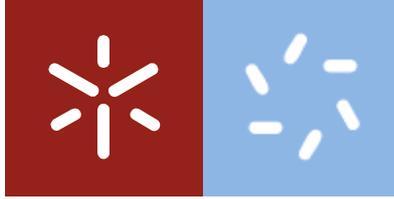


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Carla Sofia Arantes Lage

**Ensaio de Controlo de Qualidade em
Sabões e Sabonetes**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Carla Sofia Arantes Lage

**Ensaio de Controlo de Qualidade em
Sabões e Sabonetes**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da

Dra. Danielle Mota

e da

Doutora Dulce Geraldo

Nome:

Carla Sofia Arantes Lage

Endereço eletrónico:

lage_carla@hotmail.com

Título:

Ensaio de Controlo de Qualidade em Sabões e Sabonetes

Orientadoras:

Dra. Danielle Mota, empresa Ach. Brito & C.^ª, S.A;

Doutora Dulce Geraldo, docente Departamento de Química.

Ano de Conclusão:

2015

Designação do Mestrado:

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho ___/ ___/ _____

Assinatura: _____

Agradecimentos

“As mulheres: bolas de sabão; o dinheiro: bolas de sabão; o sucesso: bolas de sabão.

Os reflexos sobre as bolas de sabão são o mundo em que vivemos.”

Yukio Mishima

Agradeço à minha orientadora, Doutora Dulce Geraldo, pelo tempo dedicado na orientação do meu trabalho final de mestrado, pelo apoio incondicional e perseverança.

Agradeço à Doutora Danielle Mota pela oportunidade que me deu de realizar este projeto na empresa Ach. Brito & C.^a, S.A., assim como pela orientação e conhecimentos adquiridos no decorrer deste estágio.

Aos meus colegas da Ach. Brito & C.^a, S.A., os quais estiveram presentes durante todo o trabalho, agradeço a confiança, o constante apoio e incentivo e os momentos divertidos que me proporcionaram.

Às colegas de mestrado que estiveram presentes e me incentivaram ao longo deste trabalho, agradeço-lhes o auxílio, a troca de opiniões, a disponibilidade e amizade.

Aos meus amigos de sempre, a todos, agradeço-lhes o apoio e a amizade incondicional. Em especial à Cristiana Ferreira e à Júlia Carvalho pelo apoio e amizade incondicional demonstrados ao longo destes anos e pela confiança que sempre depositaram em mim e permitiram que depositasse nelas. Ao Ricardo Fernandes agradeço com um carinho muito especial, a amizade, a presença, a partilha e o incentivo, fundamentais no desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por terem feito parte desta etapa tão importante na minha vida.

Por fim, mas não menos importante, pelo contrário, um agradecimento muito especial aos meus pais e ao meu irmão. Obrigada por tudo o que fizeram por mim, pelo incessante apoio, carinho, força e incentivo demonstrado nos momentos mais difíceis e que foram imprescindíveis e fundamentais na motivação para a realização e conclusão do presente trabalho.

Titulo

Ensaio de Controlo de Qualidade em Sabões e Sabonetes

Resumo

Este relatório de estágio profissional enquadra-se na Unidade Curricular denominada Projeto Individual do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química e visa a apresentação do trabalho realizado na empresa Ach. Brito & C.^a, S.A.

No desenvolvimento deste projeto efetuou-se a validação e implementação de métodos de análise para determinação de parâmetros associados ao controlo de qualidade de sabões e sabonetes e ainda a realização de análises de rotina em diversas amostras para o controlo de qualidade de sabonetes e sabões.

Assim, como enquadramento refere-se a importância do controlo de qualidade dos sabões e sabonetes, devido à necessidade sentida pela indústria em dar resposta à crescente exigência por parte das autoridades reguladoras de produtos na área da saúde como, por exemplo, os produtos cosméticos.

Com base nos resultados e no cumprimento dos parâmetros preconizados nos procedimentos de validação de métodos analíticos foi efetuada a validação dos métodos de determinação de pH, de densidade, de teor de água e matérias voláteis, de teor de cloretos e da alcalinidade livre cáustica e a sua implementação no laboratório. Para todas as amostras analisadas, os resultados obtidos encontram-se em conformidade com os critérios internos estabelecidos pelo laboratório.

Title

Quality Control Tests of Soaps

Abstract

This report traineeship is part of the Course of the Individual Project of the Master in Chemical Analysis and Characterisation Techniques and aims at the presentation of the work done in the company Ach. Brito & C.^a, S.A.

During this project, some analytical methods were validated and implemented to determine parameters associated to soaps quality control, as well as routine analysis in several samples for the same purposes.

As general framework, the importance of soaps quality control due to the industry need to give the answer to the growing demands of regulatory authorities of products in healthcare, like cosmetic products, is referred.

Based on these results and to accomplish the parameters established in the validation procedures of analytical methods, methods validation of measurement of pH, density, water and volatile matter content, chlorides content and free caustic alkalinity were performed and implemented in the laboratory. For all the analysed samples, the obtained results are in agreement with the internal criteria established by the laboratory.

Índice

1. Introdução	17
1.1. Caracterização da empresa.....	17
1.2. Sabão e sabonete	19
1.2.1. História.....	19
1.2.2. Conceitos e definições.....	20
1.2.3. Química do sabão	23
1.2.4. Processo de fabricação do sabonete sólido	25
1.2.5. Enquadramento Legal.....	27
1.2.5.1. A legislação na Indústria da Cosmética.....	27
1.2.5.2. O REACH e a Indústria Cosmética	28
1.3. Controlo de Qualidade	29
1.3.1. Análises Organoléticas	29
1.3.2. Análises físico-químicas	30
1.3.3. Determinações analíticas.....	34
1.4. Validação de métodos analíticos.....	36
1.4.1. Veracidade.....	38
1.4.2. Repetibilidade.....	38
1.4.3. Precisão Intermédia	39
1.4.4. Reprodutibilidade	40
1.4.5. Incertezas	41
1.4.6. Determinação do limite de deteção.....	42
2. Parte Experimental	47
2.1. Material, equipamentos e reagentes	47
2.2. Amostragem.....	49
2.3. Procedimentos experimentais.....	51
2.3.1. Determinação do pH	52
2.3.2. Determinação do teor de água e de matérias voláteis.....	53
2.3.3. Determinação da densidade.....	54
2.3.4. Determinação da alcalinidade livre cáustica.....	55
2.3.5. Determinação do teor de cloretos	56
3. Discussão dos Resultados.....	61

3.1.	Análises diárias de Controlo de Qualidade	61
3.1.1.	Análises Organoléticas	61
3.1.2.	Medição do pH	62
3.1.3.	Determinação da densidade.....	63
3.1.4.	Determinação do teor de água e de matérias voláteis.....	64
3.1.5.	Determinação da alcalinidade livre cáustica.....	65
3.1.6.	Determinação do teor de cloretos	66
3.2.	Estudo de Caso	67
3.2.1.	Densidade – comparação entre o método do deslocamento e o método do picnómetro.....	67
3.2.2.	Teor de cloretos – comparação do teor de cloretos entre a matéria-prima e o produto final	68
3.3.	Validação de métodos analíticos	69
3.3.1.	Medição do pH	69
3.3.2.	Determinação do teor de água e de matérias voláteis.....	72
3.3.3.	Determinação da densidade.....	75
3.3.4.	Determinação da alcalinidade livre cáustica.....	76
4.	Conclusões.....	85
5.	Bibliografia.....	89
	Anexos.....	93

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a	Ordenada na origem
a_{H+}	Atividade do ião hidrogénio em solução aquosa
b	Declive
CE	Comunidade Europeia
COLIPA	Associação Europeia de Cosmética (<i>Cosmetics Europe - The Personal Care Association</i>)
CV	Coeficiente de variação
d	dia
E^o	Força eletromotriz
E_a	Potencial de redução do ânodo
E_c	Potencial de redução do cátodo
E_{cel}	Potencial de redução da célula eletroquímica
ECHA	Agência Europeia dos Produtos Químicos (<i>European Chemicals Agency</i>)
EN	Norma Europeia (<i>European Norm</i>)
EPI	Equipamento de proteção individual
F	Constante de Faraday
GHS/CLP	Classificação, Rotulagem e Embalagem de substâncias e misturas (<i>Classification, labelling and packaging of substances and mixtures</i>)
GMP	Boas Práticas de Fabrico (<i>Good Manufacturing Practices</i>)
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional (<i>International Electrotechnical Commission</i>)
IPAC	Instituto Português da Acreditação
IPQ	Instituto Português de Qualidade
ISO	Organização Internacional para a Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LD	Limite de deteção
MRC	Materiais de referência certificados
NP	Norma Portuguesa

Q	Quociente da reação
R	Constante universal dos gases ou limite de reprodutibilidade
r	Limite de repetibilidade
REACH	Registo, Avaliação e Autorização de Substâncias Químicas (<i>Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals</i>)
S_a	Desvio padrão associado à ordenada na origem ou desvio padrão da amostragem
S_b	Desvio padrão associado ao declive
S_m	Desvio padrão do método
S_g	Desvio padrão global
S_{ri}	Desvio padrão associado à repetibilidade
S_{Ri}	Desvio padrão associado à reprodutibilidade
S_{y/x}	Desvio padrão residual
σ	Desvio padrão
μ	Média
t	Parâmetro <i>t student</i>
ρ	Densidade

Índice de figuras

Fig. 1. Estrutura base do sabão	21
Fig. 2. Reação de saponificação ¹⁰	23
Fig. 3. Reação dos ácidos gordos livres com hidróxido (R = cadeia de hidrocarbonetos, C ₁₀ a C ₁₈).....	24
Fig. 4. Estrutura química de uma molécula de glicerol	25
Fig. 5. Eléctrodo combinado de vidro para determinação do pH ¹⁸	32
Fig. 6. Amostra de sabonete acondicionada e rotulada	50
Fig. 7. Medição do pH de uma amostra de sabonete	53
Fig. 8. Titulação da amostra de sabão com solução etanólica de HCl.....	56
Fig. 9. (A) Decomposição de ácidos gordos e precipitado de cloreto de prata (B) Titulação da amostra de sabão com NH ₄ SCN.....	57
Fig. 10. Retas de calibração da diferença de potencial (mV) vs pH	62

Índice de tabelas

Tabela 1. Valores máximos permitidos por lei para o teor de água e matérias voláteis.....	34
Tabela 2. Valores máximos permitidos por lei para a alcalinidade livre cáustica	35
Tabela 3. Valores máximos permitidos por lei para o teor de cloretos.....	36
Tabela 4. Material de vidro.....	47
Tabela 5. Equipamentos e suas características	47
Tabela 6. Descrição dos reagentes utilizados ⁴⁵	48
Tabela 7. Resultados obtidos para as análises organolépticas de amostra de sabonetes	61
Tabela 8. Valores de pH determinados em solução 1%, 20 °C.....	63
Tabela 9. Valores de densidade de algumas amostras	63
Tabela 10. Valores de teor de água e de matérias voláteis em sabões e sabonetes	64
Tabela 11. Valores de alcalinidade livre cáustica em sabões e sabonetes.....	65
Tabela 12. Valores de teor de cloretos em sabões e sabonetes	66
Tabela 13. Valores da densidade obtidos para os dois métodos para a amostra TS04081.....	67
Tabela 14. Valores médios e respetivo desvio padrão obtidos para os dois métodos para a amostra TS04081	68
Tabela 15. Valores de teor de cloretos obtidos para o teor de cloretos expresso em NaCl (%).....	68
Tabela 16. Valores obtidos para o teor de cloretos expresso em NaCl (%)	69
Tabela 17. Valores de pH determinado das réplicas independentes da amostra TS06011	70
Tabela 18. Valores de pH e limite de repetibilidade (r) para a amostra TS06011	70
Tabela 19. Valores médios de pH obtidos pelos laboratórios.....	71
Tabela 20. Limite de reprodutibilidade (R) determinado com a amostra TS06011	72
Tabela 21. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra TS06011	72

Tabela 22. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra TS06011	73
Tabela 23. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra TS06011 em dias diferentes	73
Tabela 24. Valores da precisão intermedia e respetivo coeficiente de variação para a amostra TS06011.....	74
Tabela 25. Valores médios obtidos pelos laboratórios para a amostra TS06011	74
Tabela 26. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra TS06011.....	74
Tabela 27. Valores de densidade das diferentes réplicas da amostra TS04081	75
Tabela 28. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra TS04081	75
Tabela 29. Valores médios obtidos pelos laboratórios para a amostra TS04081	76
Tabela 30. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra TS04081.....	76
Tabela 31. Valores obtidos para o branco e respetivo limite de detecção	77
Tabela 32. Valores do teor de alcalinidade cáustica expressa em NaOH das diferentes réplicas da amostra LS07011	77
Tabela 33. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra LS07011	77
Tabela 34. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra LS07011 em dias diferentes	78
Tabela 35. Valores da precisão intermedia e respetivo coeficiente de variação para a amostra LS07011.....	78
Tabela 36. Valores médios da alcalinidade livre cáustica obtidos pelos laboratórios	78
Tabela 37. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra LS07011.....	79
Tabela 38. Valores obtidos para o branco e respetivo limite de detecção do teor de cloretos.....	80
Tabela 39. Valores do teor de cloretos expressa em NaCl das diferentes réplicas da amostra NS08011.....	80
Tabela 40. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra NS08011	80
Tabela 41. Valores do teor de cloretos expressa em NaCl das diferentes réplicas da amostra NS08011.....	81
Tabela 42. Valores da precisão intermedia e respetivo coeficiente de variação para a amostra NS08011	81
Tabela 43. Valores médios de teor de cloretos obtidos pelos laboratórios	81
Tabela 44. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra NS08011	82

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Este trabalho foi elaborado no contexto do Projeto Individual do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, do departamento de Química da Universidade do Minho.

O estágio foi realizado na empresa Ach. Brito & C.^a, S.A. e decorreu no período de setembro de 2014 a julho de 2015 e teve como objetivo principal a validação de métodos analíticos na área da cosmética para além da realização diária de ensaios físico-químicos

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O primeiro engloba a introdução na qual é feita uma pequena descrição da empresa, uma abordagem histórica aos avanços da química no mundo do sabão e a importância do sabonete de forma a compreender a necessidade crescente de avaliar a qualidade dos mesmos através dos parâmetros que são indicadores dessa mesma qualidade. O segundo capítulo consiste na parte experimental no qual são apresentados os reagentes, materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho. A discussão dos resultados obtidos é feita no terceiro capítulo apresentando apenas alguns exemplos e no quarto capítulo, tecem-se as conclusões retiradas desta discussão. A bibliografia constitui o quinto capítulo e em anexo são apresentados alguns exemplos de procedimentos experimentais das análises realizadas.

1.1. Caracterização da empresa

Com uma história de produção de sabonetes e de outros artigos de perfumaria que remonta a 1887, a Ach Brito resistiu e triunfou ao teste do tempo, aliando a melhor tecnologia ao melhor que a tradição tem para oferecer, estando hoje presente em mais de 50 países com a sua marca de luxo: Claus Porto.

O sucesso da empresa deve-se à autenticidade e genuinidade dos seus produtos, ao riquíssimo portfólio histórico, às décadas de experiência na produção de sabonete e à extraordinária qualidade dos seus produtos, que resultam da utilização das melhores matérias-primas, de processos de fabrico tradicionais e do carinho colocado no embalamento manual de cada produto.

Reconhecida pela invulgar qualidade dos seus produtos, a Ach Brito quer continuar a levar o nome de Portugal mais longe, ao mesmo tempo que recupera o seu passado histórico e o partilha com o mundo, ávido de viver sensações e emoções apenas proporcionados por produtos autênticos, genuínos, artesanais e aromáticos.

Com a aquisição em 31 de dezembro de 2008 da empresa Confiança, sua rival há mais de 100 anos no mercado nacional, a Ach. Brito enriqueceu o seu portfólio de produtos. As duas mais antigas fábricas de sabonetes da Península Ibérica fundem-se e a Ach Brito ganha assim uma maior dimensão e diversifica os produtos e os mercados.

Hoje em dia, a Ach Brito continua a prezar e a respeitar a sua história e tradição, sem nunca descuidar a qualidade e a inovação¹.

A marca institucional Ach. Brito, atualmente, é usada para situar os produtos de *mass market*, comercializados no mercado nacional, enquanto que a marca institucional Confiança opera no segmento intermédio. O destaque vai, sobretudo, para a sua marca Claus Porto que abrange as linhas de produtos de luxo, com produção artesanal e de *design* cuidado, dirigidos essencialmente para o mercado estrangeiro. “Mas mais do que sabonetes ou produtos de higiene, a Claus Porto oferece verdadeiras obras de arte, cujo *design* e embalagem retro com inspiração Art Déco evocam o acervo histórico da empresa, que é sem dúvida o seu maior valor”, pode ler-se no sítio online da Claus Porto (História de uma Indústria Portuguesa, 2009)².

