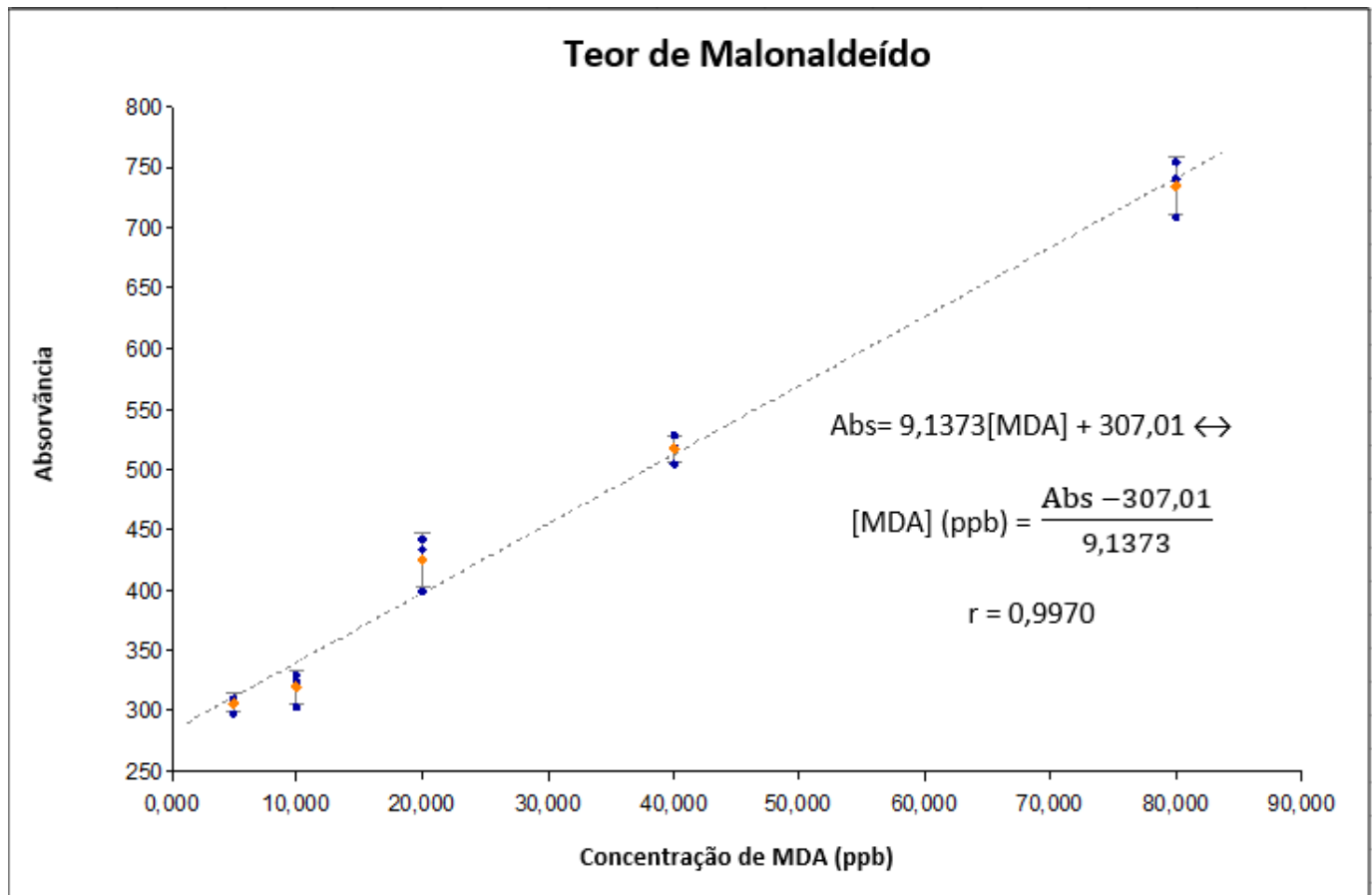


Figura 33- Curva de calibração do teor de MDA para determinar os resultados em T3

Cálculo do limite de deteção (LD) considerando os brancos lidos:

$$S_{\text{branco}} = 29,218$$

$$X_{\text{branco}} = 303,5$$

$$Y_{\text{branco}} = X_{\text{branco}} + 3,3 S_{\text{branco}} \leftrightarrow Y_{\text{branco}} = 399,918$$

Pela equação da curva de calibração, tem-se:

$$\text{LD} = (399,918 - 307,01) / 9,1373 \leftrightarrow \text{LD} = 10,17 \text{ ppb}$$

Na Tabela 42 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de MDA em T3. O branco da amostra está identificado na tabela como Abs TCA e valor da absorvância obtido após a reação com o TBA surge identificado com Abs TBA.

Tabela 42 - Cálculo do teor de MDA para as amostras a T3

Amostra	Abs TCA	Abs TCA média	Abs TBA	Abs TBA média	Abs (TCA-TBA)	MDA (ppb)
A1	357	372	973	971	599	55,12
	380		967			
	380		974			
A2	192	200	634	645	446	28,78
	203		626			
	204		676			
B1	389	381	958	953	572	50,43
	371		933			
	383		967			
B2	250	260	632	654	394	19,96
	258		672			
	272		659			
C1	193	194	544	545	351	12,52
	194		554			
	196		538			
C2	160	160	334	324	163	<LD
	162		312			
	159		325			
D1	194	184	446	451	267	<LD
	187		459			
	171		447			
D2	150	156	352	353	197	<LD
	161		353			
	156		354			
E1	217	223	566	592	369	15,61
	222		605			
	230		605			
E2	176	166	379	379	213	<LD
	159		374			
	162		383			
F1	198	196	523	540	344	11,32
	202		556			
	189		542			
F2	163	247	376	377	130	<LD
	416		373			
	161		381			

G1	233	236	803	810	574	50,83
	231		816			
	243		810			
G2	216	224	612	619	395	20,02
	229		619			
	227		625			
H1	236	238	788	782	544	45,73
	223		776			
	254		782			
H2	293	297	692	692	395	20,02
	294		698			
	304		685			
I1	153	153	323	320	167	<LD
	151		305			
	155		333			
I2	139	145	303	330	185	<LD
	152		324			
	144		362			
J1	150	150	296	304	154	<LD
	149		307			
	150		309			
J2	139	142	362	391	249	<LD
	128		433			
	159		377			
K1	152	149	301	316	167	<LD
	147		314			
	147		332			
K2	171	161	322	342	181	<LD
	151		338			
	159		366			
L1	163	158	332	331	173	<LD
	152		320			
	156		340			
L2	157	159	356	362	203	<LD
	156		348			
	164		383			