O *core business* da empresa Ach Brito é o fabrico de sabonetes, muito embora a marca Claus Porto integre na sua linha outro tipo de produtos como sabonete líquido, gel de banho, creme de corpo, difusores, ambientadores e velas aromáticas. Considerando estas classes de produtos, pode-se dizer, que o sabonete líquido e gel de banho são produtos substitutos do sabonete e que os difusores e ambientadores são produtos substitutos das velas aromáticas.

Atualmente a Ach Brito emprega cerca de 50 colaboradores, tem 10 mil metros quadrados, com uma área coberta total de cerca de 4 mil metros quadrados. É aqui que se concentra a produção e o armazenamento da empresa, que mantém também uma unidade de produção da marca Confiança em Braga.

A Ach Brito é uma empresa certificada pela ISO 9001: 2008 desde 2011. A ISO 9001 é um referencial internacional de gestão da qualidade, aplicável a todas as organizações, independentemente da dimensão ou sector de atividade.

A Ach Brito prima pela aplicação da norma orientadora para as Boas Práticas de Fabricação EN ISO 22716: 2007 - Good Manufacturing Practices (GMP) - Guidelines on Good Manufacturing Practices.

1.2. Sabão e sabonete

1.2.1. História

O sabão é conhecido desde a antiguidade. O sabão sólido deve a sua aparição, segundo os registos mais correntes, aos Árabes³. Terão sido eles os criadores da saponificação, processo mais tarde comprovado cientificamente, ao fazerem uma mistura de óleos naturais, gordura animal e soda cáustica que, depois de fervida, solidificava. Esta receita, surgida na cidade síria de Alepo, é ainda hoje usada e produzida em todo o mundo³.

O fabrico de sabão era já no século VIII comum em Itália e península ibérica, e só no século XIII, esta indústria foi introduzida em França pelos italianos. Nesta época o sabão era produzido através de sebo de cabra e folhas de faia⁴. Foram os franceses, contudo, que após várias experiências, inventaram o método de fazer sabão a partir de azeite em vez de gorduras animais. O azeite passa a ser, aliás, um ingrediente muito utilizado, caindo em desuso apenas no início do século XVIII, aquando da quebra de produtividade dos olivais. Por esta altura, novas formulações foram desenvolvidas, contendo gorduras animais e vegetais cuidadosamente selecionadas³.

Outras descobertas sobre o fabrico do sabão foram feitas ao longo do século XVIII, com destaque para a glicerina, feita por um químico sueco, *Carl Wilhelm Scheele*, que levaria a novos desenvolvimentos desta indústria por parte dos franceses. Entretanto o químico francês *Nicolas Leblanc* descobre um processo de obtenção de soda cáustica a partir de sal de cozinha que lhe vale um prémio da Academia das Ciências. Com este método, passa-se a criar o componente com mais quantidade e qualidade e a custo bem mais reduzido, o que representa um enorme salto na indústria do sabão. A invenção de Leblanc só viria a ser ultrapassada em

meados do século XIX, quando o belga *Ernest Solvay*, usando também o sal, cria o processo da amónia, aumentando ainda mais a quantidade e qualidade da soda cáustica produzida e reduzindo os custos de produção³. Outro dos marcos históricos ocorre em 1789, graças a *Andrew Pears*, um barbeiro londrino que se dedicava ao fabrico de cosméticos, que começa a testar um método de purificação e envelhecimento durante dois meses, acabando por criar um sabonete transparente e mais suave à base de glicerina, óleos naturais e com uma delicada fragrância de alecrim, cedro e tomilho. O método foi de tal forma determinante e inovador que ainda hoje é utilizado³.

Em 1878, *James Gamble*, químico irlandês, começa a fabricar um sabão branco e com um leve perfume. De consistência homogénea e suave, o produto consegue originar uma enorme quantidade de espuma, mesmo em contacto com água fria³. É por esta altura também, que se começa a utilizar óleos e sementes nos sabões, como óleo de coco, palma, linhaça, deixando de ser utilizado apenas o azeite⁴.

Durante a Segunda Guerra Mundial, os ingredientes naturais escasseiam e o sabão é mesmo um dos produtos a ser racionado em alguns países. Por esta altura, a investigação de novos processos de fabrico é acelerada, surgindo os primeiros sabões e sabonetes de origem sintética, comercializados na atualidade³.

1.2.2. Conceitos e definições

O sabão é definido pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como “um sal de um ácido gordo, saturado ou insaturado, contendo pelo menos oito átomos de carbono ou uma mistura de sais de ácidos gordos”⁵. Este é um produto obtido pela reação de saponificação ou neutralização de uma matéria gorda (óleo, gordura, cera, breu e sebo) animal ou vegetal, geralmente com hidróxido de sódio (na linguagem comum, soda cáustica), adequadamente formulada de modo a atender as especificações requeridas para o seu uso final.

Para compreender a forma de atuação do sabão, é preciso conhecer o conceito de tensão superficial, uma propriedade dos líquidos que se relaciona estreitamente com as forças de atração e repulsão entre as moléculas. Sendo assim, quanto maiores as forças de atração que existem entre as moléculas do líquido,

maior será a tensão superficial. Deste modo, as moléculas estarão mais atraídas umas pelas outras conferindo ao líquido uma menor tendência a espalhar-se.

A tensão superficial é definida, fisicamente, como sendo a energia, na forma de trabalho, necessária para expandir a superfície de um líquido. Quanto mais coesas estiverem as moléculas do líquido, maior será o trabalho necessário para aumentar a distância entre elas. Portanto, maior será a tensão superficial deste líquido⁶.

As moléculas que fazem parte do sabão possuem características polar e apolar (ver figura 1). Estas moléculas, quando entram em contacto com líquidos, polares ou apolares, dissolvem-se, interagindo com as moléculas deste líquido. Ocorre, então, uma redução do número de interações entre as moléculas do líquido dissolvente e, como consequência, reduz-se amplamente sua tensão superficial. Por esse motivo, sabões e detergentes são chamados de substâncias tensoativas. Como efeito, observa-se que ao colocar sabão em água e agitar a solução, forma-se espuma à sua superfície.

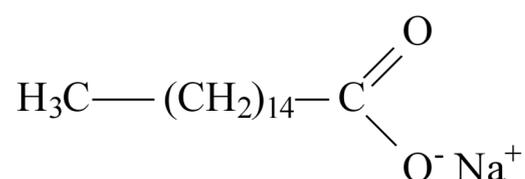


Fig. 1. Estrutura base do sabão

Os sabões alcalinos são mais eficientes que os próximos da neutralidade. O seu poder de limpeza é maior devido ao aumento de interações que realizam com as partículas de sujeira. Por outro lado, a alcalinidade excessiva torna-o impróprio para a utilização, devido à sua ação cáustica. O poder espumante de um sabão está ligado diretamente ao efeito detergente, mas a espuma nem sempre é sinal de poder de limpeza. Muitas vezes, as indústrias de produção de sabões podem adicionar espessantes ao produto final. Essas substâncias reduzem mais ainda a tensão superficial produzida pelo sabão, aumentando, com isso, a produção de espuma. O contrário também é verificado, certos sabões recebem uma carga de aditivos que reduzem seu poder espumante (sabões em pó para máquinas de lavar roupa, por exemplo).

Sabonete é considerado um sabão destinado à higiene pessoal, com forma física definida, perfumado e que pode conter adjuvantes, aditivos e cargas inertes. No caso de se tratar de sabonetes hipoalérgicos, estes poderão não conter perfume⁷.

Os sabonetes apresentam-se em dois estados físicos: sólido e líquido. Os sabonetes líquidos são fabricados por substâncias tensioativas sintéticas (derivadas do petróleo). Normalmente, como nos detergentes, é utilizado o lauril sulfato de sódio, que é responsável pela emulsificação de gorduras e pelo poder de limpeza. Já o sabonete em barra é feito com gordura saponificada, reação química entre óleos e uma base, normalmente o hidróxido de sódio. O produto é transformado em massa sólida que também tem poder tensioativo, ajudando na limpeza.

As duas mais importantes classes de sabões são os sabonetes e os sabões comuns ou em bloco. Com base na norma portuguesa, NP 613: 1981⁷, os sabonetes classificam-se, usualmente, nos seguintes tipos:

- Sabonete fino – Sabonete contendo, no mínimo, 77,0 % de matéria gorda total e sem carga inerte.
- Sabonete oleoso – Sabonete contendo, no mínimo, 77,0 % de matéria gorda total e um mínimo de 3% de gordura livre expressa em ácido oleico e sem carga inerte.
- Sabonete económico – Sabonete contendo, no mínimo, 68,0 % de matéria gorda total e podendo conter cargas até 10 %.
- Sabonete transparente – Sabonete contendo, no mínimo, 68,0 % de matéria gorda total e podendo conter as substâncias necessárias à sua transparência.
- Sabonete semissintético – Sabonete contendo, no mínimo, 77,0 % de matéria tensioativa, dos quais 40,0 %, pelo menos, de matéria gorda total.

Os sabões comuns ou em blocos classificam-se nos seguintes tipos, segundo a norma portuguesa, NP 161: 1983⁸:

- Sabão super – Sabão contendo, no mínimo, 67,0 % de matéria gorda total.
- Sabão de coco – Sabão contendo, no mínimo, 62,0 % de matéria gorda total e fabricado exclusivamente com óleo de coco.

- Sabão gordo – Sabão contendo, no mínimo, 62,0 % de matéria gorda total.
- Sabão extra – Sabão contendo, no mínimo, 60,0 % de matéria gorda total.
- Sabão *Offenbach* – Sabão contendo, no mínimo, 47,0 % de matéria gorda total.
- Sabão ativado – Sabão contendo, no mínimo, 45,0 % de matéria gorda total, uma percentagem de fosfatos correspondentes a 1 % de P₂O₅ e 1 % de um branqueador ótico.
- Sabão amarelo – Sabão contendo, no mínimo, 25,0 % de matéria gorda total.
- Sabão de amêndoa – Sabão contendo, no mínimo, 5,5 % de matéria gorda total, fabricado exclusivamente com óleo de coco, podendo conter essência de Mirbane e ser corado de amarelo ou de amarelo-alaranjado.

1.2.3. Química do sabão

O sabão é produzido a partir de gorduras ou óleos por reação química com uma base forte (reação de saponificação). As gorduras ou óleos são compostos por triglicerídeos que se apresentam no estado sólido ou líquido, respetivamente. Da reação com a base forte forma-se glicerina (glicerol) e sabão (sais de ácidos gordos). Atualmente, a produção de sabão faz-se com uma base forte (por exemplo, hidróxido de sódio ou hidróxido potássio), quer a nível industrial, quer para uso doméstico⁹.

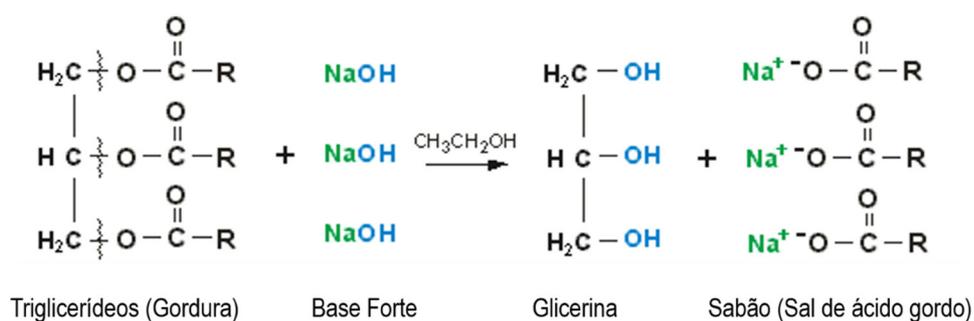


Fig. 2. Reação de saponificação¹⁰

A equação que traduz a reação apresentada na figura 2 representa a hidrólise alcalina de um lipídio constituinte de óleos ou de gorduras. Neste exemplo, a reação ocorre com o hidróxido de sódio, sendo um processo muito usado industrialmente.

Os substituintes R representam cadeias carbonadas longas, características de ácidos gordos¹¹.

Apesar da reação de saponificação ser apresentada como uma única reação, a verdade é que ocorrem dois passos distintos. O primeiro passo pressupõe a quebra de ligações da molécula de triglicerídeos pela hidrólise alcalina, dessa quebra resulta a formação do álcool (glicerol) e a porção de ácido gordo da molécula forma finalmente um sal pela presença de KOH em solução.

No entanto, a reação de ácidos gordos (sem serem triglicerídeos) origina os seguintes produtos (figura 3).

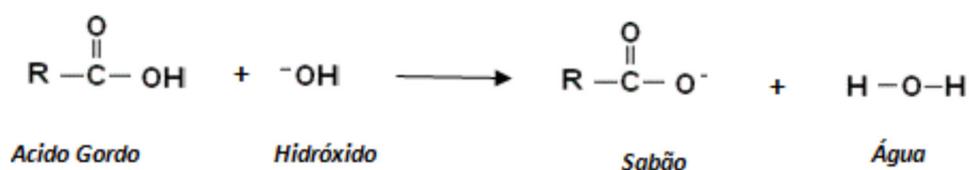


Fig. 3. Reação dos ácidos gordos livres com hidróxido (R = cadeia de hidrocarbonetos, C₁₀ a C₁₈)

O tipo de gordura e o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos determinam as diferentes propriedades dos sabões obtidos. Deste modo, as gorduras de animais que possuem cadeias longas (18 carbonos) resultam em um sabão muito duro e insolúvel, enquanto gorduras com cadeias de 10 carbonos ou menos não são utilizadas na produção de sabão, pois são irritantes para a pele e podem ter odores desagradáveis.

Se for utilizada uma base composta por ião sódio o sabão formado será chamado de sabão duro. Se no lugar de sódio tiver o ião potássio o sabão terá outras características e é denominado de sabão mole. O ácido gordo pode ser, então, neutralizado por NaOH ou Na₂CO₃ produzindo sabões de sódio. A utilização de KOH ou K₂CO₃ origina sabões de potássio, mais moles e usados, por exemplo, em cremes de barbear. Hidróxidos de etanolamina produzem sabões de amónio que são, em geral, líquidos¹¹.

A nível industrial, o interesse de uma empresa é maximizar os lucros. Como consequência, a glicerina produzida em conjunto com o sabão, é separada e purificada, tornando-se num subproduto da reação com especial valor comercial para a indústria farmacêutica. No processo de produção do sabão a glicerina pode

ser deixada no produto final conferindo-lhe propriedades hidratantes. Pode, contudo, funcionar também como um excelente aditivo para outros cosméticos. Ela é adicionada aos cremes de beleza e sabonetes, pois é um bom humectante, isto é, mantém a humidade da pele.

O glicerol é um poliálcool de fórmula estrutural apresentada na figura 4. No entanto, é difícil encontrar o glicerol na sua forma “livre” nos organismos vivos, pois geralmente encontra-se como um triglicerídeo combinado como, por exemplo, a ácidos gordos como os ácidos: oleico, palmítico e esteárico.

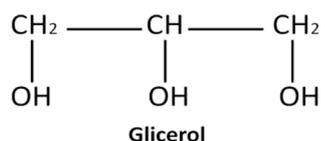


Fig. 4. Estrutura química de uma molécula de glicerol

Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo. O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol¹².

1.2.4. Processo de fabricação do sabonete sólido

A primeira etapa da fabricação de um sabonete em barra envolve a preparação de uma massa base para sabonetes, conhecida comercialmente como *noodle*, que será a parte principal da composição de um sabonete.

As formulações e tecnologias utilizadas para bases de sabonetes tornam-se cada vez mais complexas com o passar dos anos, devido ao enorme número de ingredientes e aditivos que surgem para sua fabricação, com o objetivo principal focando custo – benefício. Esses ingredientes procuram desenvolver cada vez mais efeitos sensoriais de hidratação e conforto, proporcionar proteção e cuidado, cada vez mais ativos à nossa pele. Diante desta complexidade, atualmente, têm-se no mercado diversos tipos de bases: base comum, bases sintéticas, bases combinadas, base translúcida e base transparente.

A fabricação da massa base para sabonetes é obtida pelo processo de saponificação já descrito anteriormente. Desta forma, obtém-se a massa que servirá como ingrediente principal na composição de um sabonete.

À massa base para sabonete pronta, é possível adicionar outras matérias-primas importantes para a composição final de um sabonete, tais como, óleos perfumados, corantes, conservantes e aditivos.

No fabrico do sabonete propriamente dito, a empresa aposta numa seleção das melhores matérias-primas e num processo de produção tradicional. Até ao produto final, a matéria-prima passa por diferentes fases:

Mistura de ingredientes – esta é a primeira fase da produção onde são misturados todos os ingredientes que compõem o sabonete (massa de sabão, perfume, óleos essenciais, etc).

Laminagem – a laminagem é o segundo passo e assegura a homogeneização dos ingredientes, garantindo um perfeito envolvimento e mistura de todos os ingredientes. Estes são sujeitos a uma moagem repetitiva que assegura uma textura cremosa e um perfume duradouro. A resistência é uma característica que é aprimorada nesta fase.

Extrusão – na extrusão é retirado o ar da massa de sabão, de modo a que os sabonetes fiquem sólidos e mais duráveis e, finalmente, a massa é compactada numa longa barra de sabonete. Esta fase compacta os eventuais grânulos presentes na massa homogénea.

Corte e cunhagem – de seguida a barra de sabonete é cortada ao tamanho do sabonete. Cunhados um a um, em máquinas acionadas por um pedal mecânico, as barras de sabão ganham forma e tamanho. Segue-se uma prolongada fase de cura, que varia entre duas a três semanas e durante a qual não é adicionado qualquer agente químico externo de secagem.

Controlo de qualidade – durante e após o processo de cunhagem os sabonetes são verificados individualmente por um técnico habilitado, de forma a garantir que apenas os sabonetes em perfeito estado seguem para o embalamento.

Embalamento – no embalamento os sabonetes são novamente verificados e, se cumprirem os requisitos, são embalados manualmente, obedecendo a um processo moroso e delicado, que exige precisão e técnica.

1.2.5. Enquadramento Legal

1.2.5.1. A legislação na Indústria da Cosmética

A segurança de produtos cosméticos é um assunto sempre presente entre fabricantes, fornecedores e órgãos reguladores. Diversas normas nacionais e internacionais foram criadas ao longo dos anos com o objetivo de aumentar a qualidade e segurança de produtos cosméticos.

Os produtos cosméticos são regulados pelo Regulamento (CE) nº 1223/2009 de 30 de novembro, pelo Decreto-Lei nº 189/2008, de 24 de setembro, alterado pelos Decreto-Lei nº 115/2009, de 18 de maio, Decreto-Lei nº 113/2010, de 21 de outubro, Decreto-Lei nº 63/2012, de 15 de março e Decreto-Lei nº 245/2012, de 09 de novembro. Para além da legislação referida, algumas associações como a Cosmetics Europe - The Personal Care Association (COLIPA), têm sido responsáveis pela publicação de importantes normas.

Recentemente a Organização Internacional de Padronização (ISO) publicou novas orientações sobre fabricação segura de produtos cosméticos de acordo com um regime de Boas Práticas de Fabricação (BPF). Desenvolvida como uma resposta à regulamentação cosmética da Comunidade Europeia, a ISO 22716: 2007 - Diretrizes sobre Boas Práticas de Fabricação para Produtos Cosméticos, também traz uma abordagem ligada a muitas outras regulamentações de várias partes do mundo para o sector, o que levou órgãos regulamentadores em vários países e regiões a adotar a norma ISO 22716, que substitui de forma eficaz as diretrizes e normas existentes¹³.

A ISO 22716 apresenta uma abordagem abrangente para o sistema de gestão da qualidade da cadeia produtiva envolvida na fabricação, embalagem, testes, armazenamento e transporte de produtos cosméticos acabados¹³.

O ponto principal relativo à segurança das novas regulamentações é que o responsável precisa ter uma Ficha de Informação de Produto, relacionado aos insumos e elaboração de cada produto. As regulamentações também deixam claro

que a amostragem e análise dos cosméticos durante o processo de fabricação devem ser feitas de forma padronizada e reproduzível a fim de assegurar o controlo de todas as substâncias restritas detalhadas no documento¹³.

A introdução da ISO 22716 marca um grande passo na criação de uma norma internacionalmente reconhecida para a segurança de produtos cosméticos.

É da responsabilidade das empresas fabricantes e importadoras submeter os produtos cosméticos aos ensaios de Controlo de Qualidade. A comprovação da qualidade laboratorial dos produtos cosméticos efetuada pelo laboratório obedece às normas em vigor para o sector. De salientar que a NP 613: 1981 - sabonetes, tipos e características e a NP 161: 1983 – sabão comum - Barras e blocos - tipos e características, definem as características e os limites estabelecidos para cada um dos parâmetros a analisar em laboratório.

A supervisão do mercado dos produtos cosméticos é assegurada pelo INFARMED, I.P. que, enquanto autoridade competente, atua garantindo a fiscalização e vigilância do cumprimento dos requisitos legalmente exigidos para estes produtos.

1.2.5.2. O REACH e a Indústria Cosmética

O Regulamento (CE) Nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro de 2006, acerca do Registo, Avaliação, Autorização e Restrição dos produtos químicos é vulgarmente designado por REACH, em inglês “Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals”. O REACH está em vigor desde 1 de junho de 2007, com o objetivo de melhorar o quadro legislativo comunitário em matéria de substâncias químicas, substituindo entre outros, o Regulamento (CEE) nº 793/93, a Diretiva 199/45/CE e a Diretiva 76/796/CEE e alterando a Diretiva nº 67/548/CEE.

Com o REACH surge uma nova abordagem no controlo de produtos químicos, pela imposição de um conjunto de obrigações a que ficam sujeitos os fabricantes, importadores e utilizadores de artigos com substâncias químicas. Todos estes intervenientes ficam obrigados a registar junto da Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) a partir do momento em que as atividades envolvam quantidades superiores a 1 tonelada por ano, sendo o cumprimento deste registo indispensável

para a prossecução do fabrico e/ou importação de uma substância. Caso não se verifique o registo da substância, não será permitida a sua produção ou comercialização.

A identificação inequívoca da substância é um pré-requisito dos processos REACH, sendo que todos os intervenientes da cadeia de abastecimento têm de ter acesso a informação suficiente sobre a identidade das substâncias com que trabalham.

O princípio básico deste regulamento, é que a indústria é responsável por garantir que as substâncias contidas nos produtos não afetam negativamente a saúde humana ou o ambiente, em condições normais e razoavelmente previsíveis de utilização. As substâncias utilizadas na formulação de produtos cosméticos são abrangidos pelo REACH¹⁴.

A associação COLIPA participou ativamente no desenvolvimento do sistema REACH e no processo de adoção legal do regulamento.

1.3. Controlo de Qualidade

O controlo de qualidade de uma empresa fabricante de cosméticos é um dos principais requisitos da Garantia da Qualidade. Desta forma, entende-se como operações de controlo de qualidade, o conjunto de operações que são seguidas para monitorar a qualidade durante o processo de fabricação, avaliando as características físico-químicas e microbiológicas das matérias-primas, embalagens, produtos em processo e produtos acabados. Assim, a verificação da conformidade das especificações deve ser vista como um requisito necessário para a garantia da qualidade, segurança e eficácia do produto e não somente como uma exigência regulatória¹⁵.

1.3.1. Análises Organoléticas

Nas análises organoléticas para cosméticos são avaliadas as características detetáveis pelos órgãos dos sentidos verificando os seguintes parâmetros quando aplicáveis: aspeto, cor e odor.

Para a realização destas análises existem, em laboratório, amostras padrão ou de referência guardadas em “condições ambientais controladas, para evitar modificações nas propriedades organoléticas”. Os padrões utilizados foram definidos pela empresa.

Para a execução dos ensaios organoléticos devem ser consideradas a forma física e as características de cada produto, tais como líquidos voláteis, não voláteis, semissólidos e sólidos.

O aspeto

Observa-se visualmente se a amostra em estudo mantém as mesmas características “macroscópicas” da amostra de referência (padrão) ou se ocorreram alterações como por exemplo: separação de fases, precipitação, ou turvação. No caso de um sabonete sólido é verificado se o mesmo apresenta rachaduras, impurezas, alterações de cor, etc. Esta análise é realizada no final da linha de produção por um técnico especializado e posteriormente no laboratório de controlo de qualidade da empresa¹⁶.

A cor

Na análise visual compara-se visualmente a cor da amostra com a cor de um padrão e/ou com um guia PANTONE®. A cada sabonete é atribuído um código de cor do guia PANTONE® com o qual é comparado em análises posteriores. Pode-se efetuar essa análise sob condições de luz “branca” natural ou artificial. É feita uma primeira análise de cor junto das linhas de produção e durante o decorrer do processo.

O odor

A comparação é realizada diretamente por meio do olfato, analisando se a amostra em estudo apresenta o mesmo odor da amostra de referência (padrão) quando ambas estão acondicionadas em embalagens de mesmo material. Esta análise é feita durante todo o processo de fabricação do sabonete e, posteriormente, no laboratório de controlo de qualidade¹⁶.

1.3.2. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas são importantes para avaliar as alterações na formulação que nem sempre são perceptíveis visualmente. Estas análises podem indicar problemas de estabilidade entre os ingredientes ou decorrentes do processo de fabricação. As análises físico-químicas dos sabonetes englobam a determinação do valor de pH, densidade e teor de água e matérias voláteis.

Medição do pH

A potenciometria baseia-se na medida da diferença de potencial de células eletroquímicas em condições estáticas ou de intensidade de corrente nula. É um método de análise quantitativo muito útil uma vez que enquanto se está a fazer a medição não há passagem de intensidade de corrente, e não há alteração da composição da solução.

O potencial da célula eletroquímica é obtido recorrendo à expressão 1:

$$E_{cél} = E_c - E_a \quad (1)$$

onde E_c e E_a são os potenciais de redução das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo, respetivamente. Estes potenciais são função da concentração das espécies responsáveis pelo potencial do elétrodo de acordo com a equação de Nernst (expressão 2):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2)$$

em que E^0 é a força eletromotriz ou potencial padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday, n é o número de eletrões envolvidos na reação e Q é o quociente de reação^{17, 18}. Nas condições de temperatura normais de um laboratório (25 °C ou 298 °K) a expressão 2 toma a forma da expressão 3¹⁷.

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (3)$$

No caso da determinação do pH, o potencial gerado é proporcional ao quociente de concentração ou atividade, dos iões H^+ existentes entre a parte interior da membrana de vidro e a parte externa (em que a concentração depende dos iões presentes em solução) e corresponde, convencionalmente, à expressão 4⁵,

$$pH = - \log a_{H^+} \quad (4)$$

em que a_{H^+} é a atividade do ião hidrogénio em solução aquosa.

A célula moderna típica é formada por um elétrodo indicador de vidro sensível à atividade dos iões H^+ , e por um elétrodo de referência de prata/cloreto de prata¹⁹.²⁰. O elétrodo combinado é conectado a um medidor de potencial (potenciómetro)²⁰.

Na figura 5 encontra-se representado um elétrodo combinado de vidro para determinação do pH.

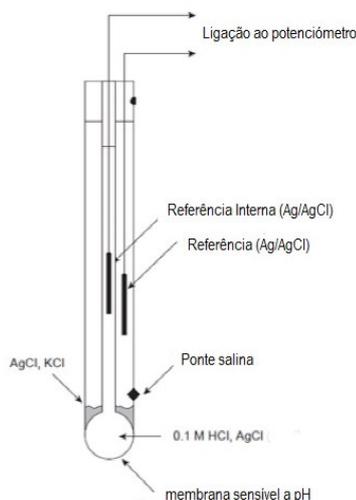


Fig. 5. Elétrodo combinado de vidro para determinação do pH¹⁸

O método consiste em medir a diferença de potencial, entre uma solução de pH conhecido e a amostra, separadas por uma camada de vidro condutor²¹. Por mecanismos de troca iônica, os iões hidrogénio da solução interna e solução externa difundem nas respetivas camadas de vidro hidratado (gel), e o equilíbrio químico é estabelecido. A diferença de potencial medida entre as duas camadas hidratadas é convertida em pH. No caso das atividades do ião hidrogénio da solução interna e da solução externa serem iguais, a diferença de potencial será nula. Este pH, em geral, corresponde ao pH 7,00 ou pH 4,00 dependendo da solução interna utilizada pelo fabricante. O potencial lido é convertido em pH, por meio da curva construída no processo de calibração²¹.

Na procura pela melhoria da qualidade na determinação de pH, em específico no cálculo da incerteza genérica da medição, verifica-se que a incerteza é menor quando se aproxima do ponto isopotencial. Afastando-se deste e aproximando-se de pH 2 ou pH 11 a incerteza pode apresentar um aumento de valor por um fator de aproximadamente 2²². Tal constatação está relacionada com os erros ácidos e alcalinos, também conhecidos como erro atividade e erro alcalino²³.

A determinação do pH em soluções aquosas de produtos tensoativos está descrita na EN 1262:1996²⁴ sendo efetuada por potenciometria, pela determinação da diferença de potencial entre dois elétrodos – o de referência e o de medida –

imersos na amostra a ser analisada. Legalmente não é fixado um valor máximo no entanto a nível interno foi definido que o pH deve estar compreendido entre 8 e 12.

Determinação da densidade

A densidade é um parâmetro de controlo de qualidade importante já que os valores fora dos limites especificados podem indicar alterações na composição dos sabonetes.

A massa (m) e o volume (V) são propriedades gerais de um corpo material²⁵. A densidade (d) é a relação entre a massa e o volume, no entanto, existem várias formas de densidade:

- Densidade absoluta é uma propriedade física de cada substância, cujo valor se determina pela relação entre certa massa da substância e o volume ocupado por essa massa ($d = m/V$), tomando por unidade geralmente o grama por centímetro cúbico (g/cm^3)²⁵. No sistema internacional, a unidade é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3).
- Densidade relativa é a relação entre a densidade absoluta de uma substância e a densidade absoluta de outra substância estabelecida como padrão.
- Densidade aparente é a relação direta entre a massa de uma amostra e seu volume específico, medido em proveta graduada.
- Densidade específica é uma densidade relativa, sendo utilizada como padrão a densidade absoluta da água, que é igual a $1,000 \text{ kg/dm}^3$ ou g/cm^3 a 4°C (temperatura em que a água é mais densa)¹⁶.

A determinação da densidade em soluções aquosas de produtos tensioativos não é um parâmetro normalizado, no entanto, devido à sua importância, a empresa possui um procedimento interno tendo fixado o seu intervalo de aceitação em $0,95 - 1,10 \text{ g/cm}^3$.

Diversos equipamentos podem ser utilizados para realizar a medição de densidade, como o picnómetro metálico, picnómetro de vidro, densímetro, densímetro digital e até mesmo com uma proveta é possível determinar a densidade dependendo do produto a ser analisado¹⁵. Para a determinação da densidade (aparente) de sabonetes sólidos utilizam-se proveta e balança.

Determinação do teor de água e matérias voláteis

O teor de humidade e matérias voláteis é a quantidade de água e materiais voláteis presentes nos sabões comerciais²⁶. A sua determinação descrita na NP-1713: 1989²⁷ baseia-se num método que avalia o teor de água e as suas substâncias voláteis eventualmente presentes, elimináveis por aquecimento a uma temperatura de 103 ± 2 °C.

Na tabela 1 estão apresentados os valores máximos permitidos por lei correspondentes aos diferentes sabões e sabonetes produzidos pela empresa.

Tabela 1. Valores máximos permitidos por lei para o teor de água e matérias voláteis

Tipos	Valor máximo permitido (%)	Norma Portuguesa
Sabonete fino	15,0	613: 1981
Sabonete transparente	20,0	613: 1981
Sabão <i>offenbach</i>	44,0	161: 1983
Sabão de coco	31,0	161: 1983

Segundo o método, uma determinada quantidade da amostra, pesada analiticamente, é submetida à secagem em estufa aquecida a uma temperatura preestabelecida (de acordo com as características da amostra), até atingir peso constante¹⁶.

A diferença entre a massa da amostra, antes e depois da secagem, revela a massa dos componentes da formulação que volatilizam naquelas condições. O material remanescente é denominado resíduo seco. Este método fornece resultados numéricos facilmente interpretados, normalmente expressos em percentagem¹⁶.

1.3.3. Determinações analíticas

Alcalinidade livre cáustica

A alcalinidade livre cáustica é um parâmetro que determina a abrasividade de qualquer sabão²⁸. O termo alcalinidade livre cáustica é definido, usualmente, como hidróxido de sódio livre enquanto que, alcalinidade livre inclui alcalinidade livre cáustica e substâncias alcalinas adicionais tais como carbonato de sódio e silicatos de sódio²⁹. Na determinação da alcalinidade livre cáustica avalia-se o excesso de iões hidróxido que não reagiu durante o processo de saponificação²⁸.

Não existe qualquer processo perfeito para a determinação da alcalinidade livre cáustica dos sabões que contém habitualmente uma pequena quantidade de matéria gorda neutra não saponificada. Com efeito, quando se solubiliza a toma de sabão, a matéria gorda neutra é mais ou menos saponificada pela alcalinidade livre eventualmente presente.

A determinação da alcalinidade livre cáustica é descrita na NP 465: 1986³⁰, que define alcalinidade livre cáustica de um sabão como o teor de iões hidróxido, expressos em NaOH. Esta é determinada por reação de neutralização, onde o sabão é dissolvido em etanol e, em seguida, neutralizada com hidróxido de potássio e determinado por titulação com uma solução etanólica de ácido clorídrico.

Na tabela 2 são apresentados os valores máximos permitidos por lei correspondentes aos diferentes sabões e sabonetes produzidos pela empresa.

Tabela 2. Valores máximos permitidos por lei para a alcalinidade livre cáustica

Tipos	Valor máximo permitido (%)	Norma Portuguesa
Sabonete fino	0,1	613: 1981
Sabonete transparente	0,1	613: 1981
Sabão <i>offenbach</i>	1,0	161: 1983
Sabão de coco	0,5	161: 1983

Determinação do teor de cloretos

A determinação do teor de cloreto é importante uma vez que o excesso de cloretos no sabonete pode causar rachaduras³¹. Segundo a IUPAC²⁶, o teor de cloreto representa a quantidade de cloreto de sódio ou cloreto de potássio, expressa em percentagem em massa (m/m).

Segundo o método descrito pela NP 208:1986³² o teor de cloretos é determinado, após eliminação dos ácidos gordos por decomposição, recorrendo a uma titulação de retorno com uma solução de tiocianato de amónio.

Antes da titulação é adicionado um excesso de nitrato de prata à solução contendo iões cloreto, precipitando todos os iões cloreto sob a forma de cloreto de prata de acordo com a equação 5 que descreve a reação³³:



Adiciona-se uma solução de sulfato de amónio e ferro que funciona como indicador à solução e esta é titulada com solução de NH_4SCN . O excesso de iões de prata reagem com os iões tiocianato para formar um precipitado de tiocianato de prata de acordo com a equação 6:



Quando todos os iões prata reagiram, um pequeno excesso de tiocianato reage com Fe^{3+} formando um complexo vermelho escuro de acordo com a equação 7:



A concentração de iões cloreto é determinada através da subtração do número moles de iões prata que reagiram com o tiocianato ao número total moles de nitrato de prata adicionado à solução e considerando o volume³³.

Na tabela 3 são apresentados os valores máximos permitidos por lei correspondentes aos diferentes sabões e sabonetes produzidos pela empresa.

Tabela 3. Valores máximos permitidos por lei para o teor de cloretos

Tipos	Valor máximo permitido (%)	Norma Portuguesa
Sabonete fino	0,8	613: 1981
Sabonete transparente	0,7	613: 1981
Sabão <i>offenbach</i>	1,0	161: 1983
Sabão de coco	0,2	161: 1983

1.4. Validação de métodos analíticos

Para que no geral todos os laboratórios sigam as mesmas orientações, a IUPAC redigiu um guia²⁶ para validação de métodos analíticos que tem sido utilizado pela ISO.

Atualmente, grande parte dos laboratórios de ensaio tentam assegurar a capacidade de obter resultados fidedignos que garantam aos seus clientes a real caracterização das amostras. Para conseguir este objetivo devem cumprir com requisitos como usar de métodos validados, controlar a qualidade, participar em

programas de ensaios interlaboratoriais e serem acreditados segundo os requisitos descritos na norma portuguesa, NP EN ISO/IEC 17025: 2007.

A norma internacional ISO/IEC 17025 é uma norma específica para laboratórios de ensaio e calibração, onde a validação é referenciada como um dos requisitos técnicos na qualidade assegurada pelos laboratórios.

Esta norma define, também, que os laboratórios acreditados devem utilizar métodos validados na realização das análises e que as incertezas envolvidas nos resultados devem ser estimadas. Especificamente, a secção 5.9 da NP EN ISO/IEC 17025: 2007, refere a importância da garantia da qualidade de resultados de ensaios e calibrações, uma vez que na execução dos ensaios e calibrações, todos os equipamentos e materiais de medida utilizados têm uma incerteza associada e sem uma determinação quantitativa da incerteza a medição não tem significado analítico.

Outro aspeto importante que o normativo adverte é o da estimativa da incerteza de medição. O processo para determinar a incerteza de uma medição envolve os seguintes passos: objetivos e preparação da medição e especificação da mensuranda; determinação da estimativa do valor da mensuranda; identificação das principais fontes de incerteza; determinação dos valores das fontes de incerteza; cálculo da incerteza; cálculo da incerteza combinada; cálculo da incerteza expandida e expressão do resultado. Uma nova validação deve ser realizada sempre que exista alguma modificação significativa nas características do método e na implementação de novos métodos de ensaio.

A validação é importante, não só para os laboratórios ou instituições como para os clientes destes, na medida em que é fundamental saber seleccionar o método que melhor se adapta a cada análise e assegure a validade dos resultados³⁴.

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreende o estudo e conhecimento, sempre que possível, de parâmetros de desempenho entre os quais se destacam a veracidade, o limite de detecção, precisão intermédia, a repetibilidade, a reprodutibilidade e incertezas associadas.

1.4.1. Veracidade

A veracidade expressa concordância entre o valor médio de um conjunto de resultados analíticos obtidos após a aplicação do método analítico e o valor de referência que é aceite como verdadeiro³⁵.

A veracidade reúne dois componentes, erros aleatórios e sistemáticos e a esta componente sistemática designa-se de desvio (do inglês, *bias*)³⁶. Assim, o desvio de um método analítico define-se como a diferença entre a melhor estimativa dos resultados obtidos após aplicação do método e o valor de referência considerado convencionalmente como verdadeiro e, geralmente, é determinada mediante a realização de ensaios com materiais de referência certificados (MRC), participação em ensaios interlaboratoriais ou através de amostras fortificadas^{37-39,38}.

1.4.2. Repetibilidade

O estudo de repetibilidade consiste na aproximação entre resultados de medições sucessivas da mesma mensuranda, realizada nas mesmas condições de análise em curtos intervalos de tempo, isto é no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes³⁹.

Para se determinar a repetibilidade do método efetua-se uma série de medições do ensaio nas condições anteriormente descritas. Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (r) é calculado segundo a expressão 8:

$$r = 2,8 \cdot \sqrt{S_{ri}^2} \quad (8)$$

em que S_{ri}^2 é variância associada aos resultados considerados.

Na prática aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se $|X_i - X_{i-1}| \leq r$. Também a partir dos dados obtidos é possível determinar o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) pelo quociente entre o desvio padrão de repetibilidade e a média dos valores considerados de acordo com a expressão 9:

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (9)$$

Geralmente, considera-se a repetibilidade aceitável sempre que $CVr \leq 10\%$ ⁴⁰, para este tipo de amostras.

1.4.3. Precisão Intermédia

A precisão intermédia permite avaliar o impacto das alterações que poderão ocorrer no dia-a-dia do laboratório, tais como, a realização do ensaio por diferentes analistas, em diferentes equipamentos, diferentes épocas e avaliar o efeito com/sem verificação da calibração. Este parâmetro é avaliado tendo em conta a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes. Na avaliação da precisão intermédia deve-se variar um fator para se efetuar o estudo evitando a variação de mais do que um fator em simultâneo⁴¹.

A precisão intermédia é o parâmetro que permite uma representação mais significativa da variabilidade dos resultados num laboratório e em regra para a sua determinação são realizadas n medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições pré-definidas para posterior tratamento da forma que o laboratório considerar mais adequada, que irá depender do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia.

A forma mais usual de determinar e controlar a precisão intermédia é por cálculo do desvio padrão de precisão intermédia. Um método simplificado para estimar a precisão intermédia baseia-se na execução de n medições ($n \geq 15$), em condições pré-definidas, sobre uma mesma amostra, amostras supostamente idênticas ou padrões.

$$S_{i(i)} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (10)$$

Sendo que, $s_{i(i)}$ desvio padrão de precisão intermédia (onde os símbolos relativos às condições intermédias de precisão podem aparecer entre parêntesis), n o número de amostra, y_k é o resultado individual obtido e o \bar{y}_i representa a média aritmética dos resultados individuais obtidos⁴².

1.4.4. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre uma mesma amostra, fazendo-se variar as condições de medição, tais como diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos e/ou épocas diferentes³⁹.

O limite de reprodutibilidade (R) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica, 95%, a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, obtidos nas condições referidas³⁹. Para um nível de confiança de 95%, o limite de reprodutibilidade (R) é determinado segundo a expressão 11:

$$R = 2,8 \cdot \sqrt{S_{Ri}^2} \quad (11)$$

em que S_{Ri} , é a variância de reprodutibilidade associada aos resultados considerados, para cada Laboratório.

O valor da variância associada à reprodutibilidade é calculado segundo a expressão 12:

$$S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2 \quad (12)$$

Sendo que, S_{Ri}^2 é a variância da reprodutibilidade; S_{Li}^2 , variância interlaboratorial (variância dos erros sistemáticos) e S_{ri}^2 , a variância da repetibilidade (variância dos erros aleatórios).

A variância interlaboratorial calcula-se segundo a expressão 13:

$$S_{Li}^2 = \frac{S_{di}^2 - S_{ri}^2}{\bar{n}} \quad (13)$$

Em que S_{di}^2 é calculado pela expressão 14:

$$S_{di}^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{w=1}^p n_{wi} \cdot (\bar{x}_{wi} - \bar{\bar{x}}_i)^2 \quad (14)$$

E \bar{n} é definido na expressão 15:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{p-1} \cdot \left[\sum_{wi=1}^p n_{wi} - \frac{\sum_{w=1}^p n_{wi}^2}{\sum_{w=1}^p n_{wi}} \right] \quad (15)$$

O coeficiente de variação é numericamente igual ao quociente entre o desvio padrão da reprodutibilidade e a média dos valores considerados, sendo dado pela expressão 16:

$$CV_R = \frac{S_{Ri}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (16)$$

Geralmente, considera-se a reprodutibilidade aceitável quando o $CV_R \leq 10\%$ ⁴⁰, para este tipo de amostras.

1.4.5. Incertezas

Na prática, a incerteza associada a um resultado provem de várias fontes possíveis, tais como amostragem, interferência da matriz, condições ambientais, incertezas dos equipamentos de massa e volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição⁴³.

O cálculo de incertezas é definido como um parâmetro associado ao resultado de uma medição e caracteriza a dispersão dos valores que podem, com razoabilidade, ser atribuídos à mensuranda⁴⁴.

É importante determinar a incerteza para avaliar a confiança de um resultado, ter segurança nas decisões baseadas no seu uso, e comparar resultados de medidas.

Quando a grandeza é obtida através de réplicas da medição, como por exemplo nos métodos volumétricos, a grandeza deve ser apresentada juntamente com o intervalo de confiança tendo como base a expressão 17:

$$c = \bar{c} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

em que, t representa o parâmetro da distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% e para um número de graus de liberdade igual a $n-1$, em que n representa o número de réplicas da medição e s é o desvio padrão.

Nas equações das retas, determinadas pelo método dos mínimos quadrados, considera-se que as incertezas em y são independentes de x . As incertezas associadas ao declive, b , e à ordenada na origem, a , devem ser determinadas a partir do desvio padrão dos pontos à reta, do desvio padrão do declive e do desvio padrão do declive atendendo às expressões 18, 19 e 20, respetivamente.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (18)$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}} \quad (19)$$

$$s_a = s_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \times \sum (x - \bar{x})^2}} \quad (20)$$

A equação deve ser apresentada sob a forma da expressão 21:

$$y = (b \pm t_{s_b})x + (a \pm t_{s_a}) \quad (21)$$

em que, t representa o parâmetro da distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% e para um número de graus de liberdade igual a $n-2$ em que n representa o número de padrões na reta de calibração.

1.4.6. Determinação do limite de deteção

Em amostras com baixos níveis do analito torna-se necessário conhecer qual o menor valor de concentração do analito que o método consegue detetar. O limite de deteção pode ser calculado de diversas formas. Nos métodos volumétricos recorre-se à expressão 22:

$$\Delta x_{min} = \bar{x}_1 - \bar{x}_{branco} = t_{s_{branco}} \sqrt{\frac{n_1 + n_{branco}}{n_1 n_{branco}}} \quad (22)$$

Em que, n_1 é o número de réplicas da amostra, n_{branco} é o número de réplicas do branco e s_{branco} representa o desvio padrão correspondente às várias leituras do branco.

Nos métodos instrumentais, em que é traçada uma reta de calibração, o limite de detecção é determinado a partir da expressão 23:

$$LD = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{b} \quad (23)$$

Onde, $S_{y/x}$ refere-se ao desvio padrão residual da curva de calibração e b é o declive da reta.

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte Experimental

2.1. Material, equipamentos e reagentes

Nesta secção são apresentadas as listas de materiais, equipamentos e reagentes utilizados, dos diversos ensaios, ao longo do desenvolvimento do projeto.

Tabela 4. Material de vidro

Material de Vidro	Capacidade (ml)	Incerteza associada (\pm ml)
Balões volumétricos	100	0,1
	200	0,15
	250	0,15
Pipetas graduadas	5	0,05
Pipetas volumétricas	25	0,08
	100	0,038
Proveta	50	0,5
	100	0,8
Bureta	50	0,1
Micro bureta	2	0,02
Erlenmeyer	200	-
	250	-
Gobelés	50	-
	100	-

Tabela 5. Equipamentos e suas características

Equipamentos	Marca e Modelo	Incerteza
Balança analítica	Radwag AS220/C/2	\pm 0,1 mg
Balança preparativa	Kern PFB	\pm 0,01 g
	Kern EG	\pm 0,001 g
Estufa	Raypa Drying Oven	\pm 1 °C
Medidor de pH	Hanna Instruments pH211 Microprocessador pHmeter	\pm 0,01 pH
Manta de aquecimento	Nahita modelo 655	> 0,5 %
Placa de aquecimento e agitação	VWR VMS C7	\pm 0,5 °C

Tabela 6. Descrição dos reagentes utilizados⁴⁵

Reagente	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Marca	Frases R/H	Frases S/P
Ácido clorídrico (37%)	HCl	36,46	Scharlau	H314 H335	P260 P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310-P405-P501
Ácido nítrico (69,5%)	HNO ₃	63,01	Scharlau	H272 H214	P221 P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310-P405-P501
Álcool etílico 99,9% (V/V)	C ₂ H ₆ O	46,06	-	R11	S2 S7 S16
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,32	Scharlau	H350 H361F H341	P201-P202-P281 P308+P313 P405 P501
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	Scharlau	H302 H314	P260 P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310-P405-P501
Nitrato de prata (0,1 N)	AgNO ₃	169,87	Scharlau	H315 H319 H412	P280 P273 P305+P351+P338 P321 P362 P501
Sulfato duplo de amónio e ferro (III) (0,1 N)	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	482,19	Scharlau	-	-
Tetraborato dissódio decahidratado	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,37	Scharlau	H360FD	P281-P201-P202 P308+P313 P405 P501
Tiocianato de amónio	NH ₄ SCN	76,12	Scharlau	H302 H312 H332 H032	P261 - P280 P322 P304+P340 P363 - P501a

2.2. Amostragem

Selecionar o método de análise apropriado ajuda a garantir uma análise precisa mas, não garante por si só que o resultado seja exato, no entanto é importante proceder cuidadosamente à recolha das amostras¹⁸.

Muitas vezes, a amostragem é a etapa mais difícil de todo o processo analítico e a que limita a exatidão do procedimento. A escolha de dado procedimento analítico depende da quantidade de amostra disponível e, num aspeto mais amplo, da quantidade de analito presente.

Uma estratégia de amostragem apropriada assegura que as amostras são representativas do universo de onde foram recolhidas^{15, 16, 46}. Uma amostragem não representativa, e a contaminação das amostras durante, ou após, a recolha, são duas fontes de erro de amostragem que podem levar a desvios significativos¹⁸.

Os erros devido a amostragens inválidas são únicos no sentido de que não são controláveis pelo uso de brancos e padrões ou pelo controle rigoroso das variáveis experimentais. Por essa razão, os erros de amostragem são ordinariamente tratados separadamente das outras incertezas associadas a uma análise.

Para minimizar os erros da amostragem é importante recolher corretamente a amostra, embora isso não garanta a não ocorrência de erros aleatórios que podem limitar a utilidade dos resultados obtidos. Para as incertezas aleatórias e independentes, o desvio padrão global s_g para uma medida analítica está relacionado com o desvio padrão do processo de amostragem s_a e com o desvio padrão do método s_m dado pela expressão 24:

$$s_g^2 = s_a^2 + s_m^2 \quad (24)$$

A incerteza da amostragem depende do plano de amostragem que foi delineado, em termos de espaço e tempo, ou seja, de onde são recolhidas as amostras e com que frequência, da heterogeneidade da amostra, e das condições físicas e ambientais em que é feito o tratamento e transporte da amostra até ao laboratório. Esta incerteza é muito difícil, se não impossível, de determinar. Quando o valor da incerteza da análise é da mesma ordem de grandeza que a incerteza do

método, então a contribuição da incerteza da amostragem não é significativa o que pode significar que possivelmente a amostra é muito homogénea¹⁸.

A amostragem foi executada tendo como base as NP 1755: 1994 – Sabões e detergentes - Preparação de amostras para análise, NP 2042: 1983 – Sabões e detergentes – Métodos de divisão de uma amostra e NP 4309: 1994 – Sabões e detergentes – Técnicas de colheita de amostra para laboratório.

As amostras são recolhidas pelos colaboradores da empresa junto dos grupos de fabrico em sacos apropriados. A amostra do produto deverá ser devidamente rotulada para garantir a identificação e a rastreabilidade do mesmo^{15, 16}.



Fig. 6. Amostra de sabonete acondicionada e rotulada

Em seguida, são conduzidas até ao laboratório onde a camada superficial do sólido deve ser eliminada por meio de uma leve raspagem, para então ser efetuada a toma de amostra para ensaio^{16, 47}. As amostras para ensaio são trituradas para diminuir o tamanho das partículas, misturadas para garantir homogeneidade e armazenada para futuras análises, conforme procedimento interno da empresa^{15, 16}.

2.3. Procedimentos experimentais

Um método de ensaio quando é implementado deverá ser descrito e caracterizado documentalmente o mais detalhado possível, de modo que qualquer pessoa com preparação adequada o possa executar.

A descrição e caracterização do método deverão seguir os referenciais normativos existentes, sendo que o laboratório segue as normas portuguesas para a elaboração dos procedimentos experimentais. Assim, foram criados procedimentos experimentais para cada ensaio, uniformizados e melhorados.

No âmbito do desenvolvimento do projeto individual revelou-se necessário o desenvolvimento de um modelo de procedimentos para uma melhor compreensão e objetividade da descrição da técnica (Anexos). Este modelo fica como sugestão ao laboratório e resumem-se os princípios seguidos:

- A escrita da descrição da técnica, foi feita de forma clara, simples e objetiva;
- A segurança dos técnicos é uma das prioridades em qualquer laboratório, para tal, foi adicionado um elemento descritivo com a identificação dos perigos dos reagentes manuseados na preparação e durante o ensaio. A identificação foi efetuada de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008 [EU-GHS/CLP]⁴⁸;
- De igual importância, o equipamento de proteção individual (EPI) obrigatório e facultativo foi acrescentado no novo procedimento de análise, para que qualquer técnico fique sensibilizado para os perigos a que possa estar sujeito;
- Outra inovação introduzida foi a escrita do documento contemplando uma margem com anotações importantes ou de caráter informativo para quem o consulta.

2.3.1. Determinação do pH

A determinação do pH foi feita segundo a EN 1262: 2003²⁴.

i) Preparação da amostra

Solução 1% de matéria ativa em água

- Pesar 1 g ($\pm 0,01$ g) da amostra num gobelé de 150 ml e perfazer com água destilada até 100,00 g de solução;
- Sempre que necessário, usar água quente (não mais que 50 °C) para ajudar a dissolução e deixar arrefecer à temperatura ambiente.

ii) Calibração do eletrodo

- Para calibração do eletrodo de vidro combinado, usar soluções tampão comerciais de pH 7,01 e 4,01, para ajuste na gama ácida, enquanto para o ajuste na gama alcalina, usar pH 7,01 e 10,01.
- Lavar o eletrodo com água destilada;
- Mergulhar 3 vezes o eletrodo, na solução tampão de pH mais baixo, agitando para agilizar a troca da camada de hidratação;
- Manter o eletrodo imerso na solução por 60 segundos de forma a atingir a condição de equilíbrio;
- Remover o eletrodo da solução e repetir o processo com a outra solução tampão de pH mais elevado;
- Lavar o eletrodo com água destilada.

iii) Parte experimental

1. Preparar duas soluções de amostra para permitir ter medições em duplicado;
2. Lavar o eletrodo com água e depois com uma pequena porção de amostra;

3. Imergir o elétrico na primeira amostra, agitando lentamente, como mostra a figura 7;
4. Deixar estabilizar o valor e anotar este;
5. Remover o elétrico e lavar com uma porção da segunda solução da amostra;
6. Imergir o elétrico na segunda amostra e repetir a medição;
7. Se as duas medidas tiverem uma diferença superior a 0,1 unidade de pH, deve repetir-se todo o ensaio e se a situação persistir, o elétrico e o medidor de pH devem ser verificados.

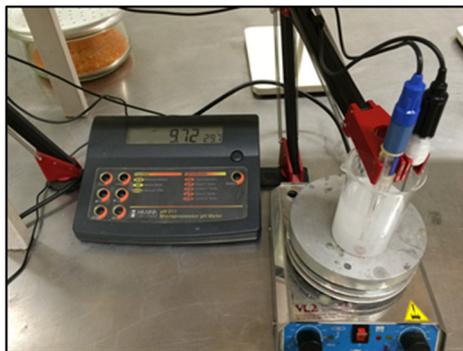


Fig. 7. Medição do pH de uma amostra de sabonete

2.3.2. Determinação do teor de água e de matérias voláteis

A determinação do teor de água e de matérias voláteis baseou-se na NP1713: 1989²⁷.

i) Parte experimental

1. Pesar a cápsula vazia (com precisão de 0,001 g);
2. Pesar (com precisão de 0,001 g) cerca de 10 g da amostra para análise;
3. Colocar a cápsula com a amostra na estufa à temperatura de 103 ± 2 °C;
4. Retirar a cápsula da estufa após uma hora e colocar no exsiccador até atingir a temperatura ambiente;
5. Reduzir finamente a amostra com a ajuda do pilão e colocar novamente na estufa;

6. Retirar a cápsula da estufa após uma hora e colocar no exsiccador até atingir a temperatura ambiente;
7. Medir a massa da cápsula com a amostra;
8. Repetir os pontos 6 e 7 até que a diferença das massas entre duas pesagens consecutivas se mantenha constante ou inferior a 0,01 g.

2.3.3. Determinação da densidade

A determinação da densidade, sendo um método não normalizado, foi feita com base no método interno LABO06.

i) Método do deslocamento

1. Medir a massa (cerca de 2,00 g), m , da amostra com precisão de 0,01 g;
2. Deitar água desionizada até cerca de metade da proveta de 50 ml e ler o respetivo volume;
3. Mergulhar o sólido na proveta, com cuidado, até ficar completamente submerso e ler o volume do conjunto;
4. Calcular o volume do corpo V , por subtração dos valores registados;
5. Repetir a análise, sendo que o resultado apresentado é a média das duas medições.

ii) Método do picnómetro

1. Medir a massa (cerca de 2,00 g), m , da amostra, com precisão de 0,01 g;
2. Encher o picnómetro com água desionizada, evitando a formação de bolhas de ar;
3. Medir a massa, M , do picnómetro cheio de água, com a amostra ao lado;
4. Introduzir a amostra sólida dentro do picnómetro;
5. Limpar o picnómetro com papel absorvente e medir a massa, M' , do picnómetro com água e o sólido e registar o valor;
6. Repetir a análise, sendo que o resultado apresentado é a média das duas medições.

2.3.4. Determinação da alcalinidade livre cáustica

A determinação da alcalinidade livre cáustica foi feita com base na NP 465: 1986³⁰.

i) Preparação de soluções

Etanol absoluto:

- Levar o etanol à ebulição durante 5 minutos, utilizando um condensador de refluxo;
- Após 5 min deixar arrefecer até à temperatura de 70 °C;
- Adicionar 4 gotas de solução de fenolftaleína por cada 200 ml;
- Neutralizar com solução etanólica de hidróxido de potássio até ligeira coloração rósea do indicador.

Solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 M

- Pesar 5,611 g de hidróxido de potássio;
- Dissolver em 1000 ml de etanol.

Solução etanólica de fenolftaleína

- Dissolver 0,5 g em 50 ml de etanol a 95 %.

Solução etanólica de ácido clorídrico padronizado 0,1 M

- Medir 2,1 ml de ácido clorídrico para um balão volumétrico de 250 ml e perfazer com álcool;
- Pesar cerca de 0,5 g de bórax e dissolver em 50 ml de água desionizada;
- Juntar algumas gotas de solução etanólica de fenolftaleína;
- Titular até ao ponto de viragem;
- Registrar o volume gasto de solução etanólica de ácido clorídrico.

ii) Parte experimental

1. Pesar, no balão erlenmeyer (com a precisão de 0,01 g) cerca de 5 g da amostra para análise;

2. Adicionar 200 ml de etanol e adaptar um condensador de refluxo;
3. Aquecer em ebulição lenta até dissolução completa do sabão;
4. Deixar arrefecer até cerca de 70 °C;
5. Titular com uma solução etanólica de ácido clorídrico (figura 8) até coloração idêntica à que foi obtida na neutralização do etanol.

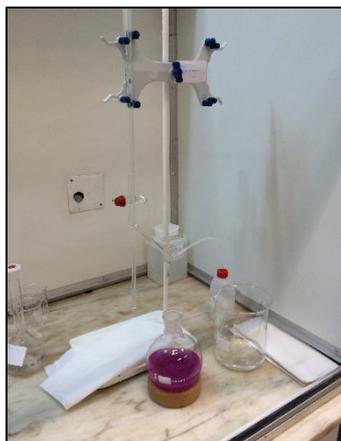


Fig. 8. Titulação da amostra de sabão com solução etanólica de HCl

2.3.5. Determinação do teor de cloretos

A determinação do teor de cloretos foi feita com base na NP 208: 1986³².

i) Preparação de Soluções

Solução de ácido nítrico a 70% - 80% (m/m)

Em caso de apresentar coloração, colocar a ferver até descoloração.

Solução de sulfato duplo de amónio e ferro (III) a 10% (m/m)

- Pesar cerca de 10 g de sulfato duplo de amónio e ferro (III);
- Diluir em 100 ml de água destilada.

ii) Parte Experimental

1. Pesar no copo, com precisão de 0,01 g, cerca de 5 g de amostra;
2. Dissolver a amostra em 50 ml de água quente e transferir quantitativamente para um erlenmeyer;
3. Adicionar 5 ml de solução de ácido nítrico;

4. Juntar imediatamente 25 ml de solução de nitrato de prata;
5. Colocar em banho de água fervente até que os ácidos gordos se separaram completamente e o cloreto de prata flocular, como mostra a figura 9 (A);
6. Arrefecer o erlenmeyer e o seu conteúdo até à temperatura ambiente e completar o volume com água;
7. Homogeneizar por agitação;
8. Filtrar através de um filtro de pregas;
9. Desprezar os primeiros 10 ml de filtrado;
10. Medir com uma pipeta 100 ml de filtrado para um Erlenmeyer;
11. Juntar 2 a 3 ml de solução de sulfato duplo de amónio e de ferro (III);
12. Titular com solução de tiocianato de amónio (figura 9 (B)), agitando bem o Erlenmeyer até ao aparecimento de uma solução castanho-avermelhada, persistente.



Fig. 9. (A) Decomposição de ácidos gordos e precipitado de cloreto de prata (B) Titulação da amostra de sabão com NH_4SCN

Capítulo 3

Discussão dos Resultados

3. Discussão dos Resultados

3.1. Análises diárias de Controlo de Qualidade

O trabalho desenvolvido pelo Laboratório de Controlo de Qualidade é um elemento fundamental para garantir a qualidade; averiguar se os valores obtidos na análise do sabonete estão dentro dos limites de especificação, avaliar as matérias-primas que chegam à fábrica, e posteriormente, deliberar se podem ser utilizadas na produção.

O laboratório está equipado para a realização de ensaios físico-químicos bem como determinações analíticas. Para realizar estas análises, é necessário proceder inicialmente, à calibração dos equipamentos, preparando as soluções de reagentes conforme o prazo que estiver estipulado em cada método.

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos para os vários parâmetros, determinados a partir de métodos físico-químicos, em diferentes amostras de sabões e sabonetes.

Dado o grande volume de análises realizadas, optou-se por apresentar apenas alguns resultados para exemplificar a variedade de resultados que podem ser obtidos.

3.1.1. Análises Organoléticas

As análises organoléticas são realizadas diariamente a todas as amostras que chegam no laboratório. As amostras são analisadas por comparação com amostras padrão guardadas nas condições já referidas anteriormente. O registo do resultado é feito em documento próprio de acordo com o exemplo apresentado na tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos para as análises organoléticas de amostra de sabonetes

Amostra	Aspeto	Cor	Odor
TS03024	Uniforme	Característico	Característico
TS01281	Uniforme	Característico	Característico

Todos os resultados obtidos, para os sabonetes analisados em laboratório, estiveram de acordo com os parâmetros estabelecidos.

3.1.2. Medição do pH

O pH é um parâmetro característico de uma análise de controlo diário. A sua determinação é realizada através da utilização, tal como referido no procedimento na secção 2.3.1., de um elétrodo de pH, obtendo-se os resultados em unidades de pH entre uma escala de valores de 0 a 14. É aplicável à determinação do pH das matérias-primas e do produto final.

O elétrodo é calibrado diariamente com soluções padrão comerciais (pH 4,01; 7,01 e 10,01). O procedimento de calibração é feito segundo o descrito anteriormente, sendo escolhidos as soluções padrão de acordo com a natureza ácida ou alcalina das soluções a analisar.

Para verificar o estado de funcionamento do elétrodo foi traçada uma reta de calibração, obtida à temperatura de 20 °C, apresentada na figura 10.

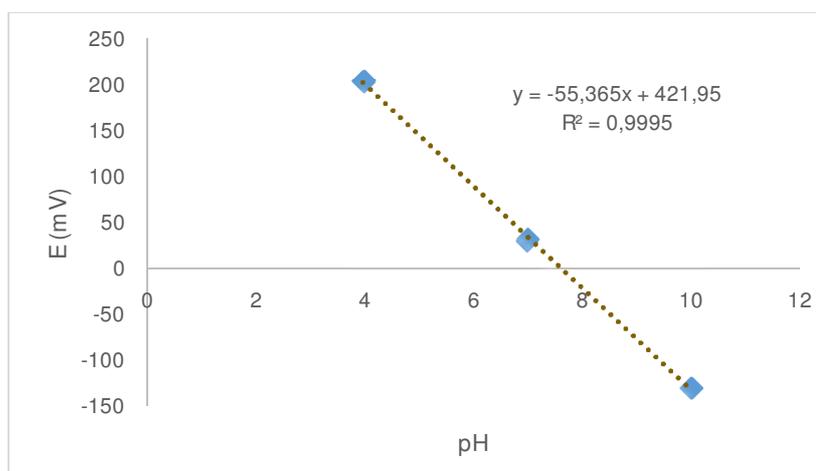


Fig. 10. Reta de calibração da diferença de potencial (mV) vs pH

A diferença de potencial varia linearmente com o pH e o declive apresenta um valor de $55,4 \pm 0,6$ mV que é bastante próximo do valor esperado teoricamente ($58,2$ mV a uma temperatura de 20 °C)¹⁷.

Na tabela 8 são apresentados os valores de pH obtidos para algumas amostras de sabonetes analisadas diariamente. Para todas as amostras foram efetuadas duas réplicas.

Tabela 8. Valores de pH determinados em solução 1%, 20 °C

Amostra	pH	pH médio	Intervalo de confiança
TS03024	9,82	9,82	9,82±0,03
	9,81		
TS01281	9,98	9,98	9,98±0,03
	9,97		
TS12092	9,84	9,84	9,84±0,03
	9,83		
TS05181	9,36	9,37	9,37±0,03
	9,37		

De acordo com as normas internas, o pH dos sabões e sabonetes deve estar compreendido entre os valores de 8 e 12. A partir da análise dos resultados apresentados na tabela 8, pode-se verificar que os valores apresentados se encontram dentro das especificações internas.

No decorrer do projeto individual todos os resultados obtidos de pH, para os sabonetes analisados, o pH encontravam-se dentro das especificações internas.

3.1.3. Determinação da densidade

A densidade é um parâmetro de controlo de qualidade que deve ser avaliado diariamente. Tratando-se de um método não normalizado em que o procedimento experimental foi definido pela empresa e encontra-se descrito na secção 2.3.3.

Na tabela 9 apresenta-se os valores obtidos para algumas amostras de sabonetes bem como a incerteza determinada apresentada sob a forma de intervalo de confiança. Para todas as amostras são efetuadas duas réplicas.

Tabela 9. Valores de densidade de algumas amostras

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade média (g/cm ³)	Intervalo de confiança (g/cm ³)
TS03021	1,03	1,04	1,03±0,01
	1,04		
TS05252	0,95	0,96	0,96±0,01
	0,96		
TS05114	1,07	1,08	1,08±0,05
	1,09		
TS03271	1,03	1,05	1,05±0,01
	1,06		

Os limites aceitáveis para a densidade definido pelas normas internas são de 0,95 e 1,10 g/cm³. Valores fora desta gama podem indicar alterações na composição do sabonete. Após análise dos resultados apresentados na tabela 9 conclui-se que os valores obtidos se encontram dentro dos limites estabelecidos pela empresa.

Todos os resultados obtidos para os sabonetes analisados no decorrer do projeto encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela empresa.

3.1.4. Determinação do teor de água e de matérias voláteis

Na determinação de teor de água e de matérias voláteis avalia-se a quantidade de água que se encontra na forma não combinada presente nas amostras. Trata-se de um parâmetro de controlo que deve ser avaliado diariamente e o procedimento experimental encontra-se descrito na secção 2.3.2.

Na tabela 10 apresentam-se os valores obtidos para algumas amostras de sabão e sabonetes segundo a expressão 25:

$$\text{Teor de água e matérias voláteis (\%)} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (25)$$

em que, m_0 é a massa da amostra (g) e m_1 a massa de amostra livre de água e matérias voláteis (g).

Tabela 10. Valores de teor de água e de matérias voláteis em sabões e sabonetes

Amostra	Teor de água e matérias voláteis (%)	Teor de água e matérias voláteis médios (%)	Intervalo de confiança (%)
TS06221	12,01	12,04	12,0 ± 0,2
	12,06		
TS06222	11,42	11,39	11,4 ± 0,2
	11,36		
TS06291	11,34	11,38	11,4 ± 0,5
	11,42		
TS06293	10,61	10,64	10,6 ± 0,3
	10,67		

Legalmente a NP 613: 1981, em vigor, estabelece que a percentagem de humidade não deve exceder 15 %. Internamente foi definido que esta percentagem pode estar compreendida entre 10 e 15 %. Os valores encontram-se compreendidos entre 11 e 12% e portanto estão dentro dos limites definidos internamente.

Na maioria das amostras analisadas os valores obtidos encontraram-se dentro dos limites definidos.

3.1.5. Determinação da alcalinidade livre cáustica

A alcalinidade livre cáustica é um parâmetro característico de uma análise de controlo de qualidade, sendo que o procedimento experimental e a expressão utilizada para determinação da alcalinidade livre cáustica estão apresentados na secção 2.3.4.

Na tabela 11 apresenta-se os valores de alcalinidade livre cáustica para algumas amostras de sabão e sabonetes obtidos a partir da expressão (26).

$$\%(NaOH) = 0,040 \times \frac{V \times c}{m} \times 100 \quad (26)$$

em que, V é o volume da solução etanólica de ácido clorídrico gasto na análise, expresso em mililitros; m é a massa da toma para análise, expressa em gramas; c é a concentração da solução etanólica de ácido clorídrico, expresso em mol por litro.

Tabela 11. Valores de alcalinidade livre cáustica em sabões e sabonetes

Amostra	Concentração de HCl (mol/cm ³)	V (HCl) gasto (ml)	Alcalinidade livre cáustica (%)	Alcalinidade livre cáustica média (%)	Intervalo de confiança (%)
TS01281	0,126	-	NA	NA	-
LS06261	0,114	-	NA	NA	-
LS06263	0,144	1,76 1,87	0,161 0,170	0,166	0,17±0,03
LS02041	0,144	2,76 2,52	0,252 0,234	0,243	0,24±0,01

Na determinação de alcalinidade livre cáustica de sabonetes sólidos e sabões, é recomendado que estes contenham o mínimo possível de alcalinidade livre. Segundo a NP 613: 1981 o valor máximo de alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH para o sabonete sólido é de 1 %. Já no sabão de coco e sabão

Offenbach, a NP 161: 1983 estabelece que a alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH deve conter no máximo 0,5 % e 1 % respetivamente.

A amostra de sabonete sólido *TS01281* não apresentam alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH, bem como a amostra *LS06261* (sabão de coco). Quanto às restantes amostras, o valor da alcalinidade livre cáustica não foi mensurável e portanto as amostras encontram-se em conformidade com o definido por lei.

Todas as amostras de sabonete analisadas em laboratório não apresentaram alcalinidade livre cáustica. Já no caso dos sabões, estes apresentaram alcalinidade livre cáustica mas sempre abaixo do valor máximo recomendado.

3.1.6. Determinação do teor de cloretos

O teor de cloretos é um parâmetro de controlo de qualidade que ainda se encontrava em fase de implementação. O procedimento experimental e a expressão usada para a sua determinação encontram-se na secção 2.3.5.

Na tabela 12 apresenta-se os valores obtidos para as duas amostras bem como a incerteza associada apresentada sob a forma de intervalo de confiança. O teor de cloretos no sabão, expresso em percentagem em massa de cloreto de sódio (NaCl), é calculado de acordo com a expressão 27:

$$\% Cl^- = 0,0585 (25 c - 2V c_1) \frac{100}{m} \quad (27)$$

em que m é a massa, expressa em gramas, da toma para análise; V o volume, expresso em mililitros, da solução de tiocianato de amónio; c a concentração da solução de nitrato de prata, expressa em mole de $AgNO_3$, por litro; c_1 a concentração da solução de tiocianato de amónio, expressa em mole de NH_4SCN , por litro; 0,0585 corresponde à massa em gramas de cloreto de sódio correspondente a 1,00 ml de solução de nitrato de prata $c(AgNO_3) = 1,000 \text{ mol/l}$.

Tabela 12. Valores de teor de cloretos em sabões e sabonetes

Amostra	Teor de cloretos (%)	Teor de cloretos médio (%)	Intervalo de confiança (%)
<i>TS06261</i>	0,1869	0,1869	0,1869±0,0004
	0,1870		
<i>TS04081</i>	0,6534	0,6421	0,64±0,07
	0,6308		

Segundo a NP 613: 1981, o teor de cloretos expresso em NaCl não deve ser superior a 0,8 %. As amostras revelam um teor de cloretos dentro dos limites legais.

3.2. Estudo de Caso

3.2.1. Densidade – comparação entre o método do deslocamento e o método do picnómetro

A determinação da densidade de sabões e sabonetes, embora não seja um método normalizado, tem grande importância, uma vez que limites fora das especificações definidas pela empresa podem indicar alterações na composição do sabonete.

Uma vez que não existe norma, quer internacional, quer portuguesa, adequada ao sabão e sabonete para a densidade, e de forma a avaliar o método mais adequado para a sua determinação, foi proposto comparar em laboratório dois métodos diferentes: método do deslocamento e método do picnómetro de vidro.

Procedeu-se deste modo à recolha da amostra e analisou-se a mesma conforme os procedimentos apresentados no ponto 2.3.3.

Para cada um dos métodos foram realizadas seis réplicas da mesma amostra de sabonete, tendo-se obtido os resultados apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Valores da densidade obtidos para os dois métodos para a amostra TS04081

Ensaio	Método do deslocamento (g/cm ³)	Método do picnómetro (g/cm ³)
1	1,05	1,04
2	1,01	1,09
3	1,01	1,03
4	1,02	1,03
5	1,04	1,00
6	1,02	0,99

Com base nos resultados anteriores foram calculados os desvios padrão e respetivos intervalos de confiança apresentados na tabela 14.

Tabela 14. Valores médios e respetivo desvio padrão obtidos para os dois métodos para a amostra TS04081

Método	Valor médio densidade (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)	Intervalo de confiança (g/cm ³)
Deslocamento	1,03	0,016	1,03±0,01
Picnómetro	1,03	0,035	1,03±0,03

Pela comparação dos resultados obtidos verifica-se que os valores são concordantes. Conclui-se também que o método do picnómetro de vidro apresenta algumas limitações, como se pode avaliar pela menor precisão dos resultados. A pior qualidade de resultados pode dever-se ao facto deste método ser adequado a materiais insolúveis em água o que não é o caso do sabonete. No laboratório ficou estabelecido que o método do deslocamento será utilizado por não apresentar esta desvantagem e por este ser mais rápido, tendo-se procedido à sua validação interna.

3.2.2. Teor de cloretos – comparação do teor de cloretos entre a matéria-prima e o produto final

Com o objetivo de avaliar se ocorre alguma alteração no teor de cloretos no processo de fabricação do sabonete, foi determinado o teor de cloretos na matéria-prima e no produto final.

Inicialmente, recolheu-se uma amostra de massa base de sabão e uma amostra de um sabonete que utilizou a mesma massa base.

Procedeu-se, em seguida, à análise do teor de cloretos segundo o procedimento experimental descrito no ponto 2.3.5. Para cada amostra foram realizadas sete réplicas da mesma. Apresenta-se na tabela 15 os resultados obtidos para ambas as amostras.

Tabela 15. Valores de teor de cloretos obtidos para o teor de cloretos expresso em NaCl (%)

Ensaio	Massa de sabão (%)	Sabonete (%)
1	0,20	0,27
2	0,20	0,22
3	0,22	0,27
4	0,17	0,22
5	0,20	0,22
6	0,22	0,25

Com base nos resultados anteriores foram calculados os desvios padrão e respetivos intervalos de confiança apresentados na tabela 16.

Tabela 16. Valores obtidos para o teor de cloretos expresso em NaCl (%)

Amostra	Valor médio teor de cloretos (%)	Desvio padrão (%)	Intervalo de confiança (%)
Massa de Sabão (NS08011)	0,24	0,024	0,24±0,02
Sabonete (TS06011)	0,20	0,018	0,20±0,01

Comparando os resultados obtidos verifica-se que houve uma ligeira diminuição no teor de cloretos durante o processo de fabricação. Um motivo possível desta variação poderá dever-se ao facto de se adicionar outros ingredientes ao sabonete, na medida que podem ocorrer diferentes interações com os ingredientes da formulação. Uma vez que a diferença não é significativa ficou decidido que a análise de teor cloretos passaria a ser realizada apenas à matéria-prima e sempre que se justificasse ao sabonete.

3.3. Validação de métodos analíticos

Durante o projeto individual foi realizada a validação de alguns métodos analíticos avaliando os parâmetros de desempenho adequados como por exemplo, a precisão ou a veracidade.

As amostras foram analisadas pelo laboratório externo, Alquímica-química Industrial Lda., especializado em controlo de qualidade nas áreas de cosmética e farmacêutica, entre outras. Apesar da longa experiência na área laboratorial, este laboratório não é acreditado.

3.3.1. Medição do pH

A validação do parâmetro pH foi realizada segundo a norma europeia EN 1262: 2003 e cujo procedimento se encontra em descrito na secção 2.3.1.

A determinação da precisão foi efetuada a partir de ensaios de repetibilidade considerando sete réplicas de uma amostra, cujos resultados são apresentados na tabela 17.

Tabela 17. Valores de pH determinado das réplicas independentes da amostra TS06011

Ensaio	pH
1	9,97
2	9,93
3	9,93
4	9,97
5	9,97
6	9,96
7	9,97

A partir dos resultados obtidos determinou-se a média, desvio padrão, o coeficiente de variação e o limite de repetibilidade, apresentados na tabela 18.

Tabela 18. Valores de pH e limite de repetibilidade (*r*) para a amostra TS06011

Média	Desvio padrão	Intervalo de confiança	CV	S_{ri}^2	S_{ri}	<i>R</i>
9,96	0,019	9,96±0,014	0,19	0,0004	0,019	0,053

De acordo com a norma, a diferença absoluta encontrada entre os resultados de duas determinações independentes, não deve exceder 0,1 unidades de pH. Esta condição foi verificada entre todas as réplicas.

A partir deste conjunto de valor, foi determinado o limite de repetibilidade que permite decidir se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade podem ser aceites. Assim, a diferença entre estas duas determinações deve ser inferior ao limite de repetibilidade (0,05 unidades de pH).

Atendendo a que um método é considerado preciso, em termos de repetibilidade, quando o seu coeficiente de variação for inferior ou igual 10 % conclui-se que o método é preciso uma vez que o valor obtido é inferior a 0,2 %.

Para a avaliação da veracidade considerou-se os resultados de análise fornecidos pelo laboratório externo para a mesma amostra, já que o laboratório não dispõe de materiais de referência (certificados ou não certificados). De referir que o resultado de pH apresentado pelo laboratório externo não veio acompanhado de

intervalo de confiança, mas apenas com a indicação da realização de 3 réplicas de determinação.

Na tabela 19 compara-se os valores obtidos no laboratório externo e no laboratório da Ach Brito.

Tabela 19. Valores médios de pH obtidos pelos laboratórios

Laboratório	Valor de pH	$\frac{ts}{\sqrt{n}}$	$ \bar{x} - \mu $
Interno	9,96	0,014	0,1
Externo	10,1	-	

O resultado da aplicação do teste t indica que a diferença entre os valores médios não pode ser explicada pela presença de erros aleatórios uma vez que o valor de $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ é inferior ao valor de $|\bar{x} - \mu|$, portanto os valores diferem significativamente. No entanto, verifica-se que o afastamento do valor obtido pelo laboratório interno ao valor tido como verdadeiro (0,1) cumpre o estabelecido pela norma.

Atendendo a precisão com que o resultado de pH é apresentado pelo laboratório externo, pode-se estimar a sua incerteza como sendo 0,1 unidade de pH, pelo que, o valor de pH obtido no laboratório interno apresentado com a mesma precisão do laboratório externo, fica contido no intervalo de confiança do laboratório externo, pelo que o método pode ser considerado justo.

A precisão dos resultados obtidos é muito superior no laboratório interno, já que o erro relativo no laboratório interno é de 0,1 % enquanto que a precisão do laboratório externo situa-se nos 1 %.

Foi ainda determinado o limite de reprodutibilidade baseado nos resultados fornecidos pelos laboratórios externo e interno. De acordo com o estabelecido na EN 1262: 2003, o limite de reprodutibilidade (R) permite decidir se a diferença absoluta encontrada entre os resultados de duas determinações independentes é aceitável. A partir dos resultados de pH dos dois laboratórios foi calculado o valor R que está apresentado na tabela 20.

Tabela 20. Limite de reprodutibilidade (R) determinado com a amostra TS06011

S_{Ri}^2	S_{Li}^2	S_{Ri}	R
0,012	0,012	0,11	0,31

Com base nos resultados obtidos pode-se verificar que, o valor obtido para o S_{Ri}^2 é determinado pelo valor obtido de S_{Li}^2 , uma vez que o valor de S_{Ri}^2 é muito baixo. Logo, o limite de reprodutibilidade é determinado pela variância interlaboratorial que é indicativo da presença de erros sistemáticos.

3.3.2. Determinação do teor de água e de matérias voláteis

O parâmetro do teor de água e de matérias voláteis foi validado segundo o procedimento descrito na secção 2.3.2. O processo de determinação do teor de água e de matérias voláteis está definido na norma portuguesa NP 1713: 1989, destinada a produtos tensoativos. Para o estudo da validação do método foram realizadas réplicas da mesma amostra de sabonete, foram determinados a veracidade, a partir dos resultados apresentados pelo laboratório externo, e a precisão através dos dados de repetibilidade e de reprodutibilidade.

Os valores da percentagem de água e matérias voláteis estão representados na tabela 21 para diversas réplicas independentes, obtidas todas no mesmo dia.

Tabela 21. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra TS06011

Dia	Ensaio	Teor de água e matérias voláteis (%)
15 jun.2015	1	8,485
	2	8,417
	3	8,397
	4	8,407

Os estudos de repetibilidade foram efetuados mantendo as condições nomeadamente o analista, mesmo equipamento e no mesmo dia. Para o cálculo da repetibilidade foram estabelecidos os parâmetros, média e desvio padrão para as análises obtidas tendo-se obtido os resultados apresentados na tabela 22.

Tabela 22. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra TS06011

Média (%)	Desvio padrão	Intervalo de confiança (%)	CV (%)	S_{ri}^2	S_{ri}	r
8,426	0,040	8,43±0,05	0,47	0,002	0,040	0,11

De acordo com o estabelecido na norma, a diferença máxima encontrada entre os resultados de duas determinações realizada simultâneo ou imediatamente uma após a outra, em condições de repetibilidade, não deve exceder 0,3 %. A partir da análise dos resultados apresentados na tabela 17 pode-se concluir que a diferença máxima obtida entre duas determinações é de 0,09 %, considerando o valor mínimo e o valor máximo obtido e portanto não excede o valor normativo de 0,3 %. O limite de repetibilidade determinado estabelece que, os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade com uma diferença menor que 0,11 serão aceites.

Para a determinação da precisão intermédia efetuaram-se 4 ensaios no mesmo dia em condições de repetibilidade. No dia seguinte, efetuaram-se 3 ensaios com o mesmo analista, para a mesma amostra, nas mesmas condições. Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório e como tal mais aconselhável. Na tabela 23 são apresentados os dados obtidos nos dois dias:

Tabela 23. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra TS06011 em dias diferentes

Data	Ensaio	Teor de água e matérias voláteis (%)
15 jun.2015	1	8,485
	2	8,417
	3	8,397
	4	8,407
16 jun. 2015	1	8,475
	2	8,452
	3	8,463

Com base nos resultados obtidos calculou-se a precisão intermédia e o respetivo coeficiente de variação que são apresentados na tabela 24.

Tabela 24. Valores da precisão intermédia e respetivo coeficiente de variação para a amostra TS06011

Média (%)	Desvio padrão	Intervalo de confiança (%)	S _{Ri} (d)	CV (%)
8,445	0,0261	8,46±0,03	0,035	0,41

Verificou-se que o método de análise apresenta um valor de precisão intermédia muito baixo o que significa que o método é bastante preciso.

A partir do cálculo da precisão intermédia pode-se concluir que o coeficiente de variação para a amostra em análise apresenta valores aceitáveis uma vez que este não apresenta um desvio muito significativo, ao obtido para as condições de repetibilidade.

Determinou-se ainda a reprodutibilidade do método recorrendo ao valor apresentado pelo laboratório externo que efetuou a análise em triplicado (ver tabela 25).

Tabela 25. Valores médios obtidos pelos laboratórios para a amostra TS06011

Laboratório	Valor médio de teor de água e matérias voláteis (%)	$\frac{ts}{\sqrt{n}}$ (%)	$ \bar{x} - \mu $ (%)
Interno	8,44	0,026	0,3
Externo	8,7	-	

Com base nestes valores calculou-se o limite de reprodutibilidade apresentado na tabela 26.

Tabela 26. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra TS06011

S _{Ri} ²	S _{Li} ²	S _{Ri}	R
0,040	0,039	0,20	0,56

Segundo a norma, a diferença entre dois resultados obtidos com a mesma amostra, em dois laboratórios diferentes, não deve exceder 0,5%. De acordo com os resultados apresentados na tabela 21 pode-se concluir que os valores obtidos pelos laboratórios não excedem o valor estabelecido.

Relativamente à justeza, pode-se avaliar a diferença relativa dos valores obtidos pelos laboratórios, tendo-se obtido uma diferença relativa de 3 % que é um valor considerado aceitável.

3.3.3. Determinação da densidade

O parâmetro da densidade foi validado segundo o procedimento interno descrito na secção 2.3.3. Para o estudo da validação do método foram realizadas réplicas da mesma amostra de sabonete e foram determinados a repetibilidade, precisão intermédia e de reprodutibilidade.

Os valores da densidade foram obtidos no mesmo dia e estão representados na tabela 27:

Tabela 27. Valores de densidade das diferentes réplicas da amostra TS04081

Ensaio	Densidade (g/cm ³)
1	1,05
2	1,01
3	1,01
4	1,02
5	1,04
6	1,02

O método descrito foi validado em termos de precisão segundo a repetibilidade tendo-se obtido os resultados apresentado na tabela 28.

Com os resultados obtidos determinou-se a média, desvio padrão, o coeficiente de variação e o limite de repetibilidade.

Tabela 28. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra TS04081

Média (g/cm ³)	Desvio padrão	Intervalo de confiança (g/cm ³)	CV	S _{ri} ²	S _{ri}	r
1,03	0,016	1,03±0,01	1,6	0,003	0,016	0,046

Tratando-se de um método não normalizado pode-se considerar preciso, em termo de repetibilidade, se o coeficiente de variação for inferior ou igual 10 %. Analisando o coeficiente de variação, o método é considerado preciso uma vez que o valor obtido foi de 1,6%.

Tabela 29. Valores médios obtidos pelos laboratórios para a amostra TS04081

Laboratório	Valor médio da densidade (g/cm ³)	$\frac{ts}{\sqrt{n}}$ (g/cm ³)	$ \bar{x} - \mu $ (g/cm ³)
Interno	1,03	0,014	0,04
Externo	0,99	-	

O resultado da aplicação do teste t indica que há diferença significativa uma vez que o valor de $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ é inferior ao valor de $|\bar{x} - \mu|$, logo a diferença entre os valores médios não pode ser explicada pela presença de erros aleatórios. No entanto, o erro relativo entre o valor obtido no laboratório e o valor tido como verdadeiro é muito baixo (4%) sendo portanto considerado aceitável.

Com base nos valores apresentados na tabela 29 determinou-se a reprodutibilidade (ver tabela 30) do método recorrendo aos valores apresentados pelo laboratório externo que efetuou a análise em triplicado.

Tabela 30. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra TS04081

S_{Ri}^2	S_{Li}^2	S_{Ri}	R
0,001	0,001	0,033	0,093

Sendo um método não normalizado, não foram encontrados valores de referência para a repetibilidade e a reprodutibilidade deste método, no entanto, o conhecimento destes valores permite que a incerteza do método seja estimada sempre que for necessário.

O limite de reprodutibilidade, R, valor abaixo do qual se deve situar com uma probabilidade específica (95 %), a diferença absoluta entre dois ensaios foi calculado e apresentou um valor bastante baixo (0,09).

3.3.4. Determinação da alcalinidade livre cáustica

No seguimento de política de qualidade do laboratório, foi proposta a validação da metodologia analítica para a determinação da alcalinidade livre cáustica. O método utilizado baseia-se na NP-486:1986, em vigor.

Para definir o critério de aceitação do branco, foram preparados cinco brancos, cumprindo todo o processo de determinação da alcalinidade livre cáustica, substituindo a amostra por água desmineralizada.

Na tabela 31 estão apresentados os valores de volume de titulante obtidos para os vários ensaios em branco assim como o limite de detecção determinado a partir da expressão 22.

Tabela 31. Valores obtidos para o branco e respetivo limite de detecção

Ensaio	V_T (ml)	Teor de alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH (%)	LD (%)
1	0,09	0,008	0,001
2	0,06	0,005	
3	0,08	0,007	
4	0,08	0,007	
5	0,07	0,006	

De forma a caracterizar o desempenho do método analítico, foi efetuado ensaios de repetibilidade. Para tal procedeu-se à determinação no mesmo dia de quatro réplicas de uma amostra. Os valores obtidos estão representados na tabela 32.

Tabela 32. Valores do teor de alcalinidade cáustica expressa em NaOH das diferentes réplicas da amostra LS07011

Data	Ensaio	Teor de alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH(%)
1 jul. 2015	1	0,1424
	2	0,1399
	3	0,1414
	4	0,1423

O método descrito foi validado em termos de precisão segundo a repetibilidade tendo-se obtido os resultados apresentado na tabela 33.

Tabela 33. Cálculo do limite de repetibilidade (r) para a amostra LS07011

Média	Desvio padrão	Intervalo de confiança	CV	S_{ri}^2	S_{ri}	r
0,1415	0,001	0,141±0,001	0,837	0,000001	0,001	0,003

O estudo de precisão intermédia foi realizado de modo a verificar a concordância entre os resultados obtidos em dois dias diferentes e os resultados são apresentados na tabela 34. Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados do laboratório.

Tabela 34. Valores de teor de água e matérias voláteis das diferentes réplicas da amostra LS07011 em dias diferentes

Data	Ensaio	Teor de alcalinidade livre cáustica expressa em NaOH (%)
1 jul. 2015	1	0,1424
	2	0,1399
	3	0,1414
	4	0,1423
2 jul. 2015	5	0,1415
	6	0,1406
	7	0,1414

Na tabela 35 são apresentados os valores de precisão intermedia e respetivo coeficiente de variação obtidos.

Tabela 35. Valores da precisão intermedia e respetivo coeficiente de variação para a amostra LS07011

Média (%)	Desvio padrão	Intervalo de confiança (%)	S _{RI} (d)	CV (%)
0,1413	0,0002	0,141±0,001	0,0009	0,64

Assim, a precisão intermédia baseada no estudo de 7 análises independentes da mesma amostra, em dias distintos, é de 0,0009%.

Com o estudo da precisão intermédia, verificou-se que o método é preciso, o que se traduziu pelo coeficiente de variação inferior a 10 %.

Determinou-se a reprodutibilidade do método recorrendo aos valores apresentados pelo laboratório externo que efetuou a análise em triplicado.

Tabela 36. Valores médios da alcalinidade livre cáustica obtidos pelos laboratórios

Laboratório	Alcalinidade livre cáustica (%)	$\frac{ts}{\sqrt{n}}$ (%)	$ \bar{x} - \mu $ (%)
Interno	0,141	0,00066	0
Externo	0,1	-	

Segundo a norma, a diferença entre dois resultados obtidos com a mesma amostra, em dois laboratórios diferentes, não deve exceder 0,04 %. De acordo com os resultados apresentados na tabela 36 pode-se concluir que os valores obtidos pelos laboratórios não excedem o valor estabelecido.

O resultado da aplicação do teste t indica que a diferença entre os valores médios pode ser explicada pela presença de erros aleatórios uma vez que o valor de $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ é superior ao afastamento entre o valor obtido e o aceite como verdadeiro. Atendendo ao número de algarismos significativos do valor apresentado pelo laboratório externo verifica-se que o afastamento é nulo, pelo que os valores médios não diferem significativamente, indicando que o método é justo.

Tabela 37. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra LS07011

S_{Ri}^2	S_{Li}^2	S_{Ri}	R
0,001	0,001	0,032	0,089

O cálculo do limite de reprodutibilidade, R, permitiu estimar que a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, aceitável é de 0,09 (tabela 37).

3.3.5. Teor de Cloretos

O processo de validação do teor de cloretos teve como base o procedimento descrito na NP-208:1986, em vigor. Com vista à validação foi estimado o limite de detecção e foram realizadas sete réplicas da mesma amostra de sabonete.

Para definir o limite de detecção, foram preparados cinco brancos, cumprindo todo o processo de determinação do teor dos cloretos, substituindo a amostra por água desmineralizada.

Na tabela 38 estão apresentados os valores obtidos para os vários ensaios em branco assim como o limite de detecção obtido a partir da expressão 22.

Tabela 38. Valores obtidos para o branco e respetivo limite de detecção do teor de cloretos

Ensaio	V _T (ml)	Teor de cloretos expresso em NaCl (%)	LD (%)
1	0,1	0,029	0,01
2	0,2	0,058	
3	0,1	0,029	
4	0,1	0,029	
5	0,1	0,029	

Os valores do volume do titulando (solução de sulfato duplo de amónio e ferro (III)) obtidos com as réplicas da amostra NS08011 estão representados na tabela 39.

Tabela 39. Valores do teor de cloretos expressa em NaCl das diferentes réplicas da amostra NS08011

Dia	Ensaio	V _T (ml)	Teor de cloretos expresso em NaCl (%)
29 jun.2015	1	11,6	0,27
	2	11,8	0,22
	3	11,6	0,27
	4	11,8	0,22

O ensaio de repetibilidade consiste em repetir o mesmo ensaio, sobre a mesma amostra, pelo mesmo analista, mesmo equipamento e mesmos reagentes, em curtos intervalos de tempo.

A repetibilidade foi caracterizada a partir dos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação e limite de repetibilidade. Os resultados obtidos, para os ensaios realizados no mesmo dia, estão representados na tabela 40.

Tabela 40. Cálculo do limite de repetibilidade (*r*) para a amostra NS08011

Média	Desvio padrão	Intervalo de confiança	CV	S _{ri} ²	S _{ri}	r
0,25	0,029	0,25±0,03	4,86	0,0006	0,012	0,066

Em termos de repetibilidade, a metodologia encontra-se validada uma vez que o coeficiente de variação foi inferior a 10 %. Tendo em conta este estudo de repetibilidade, também se determinou o limite de repetibilidade deste método

0,066%, ou seja, esta é a diferença máxima entre dois duplicados em condições de repetibilidade.

No estudo da precisão intermédia efetuado neste ensaio, fez-se 7 medições sobre uma amostra variando apenas o dia em que a medição foi feita.

Tabela 41. Valores do teor de cloretos expressa em NaCl das diferentes réplicas da amostra NS08011

Dia	Ensaio	V_T (ml)	Teor de cloretos expresso em NaCl (%)
29 jun.2015	1	11,6	0,27
	2	11,8	0,22
	3	11,6	0,27
	4	11,8	0,22
30 jun.2015	5	11,8	0,22
	6	11,7	0,25
	7	11,8	0,22

Tabela 42. Valores da precisão intermédia e respetivo coeficiente de variação para a amostra NS08011

Média (%)	Desvio padrão	Intervalo de confiança (%)	$S_{Ri}(d)$	CV (%)
0,2408	0,012	0,24±0,02	0,024	9,81

Analisando a precisão intermédia verifica-se um desvio padrão de precisão intermédia de 0,024 e um coeficiente de variação de 9,8 %. Pode-se concluir que os coeficientes de variação para a amostra em análise apresentam valores aceitáveis (tabela 38), uma vez que, segundo o coeficiente de variação, não deve exceder os 10 %. Considerando assim o método válido para a precisão intermédia.

Tabela 43. Valores médios de teor de cloretos obtidos pelos laboratórios

Laboratório	Teor de cloretos expressos em NaCl (%)	$\frac{ts}{\sqrt{n}}$	$ \bar{x} - \mu $ (%)
Interno	0,24	0,017	0
Externo	0,2	-	

A reprodutibilidade do método foi determinada pelo grau de concordância entre os resultados das medições efetuadas e os resultados obtido encontram-se na tabela 44.

Tabela 44. Cálculo do limite de reprodutibilidade (R) para a amostra NS08011

S_{Ri}^2	S_{Li}^2	S_{Ri}	R
0,001	0,00091	0,038	0,11

O resultado da aplicação do teste t indica que a diferença entre os valores médios pode ser explicada pela presença de erros aleatórios uma vez que o valor de $\frac{ts}{\sqrt{n}}$ é superior ao valor de $|\bar{x} - \mu|$, logo os resultados não diferem significativamente. Assim, pode-se concluir que o método é exato, pois para além de preciso, também é justo.

Capítulo 4

Conclusão

4. Conclusões

A relevância deste trabalho reside na capacidade de responder adequadamente à lei em vigor (normas, legislação) relativamente aos produtos cosméticos. Assim, o objetivo primordial foi estudar e validar os métodos de análise de sabões e sabonetes. O controlo da qualidade do sabão e sabonetes assume também um papel importante e que pode ser feito através da análise dos parâmetros explorados neste trabalho.

Em relação aos parâmetros analisados para os sabonetes, todos apresentaram valores dentro dos limites aceitáveis, tal é justificado pelo uso de matérias-primas de elevada qualidade e pela aplicação da norma Boas Partes de Fabricação EN ISO 22716: 2007.

No que respeita à validação dos métodos, foram tidos em conta documentos normativos específicos aos métodos a adotar. A inexistência de uma norma nacional ou internacional referente ao método de análise da densidade requereu estudos prévios à sua implementação e validação, de modo a optar-se por um método simples e fiável para ser utilizado como método para análises de rotina de um grande número de amostras.

Para todos os métodos foram determinados parâmetros como coeficiente de variação, repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade.

Numa análise de precisão intermédia, apenas se fez variar o dia em que se realizaram as análises tendo-se concluído que na sua generalidade todos os métodos são precisos. Como recomendação a esta determinação indica-se que seria desejável a realização do maior número de repetições técnicas, para a avaliação de diferentes parâmetros como por exemplo a precisão intermédia, (quinze repetições). Reconhece-se, no entanto, que a rapidez na obtenção de resultados e os custos envolvidos nas repetições são fatores determinantes em ambiente empresarial.

Após o cumprimento dos requisitos de cada etapa da validação e tendo em conta os dados obtidos na validação dos métodos foi possível a sua implementação como análises de rotina.

A importância da validação rege-se no facto desta ser fundamental para definir se os métodos desenvolvidos se adequam aos objetivos a que se destinam, a fim de obter dados confiáveis que possam ser satisfatoriamente analisados.

Assim, é indispensável que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos a fim de demonstrar, por meio de validação, que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida.

Como sugestão futura, é de salientar a eventual necessidade de o Laboratório se adaptar a novas alterações, como por exemplo, pequenas modificações da atual técnica e/ou até a implementação de outras novas técnicas, procura de laboratórios externos acreditados que confirmam confiança ao nível de métodos de ensaio certificados, que trazem exatidão e precisão dos resultados obtidos mantendo-se sempre na linha da frente no que diz respeito à garantia de satisfação do cliente.

Este relatório de estágio profissional não contempla todas as atividades realizadas no laboratório da empresa, mas apenas as que estão englobadas no tema deste Projeto Individual. A realização deste projeto, integrado numa empresa, foi enriquecedor e gratificante e permitiu ainda obter uma visão do mundo empresarial e das dificuldades que se enfrentam constantemente no controlo de custos com material e reagentes. Refere-se ainda o aprofundamento dos conhecimentos de métodos de análise utilizados, bem como do tratamento estatístico de resultados.

Capítulo 5

Bibliografía

5. Bibliografia

1. Ach. Brito, <https://www.achbrito.com/pt/> (acedido em 4 de Abril de 2015).
2. Claus Porto, <https://www.clausporto.com/pt/> (acedido em 7 de Setembro 2015).
3. Gil, A., *Essências - A Descoberta das Fragrâncias*. QuidNov Editora, Porto, 2008.
4. Larbaletrier, A., *Pratique de savons et des parfums*. Librairie Garnier Frères, Paris, 1900.
5. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book*, 2014, <http://goldbook.iupac.org/> (acedido em 30 setembro de 2015).
6. Adamson, A. W.; Gast, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*. 6ª ed., Wiley, New York, 1997.
7. NP 613:1981 *Sabonetes. Definições, tipos e características*.
8. NP 161: 1983 *Sabões Comuns. Barras e blocos. Tipos e características*.
9. Química sem Segredos, <http://quimicasemsegredos.com/reacao-de-saponificacao/> (acedido em 1 de Setembro de 2015).
10. Neto, J. http://www.profjoaoneto.com.br/pratica/saponificacao_gorduras.htm (acedido em 11 de outubro de 2015).
11. Justino, A. L.; Lage, M. M. R.; Pereira, T. G. G.; Rodrigues, M. F.; Silva, M. A.; Orlandi, D.; Maia, G.; Sales, A.; Queiroz, B.; Oliveira, J.; Cabral, M.; Epifanio, Y.; Walter, M. E.; Abi-saber, Ã., *A Engenharia de produzir Sabonetes com óleo vegetal: Uma Produção Sustentável*, Belo Horizonte, e-xacta, 2011, vol. 4, Nº.2, p. 19-28.
12. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Glycerol*, 1992, Vol.A12, 477-489.
13. Boer, E. d. *Entendendo e implantando os requisitos da ISO 22716 - Norma de Certificação de Segurança para produtos cosméticos relacionadas às regulamentação Internacionais*.; SGS SA: 2011.
14. Cosmetics Europe, <https://www.cosmeticseurope.eu/safety-and-science-cosmetics-europe/reach-and-chemicals/reach-regulation-and-the-cosmetics-industry.html> (acedido em 11 de Setembro de 2015).
15. Moussavou, U. P. A.; Dutra, V. C., *Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos*, Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro, 2012.

16. ANVISA, *Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos - Uma abordagem sobre ensaios físico-químicos*. 2ª ed.; Editora Anvisa, Brasília, 2008.
17. Harvey, D., *Modern Analytical Chemistry*. 1ª Edição, McGraw-Hill, Boston, 2000.
18. Settle, F. A., *Handbook Of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry*. 1ª Edição Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997.
19. Galster, H., *pH Measurement: fundamentals, methods, applications, instrumental*. VCH, New York, 1991.
20. Skoog, D., A., Holler, F., J., Nieman, T., A., *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, 5ª Edição, Philadelphia, 2002.
21. Eaton, A., D., Clesceri, L., S., Rice, E., W., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Centennial Edition, 21ª Edição, 2005.
22. Leito, I.; Strauss, L.; Koort, E.; Pihl, V. (2002). *Estimation of uncertainty in routine pH measurement. Accreditation and Quality Assurance*, 7(6), 242 - 249.
23. R. Evans e A. James. *Potentiometry and Ion selective Electrodes. Analytical Chemistry by Open University*. Wiley & Sons, New York, 1987, 304p.
24. Giolito, I., *Métodos eletrométricos e eletroanalíticos: fundamentos e aplicações*. Multitec, 2ª ed.; São Paulo, 1980.
25. EN 1262:2003 *Surface active agents - Determination of pH value of solutions or dispersions*.
26. E. Hansmann and E.P. Slaik, *Physics*, Van Nostrand, New York, 1947.
27. IUPAC, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. 6th Edition ed.; Appl.Chem., P., Ed. Great Britain., 1983; Vol. 54, p pp. 1257—1295.
28. NP 1713: 1989 *Produtos Tensioactivos. Sabões. Determinação do teor de água e das matérias voláteis. Método por secagem em estufa*.
29. Onyekwere, C. *Cassava Peels Ash: An Alternative Source of Alkali in Soap Production*. University of Port-Harcour, Port-Harcour, 1996.
30. Uhlig, H. H.; Duemmling, F. C., *An investigation of free alkali determinations in soap*. Oil & Soap A.O.C.S., Chicago, October 8–9, 1936.

31. NP 465: 1986 *Produtos Tensoactivos. Sabões. Determinação da Alcalinidade Livre Cáustica. Processo Etanol.*
32. Mak-Mensah, E. E.; Firempong, C. K., *Chemical characteristics of toilet soap prepared from neem (Azadirachta indica A. Juss) seed oil.* Asian Journal of Plant Science and Research 1 (4):1-7, 2011.
33. NP 208:1986 *Produtos Tensoactivos. Sabões. Determinação do teor de cloretos. Processo volumétrico.*
34. http://www.outreach.canterbury.ac.nz/chemistry/documents/chloride_volhard.pdf , University of Canterbury (acedido em 5 de outubro de 2015).
35. Leite, F., *Validação em Análise Química*, Editora Átomo, 1996.
36. Causon, R., *Validation of chromatographic methods in biomedical analysis.* J. Chromatogr. B Biomed Sci Appl. v.689, n.1, p.175-180,1997.
37. OGC002, *Guia para a acreditação de laboratórios químicos*, Caparica, IPAC, 2011.
38. Emer J, M. J., *Method validation in pharmaceutical analysis: A guide to best practice.* Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
39. OG007, *Guia para quantificação de incertezas para a quantificação de Incertezas em ensaios químicos.* Caparica, IPAC, 2007.
40. Relacre, *Guia 13 – Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, Relacre, 2000.
41. Pires, A. S. P. *Implementação e Validação de um Método Analítico para a Determinação de Surfactantes Aniônicos.* Tese de Mestrado, Instituto Superior De Engenharia De Lisboa, 2013.
42. M. Ribani, C.B.G. Botolli, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, L.F.C. Melo, *Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos*, Quim. Nova, 27 (2004), pp. 771–780.
43. EURACHEM/CITAC *Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, second Edition. UK: Ellison S. L. R., Rosslein M., Williams A. Editors, 2000.
44. EURACHEM/CITAC *Guide, Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches*, First Edition. UK: Ramsey M. H.; Ellison S. L. R. Editors, 2007.
45. Scharlau, <http://chemicals.scharlau.com/> (acedido em 15 de outubro de 2015).
46. NP 1755:1994 *Produtos tensoactivos. Sabões e detergentes. Preparação de amostras para análise.*

47. NP 2042:1983 *Produtos Tensioativos. Sabões e detergentes. Métodos de divisão de uma amostra.*
48. ECHA, https://echa.europa.eu/documents/10162/13562/clp_labelling_pt.pdf (acedido em 23 de outubro de 2015).

Anexos

Anexo I

Exemplo do procedimento experimental para determinação de pH

  <small>SABOARIAS DE FARMACIA</small>	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE Determinação do pH de Soluções ou dispersões	LABO07 Página __ de __	
		Ed. 01	Ver. 01

1. Âmbito de Aplicação

Este método permite determinar o valor de pH de uma solução. Este é determinado por medição potenciométrica usando um eletrodo específico de pH e um medidor de pH comercial.

2. Preparação da Amostra

NP 1755 – Produtos tensoativos. Sabões e detergentes. Preparação da amostra para análise.

3. Procedimento

3.1. Reagentes

- Água desionizada ou de pureza equivalente;
- Soluções padrão para calibração do aparelho;
- Etanol 96%;
- Cloreto de sódio 10% (solução aquosa).

3.2. Material e Equipamento

- Gobelé de 150 ml;
- Balança analítica (*marca KERN, incerteza 0,01 g, sensibilidade 0,001g*);
- Medidor de pH com resolução de leitura 0,01 pH, eletrodo de referência e um eletrodo sensível a iões de hidrogénio.

3.3. Preparação da amostra

3.3.1. Geral

A maioria dos agentes ativos são solúveis em água. No caso de serem insolúveis em água primeiro dissolve-se em etanol diluído em água, 50:50 (m/ m). No caso de agentes ativos não iónicos, adicionar algumas gotas de cloreto de sódio para aumentar a condutibilidade, melhorando a qualidade de medição.

Durante a determinação, a menos que seja especificado em contrário, utilizar apenas reagentes de grau analítico reconhecido.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
		__/__/__

3.3.2. Produtos solúveis em água

A. Solução A: 1% de matéria ativa em água

Pesar 1 g (0,01g) da amostra num gobelé de 150 ml e perfazer com água desionizada até 100,00 g de solução. Se necessário para ajudar a dissolução usar água quente não mais que 50 °C, arrefecer à temperatura ambiente.

B. Solução B: 5% de matéria ativa em água

Pesar 5 g (0,01g) da amostra num gobelé de 150 ml e perfazer com água desionizada até 100,00 g de solução. Se necessário para ajudar a dissolução usar água quente não mais que 50 °C, arrefecer à temperatura ambiente.

Caso se trate de uma amostra líquida preparar a solução B.

3.4. Determinação

1. Preparar duas soluções diferentes de soluções de amostra (A ou B) para permitir ter medições em duplicado.
2. Lavar o eletrodo com água e depois com uma pequena porção de amostra. Imergir o eletrodo na primeira amostra, mexendo lentamente. Depois de estabilizado retirar o valor.
3. Remover o eletrodo e lavar com uma pequena porção da segunda solução da amostra. Imergir o eletrodo na segunda amostra e repetir a medição.
4. Se as duas medidas tiverem uma diferença superior a 0,1 unidade de pH, repetir o todo o teste, e se a situação persistir, verificar o eletrodo e o medidor de pH.

Realizar todas as medidas de pH no intervalo de 20-25°C

4. Resultados

Cálculos

Calcular a média dos valores obtidos de pH.

A medição deve ser realizada com uma ligeira agitação. Para isso usar um agitador magnético e uma placa de agitação.

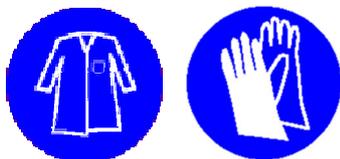
  <small>SINCE 1894</small> <small>SABOARIA DE PERFUMARIA</small>	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE Determinação do pH de Soluções ou dispersões	LABO07 Página __ de __	
		Ed. 01	Ver. 01

5. Precisão

A repetibilidade e reprodutibilidade determinadas encontram-se arquivadas no dossier de Métodos Analíticos.

6. Equipamento de Proteção Individual

Na realização deste procedimento existem determinados cuidados a ter, nomeadamente, em relação à proteção do técnico que executa. Para tal, torna-se obrigatório para a execução da mesma, o uso de bata e Luvas sendo de carácter opcional, a utilização de máscara ou óculos de proteção.



7. Documentos Complementares

8. Referências

- EN 1262: 2003 – Surface active agents – determination of pH value of solutions or dispersions.

9. Historial de edições/ Revisões

Edição/ Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em Vigor

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
		_ / _ / _

Anexo II

Exemplo do procedimento experimental para determinação do teor de água e matérias voláteis

 	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE Determinação do teor de água e das matérias voláteis – método de secagem em estufa	LABO05 Página __ de __	
		Ed. 01	Ver. 01

1. Âmbito de Aplicação

Este método permite determinar o teor de água e de matérias voláteis eventualmente presentes, elimináveis por aquecimento a uma temperatura de 103 ± 2 °C.

2. Preparação da Amostra

NP 1755 – Produtos tensoativos. Sabões e detergentes. Preparação da amostra para análise.

3. Procedimento

3.1. Material e Equipamento

- Cápsula de porcelana ou cristalizador com 6 a 8 cm de diâmetro e 2 a 4 cm de profundidade;
- Pilão;
- Exsicador;
- Estufa (*marca Raypa - Drying Oven*) regulável à temperatura 103 ± 2 °C;
- Balança analítica (*marca KEFIN, incerteza 0,01g, sensibilidade 0,001g*).

Antes de iniciar o ensaio deve-se separar todo material e colocar na estufa (103 ± 2 °C) para secar. Em seguida colocar no exsicador e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

3.2. Toma para ensaio e determinação

Amostra sabonete sólido – 10 g;

3.3. Determinação

1. Após retirar do exsicador pesar a cápsula;
2. Pesar (com precisão de 0,001 g) cerca de 10 g da amostra para análise;
3. Colocar a cápsula com a amostra na estufa à temperatura de 103 ± 2 °C;
4. Após uma hora, retirar a cápsula da estufa e colocar no exsicador até atingir a temperatura ambiente;

No caso de se tratar de sabão mole ou líquido juntar 10g de pedrapomes em grão à amostra.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
		__/__/__

5. Com a ajuda do pilão, reduzir finamente a amostra e colocar novamente na estufa;
6. Após uma hora, retirar a cápsula da estufa e colocar no exsiccador até atingir a temperatura ambiente;
7. Pesear a cápsula com a amostra e voltar a colocar na estufa.
8. Repetir o ponto 6 e 7 até que a diferença das massas entre duas pesagens consecutivas se mantenham constantes ou variação inferior a 0,01g.

4. Resultados

Cálculos

$$\text{Teor de água e matérias voláteis (\%)} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100$$

m_0 – massa da amostra (g);

m_1 – massa de sabão seco (g).

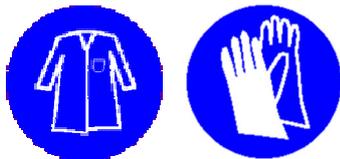
Os resultados devem ser apresentados arredondados às décimas.

5. Precisão

A repetibilidade e reprodutibilidade determinadas encontram-se arquivadas no dossier de Métodos Analíticos.

6. Equipamento de Proteção Individual

Na realização deste procedimento existem determinados cuidados a ter, nomeadamente, em relação à proteção do técnico que executa. Para tal, torna-se obrigatório para a execução da mesma, o uso de bata e Luvas sendo de carácter opcional, a utilização de máscara ou óculos de proteção.



 	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE Determinação do teor de água e das matérias voláteis – método de secagem em estufa	LABO05	
		Página __ de __	
		Ed. 01	Ver. 01

7. Documentos Complementares

- PROLABO01 – Método de medida – Massa (Balanças)

8. Referências e Normativos

- Norma Portuguesa 1713 (1989) – Sabões. Determinação do teor de água e das matérias voláteis. Métodos por secagem em estufa.
- Norma Internacional ISO 672 (1978). Soaps - Determination of moisture and volatile matter content - Oven method;

9. Historial de edições/ Revisões

Edição/ Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em Vigor

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
		__/__/__

Anexo III

Exemplo do procedimento experimental para determinação da densidade de um Sólido – método indireto (deslocamento do volume)

 	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE	LABO06	
	Determinação da densidade de um sólido – método indireto (deslocamento de volumes)	Página __ de __	Ed. 01 Ver. 01

1. Âmbito de Aplicação

Este método permite determinar a densidade de um sólido utilizando o método indireto (deslocamento do volume).

2. Preparação da Amostra

NP 1755 – Produtos tensoativos. Sabões e detergentes. Preparação da amostra para análise.

3. Procedimento

3.1. Material e Equipamento

- Proveta de 50 ml;
- Balança analítica (*marca KERN, incerteza 0,001g*).

3.2. Toma para ensaio e determinação

Amostra sabonete sólido com massa aproximada de 2,00 g;

3.3. Determinação

1. Medir a massa (cerca de 2,00 g), m , da amostra com precisão de 0,01 g;
2. Deitar água desionizada até cerca de metade da proveta de 50 ml e ler o respetivo volume;
3. Mergulhar o sólido na proveta, com cuidado, até ficar completamente submerso e ler o volume do conjunto;
4. Calcular o volume do corpo V , por subtração dos valores registados;
5. Repetir a análise, sendo que o resultado apresentado é a média das duas medições.

Notas:

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
		_ / _ / _

4. Resultados

Cálculos

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ - densidade (g/ cm³)

m – massa da amostra (g);

V – Volume (cm³)

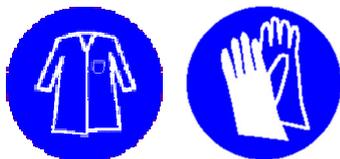
Os resultados devem ser apresentados arredondados às décimas.

5. Precisão

A repetibilidade e reprodutibilidade determinadas encontram-se arquivadas no dossier de Métodos Analíticos.

6. Equipamento de Proteção Individual

Na realização deste procedimento existem determinados cuidados a ter, nomeadamente, em relação à proteção do técnico que executa. Para tal, torna-se obrigatório para a execução da mesma, o uso de bata e Luvas sendo de carácter opcional, a utilização de máscara ou óculos de proteção.



7. Documentos Complementares

8. Referências

Dantas, M. d., & Ramalho, M. D. (2008). Caderno de atividades laboratoriais, Jogo de Partículas A - Física e Química A - Química - Bloco 1 - 10.º/ 11.º ano. Lisboa: Texto Editores, Lda.

9. Historial de edições/ Revisões

Edição/ Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em Vigor